

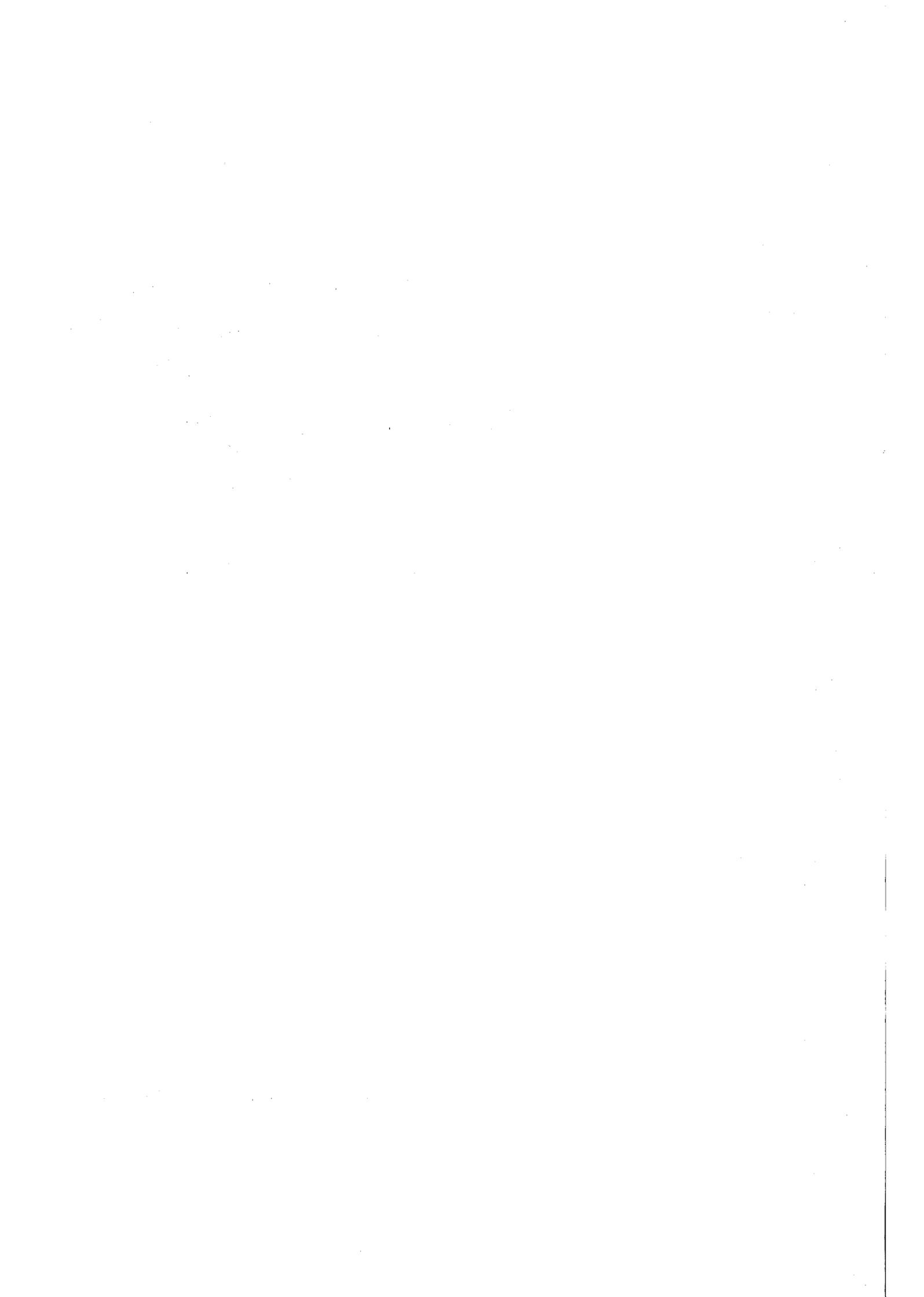
**KfK 4650
März 1990**

Materialforschung im Kernforschungszentrum Karlsruhe

**Bericht zum 25jährigen Bestehen des
Instituts für Material- und
Festkörperforschung**

**Zusammengestellt und bearbeitet von
H. Kleykamp**

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KfK 4650

**Materialforschung
im Kernforschungszentrum Karlsruhe**

**Bericht zum 25jährigen Bestehen
des Instituts für Material- und Festkörperforschung**

Zusammengestellt und bearbeitet von
H. Kleykamp

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Druck und Verbreitung:
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640 · 7500 Karlsruhe 1
Printed in the Federal Republic of Germany

ISSN 0303-4003

Materialforschung im Kernforschungszentrum Karlsruhe

mit Beiträgen von:

K. Anderko, IMF II; M. Boček, IMF II; H. U. Borgstedt, IMF II; W. Dienst, IMF I;
K. Ehrlich, IMF II; T. Fett, IMF IV; J. Fink, INFP; R. Flükiger, ITP; G. Grathwohl, WK II; G. Hartwig, IMF IV; P. Hofmann, IMF I; H. Holleck, IMF I; H. Klawe-Nebenius, IRCh; H. Kleykamp, IMF I; W. Klose, Vorstand; P. Komarek, ITP;
K. Kummerer, IMF III; S. Leistikow, IMF II; C. Mattheck, IMF IV; O. Meyer, INFP; D. Munz, IMF IV; H. Pentinghaus, INE; H. Rietschel, INFP; B. Schulz, IMF I; J. B. Suck, INFP; F. Thümmel, WK II; D. Vollath, IMF III; H. Wühl, ITP.

Vorwort

Nicht erst die moderne Zeit stellt spezifische Anforderungen an Materialien, die technisch genutzt werden sollen. Das belegt z. B. die sprachliche Unterscheidung zwischen Eisen- und Stahlwerkzeugen in der frühen Menschheitsgeschichte. Kennzeichen der neuen Zeit sind beispielhaft die Verbundwerkstoffe mit nichtmetallischen und metallischen Komponenten, die mit niedrigerem Einsatz an Substanz, geringerem Energieaufwand zu ihrer Herstellung und höchster Leistungsfähigkeit extreme Einsatzfähigkeit zeigen. Die Entwicklung moderner Werkstoffe erfordert auf der einen Seite ausreichende Grundlagenkenntnisse über die Werkstoffe und die sie bildenden Phasen, auf der anderen Seite ist aber auch die praktische Erfahrung über ihr Systemverhalten und ihre Leistungsgrenzen beim Einsatz in Bauteilen notwendig.

Die große Spannweite der in die Materialforschung einfließenden Wissensgebiete setzt für die Erreichung bestimmter, auch zeitlich vorgegebener Entwicklungsziele das Zusammenwirken vieler Wissenschaftler, Ingenieure und Techniker voraus. Im Kernforschungszentrum Karlsruhe bestand für die daran Beteiligten konstitutiv zunächst die Aufgabe, die Eigenschaften aller im Reaktorbau benötigten Elemente unter radioaktiver Bestrahlung zu verstehen und daraus Empfehlungen für den Bau sicherer Reaktorkomponenten abzuleiten. Vornehmlich für Schnelle Brüter, aber auch für Leichtwasserreaktoren und Teile der Wiederaufarbeitungsanlagen und der Behandlung radioaktiver Abfallstoffe wurden Ziele der Materialforschung vorgegeben und erreicht. Insoweit ist dieses Arbeitsgebiet im Kernforschungszentrum Karlsruhe klar von der spezifischen Aufgabenstellung geprägt worden, und man wird in der hier vorgelegten Übersicht keine Arbeiten z. B. an Halbleitermaterialien finden.

Die für die ursprünglichen Aufgaben im Bereich der Kerntechnik ausgebauten Forschungslaboratorien ließen und lassen aber auch Arbeiten zu, die sich primär mit der Radioaktivität nicht beschäftigen, die aber von den Stoffeigenschaften und den Analyseverfahren her gewissermaßen zur Familie dazu gehören. Als Beispiele seien die Arbeiten zur Biomechanik und Supraleitung genannt. Ergebnisse und Erfolge in diesen weiteren Gebieten wirkten und wirken natürlich auf die alten Fragestellungen

zurück und haben dazu geführt, daß die Materialforschung im Kernforschungszentrum Karlsruhe auf vielen Gebieten zu einer die internationale Entwicklung beeinflussenden Rolle gefunden hat. Wenn anlässlich des 25jährigen Bestehens des Instituts für Material- und Festkörperforschung erstmals umfassend dargestellt wird, was in dieser Zeit geleistet wurde, so mögen die Arbeiten aus diesem und aus anderen Instituten des Kernforschungszentrums belegen, welches Wissen heute für das ganze Gebiet der Materialforschung angesammelt und vermittelt wurde.

Mit dem Wechsel im Aufgabenspektrum des Kernforschungszentrums Karlsruhe findet auch ein Wechsel in den Aufgaben der Materialforschung statt. In Zukunft wird es neue Stoffgruppen geben, die der Anwendung zuzuführen sind, aber auch neue Dimensionen der Bauteile werden eine Rolle spielen. So werden das Gebiet der keramischen Werkstoffe, Fragen der Oberflächenqualität von Metallen, Keramiken und ihrem Verbund sowie die Anwendung immer kleinerer Bauteile in der Mikrostrukturtechnik das zukünftige Bild beherrschen. Der große Erfahrungsschatz und viele der vorhandenen Laboreinrichtungen lassen sich in die neuen Gebiete sinnvoll übernehmen und weiterentwickeln.

Die Autoren der vorliegenden Festschrift haben über die durchgeführten Arbeiten berichtet. Die zukünftigen Entwicklungslinien sind in den bereits beschlossenen Forschungs- und Entwicklungsplänen für die nächsten Jahre vorgegeben. Der Dank gilt nicht nur den hier zu Wort gekommenen, sondern allen Mitarbeitern der letzten 25 Jahre, die durch ihre Arbeit zum hohen Ansehen der Materialforschung im Kernforschungszentrum Karlsruhe beigetragen haben. Die Vorgabe von Projektzielen und die arbeitsteiligen Beiträge aus verschiedenen Gebieten unter der Federführung von Projektleitungen (Projekt Schnelle Brüter, Projekt Nukleare Sicherheit, Projekt Wiederaufarbeitung, Projekt Kernfusion) haben eine wichtige Rolle gespielt, um das Auseinanderlaufen der Arbeiten gar nicht erst entstehen zu lassen. Damit gilt es auch, den Projektleitungen einen Dank für ihre konstruktiven Bemühungen abzustatten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Methoden	
1.1 Der Beitrag der Festkörperphysik zur Materialforschung	9
1.1.1 Elektronenspektroskopie	9
1.1.2 Mößbauer-Spektroskopie	10
1.1.3 Röntgenbeugung	11
1.1.4 Rückstreu- und Channelling-Spektroskopie	12
1.1.5 Tunnelspektroskopie	12
1.1.6 Neutronenstreuung	13
Literatur zu 1.1	14
1.2 Instrumentelle Analytik in der Materialforschung	15
1.2.1 Gefügeanalyse	15
1.2.2 Elementanalyse	16
1.2.3 Analytik in der Oberflächenchemie	17
1.2.4 Strukturanalyse	18
Literatur zu 1.2	19
1.3 Dünne Schichten	20
1.3.1 Ionenimplantation	20
1.3.2 Herstellung dünner Schichten für oxidische Hochtemperatursupraleiter	21
1.3.3 PVD-Hartstoffbeschichtungen	22
Literatur zu 1.3	25
1.4 Korrosion	25
1.4.1 Korrosion durch Flüssigmetalle	25
1.4.2 Korrosion durch Wasserdampf	26
1.4.3 Korrosion durch Säuren	28
1.4.4 Korrosion durch Brennstoff und Spaltprodukte	28
1.4.5 Korrosion durch Salzlösungen	30
Literatur zu 1.4	32
1.5 Versagensmechanik und Schadensanalyse	32
1.5.1 Rißprobleme	32
1.5.2 Hochtemperaturversagen	35
1.5.3 Probabilistik	36
1.5.4 Dynamische Stabilität der plastischen Verformung	36
Literatur zu 1.5	37
2 Anwendungsorientierte Beiträge	
2.1 Entwicklung und Erprobung von Brennelementen für Schnelle Brüter	38
2.1.1 Brennelementauslegung	39
2.1.2 Experimentelle Erprobung	40
2.1.3 Bewertung und Ausblick	43
Literatur zu 2.1	45
2.2 Hüll- und Strukturmaterialien für Schnelle Brüter	46
2.2.1 Hüllwerkstoffe	46
2.2.2 Kastenwerkstoffe	49
2.2.3 Anlagenstrukturwerkstoffe	49
Literatur zu 2.2	51

2.3	Materialprobleme für Kernfusionsanlagen	51
2.3.1	Die Erste-Wand-Belastung	51
2.3.2	Entwicklung metallischer Werkstoffe	52
2.3.3	Entwicklung keramischer Werkstoffe	53
2.3.4	Simulation der 14 MeV-Neutronenbestrahlung	55
	Literatur zu 2.3	56
2.4	Entwicklungsarbeiten für die Supraleitungstechnik	57
2.4.1	Konfiguration und Optimierung industrieller Nb ₃ Sn-Supraleiterdrähte	57
2.4.2	Verbunddrähte aus fortgeschrittenen Supraleitern	58
2.4.3	Bestrahlungseffekte an Supraleiterdrähten	59
2.4.4	Leiter für Fusionsmagnete	60
2.4.5	Entwicklung von speziellen Fertigungsmethoden für Komposit-Leiter	61
2.4.6	Polymere Werkstoffe	62
	Literatur zu 2.4	62
2.5	Biomechanik	63
	Literatur zu 2.5	64
3	Entwicklungsarbeiten in ausgewählten Stoffklassen	
3.1	Supraleitende Materialien	65
3.1.1	Instabilitäten	65
3.1.2	Stromtragfähigkeit	67
3.1.3	Weitere Eigenschaften	68
	Literatur zu 3.1	68
3.2	Amorphe Metalle	69
3.2.1	Herstellung	69
3.2.2	Struktur	70
3.2.3	Atomare Dynamik	70
	Literatur zu 3.2	71
3.3	Kommerzielle hochlegierte Stähle und Entwicklungslegierungen	72
3.3.1	Austenitische Stähle und vergütbare martensitische 12 %-Chromstähle	72
3.3.2	Optimierung des Schwell- und Kriechverhaltens der austenitischen Referenzlegierung 1.4970	77
3.3.3	Entwicklungslegierungen mit höherem Nickelgehalt	79
	Literatur zu 3.3	79
3.4	Keramische Hochleistungswerkstoffe	80
3.4.1	Entwicklung und Charakterisierung fortgeschrittener Keramiken	80
3.4.2	Versagensverhalten keramischer Werkstoffe	83
	Literatur zu 3.4	86
3.5	Hartstoffe und Verbundwerkstoffe	86
3.5.1	Cermet- und Dispersionskernbrennstoffe	86
3.5.2	Hartstoffe und Hartmetalle	87
3.5.3	Eigenschaften zweiphasiger Werkstoffe	90
	Literatur zu 3.5	91
3.6	Keramische Kernbrennstoffe für Schnelle Brüter	92
3.6.1	Kriechen von Oxidbrennstoffoff	92
3.6.2	Schwellen, Nachsintern und Kriechen unter Bestrahlung	93

3.6.3 Spaltgasfreigabe	95
3.6.4 Mechanische Wechselwirkung zwischen Oxidbrennstoff und Hülle	95
3.6.5 Der chemische Zustand von Kernbrennstoffen	96
Literatur zu 3.6	97
3.7 Keramische Brutstoffe für Kernfusionsanlagen	98
3.7.1 Herstellung	98
3.7.2 Eigenschaften	99
3.7.3 Tritium-Freisetzung	101
Literatur zu 3.7	102
3.8 Glaswerkstoffe für die Behandlung radioaktiver Abfälle	103
3.8.1 Die Verglasungstechniken	103
3.8.2 Das Grundglas für das LFCM-System	104
3.8.3 Schmelzglas- und Sinterglasprodukte	105
3.8.4 Hydrolytische Beständigkeit von Glasprodukten	106
Literatur zu 3.8	107
3.9 Polymere	107
3.9.1 Polymere Werkstoffe	107
3.9.2 Grundlagenuntersuchungen zu elektrisch leitenden Polymeren	109
Literatur zu 3.9	111
4 Drei Jahrzehnte Materialforschung — ein Rückblick	112
Literatur zu 4	117
Sachwortverzeichnis	118

1 Methoden

1.1 Der Beitrag der Festkörperphysik zur Materialforschung

Die Aufgabe der Festkörperphysik besteht im Rahmen der Materialforschung in der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften neuer Materialien und deren Deutung auf atomarer Ebene, um somit die gezielte Herstellung neuer Materialien mit gewünschten Eigenschaften zu ermöglichen. Ein aktuelles Beispiel ist die Beobachtung der Zunahme der Übergangstemperatur T_c des oxidischen Supraleiters $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ mit steigendem Druck, also mit abnehmenden Gitterkonstanten. Diese Erkenntnis führte dazu, den äußeren Druck durch einen inneren in atomaren Dimensionen zu ersetzen, indem die größeren La-Atome durch Y-Atome mit kleinerem Atomvolumen im Gitter substituiert wurden, und initiierte die Herstellung der aktuellen Hochtemperatursupraleiter, die im Beitrag 3.1 genauer besprochen werden.

Neben makroskopischen physikalischen Eigenschaften werden in der Festkörperphysik vor allem die Struktur und Dynamik der Elektronen und der Ionen und ihre Kopplung im Festkörper und an der Festkörperoberfläche untersucht. Diese Arbeiten werden im Institut für Nukleare Festkörperphysik (INFP) theoretisch und experimentell in einem weiten Rahmen und mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt, von denen im folgenden einige im Zusammenhang mit materialspezifischen Anwendungen beschrieben werden.

1.1.1 Elektronenspektroskopie

Die Struktur und Dynamik der Elektronen wird im INFP mit Hilfe elastischer und unelastischer Streuung von Elektronen untersucht. Dabei mißt man die Energie- und Winkelverteilung der gestreuten Elektronen und schließt von diesen auf die Verteilung und die kollektiven Anregungen (Dispersion) der Elektronen. Neben den leitenden Polymeren, die wegen ihres günstigen Leitfähigkeit/Dichte-Verhältnisses von besonderer technischer Bedeutung sind und im Beitrag 3.9 behandelt werden, sollen hier nur zwei der zahlreichen Anwendungen dieser Methode beschrieben werden.

Edelgasblasen in Metallen

Edelgase sind in Metallen nicht löslich. Werden sie z. B. durch Ionen implantiert, so scheiden sie sich in Form von Bläschen aus. Sie sind von großer technischer Bedeutung. In Hüll- und Strukturmaterialien von Reaktorbrennelementen entstehen Kr- und Xe-Bläschen durch den Spaltungsprozeß und He-Bläschen durch (n,α) -Prozesse. Auch in der Ersten Wand von zukünftigen Fusionsreaktoren werden He-Atome

durch (n,α) -Prozesse erzeugt. Die Edelgasblasen führen zu einer starken Versprödung, da sie sich vorzugsweise an Korngrenzen ausscheiden. Sie haben auch große Aufmerksamkeit in der Halbleitertechnologie erlangt, weil sie bei der Herstellung von Schichten durch Sputtern und bei der Ionenätzung von Oberflächen entstehen.

Ein intensiv diskutiertes Problem ist die Größe des Drucks in solchen Blasen; dieser hängt mit ihrem Wachstumsmechanismus zusammen. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Festkörperforschung der KFA Jülich wurden zunächst Untersuchungen an He-Blasen in Aluminium und Nickel aufgenommen. Durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wurde die Anregungsenergie des $1^1\text{S}_0 - 2^1\text{P}_1$ -Übergangs der He-Atome in den Blasen untersucht. Die Energieverluste der transmittierten hochenergetischen Elektronen ($E_0 = 170 \text{ keV}$) sind ein Maß für Anregungsenergien im untersuchten Festkörper. Bei der He-Anregung in den Blasen wurde eine sehr starke Blauverschiebung gegenüber atomarem Helium beobachtet, aus der mit Hilfe theoretischer Arbeiten in ihnen sehr hohe Drücke abgeleitet werden konnten. In den kleinsten He-Blasen in Aluminium mit einem Radius von etwa 0,6 nm ergaben sich Drücke bis zu 150 kbar, während in Nickel, einem Metall mit höherem Schermodul, Drücke bis zu etwa 500 kbar beobachtet wurden. Die hier gewonnenen Ergebnisse haben ein von Greenwood, Foreman und Rimmer 1959 postuliertes Modell bestätigt, wonach bei tiefen Temperaturen das Wachstum der Edelgasblasen durch Ausstoßen von Versetzungsringen bewirkt wird. Erst bei höheren Temperaturen sind die Blasen bei wesentlich kleineren Drücken im thermischen Gleichgewicht mit Leerstellen.

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) standen die schwereren Edelgase (Ne, Ar, Kr und Xe) im Vordergrund. Mit der gleichen Methode konnten an etwas größeren Edelgasblasen in metallischen Werkstoffen Drücke bis zu etwa 50 kbar beobachtet werden. Zum ersten Mal wurde durch Elektronenbeugung festgestellt [1], daß das Edelgas in diesen Blasen fest ist und epitaktisch in einer Aluminium-Matrix wächst. Die Messung der Gitterkonstante des festen Edelgases eröffnete eine zweite Methode zur Bestimmung der Dichte und damit des Drucks in den Blasen. Es ergab sich gute Übereinstimmung mit den Werten, die mit Hilfe der Blauverschiebung von elektronischen Anregungen der Edelgase gewonnen wurden.

„Diamantähnlicher“ Kohlenstoff

In den letzten Jahren hat eine besondere Art von amorphem Kohlenstoff, der sogenannte „diamant-

ähnliche“ Kohlenstoff (a-C:H), mit Wasserstoff beladener amorpher Kohlenstoff, besondere Beachtung erfahren. Er wird in Form von Filmen durch eine Plasmaentladung z. B. von Benzoldampf hergestellt. Sie besitzen bemerkenswerte Eigenschaften, wie z. B. extreme Härte, die zwischen der des Saphirs und des Diamants liegt, einen hohen elektrischen Widerstand, optische Transparenz im Infrarot, variablen Brechungsindex und chemische Resistenz gegenüber Säuren und Laugen. Technisch können solche Filme zur Bedeckung von optischen Komponenten, als Schutzschicht auf magnetischen Datenträgern (Tonbänder, magnetischen Platten) oder zur Vergütung von Werkzeugen verwendet werden.

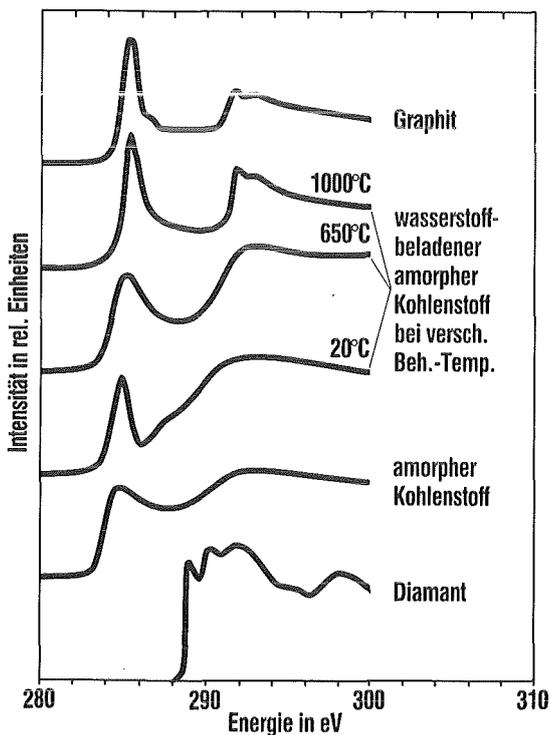


Abb. 1: Anregung von Elektronen aus der Kohlenstoff-K-Schale in unbesetzte elektronische Zustände für Graphit, Diamant, amorphen Kohlenstoff und wasserstoffbeladenen amorphen Kohlenstoff, bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Aus dem Auftreten einer Absorptionskante bei 285 eV kann auf π -Elektronenbindung auch im a-C:H geschlossen werden

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik in Freiburg wurden Untersuchungen zur Aufklärung der Mikrostruktur dieser Filme durchgeführt. Dabei wurden mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie elektronische Anregungen bei etwa 280 eV beobachtet, die dem Übergang der Elektronen aus der Kohlenstoff-K-Schale in die unbesetzten Zustände entsprechen (s. Abb. 1). Im Graphit beobachtet man zwei Absorptionskanten, eine bei 285 eV, die durch Anregungen in die unbesetzten π^* -Zustände verursacht wird, und eine zweite bei etwa 292 eV, die durch die unbesetzten σ^* -Zustände entsteht. Im Graphit liegen die C-Atome

in der sogenannten sp^2 -Konfiguration vor, sie haben drei trigonal angeordnete σ -Bindungen und eine π -Bindung. Im Diamant ist der Kohlenstoff in der sp^3 -Konfiguration, es existieren keine π -Bindungen, aber dafür vier tetragonal angeordnete σ -Bindungen. In Abbildung 1 sieht man daher für Diamant keine Absorptionskante bei 285 eV. Sowohl im normalen amorphen Kohlenstoff (a-C) als auch im a-C:H beobachtet man aber die durch π -Elektronen verursachte Absorptionskante bei 285 eV. Ein großer Teil des Kohlenstoffs ist in a-C:H somit graphitartig gebunden, und der Name diamantähnlicher Kohlenstoff ist deshalb irreführend.

1.1.2 Mößbauer-Spektroskopie

Zum Verständnis der elektrischen und magnetischen Eigenschaften neuer Materialien gehört die Kenntnis der lokalen elektrischen und magnetischen Felder um eine bestimmte Atomsorte in der Probe. Hierzu wird die Mößbauer-Spektroskopie eingesetzt. Verschiebungen und Aufspaltungen der Kernniveaus durch diese inneren Felder (Hyperfinefelder) liegen typischerweise in der Größenordnung 10^{-6} eV. Die Breite der Resonanzlinien umfaßt für viele Sondenkerne den Bereich 10^{-8} bis 10^{-6} eV. Mit dieser Methode können deshalb die Hyperfinefelder sehr genau bestimmt werden. Es ist ein Vorteil der Methode, daß die Ausbildung einer

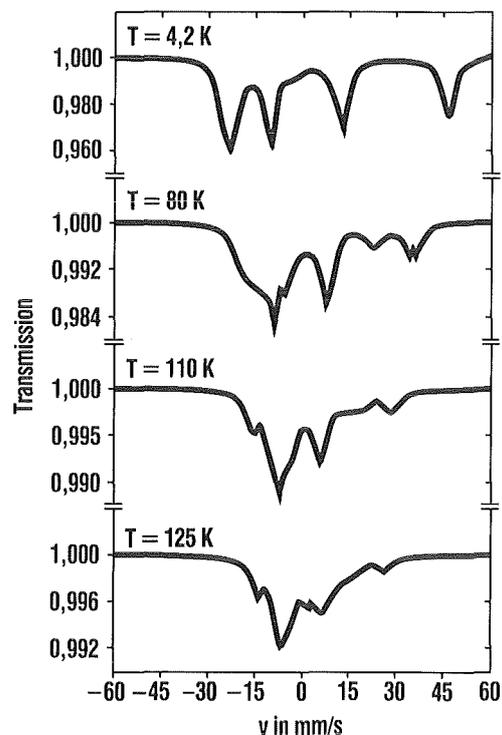


Abb. 2: Mößbauer-Spektren von ^{174}Yb in der Verbindung $\text{Yb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Aus den beobachteten Aufspaltungen der Kernniveaus und ihrer Temperaturabhängigkeit können die auf die 4f-Elektronen wirkenden Felder, die für die hohe Koerzitivkraft dieser Verbindungen maßgeblich sind, bestimmt werden

magnetischen Ordnung durch das Auftreten eines magnetischen Hyperfeinfelds ohne angelegtes Magnetfeld festgestellt werden kann, das für eine Bestimmung durch Magnetisierungsmessungen unabdingbar ist. Das ist besonders wichtig für Untersuchungen zur Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung z. B. in den Hochtemperatursupraleitern mit Seltenen Erden.

Über Untersuchungen der atomaren Struktur amorpher Metalle mit der Mößbauer-Spektroskopie wird im Beitrag 3.2 berichtet. Von besonderem Interesse ist ihre Anwendung zur Bestimmung innerer elektrischer Felder in den Verbindungen $R_2Fe_{14}B$ (R = Seltene Erde), erst vor kurzem entdeckte hervorragende Werkstoffe für Permanentmagnete, die voraussichtlich in absehbarer Zeit wegen ihrer kostengünstigen Herstellung und guten physikalischen Eigenschaften die herkömmlichen Permanentmagnete ersetzen werden. Die Ausrichtung der mit dem magnetischen Moment verknüpften Ladungsverteilung der 4f-Elektronen an den Seltenen Erden durch innere elektrische Felder bewirkt eine starke axiale magnetische Anisotropie und damit besonders hohe Koerzitivkräfte. Durch Mößbauer-Spektroskopie mit Gd-Kernen [2], neuerdings auch mit Yb-Kernen (s. Abb. 2), konnten die elektrischen Felder, die auf die 4f-Elektronen wirken, und die magnetischen Austauschwechselwirkungen in den entsprechenden Verbindungen bestimmt werden.

1.1.3 Röntgenbeugung

Im Bereich der Festkörperphysik konzentrieren sich die Röntgenbeugungsuntersuchungen im INFP z. Zt. auf amorphe Festkörper und auf die Hochtemperatursupraleiter. Auf letzterem Gebiet wird die Röntgenographie an Pulvern und an Einkristallen und dünnen Schichten durchgeführt. Untersuchungen an Pulvern geben Aufschluß über die Besetzung der Sauerstoffplätze bei der Aufnahme und der Abgabe von Sauerstoff bis zur Phasentransformation orthorhombisch-tetragonal, ferner über die Defektstrukturen und strukturelle Änderungen, die durch Teilchenbeschuß erzeugt werden und bekanntlich zu einer drastischen Degradation der Übergangstemperatur führen.

Dünne Schichten der Hochtemperatursupraleiter wachsen je nach Herstellungsbedingungen von polykristallinen Formen über verschiedene Texturierungsgrade bis hin zu einkristallinen epitaktischen Filmen auf, deren hohe kritische Ströme für die Anwendung äußerst wichtig sind und die bisher nur an solchen epitaktischen Schichten gemessen werden konnten. Ein Beispiel für die Röntgenbeugungsanalyse des Wachstums von $YBa_2Cu_3O_7$ -Schichten, die auf verschiedenen Substraten erzeugt wurden, ist in Abbildung 3 dargestellt. Auf $SrTiO_3$ werden nur (00 l)-Reflexe beobachtet, die perfektes Wachstum mit der c-

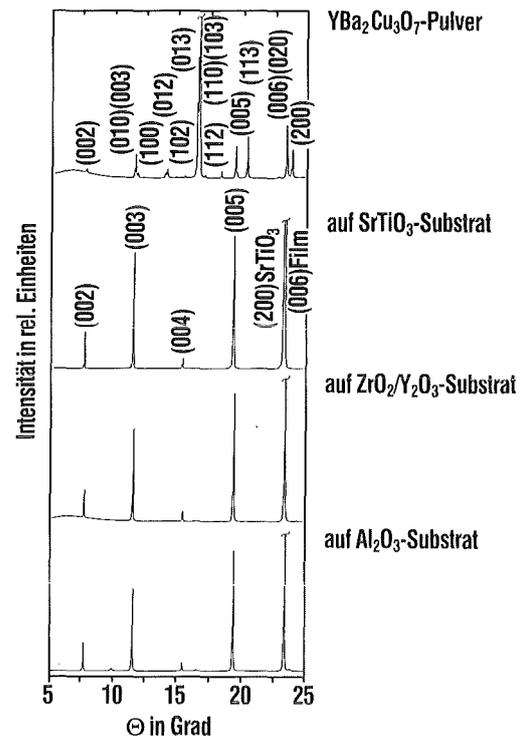


Abb. 3: Röntgenbeugungsdiagramm von $YBa_2Cu_3O_7$ -Schichten, die mit Hilfe der Kathodenzerstäubung auf verschiedenen Substraten abgeschieden wurden, im Vergleich mit dem Diagramm eines Pulvers (oben). Sie zeigen einkristallines epitaktisches Wachstum (c-Achse \perp Substratoberfläche) auf $SrTiO_3$ und stark texturiertes Wachstum auf Y-stabilisierten ZrO_2 - und auf Al_2O_3 -Substraten

Achse senkrecht zum Substrat aufweisen. Die Röntgenbeugungsdiagramme der auf ZrO_2 oder Al_2O_3 gewachsenen Schichten zeigen ebenfalls ein stark orientiertes Wachstum mit c senkrecht zum Substrat, jedoch weisen kleine Peaks anderer Orientierungen darauf hin, daß das Wachstum nicht perfekt ist. Diese Resultate helfen deshalb bei der Optimierung der Herstellung von stromtragenden Schichten.

Aus der Form der Röntgenbeugungslinie kann man auf die Orientierungsbeziehungen zwischen den in Hochtemperatursupraleitern auftretenden Zwillingsdomänen schließen. Abbildung 4 zeigt die typische 3-Peak-Struktur des (110)-Reflexes von $YBa_2Cu_3O_7$. Die Aufspaltung des üblichen Einfachpeaks in drei Komponenten dokumentiert das Vorhandensein gegeneinander verdrehter Zwillingsdomänen. Die Untersuchung der diffusen Röntgenstreuung sowie der Nachweis von evtl. vorhandenen schwachen Überstrukturreflexen lassen überdies Rückschlüsse auf die Verteilung von Punktdefekten, wie z. B. Sauerstoffleerstellen zu.

Durch genaue Messung der Intensität der Reflexe ist es nicht nur möglich, die Atomanordnung selbst, sondern auch die Konzentration der Leerstellen oder die Verteilung der Dotierungsatome zu bestimmen. Es

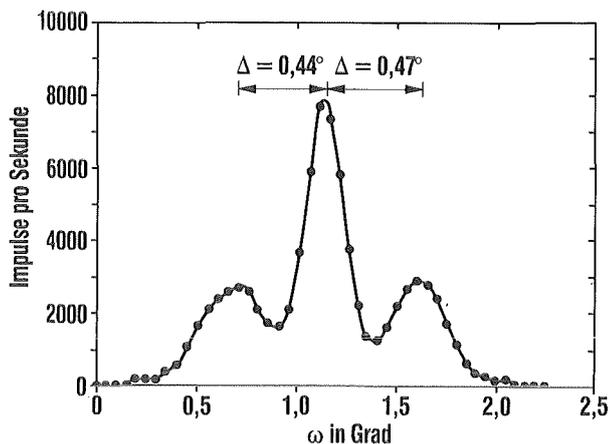


Abb. 4: (110)-Reflex von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ aufgetragen über dem Drehwinkel ω der Probe. Die Aufspaltung des Reflexes in drei Komponenten zeigt das Vorhandensein gegeneinander verdrehter Zwillingsdomänen

konnte an Fe-dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nachgewiesen werden [3], daß die Fe-Atome zumindest bei kleinen Konzentrationen bevorzugt nur einen der beiden in der Elementarzelle vorhandenen symmetrisch ungleichwertigen Kupferplätze besetzen. Die Beobachtung, daß für kleine Fe-Konzentrationen die supraleitenden Eigenschaften kaum beeinträchtigt werden, läßt den Schluß zu, daß dieser spezielle Kupferplatz für die Supraleitung offenbar nicht entscheidend ist.

1.1.4 Rückstreu- und Channelling-Spektroskopie

Die Eigenschaften realer Oberflächen und dünner Schichten (Beschichtungen) haben für technische Anwendungen eine sehr große Bedeutung gewonnen. Dabei reicht das Spektrum der gewünschten Materialeigenschaften von der Hitze- und Strahlungsbeständigkeit an der Oberfläche einer Fusionsreaktorinnenwand bis zur Förderung chemischer Reaktionen in Katalysatoren mit großen äußeren und inneren Oberflächen. Entsprechend ist das Interesse an Methoden zur Oberflächenanalyse auf atomarer Ebene gestiegen, da die Kenntnis der Eigenschaften und des Aufbaus dünner Schichten und Oberflächen es ermöglicht, gezielt Herstellungsparameter zu variieren und damit Schichten mit gewünschten Eigenschaften systematisch herzustellen. Die Rückstreu- und Channelling-Technik hat sich als geeignete Analysenmethode erwiesen, die gegenüber anderen Methoden einige Vorteile hat.

Durch Energieanalyse rückgestreuter leichter Ionen (H, He), die mit Einfallenergien zwischen 0,1 und 3 MeV auf die zu analysierende Oberfläche geschossen werden, gewinnt man Aussagen über die Zusammensetzung der Proben, über Tiefenprofile und über Änderungen dieser Profile (z. B. unter Temperaturbehandlung), da die Energie der rückgestreuten Ionen von der Masse des streuenden Atoms und der Tiefe des

Streuortes in der Probe abhängt. Einkristalline Proben kann man so ausrichten, daß der He-Strahl unterhalb eines kritischen Winkels in einen von den Atomketten und -ebenen gebildeten Kanal trifft. Wegen des Gitterführungseffektes wird dabei die Zahl der rückgestreuten Ionen erheblich herabgesetzt. Die Streurrate wird deshalb von den Gitterfehlern und den besetzten Zwischengitterplätzen abhängig, die die Führung im idealen Gitterkanal unterbrechen.

Der Channelling-Effekt in Verbindung mit Rutherford-Rückstreuung und dem Konzept eines Schattenkegels, hervorgerufen durch elastische Streuung an Oberflächenatomen, bietet eine breite Palette von Untersuchungsmöglichkeiten an einkristallinen Oberflächen [4]. Als Beispiele seien genannt die Ermittlung der Gitterpositionen von Fremdatomen und Adsorbaten sowie die Bestimmung von Oberflächenrekonstruktionen und -relaxationen; ferner das Studium des epitaktischen Wachstums von Schichten und der atomaren Fehlordnung an Oberflächen, an Grenzflächen und in oberflächennahen Bereichen. So wurde z. B. in letzter Zeit das epitaktische Wachstum dünner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten auf gut charakterisierten (100)- SrTiO_3 -Oberflächen mit Hilfe von Channelling-Messungen untersucht und optimiert.

1.1.5 Tunnelspektroskopie

Bei den herkömmlichen metallischen Supraleitern, den Niedertemperatursupraleitern (LTSC), verursacht die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen die Kondensation von Elektronenpaaren (Cooper-Paaren) und damit die Supraleitung. Diese Elektron-Phonon-Kopplung in den LTSC wird in der Theorie durch eine „elektronengekoppelte Phononenzustandsdichte“ $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, die Eliashberg-Funktion, beschrieben. Je stärker diese Elektron-Phonon-Kopplung ist, desto höher ist die Übergangstemperatur T_c zum supraleitenden Zustand, desto attraktiver ist das Material für großtechnische Anwendungen, wenn es auch noch ein hohes kritisches Magnetfeld und eine hohe Stromtragfähigkeit besitzt. Es ist deshalb bei der Wahl der Bestandteile supraleitender Materialien von Wichtigkeit, die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung zu kennen und insbesondere auch den partiellen Beitrag bestimmter Phononen, z. B. den der akustischen und der optischen Phononen, quantitativ zu erfassen. Die Tunnelspektroskopie erlaubt es, die Eliashberg-Funktion über die gemessene elektronische Zustandsdichte in eindeutiger Weise mit Hilfe der Eliashberg-Theorie zu bestimmen. Wird die Phononenzustandsdichte mit Hilfe unelastischer Neutronenstreuung (s. Neutronenstreuung in diesem Beitrag) gesondert ermittelt, so läßt sich die wichtige Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2(\omega)$ allein eliminieren. Die elektronische Zustandsdichte $N(\omega)$ wird in der Tunnelspektroskopie durch sehr genaue Messung des Strom-Spannung-Verlaufs an einem Tunnelkontakt

bestimmt, der auf das supraleitende Material aufgebracht wird.

Für alle wichtigen Materialklassen der LTSC konnten in letzter Zeit zuverlässige Ergebnisse für die Eliashberg-Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ gewonnen werden. Es wurde gezeigt, daß $\alpha^2(\omega)$ für transversale und longitudinale Phononen in Niob praktisch gleich groß ist. Stellvertretend für die Materialklasse der Hartstoffe mit NaCl-Struktur konnte am ZrN die gesamte Eliashberg-Funktion inklusive des Beitrags der optischen Phononen zweifelsfrei, zumindest nach heutigem Kenntnisstand, bestimmt werden. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt. Da der Peak bei 60 meV durch die Stickstoffschwingungen verursacht wird, leisten diese optischen Moden deshalb im Vergleich zu den akustischen Schwingungen einen gleichgewichtigen Beitrag zur Supraleitung.

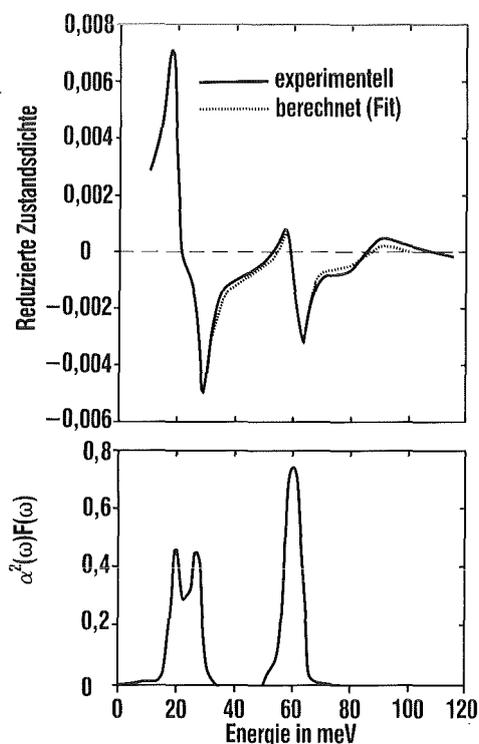


Abb. 5: Der obere Teil zeigt die am ZrN gemessene phononeninduzierte Struktur (strukturloser BCS-Anteil abgezogen) in der Tunnelzustandsdichte zusammen mit einem Fit der Eliashberg-Theorie. Die diesem Fit zugrundeliegende Eliashberg-Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ ($\alpha^2(\omega)$ prop. zur Kopplungsstärke im Elektronenpaar, $F(\omega)$ Phononenzustandsdichte) im unteren Teil des Bilds zeigt, daß der Beitrag der optischen Phononen (Stickstoffschwingungen bei 60 meV) zur Eliashberg-Funktion um den Faktor 1,1 größer ist als der gemeinsame Beitrag der transversalen (bei 20 meV) und longitudinalen (bei 27 meV) akustischen Phononen

In letzter Zeit konnten im INFP erstmals reproduzierbare Tunnelergebnisse am Hochtemperatursupraleiter (HTSC) $YBa_2Cu_3O_7$ erzielt werden. Die Form der Tunnelzustandsdichte und ihr Temperaturverlauf wei-

chen jedoch in ungewöhnlicher Weise von denen der LTSC ab, was schon jetzt die Vermutung nahelegt, daß die bisherige Eliashberg-Theorie bei den HTSC nicht mehr zur Auswertung von Tunneldaten verwendet werden kann.

1.1.6 Neutronenstreuung

Mit Hilfe der unelastischen Neutronenstreuung lassen sich die Frequenzen der in einem Festkörper vorkommenden Gitterschwingungen (Phononen) bestimmen. Sie ermöglichen Rückschlüsse auf die interatomaren Kräfte, den atomaren Mechanismus struktureller Phasenübergänge und die Wechselwirkung der Phononen mit den Leitungselektronen. Dieser Punkt ist von besonderer Bedeutung für das Verständnis der Supraleitung (s. Tunnelspektroskopie in diesem Beitrag). Es wurden drei Materialklassen untersucht, die aufgrund der relativ hohen Übergangstemperatur T_c und der hohen kritischen Magnetfeldstärke für die technische Anwendung geeignet sind: die Hartstoffe (z. B. NbN), die intermetallischen Verbindungen mit A15-Struktur (z. B. Nb₃Sn) und die Chevrel-Phasen (z. B. PbMo₆S₈) [5]. Durch Experimente und theoretische Rechnungen zur Elektron-Phonon-Kopplung konnte der Mechanismus der Supraleitung in den genannten Substanzklassen weitgehend verstanden werden. Daraus wurden Voraussagen abgeleitet, welche bei neu zu synthetisierenden Materialien besonders aussichtsreiche Eigenschaften erwarten lassen.

Eigenspannungsanalyse mit Neutronen

In Werkstücken können durch Wärmebehandlung oder auch durch plastische Verformungen beträchtliche innere Spannungen, sogenannte Eigenspannungen auftreten, zu deren Bestimmung mehrere zerstörungsfreie Verfahren existieren. Die Röntgenspannungsanalyse ist die wichtigste; sie beruht auf der Messung der atomaren Abstände mit hochauflösender Diffraktometrie. Infolge der geringen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen lassen sich die Eigenspannungen aber nur in einer dünnen Schicht im 10 μ m-Bereich an der Oberfläche bestimmen. Vor etwa acht Jahren wurde in Karlsruhe [6] sowie in zwei anderen Forschungszentren begonnen, statt Röntgenstrahlen Neutronenstrahlen zu verwenden. Die wesentlich größere Eindringtiefe der Neutronen erlaubt eine Messung der Eigenspannungen auch im Inneren von Werkstücken mit einigen cm Dicke. Das abzutastende Volumen wird dabei durch enge Blenden im einfallenden sowie im gestreuten Strahl festgelegt. Die Probe wird relativ zu den Blenden bewegt, wenn die Eigenspannungen in einem größeren Bereich gemessen werden sollen.

Das INFP hat durch Messungen am Reaktor FR 2, später am Melusine-Reaktor und am Hochflußreaktor in Grenoble, eine Reihe von Problemen von grundsätzlichem Interesse bearbeitet. Es wurden die Eigen-

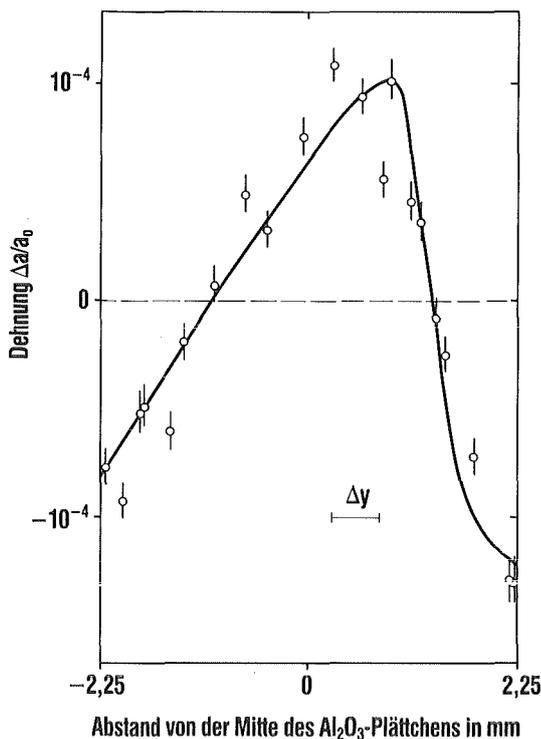


Abb. 6: Dehnungsverteilung in einem 3,5 mm dicken Al_2O_3 -Keramikplättchen nach einem bei 1100°C durchgeführten Kriechtest. Die Änderung der Gitterkonstante ($\Delta a = a - a_0$) zeigt die Größe der Dehnung in der Probenmitte und der Stauchung im Oberflächenbereich. y ist die Ortsauflösung in Meßrichtung

spannungsverteilungen in abgeschreckten Stahlzylindern, autofrettierten Rohren, einem kaltgewalzten Stahlblech, an Stahlproben mit Ermüdungsrissen und in einer Probeschweißnaht des Gehäuses der vom KfK gebauten großen Spule gewonnen. In jüngster Zeit wurden in Zusammenarbeit mit dem IMF Keramikproben zur Ermittlung der Unterschiede der Kriechgeschwindigkeit unter Zug- und Druckbeanspruchung untersucht (s. auch Beitrag 3.4). Abbildung 6 zeigt Ergebnisse einer Al_2O_3 -Keramikprobe sowie eine aus einer Anpassungsrechnung gewonnene Kurve. Inzwischen ist die Methode etabliert und wurde von zahlreichen anderen Gruppen aufgegriffen, z.T. auch kommerziell verwertet.

Literatur zu 1.1

- [1] A. vom Felde, J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, B. Scheerer, G. Linker, D. Kaletta, Pressure of neon, argon and xenon bubbles in aluminium, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 922-925
- [2] M. Boge, G. Czjzek, D. Givord, C. Jeandey, H. S. Li, J. L. Oddou, A ^{155}Gd Mößbauer study of a $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ single crystal, *J. Phys.* F 16 (1986) L 67-L72
- [3] G. Roth, G. Heger, B. Renker, J. Pannetier, V. Caignaert, M. Hervieu, B. Raveau, Crystallographic study of tetragonal, superconducting $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_3\text{O}_7$, *Z. Phys.* B 71 (1988) 43-52
- [4] O. Meyer, Application of the channeling technique in materials research, in *Nuclear physics methods in materials research*, Hrsg. K. Bethge, Vieweg, Braunschweig, 1980, S. 115-128
- [5] S.D. Bader, S.K. Sinha, B.P. Schweiss, B. Renker, Phonons in ternary molybdenum chalcogenide superconductors, in *Superconductivity in ternary compounds I*, Hrsg. O. Fischer u. M.P. Maple, *Topics in Current Physics* 32 (1982) 223-249
- [6] L. Pintschovius, V. Jung, E. Macherauch, O. Vöhninger, Residual stress measurements by means of neutron diffraction, *Mat. Sci. Eng.* 61 (1983) 43-50

1.2 Instrumentelle Analytik in der Materialforschung

Das Kernforschungszentrum Karlsruhe verfügt über eine Reihe ausgezeichneter prozeßgesteuerter analytischer Instrumente, ohne die eine erfolgreiche Festkörperforschung und Materialentwicklung undenkbar wäre. Diese Geräte sind in verschiedenen Instituten angesiedelt und dienen im überwiegenden Maße zur abbildenden Darstellung, zur Elementanalyse und zur Beantwortung von Fragen zur chemischen Bindung und Struktur von Materialien im Rahmen der im Forschungs- und Entwicklungsprogramm vorgesehenen Arbeitsthemen. Innerhalb der instrumentellen Analytik werden in geringem Umfang auch methodische Arbeiten durchgeführt, die sich auf die Entwicklung und den Aufbau von Geräten für geforderte Anwendungen oder grundlegende Untersuchungen zur Geräteverbesserung und Meßwertverarbeitung oder zum tieferen Verständnis der Elementarreaktionen beziehen.

Das Gemeinsame der Gefüge-, Element- und Strukturanalyse an festen Materialien sind die Wechselwirkungsphänomene zwischen einem primären Teilchen- oder Wellenstrahl — dem analytischen Reagens — und der Materie. Streu- und Beugungsprozesse sowie die Sekundäremission des Objekts werden zur Abbildung sowie zur Untersuchung der Statik und Dynamik von Kristallgittern herangezogen. Zur Elementanalyse dienen mehrere elementspezifische sekundäre Strahlungen, wie z. B. charakteristische Röntgenstrahlen, Auger-Elektronen, Sekundärionen oder elementspezifische Kernreaktionen, die durch die Wechselwirkung zwischen dem Primärstrahl und dem Objekt entstehen.

1.2.1 Gefügeanalyse

Im Kernforschungszentrum sind etwa zehn Rasterelektronenmikroskope im Einsatz, mit denen das laterale Auflösungsvermögen der konventionellen Auflichtmikroskopie von etwa $0,5 \mu\text{m}$ bis zu etwa 5 nm im Sekundärelektronenbetrieb erweitert werden kann. Mit diesem Gerätetyp werden ebene Oberflächen und wegen der hohen Tiefenschärfe auch Bruchflächen abgebildet; es stellt im Auflösungsvermögen somit das Bindeglied zwischen lichtoptischer und transmissionselektronenoptischer Abbildung dar. Die meisten Geräte sind mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) ausgerüstet, das eine qualitative und in eingeschränktem Maße auch eine quantitative Elementanalyse mit Hilfe des emittierten charakteristischen Röntgenspektrums gestattet. Die Hauptaufgabengebiete sind die Gefügecharakterisierung metallischer und keramischer Werkstoffe, Bruchflächenuntersuchungen, Korrosionsphänomene, die Bestimmung von Partikelgrößen und in Verbindung mit der EDX die Ausscheidungsanalysen.

Im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) werden zwei Transmissionselektronenmikroskope mit elementanalytischen Zusätzen zur Aufklärung von Fragen der Mikrostruktur in metallischen und keramischen Werkstoffen betrieben; die Proben müssen zu diesem Zweck auf eine Dicke von typischerweise 100 nm abgedünnt werden. Das Transmissionselektronenmikroskop JEM 2000 FX der Fa. Jeol ist ein rechnergesteuertes Gerät moderner Bauart mit side-entry-Goniometer, wie es sich für Objekte anbietet, die ihren Abbildungscontrast hauptsächlich aus Beugungsphänomenen entnehmen. Bei einer Anregungsspannung von 200 kV ist eine Linienauflösung von $0,14 \text{ nm}$ in zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen nachgewiesen worden. Im Routinebetrieb wird eine Punktauflösung von 1 nm erreicht. Ein integrierter Rasterzusatz (s. Abb. 7) erlaubt Sekundär- und Rückstreuerelektronenaufnahmen sowie Transmissionselektronenaufnahmen (STEM) mit einer Auflösung bis zu 2 nm . Mit der energiedispersiven Röntgen-Mikroanalyse (EDX der Fa. Tracor) lassen sich Elemente der Ordnungszahl $Z \geq 11$ bestimmen, wobei eine laterale Auflösung in Transmission bei Probendicken unter 100 nm von 5 nm erreichbar ist und im Routinebetrieb bei etwa 10 nm liegt. Die Beschaffung einer weiteren Zusatzeinrichtung für die Analyse leichter Elemente durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) ist erfolgt. Aufgabengebiete sind die Klärung von Ausscheidungsmechanismen, deren Kinetik, Segregationsphänomene und eine allgemeine Gefügecharakterisierung an unbestrahlten Werkstoffen.

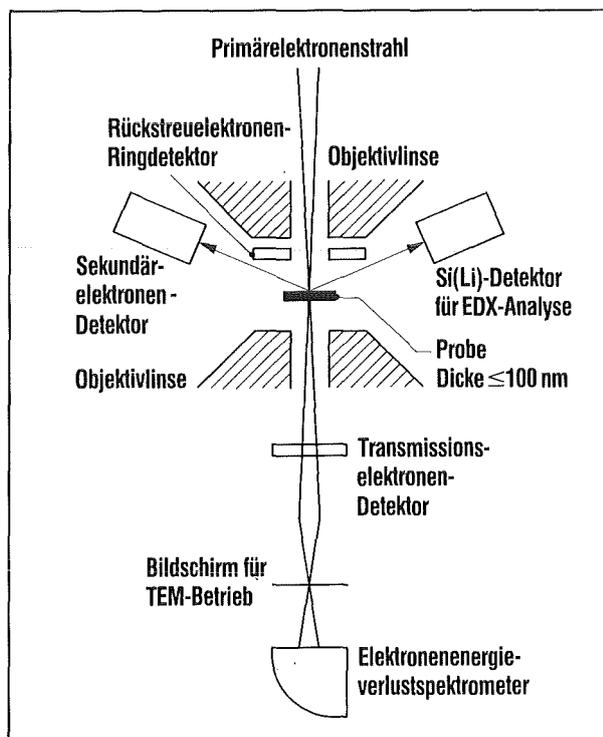


Abb. 7: Schema eines analytischen Transmissionselektronenmikroskops mit Rastereinrichtung

Das Transmissionselektronenmikroskop EM 400(T) der Fa. Philips ist ein etwas älteres Gerät, das mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV ein laterales Auflösungsvermögen von 0,2 nm erreichen kann. Es ist gleichfalls mit einer Rastereinheit für Sekundärelektronen und Transmissionselektronen sowie mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) versehen. Es ist in den Heißen Zellen des Kernforschungszentrums aufgestellt und dient zu Untersuchungen an bestrahlten metallischen Werkstoffen. Hauptanwendungsgebiete sind die Gefügeanalyse strahlengeschädigter Stähle, wie Porenschwellen, bestrahlungsimduzierte Ausscheidungen und neutroneninduzierte Heliumblasen.

1.2.2 Elementanalyse

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Werkstoffen in Mikrobereichen werden element-spezifische Signale verwendet, die durch die Wechselwirkung eines Primärstrahls mit der Oberfläche entstehen und eine qualitative und quantitative Analyse der angeregten Volumina ermöglichen. Bei der Vielfalt der Kombinationen von Primärstrahl und Nutzsignal haben sich die Röntgen-, Auger- und Ionenmikrosonde kommerziell durchgesetzt.

Im IMF werden drei Röntgen-Mikrosonden mit wellenlängendispersiver Analyse der Röntgenstrahlung (WDX) unter Verwendung von Linearspektrometern (s. Abb. 8) zu Untersuchungen an metallischen und keramischen Werkstoffen und an unbestrahlten und bestrahlten Kernbrennstoffen eingesetzt. Die Röntgen-Mikrosonde Camebax Microbeam der Fa. Cameca ist ein rechnergesteuertes Gerät der sog. dritten Generation, mit dem quantitative Analysen in Berei-

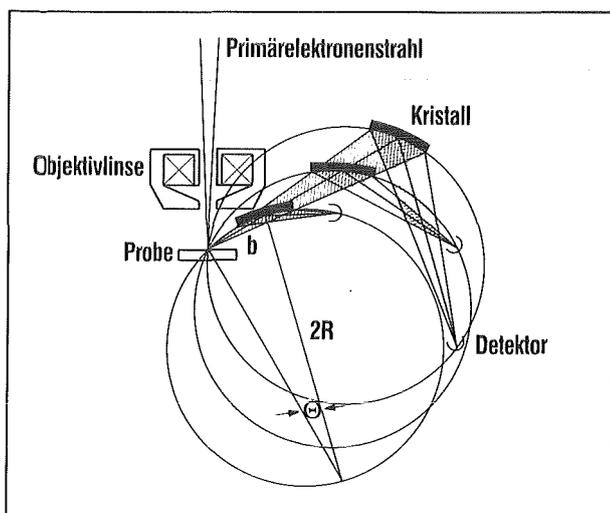


Abb. 8: Prinzip des Linearspektrometers der Röntgen-Mikrosonde mit konstantem Abnahmewinkel und drehbarem Monochromatorkristall bei Erfüllung der Rowland-Bedingung $b = 2 \cdot R \cdot \sin \theta$

Tab. 1: Leistungsdaten der im Kernforschungszentrum betriebenen Mikrosonden

Gerät	Röntgen-M.	Auger-M.	Ionen-M.
Primärstrahl	Elektron	Elektron	Ion
Signal	Photon	Elektron	Photon, Ion
Elementbereich	\geq Bor	\geq Lithium	\geq Wasserstoff
Spektr. Aufl.-Verm.	$\Delta E/E \geq 0,001$	$\Delta E/E \geq 0,005$	$\Delta M = 1$
Laterales Aufl.-Verm.	$2 \mu\text{m}$	$< 100 \text{ nm}$	$2 \mu\text{m}$
Informationstiefe	$1 \mu\text{m}$	1 nm	$\leq 10 \mu\text{m}$
Nachweisgrenze	$10^{-2} \%$	1%	$\geq 10^{-4} \%$
Genauigkeit	gut	zufriedenstellend	mäßig

chen mit einem lateralen Auflösungsvermögen von $2 \mu\text{m}$ und einer Nachweisgrenze von $0,01 \%$ für Elemente der Ordnungszahl $Z \geq 5$ durchgeführt werden (s. Tab. 1). Ferner ist die Bestimmung von Konzentrationsprofilen über größere Abstände möglich, die als voll digitalisierte Step-Scans on-line graphisch dargestellt werden. Gemessene relative Intensitäten werden on-line durch eine ZAF-Korrektur in Massenkonzentrationen umgerechnet. Die Hauptaufgabengebiete sind die chemische Analyse von Korrosionsvorgängen und Festkörperreaktionen sowie die Untersuchung der Zusammensetzung gesputterter Schichten und des Ausscheidungsverhaltens von Dotierungselementen, ferner Arbeiten zur Diffusion und Konstitution mehrkomponentiger Systeme.

Die Röntgen-Mikrosonden JRXA 50 der Fa. Jeol und MS 46 der Fa. Cameca sind ältere Geräte, die für radioaktive Strahlung abgeschirmt sind und in den Heißen Zellen zur quantitativen Analyse unbestrahlter und bestrahlter plutoniumhaltiger Kernbrennstoffe sowie anderer spaltproduktthaltiger Materialien des Brennstoffkreislaufs dienen [1]. Die biologische Abschirmung erlaubt Untersuchungen an Proben mit einer γ -Dosisleistung bis zu 10 mSv/h in 30 cm Abstand. Mit einem im IMF erarbeiteten ZAF-Korrekturprogramm werden die gemessenen relativen Intensitäten off-line in Massenkonzentrationen umgerechnet.

Das Auger-Elektronenspektrometer PHI 600 der Fa. Perkin-Elmer hoher lateraler Auflösung wird zusammen vom IMF und dem Institut für Technische Physik (ITP) als Auger-Mikrosonde für volumen- und oberflächenanalytische Untersuchungen betrieben. Die aus einer Tiefe der Oberfläche von etwa 1 nm austretenden Auger-Elektronen werden von einem Zylinder-spiegelanalysator nachgewiesen (s. Abb. 9); das laterale Auflösungsvermögen für Elementanalysen liegt im Routinebetrieb bei 100 nm (s. Tab. 1). Durch eine Duoplasmatron-Ionenquelle als Zusatzeinrichtung wurde das Gerät zu einem flächenabbildenden Sekundärionenmassenspektrometer mit $5 \mu\text{m}$ lateraler Auflösung erweitert. Mit den Sputtereigenschaften dieser

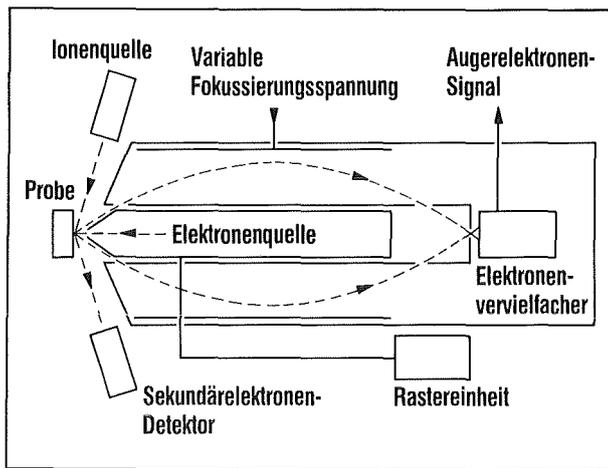


Abb. 9: Schematischer Aufbau einer Auger-Mikrosonde mit Zylinderspiegelanalysator

Quelle können Tiefenprofile bis zu einigen μm durch simultane Analyse der Auger-Elektronen gewonnen werden (Arbeitsweise als volumenanalytisches Gerät). Die Quantifizierung erfolgt empirisch unter Verwendung von Materialien ähnlicher und bekannter Zusammensetzung [2]. Für typische oberflächenanalytische Arbeiten im Submikrometerbereich werden die Proben in der Analysenkammer unter UHV gebrochen. Die Hauptarbeitsgebiete sind Grenzflächenuntersuchungen an mehrphasigen Hartstoffen und Supraleiterfilamenten, Analysen an extrem dünnen gesputterten Einlagen- und Viellagenschichten sowie an stark oxidationsempfindlichen Materialien, ferner Untersuchungen zu Korrosions- und Massetransporterscheinungen an metallischen Werkstoffen in Flüssigmetallkreisläufen.

Die Ionenmikrosonde des Instituts für Kernphysik (IK) wurde in Eigenentwicklung aufgebaut [3]. Primärionen (H, D, He) werden am 3,75 MV-Van de Graaff-Beschleuniger erzeugt und treffen nach Kollimation mit nachfolgender Fokussierung des ablenkbaren Strahls mit einem kleinsten Durchmesser von $2 \mu\text{m}$ auf das zu untersuchende Objekt. Der Elementnachweis erfolgt für Wasserstoff durch elastischen Stoß in Vorwärtsrichtung (ERD), über prompte Kernreaktionen für den Ordnungszahlbereich $2 \leq Z \leq 15$, der durch die Coulombschwelle begrenzt ist, oder über Rutherford-Rückstreuung für $Z \geq 3$. Die Nachweisempfindlichkeit ist sehr stark elementabhängig und liegt zwischen $10 \mu\text{g/g}$ und 100mg/g . Für Elemente mit $Z \geq 14$ wird die protoneninduzierte Röntgenstrahlung (PIXE) zum Elementnachweis herangezogen; die hohe Nachweisempfindlichkeit liegt bei $1 \mu\text{g/g}$ (s. Tab. 1). Zerstörungsfreie dreidimensionale orts aufgelöste Elementanalysen von leichten Elementen können in Werkstoffen durchgeführt werden durch die Energieanalyse der geladenen Teilchen, die aus Kernreaktionen oder Streuprozessen stammen. Ausgewählte Haupteinsatzgebiete sind Spurenanalysen im

μm -Bereichen an Stählen, Korrosionserscheinungen des Lithiums, die dreidimensionale Bestimmung von Wasserstoff in Festkörpern. Die Arbeiten erstrecken sich auch auf Fragestellungen aus Biologie und Medizin.

1.2.3 Analytik in der Oberflächenchemie

Wenn Reaktionen auf Festkörpern als Oberflächen- oder Grenzflächenphänomene ablaufen, werden zur Beantwortung der chemischen Fragestellungen häufig oberflächensensitive Verfahren eingesetzt, die neben dem Elementnachweis auch Informationen über den chemischen Zustand der beteiligten Verbindungen bzw. über die Oxidationsstufen der Komponenten liefern. Hierzu zählen vor allem oberflächenanalytische Methoden mit Informationstiefen von wenigen Monolagen, wie die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und die Auger-Elektronenspektroskopie (AES), die beide Aussagen über chemische Bindungszustände liefern können. Daneben werden vielfach auch ionenspektroskopische Methoden wie die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) und die erst seit dem letzten Jahr kommerziell erhältliche Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS) wegen ihrer hohen Nachweisempfindlichkeit eingesetzt. Die Verbindung dieser Analysemethoden mit materialabtragenden Verfahren (meist Ionenzerstäubung) ermöglicht zusätzlich zur Oberflächenanalyse die Bestimmung der Verteilung von Komponenten senkrecht zur Probenoberfläche. Da die Methoden sehr unterschiedliche Informationsgehalte haben und da es bei der Anwendung einer einzelnen Technik leicht zu Artefakten kommen kann, die eine korrekte Analyse stören oder unmöglich machen, werden häufig Multimethodengeräte eingesetzt, die Untersuchungen an Oberflächen von Proben in derselben Vakuumkammer mit unterschiedlichen Techniken zulassen.

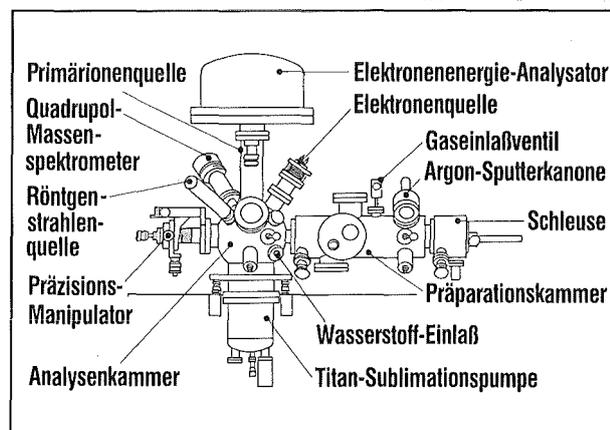


Abb. 10: Schematischer Aufbau eines kombinierten Röntgen-Photoelektronenspektrometers, Auger-Elektronenspektrometers und Sekundärionen-Massenspektrometers zur Analyse von Oberflächen

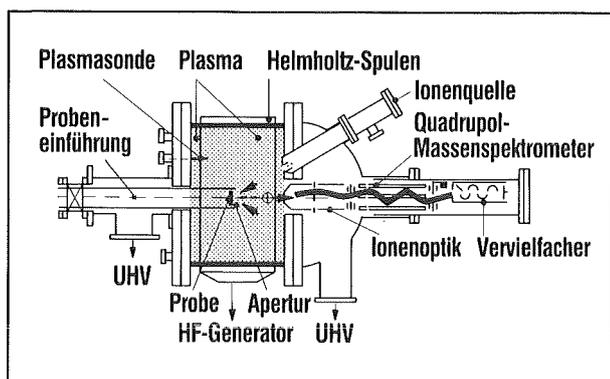


Abb. 11: Schematische Darstellung eines Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometers mit Hochfrequenzplasma-Anregung, INA-3 der Fa. Leybold

Im Institut für Radiochemie (IRCH) sind vier oberflächenanalytische Anlagen installiert: Zwei Geräte der Fa. VG Instruments vereinen die Methoden XPS, AES und SIMS (schematische Darstellung in Abb. 10), das dritte der Fa. Leybold die Methoden XPS, SIMS und SNMS. Als vierte Anlage steht ein spezielles SNMS-Gerät hoher Empfindlichkeit der Fa. Leybold zur Verfügung. Abbildung 11 zeigt Aufbau und Wirkungsweise dieses Geräts.

Mit der XPS wird die Oberfläche von Festkörperproben durch charakteristische Al $K\alpha$ - bzw. Mg $K\alpha$ -Röntgenstrahlung mit etwa 8 mm Strahldurchmesser zur Emission von Photoelektronen der Komponenten angeregt, die in einem elektrostatischen hemisphärischen Sektorfeldanalysator spektroskopiert werden. Der Elementnachweis erfolgt anhand der charakteristischen Bindungsenergie der Photoelektronen, Bindungszustände werden aus der Verschiebung der Linienlage ermittelt, die bis zu etwa 10 eV beträgt und vielfach oberhalb des spektralen Auflösungsvermögens liegt, das für das Gerät ohne Kristallmonochromator 1,3 eV beträgt. Eine Tiefenprofilanalyse ist durch großflächiges Absputtern mit einer Primärionenquelle möglich. Das Gerät wird zur Untersuchung von Oberflächenzuständen und von Adsorptions- und Reaktionsvorgängen an Festkörperoberflächen eingesetzt [4], z. B. Wechselwirkung von Jod mit Reaktormaterialien, Korrosion von Werkstoffen für die Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung.

Das zweite Multimethodengerät mit XPS, AES und SIMS wird derzeit vor allem zu Messungen an bestrahlten Metallproben für Korrosionsuntersuchungen sowie zu Experimenten mit hochradioaktiven Feedklärschlammproben aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe eingesetzt. Zur Handhabung dieser Proben wurde eine spezielle Präparationskammer entwickelt, die in einer Handschuh-Box installiert ist und eine Einschleusung der Proben ohne weiteren Atmosphärenkontakt in das UHV des Spektrometers zulässt. Mit der AES werden unter weitge-

hender Verwendung derselben Spektrometerkomponenten (UHV-System, Elektronenspektrometer, Primärionenquelle, Probenmanipulator) in den beiden Multimethodengeräten Oberflächenanalysen mit einer lateralen Auflösung von $0,5 \mu\text{m}$ und Tiefenprofilanalysen durchgeführt. Eine Rastereinrichtung gestattet darüber hinaus die Aufnahme von Elementverteilungsbildern. Durch das schlechtere spektrale Auflösungsvermögen von etwa 5 eV ist die AES zur Untersuchung von Bindungszuständen weniger gut geeignet. Haupteinsatzgebiete sind Korrosionsprobleme und die Diffusion in Reaktions- oder Passivschichten.

Die massenspektrometrischen Verfahren SIMS und SNMS basieren auf der Analyse von Fragmenten, die durch Primärionenbeschuss ($E \leq 5 \text{ keV}$) aus den obersten Atomlagen einer Oberfläche herausgeschlagen werden. Während die Sekundärionen zur Massenanalyse einem Quadrupolmassenspektrometer unmittelbar zugeführt werden, erfordern die Sekundärneutralteilchen im SNMS zuvor eine Plasma- oder Elektronenstrahl-Nachionisation außerhalb des Probenraums. Das laterale Auflösungsvermögen in diesen Geräten ist derzeit auf ca. $100 \mu\text{m}$ begrenzt, jedoch kann durch die niedrigen Beschussenergien bei der Plasma-Nachionisation ein sehr ebener Abtrag mit einer Tiefenauflösung von etwa 10 nm erreicht werden. Das SNMS ist für quantitative Elementaranalysen einsetzbar; die Nachweisgrenze liegt bei wenigen $\mu\text{g/g}$. Durch die Detektion mehratomiger Fragmente können Bindungspartner und chemische Verbindungen orts aufgelöst identifiziert werden. Gegenwärtig liegt der Schwerpunkt des Einsatzes auf der Entwicklung von Methoden zur Charakterisierung von komplexen Feststoffgemischen mit dem Ziel der quantitativen Analyse von Umweltproben, wie z. B. Aerosolen.

Außer den beschriebenen oberflächenanalytischen Methoden steht dem Kernforschungszentrum noch eine Vielzahl weiterer analytischer Instrumente zur Verfügung. Neben einer Reihe von optischen, röntgenspektrometrischen und massenspektrometrischen Methoden verdient das im Eigenbau hergestellte photoakustische Spektrometer besondere Beachtung. Eine Zusammenstellung des analytischen Potentials des IRCH findet sich in [5].

1.2.4 Strukturanalyse

Die experimentellen Einrichtungen zur Strukturanalyse durch Röntgenbeugung an Festkörpern, wie Untersuchungen zur Statik und Dynamik der Kristallgitter, sind standardmäßig vertreten und sollen nicht näher behandelt werden. Ausgewählte Untersuchungsmethoden mit Hilfe der Neutronenstreuung, wie sie vom Institut für Nukleare Festkörperphysik (INFP) angewandt werden, verdienen jedoch besondere Beachtung.

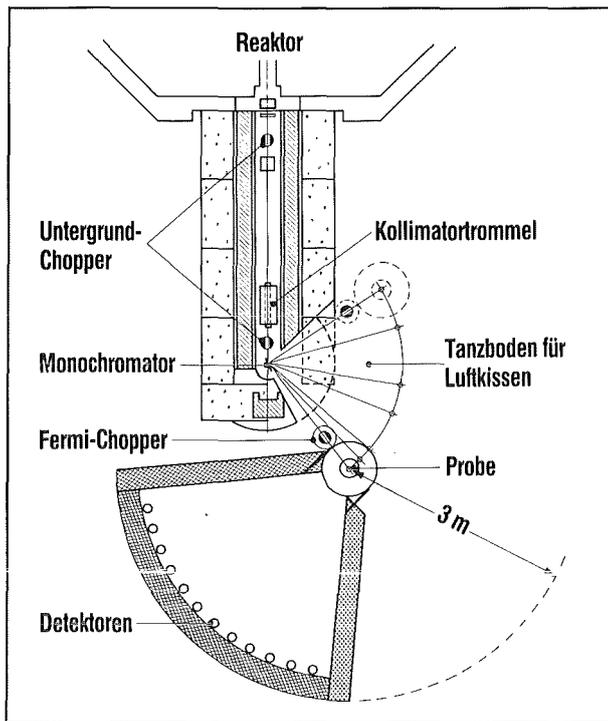


Abb. 12: Neutronen-Flugzeitspektrometer zur Bestimmung von Schwingungszustandsdichten und dynamischen Struktur Faktoren

Im Siloe-Reaktor des CEN Grenoble wird das INFP das Flugzeitspektrometer an einem thermischen Neutronenstrahl wieder in Betrieb nehmen, das zwischen 1982 und 1988 im Melusine-Reaktor eingesetzt worden war. Es ist ein Hybrid-Flugzeitspektrometer mit zwei Untergrund-Chopperrn, gekrümmten Monochromatorkristallen für den Energiebereich zwischen 0,005 und 0,12 eV und einem schnelllaufenden Fermi-Chopper. Das Sekundärspektrometer ist mit einer Doppelreihe von 312 Zählrohren in einem 80°-Streuwinkel-sektor ausgerüstet, der in einem Streuwinkelbereich von 0 bis 130° positioniert werden kann, siehe Abbildung 12 [6]. Das Gerät wird vor allem zur Bestimmung der Schwingungszustandsdichte (DOS) von Polykristallen und amorphen Festkörpern und des dynamischen Struktur factors $S(Q, \omega)$ von Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern eingesetzt. Das INFP betreibt ferner im Orphee-Reaktor des CEN Saclay ein Dreiachsen-Spektrometer an einem thermischen Neutronenstrahl [6]. Das Gerät dient hauptsächlich zur Bestimmung der Phononendispersion in Einkristallen, in einigen Fällen wird es auch zur Messung von Eigenspannungen in Werkstücken oder als Zweiachsen-Pulverdiffraktometer verwendet.

Literatur zu 1.2

- [1] H. Kleykamp, Experimental and ZAF correction aspects of carbon analysis in steels: Application to the carburization of irradiated uranium-plutonium carbide fuel pin claddings, *Microchim. Acta Suppl.* 10 (1983) 217 - 229
- [2] H. Schneider, Accuracy of empirically quantified Auger electron spectroscopy profiling analyses, *Microchim. Acta* 1981, I, 399 - 407
- [3] D. Heck, The Karlsruhe ion microprobe setup and its applications, *Atomkernenergie* 46 (1985) 187 - 192
- [4] H. Moers, Oberflächenanalytische Untersuchungen zum Freisetzungverhalten flüchtiger Spaltprodukte bei simulierten Kernschmelzunfällen und zum Reaktionsverhalten von Jod mit Silberoberflächen, *KfK-Bericht* 4073 (1986)
- [5] W. Coerdts, E. Gantner, E. Gilbert, H. Güsten, H. Klewe-Nebenius, E. Mainka, E. Niekusch, E. Noppel, H. Ruf, S. Schoof, M. Unger, H. Wertenbach, *Analytische Instrumente im Institut für Radiochemie, KfK-Bericht* 4134 (1986)
- [6] J.-B. Suck, H. Rudin, Vibration dynamics of metallic glasses studied by neutron inelastic scattering, *Topics in Appl. Phys.* 53 (1983) 217 - 260

1.3 Dünne Schichten

Oberflächen- und Grenzflächenphänomene spielen eine wesentliche Rolle bei der Bewertung und Verbesserung zahlreicher Materialeigenschaften. Durch die Kenntnis der Struktur und Dynamik von Oberflächen und der Zusammensetzung und Fehlordnung oberflächennaher Bereiche können die Reaktionsmechanismen, die bei der Bildung neuartiger schichtförmiger Materialien mit besonderen physikalischen Eigenschaften auftreten, erklärt werden. Die Herstellung derartiger Materialien in Form von dünnen Schichten auf festen Substraten und die Veränderung oberflächennaher Bereiche kompakter Materialien erfolgen nach verschiedenen Methoden, wie die Ionenimplantation, die Epitaxie oder die Abscheidung von Schichten aus der Gasphase durch chemische Reaktion (CVD) oder durch Kathodenzerstäubung (PVD). Ein gemeinsames Merkmal dieser Verfahren sind hohe Abschreckraten, die es ermöglichen, metastabile Strukturen einzufrieren. Zur Untersuchung der atomaren Strukturen sowie der Fehlordnung, Phasenbildung und chemischen Zusammensetzung wird eine Reihe von etablierten Analysemethoden, wie z. B. Ionenrückstreuung, Channelling-Spektroskopie, Röntgen- und Elektronenbeugung, Auger-Spektroskopie und Röntgen-Mikroanalyse, eingesetzt (s. auch Beiträge 1.1 und 1.2). Im folgenden werden ausgewählte Beispiele aus den im Kernforschungszentrum z. Z. bearbeiteten Gebieten Ionenimplantation und Schichtherstellung näher erläutert.

1.3.1 Ionenimplantation

Im Institut für Nukleare Festkörperphysik (INFP) werden Materialien durch Ionenimplantation mit Teilchen einer Energie im keV- und MeV-Bereich bis zu einer Tiefe von einigen μm beschossen. Im Gegensatz zu den üblichen Grenzwerten, wie sie durch die Löslichkeit oder die Diffusionsgeschwindigkeit bei Legierungs- und Diffusionsverfahren vorgegeben sind, kann dabei jedes Element mit einer Vielzahl von Matrixelementen kombiniert werden. Durch die Implantation von Fremdatomen werden die physikalischen Eigenschaften der Festkörper und Oberflächen beeinflusst. Mechanische, optische, elektrische, magnetische und supraleitende Eigenschaften können durch eine gezielte Dotierung von Fremdatomen verändert werden. Anzahl und Reichweite der implantierten Ionen und damit deren Konzentrationsverlauf werden auf diese vorteilhafte Weise extern kontrolliert.

Im Abbremsprozeß verlieren die Ionen ihre Energie über inelastische Wechselwirkung mit den Elektronen und über elastische Stöße mit den Wirtsgitteratomen. Insbesondere der letztgenannte Prozeß führt zu einer lawinenartigen Verlagerung von Wirtsgitteratomen aus ihren Gitterplätzen. Der zeitliche Verlauf der Stoßkaskade wird in drei Bereiche eingeteilt: Die Ver-

lagerung der Atome erfolgt in etwa 10^{-13} s. Dieser Verlagerungsphase folgen die Relaxationsphase ($\approx 10^{-12}$ s), in der benachbarte Frenkelpaare rekombinieren, und die Abkühlphase ($\approx 10^{-11}$ s), in der weitere Diffusionssprünge zur Rekombination auch entfernt liegender Frenkelpaare führen können. Die genaue Kenntnis der Kaskadenprozesse ist die Voraussetzung für ein grundlegendes Verständnis für die Gitterplatzbesetzung und für die Bildung metastabiler Phasen durch Ionenimplantation. Die Bildung amorpher Phasen durch Ionenimplantation wird im Beitrag 3.2 behandelt. Nachfolgend werden die Untersuchungen zur Gitterplatzbesetzung und einige Bestrahlungsergebnisse beschrieben.

Mögliche Mechanismen, die die Gitterplatzbesetzung bestimmen, sind Ersetzungsstöße, spontane Rekombination in der Relaxationsphase der Kaskade, die als ein ultraschnelles Abschrecken aus einer flüssigkeitsähnlichen, dichten Kaskade gedeutet werden kann, und die Wechselwirkung mit Punktdefekten in der Abkühlphase der Kaskade und in Temperaturbereichen, in denen diese Punktdefekte frei beweglich sind. Zur Untersuchung dieser Fragen wurden verschiedene Ionen in Aluminium-, Vanadin- und Eisen-Einkristalle bei 5, 77 und 293 K implantiert, die Gitterplätze wurden durch Channelling-Spektroskopie bestimmt. Die Untersuchungen zeigen, daß der bestimmende Mechanismus für die substitutionelle Gitterplatzbesetzung eine spontane Rekombination in der Relaxationsphase der Kaskade ist. Eine Verlagerung aus dem substitutionellen Gitterplatz erfolgt danach durch Wechselwirkung mit Punktdefekten im Abkühlbereich der Kaskade oder durch frei bewegliche Punktdefekte bei höheren Temperaturen. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Wechselwirkung stattfindet, ist von der Lösungswärme und der Volumenfehlanpassung des implantierten Systems abhängig, s. Abb. 13 [1].

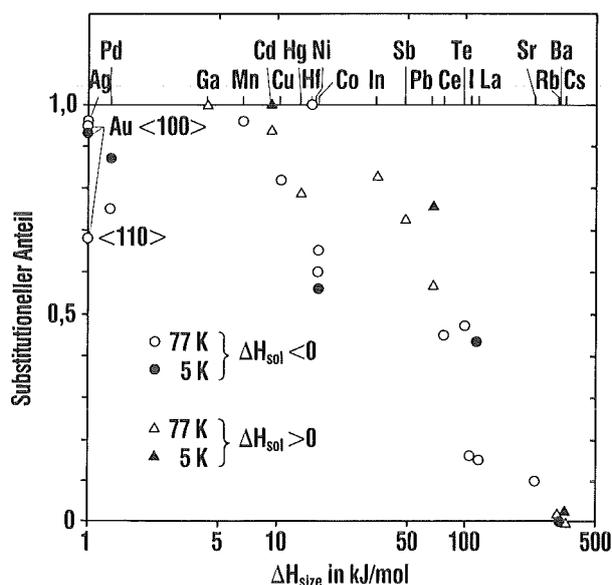


Abb. 13: Substitutioneller Anteil verschiedener Ionen implantiert in Aluminium als Funktion der Volumenfehlanpassungsenergie

Bei Bestrahlungsexperimenten ist die Reichweite der einfallenden Ionen größer als die Dicke der zu untersuchenden Schicht. Da deren atomare Zusammensetzung nicht geändert wird, kann man den Einfluß der Strahlendefekte auf die physikalischen Eigenschaften des Materials getrennt untersuchen. Im Vordergrund stehen Experimente zum Bestrahlungsverhalten von oxidischen Hochtemperatursupraleitern. Bereits bei einer relativ geringen deponierten Energiedichte (0,03 dpa) verlieren die Schichten ihr supraleitendes Verhalten. Mit wachsender Bestrahlungsdosis erfolgt der Übergang von einem metallischen in einen halbleitenden, strukturell stark gestörten Zustand. Oberhalb 150 K wird eine Erholungsstufe beobachtet. Die bestrahlungsinduzierte Phasentransformation wird auch zur Strukturierung, d. h. zur Herstellung feiner Linien für die Messung des kritischen Stromes verwendet.

1.3.2 Herstellung dünner Schichten für oxidische Hochtemperatursupraleiter

Der Einsatz vieler supraleitender Materialien, wie z. B. Leiter, SQUIDS (Superconducting Quantum Interference Devices), Mikrochips oder Josephson-Elemente, ist nur möglich, wenn die Supraleiter in Schichten mit einer Dicke von etwa 1 μm hergestellt werden können. Im allgemeinen werden dünne Schichten von mehrkomponentigen Materialien durch die Methoden des gleichzeitigen Aufdampfens im Hoch- oder Ultrahochvakuum, durch Molekularstrahlepitaxie, durch Chemical-Vapor-Deposition (CVD) oder durch Kathodenzerstäubung (PVD) hergestellt.

Im INFP wird die Methode der Kathodenzerstäubung ('Sputtering') bevorzugt eingesetzt. Wenn einmal die richtige Zusammensetzung des Kathodenzerstäubungstargets und die Herstellungsbedingungen für die gewünschten Schichten gefunden sind, kann nach den bisherigen Erfahrungen eine Vielzahl von Proben mit gut reproduzierbarer Qualität präpariert werden. Die Zusammensetzung der Schichten wird dabei mit Hilfe der Ionen-Rückstreu-spektroskopie bestimmt (s. Beitrag 1.1). Die Nachteile der Kathodenzerstäubung beruhen vorwiegend darauf, daß schnelle, energetische Teilchen auf die Schicht treffen und das Schichtwachstum wesentlich beeinflussen. Im INFP wurde in der Folge eine Hohlkathodenmagnetron-Sputtereinrichtung entwickelt, mit der auf mehreren Wegen der Fluß schneller Teilchen zur Schichtoberfläche eingedämmt wird. Damit kann bei höheren Drücken, z. B. 1 mbar, die Entladung an der richtigen Stelle aufrechterhalten werden. Durch hochwirksame Magnete werden die Kathodenspannung und damit die Energie der schnellen Teilchen auf vergleichsweise sehr niedrige Werte um 100 V herabgesetzt. Zusätzlich bewirkt eine besondere Geometrie, z. B. eine Zylinderkathode, daß schnelle Teilchen die Schichtoberfläche aus geometrischen Gründen nicht mehr erreichen [2]. Mit dieser Einrichtung können dünne Filme mit sehr hoher Re-

produzierbarkeit in zwei Teilschritten hergestellt werden. Im ersten Schritt wird die Schicht unter Zugabe von Sauerstoff bei hohen Substrattemperaturen reaktiv in der richtigen Struktur abgeschieden. Im zweiten Schritt wird bei etwa 400°C und $p_{\text{O}_2} = 1$ bar noch fehlender Sauerstoff in die Schicht interkaliert. Der wichtigste Verfahrensparameter ist die Substrattemperatur während der Deposition.

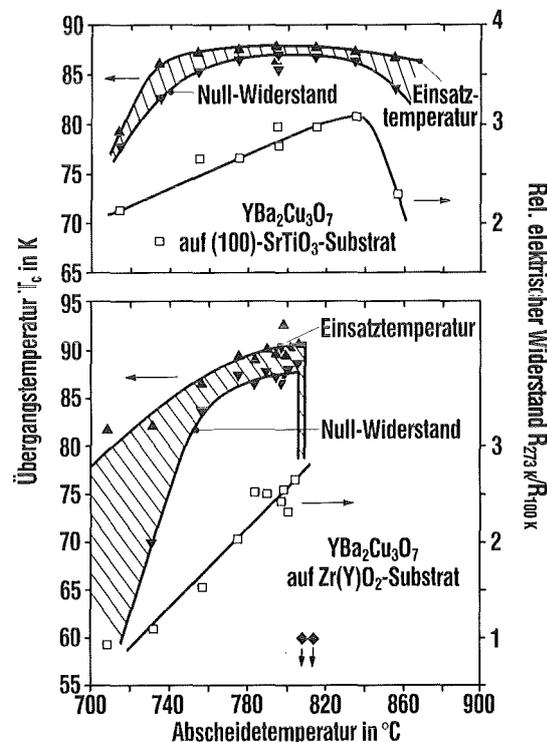


Abb. 14: Einsatztemperatur der Supraleitung und Fußpunkt der Sprungkurve von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten als Funktion der Abscheidetemperatur; die obere Darstellung gilt für $(100)\text{-SrTiO}_3$ -Substrate, die untere Darstellung für $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ -Substrate

Abbildung 14 zeigt die Übergangstemperatur zur Supraleitung für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten als Funktion der Substrattemperatur für SrTiO_3 - und $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ -Substrate. Auf beiden werden optimale Schichten bei Temperaturen um 800°C erzeugt. Auf ZrO_2 erhält man oberhalb von 820°C keine Supraleitung mehr, da sich durch eine Reaktion der Schicht mit dem Substrat neue Oxidphasen mit hohem Zirkonanteil bilden, die elektrisch isolierendes Verhalten zeigen. Auf SrTiO_3 wachsen die Schichten in hohem Grade epitaktisch mit der c-Achse senkrecht zur Schichtebene, wie durch Röntgenbeugung und durch Rückstreu- und Channeling-Messungen nachgewiesen werden konnte (s. Beitrag 1.1). Auf $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ und auf nichtorientierten Al_2O_3 -Substraten wachsen die Schichten hochgradig texturiert ebenfalls mit der c-Achse senkrecht zur Schichtebene auf. Diese Art der Epitaxie bzw. Texturierung ist zur Erzielung hoher kritischer Stromdichten von Bedeutung. Abbildung 15 zeigt die kritische Stromdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ auf SrTiO_3 -, $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ - und Al_2O_3 -Substraten als Funktion der auf

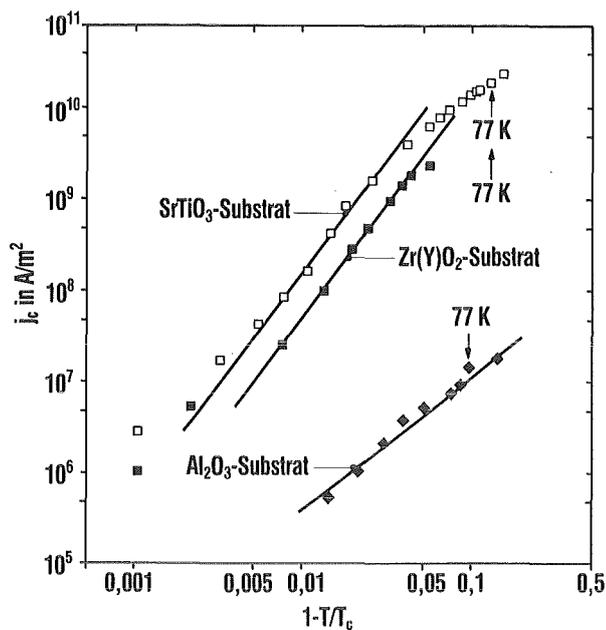


Abb. 15: Kritische Stromdichte j_c als Funktion der reduzierten Temperatur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten, die auf verschiedene Substrate deponiert wurden

die kritische Temperatur T_c reduzierten Temperatur. Man erkennt, daß mit SrTiO_3 und Zr(Y)O_2 hohe kritische Ströme erzielt werden, während dies für Al_2O_3 trotz vergleichbarer Texturierung nicht der Fall ist. Ein möglicher Grund dafür ist eine Reaktion der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht mit dem Substrat, die zu einer Anreicherung der Korngrenzen mit Fremdphasen führt.

Das vorgestellte Zwei-Schritt-Verfahren hat gegenüber dem weltweit häufiger praktizierten Drei-Schritt-Verfahren — bei diesem wird die supraleitende Struktur aus einer amorphen Schicht durch Glühen bei Temperaturen um 900°C erzeugt — unter anderem den Vorteil, daß die niedrigere Prozeßtemperatur von ca. 800°C eine geringere Substratreaktion zur Folge hat. Trotzdem stellen diese schädlichen Substratreaktionen sicherlich auch für die Zukunft ein zentrales Problem bei der Dünnschichtherstellung von Hochtemperatursupraleitern dar. Dies gilt besonders für das Substratmaterial Silizium, welches naturgemäß im Blickpunkt des Interesses der Elektronikindustrie steht. Hier ist es trotz intensiver Bemühungen bisher noch nicht gelungen, bei 77 K annehmbare Stromdichten zu erzielen.

1.3.3 PVD-Hartstoffbeschichtungen

Hartstoffbeschichtungen finden insbesondere Anwendung als Schutzschichten gegen Verschleiß, Korrosion, Oxidation und Wärme. Um die Grundmaterialien aufzubringen, werden sehr unterschiedliche Verfahren eingesetzt. Eine nützliche Unterscheidung der Beschichtungsverfahren erreicht man durch die jewei-

lige Abscheideform. So gibt es Verfahren mit atomarer Abscheidung, Partikelabscheidung oder Aufbringung kompakter Materialien. Insbesondere die atomare Abscheidung bietet eine Vielfalt von Möglichkeiten zur Erzeugung spezieller neuartiger Schichtmaterialien oder Schichtkonzeptionen, die man nach der Abscheidetemperatur unterteilen kann. Die „Physical Vapor Deposition“-Verfahren (PVD) sind typische Tieftemperaturbeschichtungsverfahren. Sie gewinnen zunehmend an Bedeutung auch auf Gebieten, auf denen bisher „Chemical Vapor Deposition“-Verfahren (CVD) vorherrschten. Die Gründe hierfür sind einerseits die Vorteile der Beschichtung bei tiefen Temperaturen (keine Beeinflussung der Substrateigenschaften, keine Maßänderungen, geringe thermische Spannungen), andererseits die Möglichkeiten zur Herstellung maßgeschneiderter Schutzschichten unter Umgehung der durch die chemische Gleichgewichtsthermodynamik auferlegten Einschränkungen.

Auf dem Gebiet der kompakten Materialien ist unser Wissen über die Zusammenhänge zwischen Stoffaufbau, Gefüge, Eigenschaften und Anwendungsverhalten in den letzten 25 Jahren stark angewachsen. Dieses Kenntnis führte schließlich über eine wissenschaftlich orientierte Werkstoffentwicklung zu neuen, verbesserten Materialien. Auf dem noch relativ jungen Gebiet der Entwicklung von Schutzschichten ist man noch nicht so weit fortgeschritten, und viele Verbesserungen werden bisher vorwiegend empirisch erarbeitet. Es liegt jedoch nahe, das spezielle Wissen auf dem Gebiet der kompakten Materialien gezielt für die Schichtentwicklung zu nutzen, wodurch sich neuartige Schichtkonzeptionen ergeben, die im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) bearbeitet und nachfolgend kurz dargestellt werden.

Definition und Hintergrund neuerer Konzepte

Potentielle Materialien für Schutzschichten gehören in der Regel einer der Hartstoffgruppen an. Um aus der großen Zahl den günstigsten Hartstoff für bestimmte Anforderungen auszuwählen, müssen die geforderten bzw. angestrebten Schichteigenschaften spezifiziert werden, die in vereinfachter und schematischer Weise in Abbildung 16 zusammengestellt sind. Da diese Eigenschaften mit einem Schichtmaterial nicht zu erreichen sind, versucht man, durch geeignete Schichtkonzeptionen den gewünschten Vorstellungen näher zu kommen [3]. Hierfür bieten sich Möglichkeiten an, wie sie auch in kompakten Materialien zur Festigkeits- oder Zähigkeitssteigerung üblich sind, z. B. Mischkristallverfestigung, mehrphasige Gefüge, hohe Grenzflächenanteile oder aber schichtspezifische Konzeptionen, wie Gradienten- oder Viellagenschichten. Auch ganz neue metastabile Schichtmaterialien, die Eigenschaften unterschiedlicher Hartstoffgruppen vereinen können, sind in dieser Beziehung eine aussichtsreiche und interessante Alternative.

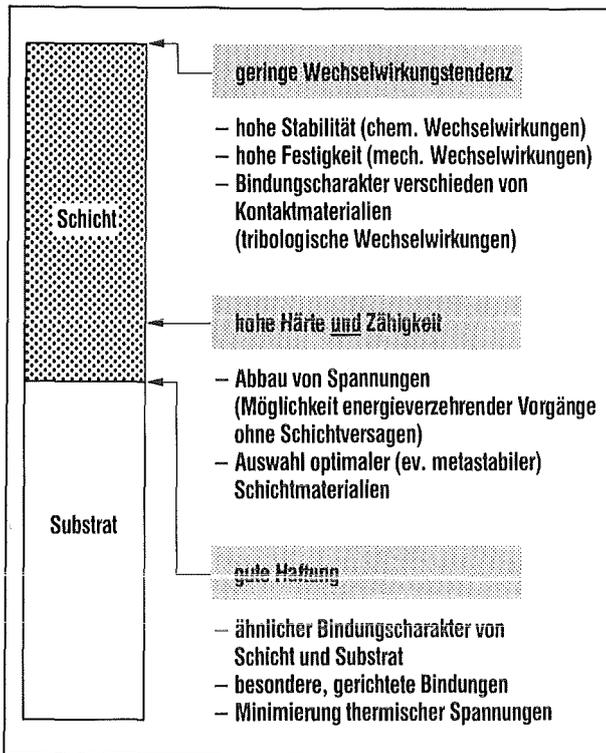


Abb. 16: Angestrebte Eigenschaften und Verhalten des Verbunds Schicht-Substrat von PDV-Beschichtungen

Mehrkomponentige Mischphasen

Die metallischen Hartstoffe sind untereinander weitgehend mischbar, Mischungslücken treten bei tieferen Temperaturen auf. Sowohl Mischkristallverfestigung als auch beginnende Entmischung führen im kompakten Material teilweise zu beachtlichen Härtesteigerungen. Beide Möglichkeiten der Eigenschaftsoptimierung wurden auch in Schichten realisiert [4]. So ergibt sich z. B. in einer (Ti,Hf)N-Schicht ein ausgeprägtes Härtemaximum, das einer Mischkristallverfestigung — möglicherweise gekoppelt mit beginnender Entmischung — zugeschrieben werden kann. Auch Mischkarbidschichten (Ti,W)C oder Karbonitridschichten Ti(C,N) unterschiedlicher Zusammensetzung, die mit geteilten Targets hergestellt wurden, zeigen ein Härtemaximum und gleichzeitig einen erhöhten Rißausbreitungswiderstand.

Gradientenschichten

Gradientenschichten werden so aufgebaut, daß auf dem Substrat zuerst eine gut haftende Hartstoffinnenschicht mit relativ hohem metallischen Bindungsanteil aufgebracht wird, die danach homogen in eine stabile, wechselwirkungsarme Außenschicht übergeht. Wenn man die Eigenschaften der Karbide der Übergangsmetalle bewertet, hat WC den höchsten metallischen Bindungsanteil und TiC den größten Anteil an gerichteter Bindung, was sich in charakteristischer Weise in den

Eigenschaften widerspiegelt. Beim Übergang vom Karbid zum Nitrid nimmt der nichtmetallische Charakter, der wechselwirkungsarmes Verhalten erwarten läßt, weiter zu. Es bot sich also an, eine Gradientenschicht WC(innen)-TiC-TiN(außen) abzuscheiden. Um den Einfluß der richtigen Reihenfolge der Schichtmaterialien zu prüfen, wurde auch die gegenläufige Materialabfolge TiN(innen)-TiC-WC(außen) abgeschieden. Versagensversuche mit Hilfe des sogenannten Scratch-Testers zeigten ein Schichtversagen in der feinkristallin abgeschiedenen (W,Ti)C-Schicht bei der WC(innen)-TiC-TiN-Gradientenschicht, jedoch Grenzflächenversagen an der Substrat/TiN-Grenzfläche bei der umgekehrten Schichtfolge. Besonders deutliche Unterschiede treten bei der Bearbeitung von Stahl im unterbrochenen Schnitt auf; hier ist die richtige Materialabfolge in der Gradientenschicht der sogenannten falschen Abfolge um den Faktor 3 überlegen, und es werden ausgezeichnete Werte erreicht, wie z. B. auch bei Viellagenschichten.

Viellagenschichten

Ziel der Beschichtung ist in den meisten Fällen auch Schutz vor den Folgen mechanischer Belastungen. Betrachtet man in stark vereinfachter Form die Abhängigkeit des abrasiven Verschleißwiderstands für unterschiedlichste kompakte Materialien von der Bruchzähigkeit, so wird ein maximaler Verschleißwiderstand bei einer bestimmten günstigen Kombination von Härte und Zähigkeit beobachtet. Bei kompakten keramischen Materialien erreicht man für feinkörniges, mehrphasiges Gefüge mit hoher Zahl von Phasengrenzen eine Zähigkeitssteigerung und somit eine günstige Beeinflussung des Verschleißwiderstands. Ein ähnliches Verhalten konnte bei Schichten nachgewiesen werden, bei denen Phasengrenzen parallel zur Substratoberfläche in Form von Viellagenschichten erzeugt wurden.

In systematischen Untersuchungen wurden für die Schichtsysteme TiC/TiB₂, TiN/TiB₂ und TiC/TiN Viellagenschichten zwischen 10 und 1000 Einzellagen in einer Gesamtschichtdicke von 5 µm durch Magnetronputtern hergestellt. Es konnte gezeigt werden, daß bei einer bestimmten Anzahl von Einzelschichten zwischen 100 und 200 ein optimales Verhalten des Rißausbreitungswiderstands und des Verschleißverhaltens insbesondere bei unterbrochenem Schnitt erreicht werden kann. Durch Auger-Spektroskopie unter kontinuierlichem Abtrag der Schichten sowie durch Röntgenbeugung konnte eine qualitative Beschreibung der Einzelschichtübergänge und der gegenseitigen Beeinflussung in Hinblick auf die Orientierung der Einzelschichten erhalten werden. Die „Phasengrenzen“ sind Durchmischungszonen unterschiedlicher Ausdehnung je nach Schichtkombination (≈ 1 nm für TiN/TiB₂, ≈ 2 nm für TiC/TiB₂ und 3-4 nm für TiC/TiN). Die Übergangszonen sind amorph für die nicht mischbaren Schichtverbindungen TiN/TiB₂

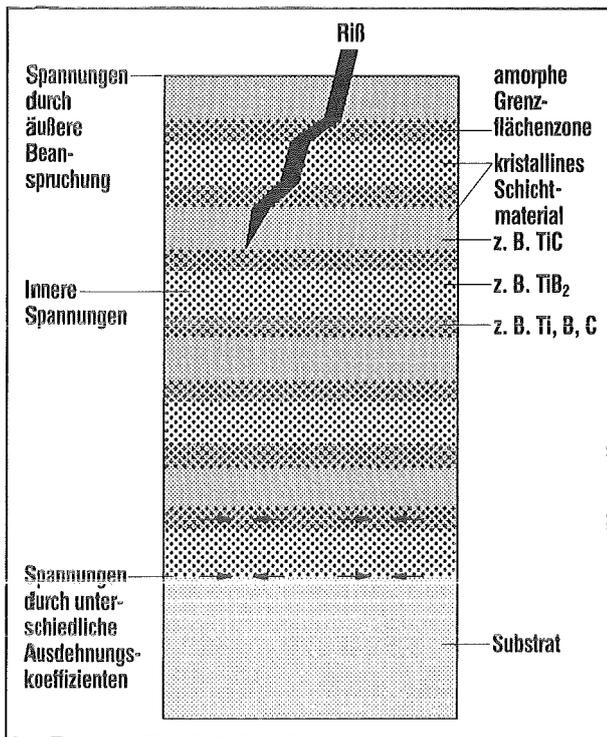


Abb. 17: Mögliche Rißablenkung und Spannungsrelaxation in Viellagenschichten (schematisch)

und TiC/TiB₂ und bilden einen Mischkristall für TiC/TiN. Bei gleichen Beschichtungsbedingungen ist die Ausbildung der Grenzflächenzonen empfindlich vom unterschiedlichen Charakter der sich treffenden Schichtmaterialien abhängig. Es gibt Hinweise, daß Risse an diesen Grenzflächen abgelenkt werden und damit nicht zur Zerstörung der Schicht führen, wie schematisch in Abbildung 17 dargestellt ist. Dies wird auch durch das Versagensmuster nach einem Ritztest vermutet. Hier wird ein stufenförmiges Schichtabplatzen bei großer Belastung festgestellt.

Metastabile Schichtmaterialien

PVD-Verfahren sind durch Kondensation der Atome aus der Gasphase bei Abschreckraten von etwa 10¹³ K/s charakterisiert. Die Substrattemperatur ist meist niedrig, so daß metastabile Strukturen eingefroren werden [5]. Die Atome, die bei mehrkomponentigen Targets homogen durchmischt abgeschieden werden, müssen lange Wege zurücklegen, um die Gleichgewichtskonstitution zu erreichen; die notwendigen Diffusionswege steigen von der amorphen über die ungeordnete und die geordnete kristalline Phase bis zum mehrphasigen Gemisch an. In dieser Reihenfolge ist auch der Reaktionsablauf bis zum Gleichgewichtszustand zu erwarten. Eine Abschätzung der unter realistischen Bedingungen zu erreichenden Schichtkonstitution ergibt, daß bei einer Hartstoffabscheidung und Substrattemperaturen unterhalb etwa 500°C die Reaktion meist nur bis zur ungeordneten Mischphase abläuft. Daraus folgt, daß mehrphasige Targetmate-

rialien in einer metastabilen einphasigen Struktur abgeschieden werden, die die Konstitution erfahrungsgemäß bis etwa 0,3 T_s (T_s = Schmelzpunkt in K) beibehält. Dieser Wert entspricht bei Hartstoffen einer möglichen Einsatztemperatur von etwa 1000°C, ohne daß sich die Schichtstruktur ändert. Sie läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen rechnerisch ermitteln.

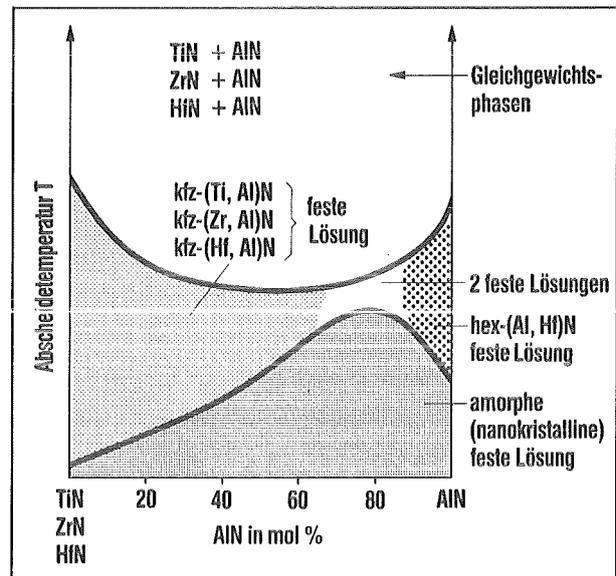


Abb. 18: Schematisches PDV-Phasendiagramm der quasibinären Systeme TiN-AIN, ZrN-AIN und HfN-AIN; die Übergänge zwischen den Phasenfeldern sind fließend

Abbildung 18 zeigt ein derartiges errechnetes und experimentell in Teilen bestätigtes PVD-Diagramm für die Systeme TiN-AIN, ZrN-AIN und HfN-AIN. Als Beispiel für ein neues metastabiles Schichtmaterial mit beachtlichen Eigenschaften ist in Abbildung 19 das Bruchgefüge einer metastabilen kubisch flächenzentrierten (Hf,Al)N-Schicht auf einem Hartmetall dar-

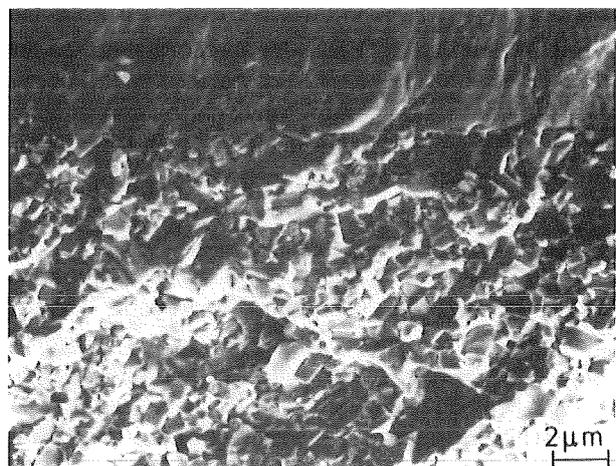


Abb. 19: Bruchfläche des metastabilen kubisch flächenzentrierten Hf_{0,5}Al_{0,5}N-Schichtmaterials

gestellt. Auf diesem Wege kann man also einphasige metastabile Schichtmaterialien erzeugen, die Verbindungen enthalten, die wegen ihres zu unterschiedlichen Bindungscharakters und Eigenschaftsprofils im kompakten Material nicht herstellbar sind. Die neuartigen Materialien können die Eigenschaften der unterschiedlichsten Gleichgewichtsphasen in sich vereinen. Typische Beispiele hierfür sind Kombinationen von metallischen mit kovalenten Hartstoffen. Für Schichtmaterialien, wie TiN/AlN, HfN/AlN, TiC/SiC oder TiN/SiC wurde diese Schichtkonzeption realisiert.

Mehrphasige Schichten

Einphasige, amorph oder kristallin abgeschiedene, metastabil kondensierte Schichtmaterialien streben bei einer Wärmebehandlung den Gleichgewichtszustand an. Ist dieser ein mehrphasiges Gemisch, so lassen sich durch eine gezielte Glühung Kristallitdispersionen in einer amorphen Matrix oder Grenzflächendispersionen in einer kristallinen Matrix herstellen. Man kann nanokristalline Schichtmaterialien erzeugen und deren Eigenschaften in bestimmter Weise einstellen und verändern. Dieses Gebiet steht ganz am Anfang, aber die bisherigen Untersuchungen im Schichtsystem TiC/TiB₂ weisen bereits ebenfalls auf eine sehr interessante Schichtkonzeption hin.

Literatur zu 1.3

- [1] O. Meyer, A. Turos, Lattice site occupation of non-soluble elements implanted in metals, *Mat. Sci. Repts.* 2 (1987) 371 - 468
- [2] H. C. Li, G. Linker, F. Ratzel, R. Smithey, J. Geerk, In-situ preparation of Y-Ba-Cu-O superconducting thin films by magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 1098 - 1100
- [3] H. Holleck, Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißfeste Hartstoffschichten, *Z. Werkstofftechnik* 17 (1986) 334 - 341
- [4] H. Holleck, H. Schulz, Advanced layer material constitution, *Thin Solid Films* 153 (1987) 11 - 17
- [5] H. Holleck, Metastable coatings — prediction of composition and structure, *Surface Coatings Technol.* 36 (1988) 151 - 159

1.4 Korrosion

Die Vielzahl korrosiver Einwirkungen auf die Materialien der Kerntechnik spiegelt sich in der Vielfalt von Korrosionsuntersuchungen im Kernforschungszentrum Karlsruhe wider. Alle namhaften Projekte und Projektbereiche sind durch diese Arbeiten unterstützt und sehr wesentlich bereichert worden. Vor allem ist es die Reaktortechnik, für die über viele Jahre im Rahmen der Projekte Schneller Brüter und Nukleare Sicherheit Untersuchungen der Korrosion von Hüll- und Strukturwerkstoffen der Brennelemente durch die Kühlmedien Natrium, Helium, Wasser oder Wasserdampf sowie der Verträglichkeit mit dem Uran-Plutonium-Oxidbrennstoff durchgeführt wurden. Für das Fusionsprojekt wurden ähnliche Versuche in flüssigen Kühlmedien sowie in flüssigen und festen Brutstoffen begonnen. Die Arbeiten zum nuklearen Brennstoffkreislauf haben das Korrosionsverhalten von Anlagenwerkstoffen im salpetersauren Milieu der Wiederaufarbeitung und von Behältermaterialien für hochradioaktive Abfälle im Steinsalz des Endlagers zum Inhalt.

Allen Arbeiten ist gemeinsam, daß sie von kleinen Werkstoffproben im Laborversuch ausgehend sich so weit wie möglich durch Simulation den realistischen Anwendungsbedingungen des Reaktors, der Wiederaufarbeitungsanlage und des Endlagers annähern oder sogar in-pile bzw. in-situ durchgeführt werden. Ist das aus vielfältigen Gründen nicht möglich, wird besonderes Augenmerk auf die technischen Einsatzmaterialien der genannten Systeme gelenkt, die im Rahmen einer vertieften Nachuntersuchung den Gebrauchszustand oder die Schadensursache erkennen lassen.

1.4.1 Korrosion durch Flüssigmetalle

Flüssige Metalle sind wegen ihrer guten Wärmetransporteigenschaften und des großen Temperaturbereichs, in dem sie bei niedrigen Drücken im flüssigen Zustand vorliegen, attraktive Prozeßflüssigkeiten für Energieumwandlungsvorrichtungen. Einige von ihnen haben auch günstige nukleare Eigenschaften und sind deshalb für den Wärmetransport in Spaltungs- oder Fusionsreaktoren interessant.

Flüssiges Natrium kann bei Drücken bis zu 4 bar zwischen 100 und 1000°C als flüssiges Wärmetransportmedium von ausgezeichnetem Wärmeleitvermögen, niedriger Dichte und Viskosität eingesetzt werden. Da es schnelle Neutronen nicht moderiert, ist es das Kühlmittel der Wahl für Schnelle Brutreaktoren. Der Temperaturbereich in einem Kühlsystem liegt bis zu 650°C an den Brennelementoberflächen und unter 400°C nach Abgabe der Wärme an das Wassersystem. Die Verträglichkeit des Natriums mit vielen Werkstoffen ist in diesem Temperaturintervall ausgezeichnet,

Korrosionsprobleme ergeben sich unter besonderen Bedingungen in Systemen mit unterschiedlichen Werkstoffen und Temperaturgradienten [1].

In Fusionsreaktoren ist Tritium der energieliefernde Brennstoff, der im Reaktor selbst erzeugt werden muß. Quelle ist das Element Lithium, das über Neutronenreaktionen Tritium bildet. Lithium kann als Metallschmelze in Fusionsreaktorblankets eingesetzt werden, entweder als reines Metall oder als niedrig schmelzende Legierung mit Blei. Die Metallschmelzen haben den Vorteil, daß sie nicht nur als „Brutstoff“ für Tritium, sondern auch als Kühlmittel dienen können, wenn sie genügend schnell umgewälzt werden. Die Temperaturen in diesen Blankets liegen mit maximal 420 bis 500°C deutlich niedriger als im Schnellbrüterkühlkreislauf, die Korrosivität des Lithiums und vor allem der Legierung Pb-17Li ist jedoch bedeutend höher als die des Natriums.

Korrosionsversuche an Werkstoffen für den Einsatz in Schnellen Brütern und Fusionsreaktoren sind daher in den verschiedenen Flüssigmetallen nötig, dabei sind die Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Reinheit der Schmelze ebenso wichtige Parameter wie der Temperaturgradient des Systems. Für die Korrosionsuntersuchungen werden deshalb Kreisläufe mit umlaufenden Metallschmelzen benötigt, die reale Verhältnisse weitgehend zu simulieren erlauben.

Zur Untersuchung der Natriumwirkung auf Strukturwerkstoffe des Schnellen Brüters sind zwei Kreisläufe in Betrieb [2]. Sie sind mit Materialprüfmaschinen verbunden, so daß die kombinierte Wirkung von Natrium und mechanischer Spannung oder Wechselverformung untersucht werden kann. Die Kreisläufe mit 400 Litern umlaufendem Natrium sind mit hochwirksamen Reinigungsanlagen versehen, die analytischen

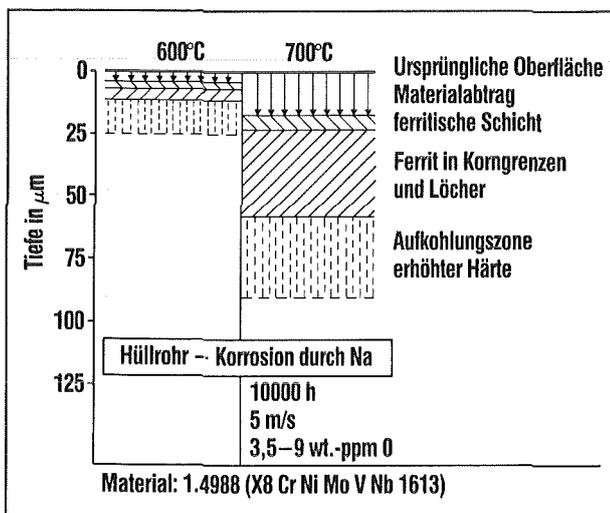


Abb. 20: Schematische Darstellung der Korrosionsvorgänge an Hüllrohren aus austenitischem Stahl in strömendem Natrium von 600 und 700°C

Sonden müssen Sauerstoff in der Konzentration von 1 ppm und Kohlenstoff von 0,1 ppm nachweisen. In vier Teststrängen werden Proben zur Messung des Zeitstandverhaltens statisch belastet, in zwei Teststrecken werden die Proben einer Wechseldehnung unterworfen. Reine Korrosionsuntersuchungen wurden an Brennelementhüllrohrproben aus austenitischen Stählen oder Flachproben aus Vanadinlegierungen bis 700°C ausgeführt. Bis zu dieser Temperatur ist die Natriumkorrosion an den Stählen auf 50 µm starke Außenschichten begrenzt, nur Kohlenstoffaustausch kann das ganze Hüllrohr betreffen, Vanadinlegierungen erleiden innere Oxidation. Ein im Prinzip gleichartig aufgebauter kleinerer Kreislauf dient für Korrosionsuntersuchungen an austenitischen und martensitischen Stählen und der Vanadinlegierung V3Ti1Si in der strömenden Schmelze der Legierung Pb-17Li.

Die abtragende Korrosion durch flüssige Metalle ist von der Temperatur und der Reinheit und Strömungsgeschwindigkeit der Schmelze abhängig, für Natrium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 m/s gilt die Gleichung

$$\log S = 3,845 + 1,5 \log [O] - 3910/T$$

Dabei ist S die Stärke der abgetragenen Schicht in µm, [O] die Sauerstoffkonzentration im Natrium in µg/g, und T die absolute Temperatur. In Abbildung 20 werden die Abtragungstiefen und inneren Korrosionseffekte an Hüllrohren bei verschiedenen Temperaturen miteinander verglichen.

Werden radioaktive Anlagenteile korrodiert, so kann das Kühlsystem beträchtlich aktiviert werden; die Elemente schlagen sich im kalten Teil nieder. Auch für die Fusionstechnologie sind Untersuchungen der überlagerten Beanspruchung durch Flüssigmetall und mechanische Lasten anstrengenswert, erste Versuche in stagnierender Schmelze sind abgeschlossen worden. Die Flüssigmetallkorrosionsuntersuchungen umspannten das weite Feld von der physikalischen Chemie der Flüssig-Fest-Wechselwirkung über die analytische Chemie an Schmelzen und Proben bis zu mechanischen Werkstoffeigenschaften und Testmethoden.

1.4.2 Korrosion durch Wasserdampf

Unter dem Aspekt der Hochtemperaturoxidation verschiedener Hüllwerkstoffe durch Wasserdampf wurden umfangreiche Untersuchungen zur Sicherheit des leichtwassergekühlten Druckwasserreaktors (DWR) und fortgeschrittenen Druckwasserreaktors (FDWR) sowie zur Entwicklung von Kernreaktoren mit nuklearer Dampfüberhitzung (HDR, DSR) durchgeführt. Die dafür benutzten Versuchsanlagen wurden im Labor- und Technikumsmaßstab erstellt, auch wurde ein Dampfloop im Reaktor FR 2 mitbenutzt. Als

Proben wurden neben Blechen kurze Hüllrohrabschnitte, Kriechkapseln und lange, innenbeheizte Rohre (Einzelstäbe) verwendet. Ihre thermische und mechanische Beanspruchung erfolgte im Strahlungs-ofen, in der HF-Induktionsspule, im Autoklaven und in der Hochdruckteststrecke. Somit wurden isotherme, temperaturgradienten- und -transiente Bedingungen, aber auch isobare, drucktransiente und -zyklische Zustände verwirklicht. Ferner wurden Blechproben dem Neutronenfluß in strömendem Dampf unterworfen.

Die wesentlichen Aspekte der Werkstoffprüfung waren im Fall des Zircaloy-4 als Hüllmaterial für Leichtwasserreaktoren: das kurzzeitige Kühlmittelverlust-Störfallverhalten (LOCA) zwischen 900 und 1300°C und das längerfristige, bis zu schweren Kernschäden führende Verhalten im System $ZrO_2/\alpha-Zr(O)/Zry$ zwischen 1300 und 1800°C in praktisch drucklosem Dampf geringer Strömungsgeschwindigkeit. Für Cr- und Cr-Ni-Stähle sowie Nickelbasislegierungen als Materialien für Schnelle Reaktorsysteme waren von Bedeutung: das langzeitige Normalbetriebsverhalten zwischen 500 und 800°C und das Störfallverhalten zwischen 900 und 1300°C bei verschiedenen Dampfzuständen und Strömungsgeschwindigkeiten.

Als Ergebnis konnte ein ganz wesentlicher Beitrag zum Ablauf eines hypothetischen DWR-Kühlmittelverluststörfalls hinsichtlich der Kinetik von Oxidation und Versprödung des Hüllmaterials Zircaloy-4 in Dampf erbracht werden [3]. Die vielfältigen Messungen ermöglichten u. a. eine modellmäßige Beschreibung des DWR-Störfallablaufs und seiner Konsequenzen bis hin zu schweren Coreschäden.

Das Heißdampfoxidationsverhalten im Störfall eines FDWR mit martensitisch-ferritischen oder austenitischen Stählen als potentielle Hüllmaterialien konnte für den o. g. Temperaturbereich durch parabolische Funktionen des Wandstärkekonsums gegen die Reaktionszeit beschrieben werden. Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeiten der geprüften Werkstoffe ähnlich sind (Abb. 21), liegt hierbei — im Gegensatz zum Zircaloy — eine wesentlich härtere Störfall-Temperaturbegrenzung aufgrund der niedrigen Schmelzpunkte der Werkstoffe (ca. 1400°C) und der durch Hochtemperaturoxidation im wesentlichen gebildeten Eisenoxide (1400 - 1560°C) vor.

Das unter KfK-Mitarbeit außerhalb und im thermischen Überhitzer-Reaktor (EVESR, HDR) erprobte zuverlässige Betriebsverhalten diverser Überhitzermaterialien wurde unter den projektierten Bedingungen eines Schnellen Brutreaktors (höhere Stabileistung, Dampfströmungsgeschwindigkeit und höherer Systemdruck) überprüft und für eine Vielzahl höher legierter Stähle (z. B. Incoloy 800) und Nickelbasislegierungen (z. B. Inconel 625) als hinreichend gut befunden. Als spezielle Maßnahme zu einer erheblichen Ei-

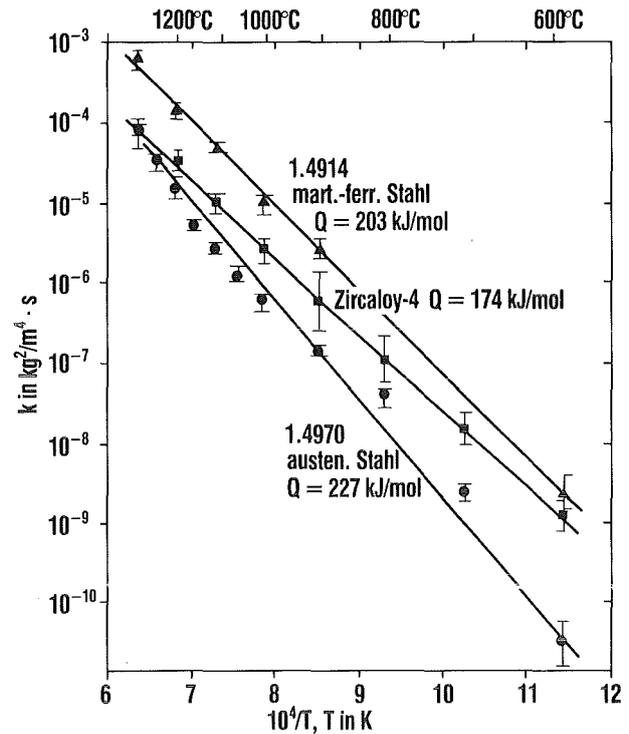


Abb. 21: Arrhenius-Diagramm der Massenzunahme eines ferritisch-martensitischen und eines austenitischen Stahls sowie des Zircaloy-4 infolge von Hochtemperaturoxidation durch Wasserdampf zwischen 600 und 1300°C

genschaftsverbesserung wurde eine kaltverformende Vorbehandlung der Metalloberfläche unter Aktivierung einer selektiven Cr_2O_3 -Schutzschichtbildung in Dampf angewandt. Abbildung 22 zeigt die erzielbare Steigerung der Korrosionsbeständigkeit in Abhängigkeit von der Ausgangskorngröße. Die im Dampfloop des FR2 exponierten Proben ließen keinen Bestrahlungseinfluß auf die Korrosion, jedoch auch darin die besagte langfristige Beständigkeitserhöhung durch Verformung erkennen.

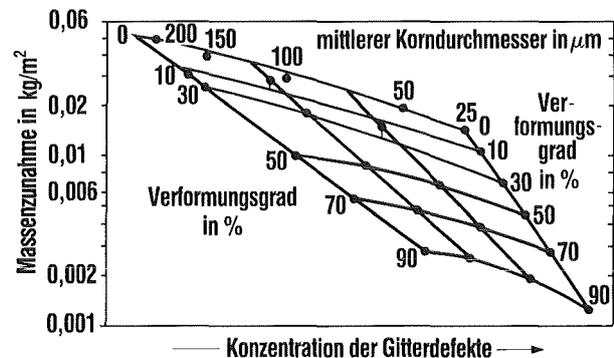


Abb. 22: Korrosion der Legierung Incoloy 800 in Wasserdampf (1000 h, 600°C, 70 bar) in Abhängigkeit von der Konzentration der Gitterdefekte, variiert durch 10 bis 90% Kaltverformung von Blechen unterschiedlicher Korngröße (25 - 200 µm)

1.4.3 Korrosion durch Säuren

Der Betrieb von Wiederaufarbeitungsanlagen für nuklearen Brennstoff nach dem Purex-Verfahren hat gelegentlich in chemisch und thermisch höher belasteten Anlageteilen, wie Auflöser oder Verdampfer, zu Korrosionsproblemen mit den verwendeten austenitischen Cr-Ni-Stählen im salpetersauren Milieu geführt. Die Schadensursachen wurden aufgeklärt und qualitätssichernde Maßnahmen für den Einsatz marktgängiger, salpetersäurebeständiger Cr-Ni-Stähle bei Reparaturen und Ersatzbeschaffungen eingeleitet. Für den Bau neuer Anlagen wird u. a. auch die Verwendung von höher legierten Stählen und Sonderwerkstoffen (Titan, Zirkonium, Hafnium) vorgesehen.

Die im Rahmen der Arbeiten für das Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung angewandten Korrosionsprüfverfahren für metallische Werkstoffe sind chemischer und elektrochemischer Art. In ihrer Durchführung an Guß-, Schmiede- und Blechmaterialien im chemischen Versuch decken sie einerseits die Einsatzbedingungen im salpetersauren Milieu hinsichtlich Konzentration und Reaktionstemperatur, jedoch auch des Brennstoff- und simulierten Spaltstoffgehalts ab. Andererseits erlauben die elektrochemischen Verfahren, die Redoxpotentiale der Prüflösungen und die Korrosionspotentiale der Werkstoffe zu messen bzw. im potentiostatischen Versuchseinsatz spezifisch einzustellen. Neue Entwicklungen

gehen dahin, zu Prüfzwecken auch den Wärmeübergang von beheizten Reaktionsgefäßen zum Medium, d. h. Wandtemperaturen $T > T_s$ des Behältermaterials (Abb. 23) einzubeziehen. Rohrmaterialien werden vor allem auf Korrosionsbeständigkeit nach Verschweißung mit artgleichem Material in fernbedienter Reparaturtechnik untersucht.

Als Ergebnis der mehrjährigen Prüf- und Forschungsarbeit ist einerseits eine Rangordnung von marktgängigen Werkstoffen, wie z. B. ferritischen, ferritisch-martensitischen, ferritisch-austenitischen und austenitischen Stählen sowie einigen Nickelbasislegierungen hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit in 14,4 M Salpetersäure erstellt worden. Andererseits wurden elektrochemische Methoden ertüchtigt, mit denen Prüfungen von einfachen und komplexen Medien hinsichtlich ihrer Stabilität als Funktion von Zeit, Temperatur und Ionengehalt und von Werkstoffen in zeitraffender Polarisation in Gegenwart prozeßähnlicher Medien auf ein längerzeitig zu erwartendes Korrosionsverhalten hin durchgeführt wurden. Fein abgestufte Zusammensetzungsunterschiede des für Wiederaufarbeitungsanlagen typischen Werkstoffs Nr. 1.4306 ließen sich durch zwei Prüftechniken erkennen und erlauben seine vielfältige Verwendung in Qualitäten, die nach Maßgabe der unterschiedlichen Prozeßbedingungen auszuwählen sind.

1.4.4 Korrosion durch Brennstoff und Spaltprodukte

Bei der Entwicklung von Brennelementen für Kernreaktoren treten vielfältige Werkstoffprobleme auf. Der Korrosion des Hüllmaterials durch das Kühlmittel und durch den Brennstoff kommt dabei eine entscheidende Bedeutung zu, da durch eventuelle Hüllrohrschäden die vorgesehene Einsatzzeit der Brennstäbe reduziert wird. Es ist deshalb ein wichtiges Anliegen, das Reaktionsverhalten zwischen Brennstoff und Hüllmaterial im Hinblick auf eventuelle Störfälle — auch bei erhöhten Temperaturen — zu kennen.

Als Kernbrennstoffe werden in Leichtwasserreaktoren (LWR) UO_2 oder $(U,Pu)O_2$ und in Schnellen Brutreaktoren (SBR) $(U,Pu)O_2$ verwendet. Infolge der Kernspaltung von Uran bzw. Plutonium entstehen etwa 30 verschiedene Spaltprodukte, die elementar, als Legierung oder oxidisch im Brennstoff vorliegen (s. Beitrag 3.6). Das entstehende komplexe Vielstoffsystem aus Brennstoff und Spaltprodukten mit einem zeit- und temperaturabhängigen Sauerstoffpotential ist durch das Hüllmaterial gasdicht eingeschlossen. Die Hülle stellt die Barriere für eine eventuelle Spaltproduktfreisetzung zum Kühlmittel dar. Als Hüllmaterialien kommen beim LWR Zircaloy und beim SBR austenitische oder ferritische Stähle zum Einsatz. Die Hüllrohrinnenkorrosion und die damit verbundene Verringerung der Festigkeit des Hüllmaterials mit z. T.

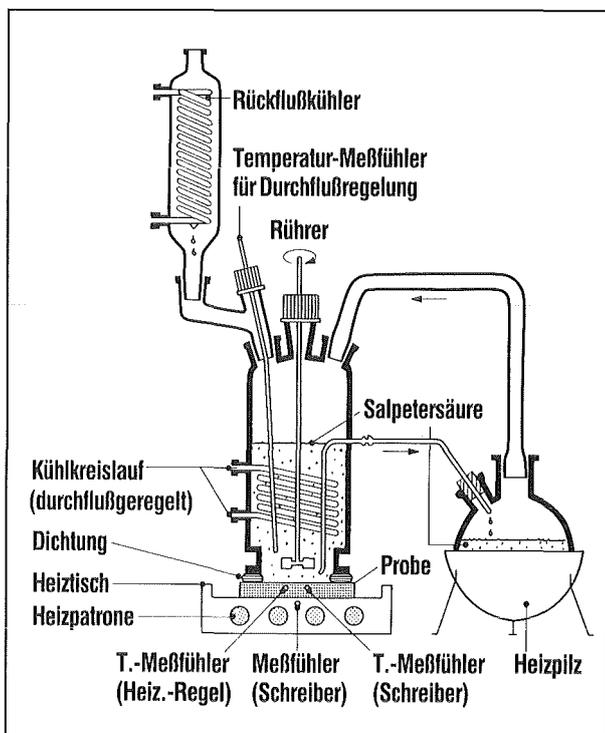


Abb. 23: Apparatur zur Werkstoffprüfung unter Wärmeübergang in azetrop siedender Salpetersäure in einem zur Abführung der Korrosionsprodukte erweiterten Rückfluß

beschleunigtem verformungsarmen Versagen infolge Spannungsrißkorrosion werden durch die Spaltprodukte verursacht. Das Sauerstoffpotential des Brennstoffs ermöglicht oder verstärkt diesen chemischen Angriff.

Bei Brennelementen des SBR haben sich im wesentlichen nur Cäsium, Jod und Tellur als chemisch reaktiv

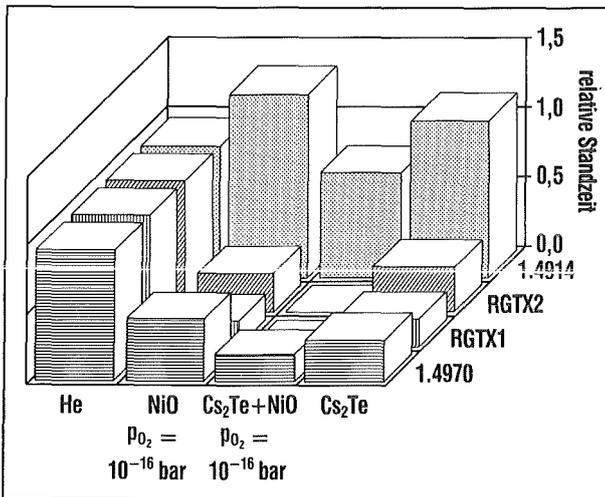


Abb. 24: Einfluß des Sauerstoffs (10^{-16} bar über NiO) sowie von Cs_2Te mit und ohne Sauerstoff auf die relative Standzeit (Referenz = 1 unter Helium) der austenitischen Stähle 1.4970, RGTX1 (X5NiCrTi 2510), RGTX2 (X10NiCrMoB 2510) und des martensitisch-ferritischen Stahls 1.4914 für Brutreaktor-Brennstabhüllrohre in Kurzzeitberstversuchen bei $700^\circ C$

gegenüber den untersuchten Stählen erwiesen. Der Einfluß dieser Elemente wurde deshalb in Abhängigkeit vom Sauerstoffpotential und von der Temperatur systematisch untersucht. Es kommt zu einer durch Cäsium und Tellur beschleunigten Oxidation der Stähle, bevorzugt entlang der Korngrenzen [4]. Rohrberst- und Rohrkriechversuche unter entsprechender korrosiver Innenatmosphäre ($Cs_2Te + p_{O_2}$, Jod + p_{O_2}) ergaben eine starke Reduktion der Standzeit und der Bruchdehnung. Die untersuchten Stahltypen zeigen dabei stark unterschiedliches Verhalten hinsichtlich ihrer Anfälligkeit gegenüber Spannungsrißkorrosion (Abb.24): Stähle mit herabgesetztem Chromgehalt, wie RGTX1 und RGTX2 (10 % Cr, 25 % Ni), erweisen sich im Vergleich zum Referenzhüllmaterial 1.4970 (15 % Cr, 15 % Ni) als besonders anfällig, der ferritisch-martensitische Cr-Stahl 1.4914 (11 % Cr) dagegen als unempfindlich.

Beim LWR ist hauptsächlich Jod sehr aggressiv gegenüber dem Zircaloy-Hüllmaterial, und es kann bis etwa $800^\circ C$ zu einem verformungsarmen Versagen des Hüllrohrs kommen. Aufgrund der hohen Affinität des Zircaloy zu Sauerstoff kommt es bei erhöhten Temperaturen — wie sie bei Kühlmittelverluststörfällen auftreten können — außerdem zu chemischen Wechselwirkungen des Hüllmaterials mit dem UO_2 -Brennstoff und dem H_2O -Kühlmittel. Das UO_2 wird unter Bildung von sauerstoffstabilisiertem α -Zr(O) und einer (U, Zr)-Legierung reduziert. Es entsteht eine komplexe Folge von Reaktionsschichten. Auf der Hüllrohraußenseite bilden sich ZrO_2 und α -Zr(O). Die Sauerstoffaufnahme der Hülle bewirkt eine Versprödung

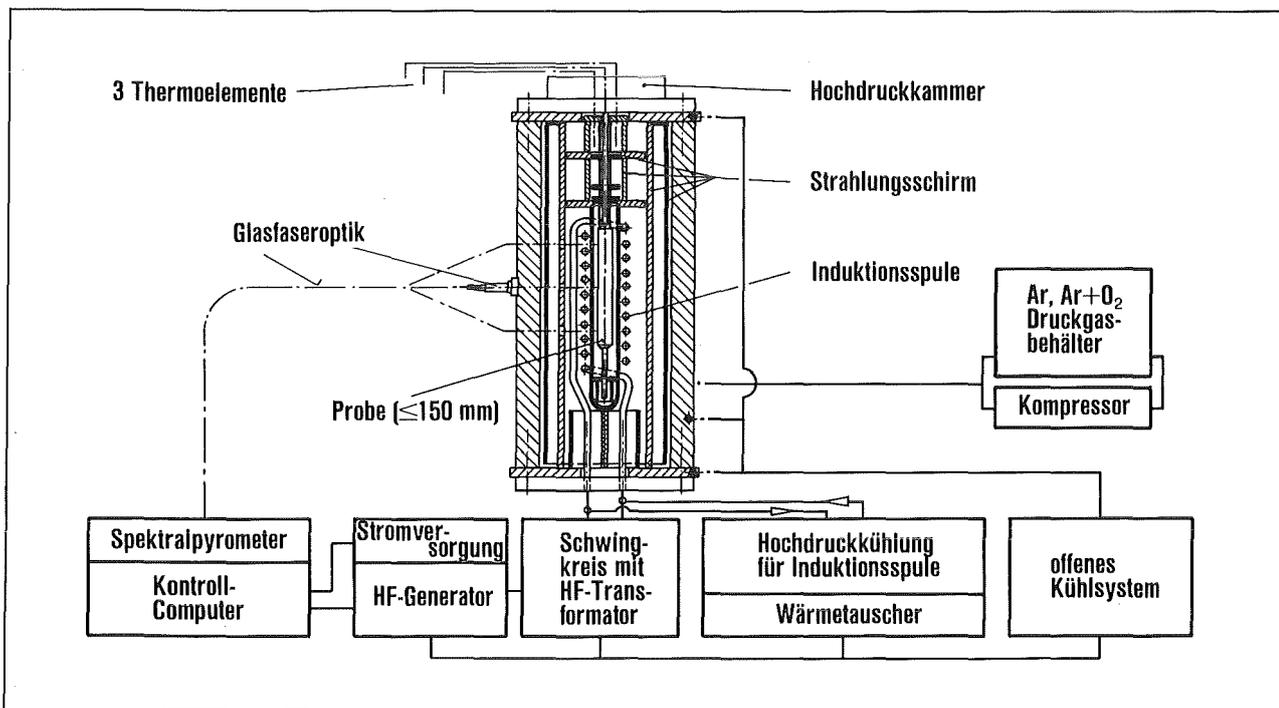


Abb. 25: Schematische Darstellung der Hochtemperatur-Hochdruck-Versuchsanlage für Wärmebehandlungsexperimente bis zu $2000^\circ C$ und 200 bar

der Brennstäbe, und es kann zur Fragmentierung bei der Abkühlung kommen.

Um das UO_2 -Zircaloy-Reaktionsverhalten quantitativ beschreiben zu können, wurden umfangreiche Glühexperimente mit kurzen Brennstababschnitten bis etwa 1700°C in einer Hochtemperatur-Hochdruck-Versuchsanlage unter inerten und oxidierenden Versuchsbedingungen durchgeführt (Abb.25). Der Aufbau der gesamten Reaktionsschichtfolge von innen und außen in das Zircaloy-Hüllrohr ist in Abbildung 26 dargestellt [5]. Die UO_2 -Zircaloy-Reaktionen verlaufen oberhalb etwa 1100°C genau so schnell wie die Zircaloy-Wasserdampf-Reaktionen. Das Wachstum der inneren und äußeren Reaktionszonen und die Sauerstoffverteilung in den einzelnen Phasen konnten mit Hilfe von Modellen berechnet werden.

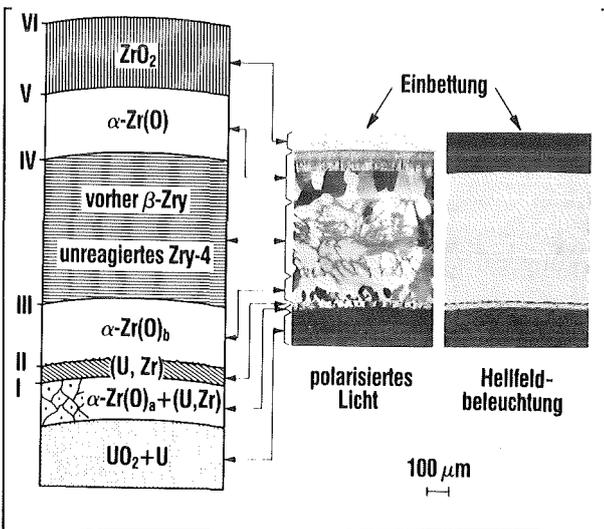


Abb. 26: Gefügebild (links: polarisiertes Licht, rechts: Hellfeldbeleuchtung) und schematische Darstellung der Schichtenfolge der Reaktion zwischen UO_2 und Zircaloy-4 nach 10 min bei 1200°C

Nach Überschreiten des Schmelzpunkts von Zircaloy löst die entstehende metallische Schmelze den UO_2 -Brennstoff und die ZrO_2 -Schicht auf der Hüllrohroberfläche chemisch auf. Dadurch werden UO_2 und ZrO_2 weit unterhalb ihres Schmelzpunkts flüssig und können infolge Verlagerung Kühlkanalblockaden im Reaktorcore bilden. In einer anderen Versuchsanlage wurden deshalb Reaktionsexperimente bis zu 2400°C durchgeführt. Es bilden sich bei den hohen Temperaturen zunächst homogene metallische (Zr,U,O) - und (Zr,O) -Schmelzen, die bei der Abkühlung in verschiedene metallische und oxidische Phasen zerfallen. Der Oxidphasenanteil $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt zu und kann deshalb zur Quantifizierung der UO_2 - und ZrO_2 -Auflösung herangezogen werden. Beide Auflösungen erfolgen im geschmolzenen Zircaloy nach einem parabolischen Zeitgesetz. Die Versuchsergebnisse sind für den Temperaturbe-

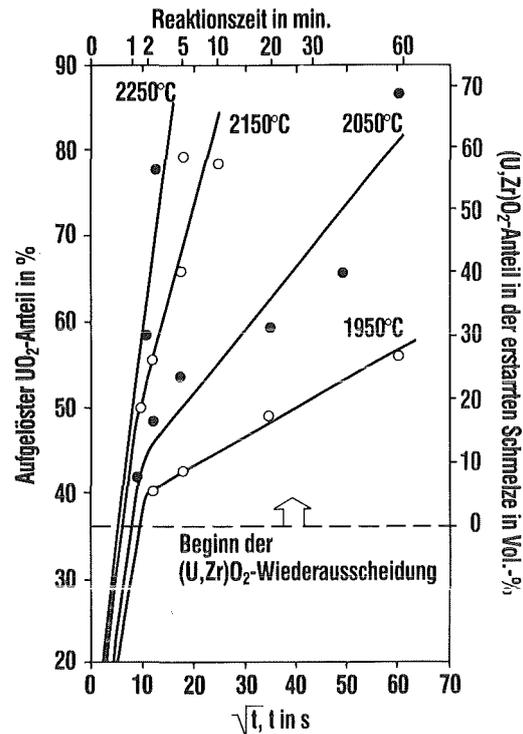


Abb. 27: Auflösungskinetik von festem UO_2 in geschmolzenem Zircaloy-4 zwischen 1950 und 2250°C mit partieller Wiederausscheidung eines $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ -Mischoxids

reich zwischen 1950 und 2250°C in Abbildung 27 dargestellt.

Die Basisdaten zur Reaktionskinetik und zur chemischen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der Einzeleffektuntersuchungen dienen als Grundlage für die Interpretation von komplexen Integralversuchen, wie z. B. den Bündelabschmelzexperimenten. In ihnen wird auch die Beteiligung von Absorbermaterialien (B_4C oder eine (Ag,In,Cd) -Legierung) und anderen Corekomponenten (Stahl, Inconel, Al_2O_3) unter realistischen Bedingungen untersucht.

1.4.5 Korrosion durch Salzlösungen

Für Sicherheitsanalysen von Endlagern für radioaktive Stoffe in geologischen Formationen spielen Transportvorgänge von Radionukliden in wässrigen Medien, wie Tiefenwässern oder Salzlösungen eine entscheidende Rolle. Derartige Transportvorgänge von Radionukliden in Salzlösungen sind trotz der im trockenen Endlagermedium Steinsalz sehr geringen Lösungsmengen der einzig denkbare Freisetzungspfad. Eine der technischen Barrieren zur Langzeitisolation der Radionuklide stellen die Abfallbehälter dar. Die Erarbeitung des Verständnisses der Wechselwirkung der Werkstoffe mit Salzlösungen — damit der Korrosionsvorgänge — ist ein Baustein des Multibarrierensystems, dessen Funktion zu quantifizieren ist.

Im Rahmen der Korrosionsuntersuchungen an metallischen Behälterwerkstoffen und keramischen Materialien werden auf der Basis der Korrosionsphänomene auch Lösungsvorschläge für eine optimierte Verpackung erarbeitet. Verpackungsmaterialien für wärmeproduzierende Abfälle, wie z. B. verglaste Spaltproduktkonzentrate (HAWC) und nicht wieder aufzuarbeitende abgebrannte LWR-Brennelemente, stehen im Vordergrund des Interesses.

Die untersuchten Werkstoffe, die auch Bestandteil der laufenden Forschungs- und Entwicklungsprogramme der Europäischen Gemeinschaft sind, lassen sich in drei Gruppen aufteilen:

- Nickelbasislegierungen
- unlegierte/niedrig legierte Stähle
- Sonderwerkstoffe

Methodisch ist zwischen den Laborexperimenten (Immersions- und elektrochemische Untersuchungen) und in-situ Experimenten zu unterscheiden. In den Laborexperimenten [6] werden wesentliche Parameter des Systems Werkstoff/Salzlösung, wie z. B. chemische Zusammensetzung der Lösungen und Werkstoffe, Temperaturen (35-200°C), Drücke (1-400 bar), Expositionszeiten sowie die Massenverhältnisse systematisch untersucht. Gesättigte Salzlösungen mit den Komponenten NaCl, MgCl₂, CaCl₂, KCl stehen im Mittelpunkt des Interesses. Die Anwendung elektrochemischer Methoden erlaubt insbesondere die effiziente Erfassung der bereits kurzzeitig erkennbaren Korrosionseffekte von Verunreinigungen wie S²⁻, Br⁻, Fe²⁺/Fe³⁺ in den Salzlösungen. Ferner werden mit den Methoden mechanistische Erkenntnisse gewonnen, wie Definition von Stabilitätsbereichen des Systems Werkstoff-Lauge, Informationen zum Aktiv-Passiv-Verhalten und mögliches Auftreten lokaler Korrosionsprozesse. Mit Immersionsuntersuchungen werden das Langzeitkorrosionsverhalten der Materialien und evtl. auftretende Inkubationszeiten für lokale Korrosionsangriffe erfaßt.

Ein wesentlicher Parameter der Untersuchungen ist die Quantifizierung der Effekte der von den Abfallgebänden ausgehenden Gammastrahlung auf das System Werkstoff — Salzlauge. Die Gammastrahlen führen zu physikalischen Veränderungen in den Festkörpern, insbesondere aber auch zu Änderungen in der Chemie der Salzlauge. So bilden Primärprodukte der Gammarradiolyse des Wassers — wie OH-Radikale — aggressive, stark oxidierende Spezies über die Reaktionen $\text{OH}_{\text{aq}}^{\cdot} + \text{Cl}_{\text{aq}}^{-} = \text{OH}_{\text{aq}}^{-} + \text{Cl}_{\text{aq}}^{\cdot}$ und $\text{Cl}_{\text{aq}}^{\cdot} + \text{Cl}_{\text{aq}}^{-} = \text{Cl}_{2\text{aq}}^{-}$. Unsere bisherigen Ergebnisse haben jedoch gezeigt, daß Gammastrahleneffekte $\leq 10 \text{ Gy/h}$ technisch handhabbar sind.

Die in-situ Korrosionsexperimente im Salzbergwerk Asse (Abb. 28) erlauben die komplette und integrale Erfassung der Endlagerrandbedingungen, wobei dar-

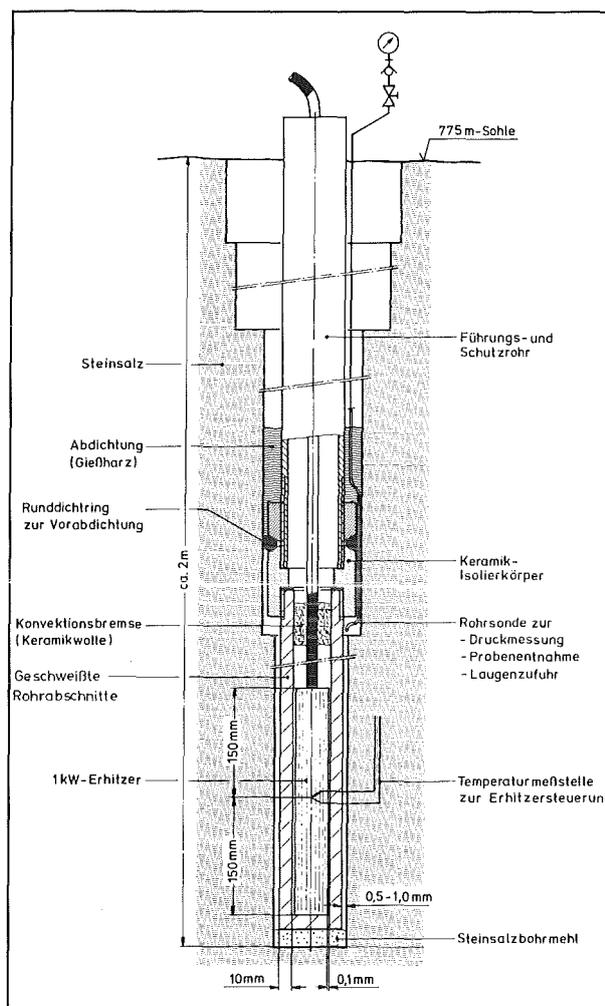


Abb. 28: Versuchseinatz für in-situ Korrosionsexperimente im Salzbergwerk Asse

über hinaus zusätzliche Parameter, wie Salzlaugemenge, variabel im Experiment eingestellt werden können. So wurden über einen Zeitraum von zwei Jahren in Bohrlochexperimenten bei Temperaturen bis zu 200°C und Gammadosisleistungen bis 100 Gy/h wesentliche Validierungen der Ergebnisse der Laborexperimente erreicht. An den unlegierten Stählen sind keine selektiven Korrosionserscheinungen aufgetreten, die mittleren Abtragraten liegen für Temperaturen von 90 bis 200°C in Bereichen von 30 bis 120 µm pro Jahr.

Wesentliche Ergebnisse der Arbeiten sind: Bildung einer Rangordnung von marktgängigen Werkstoffen, wie z. B. Titan-Palladium und Hastelloy C 4 aus der Gruppe der passivschichtbildenden Werkstoffe hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit und der Eingrenzung ihrer Stabilitätsbereiche; Auswahl unlegierter Stähle mit aktivem Korrosionsverhalten und damit relativ gut prognostizierbarem Langzeitverhalten. Die unlegierten Stähle und Hastelloy C 4 sind Werkstoffe der sogenannten Pollux-Behälter für die direkte Endlagerung abgebrannter Brennelemente.

Die Untersuchung der funktionellen Beziehung zwischen Ausfallwahrscheinlichkeit von Werkstoffen und Beanspruchung mit einer statistisch relevanten Datenbasis im Salzlaugensystem ist Gegenstand der laufenden Arbeiten. Die vertieften Kenntnisse zur Wechselwirkung metallischer Werkstoffe mit Salzlaugen tragen darüber hinaus zur Lösung auch bergtechnischer Fragestellungen bei und erlauben die sichere Auslegung von in-situ Experimenten und Meßsonden zu deren Überwachung.

Literatur zu 1.4

- [1] H. U. Borgstedt, C. K. Mathews, Applied chemistry of the alkali metals, Plenum Press, New York, 1987
- [2] H. U. Borgstedt (Hrsg.), Material behavior and physical chemistry in liquid metal systems, Plenum Press, New York, 1982
- [3] S. Leistikow, G. Schanz, Oxidation kinetics and related phenomena of Zircaloy-4 fuel cladding exposed to high temperature steam and hydrogen-steam mixtures under PWR accident conditions, Nucl. Eng. Design 103 (1987) 65 - 84
- [4] O. Götzmann, P. Hofmann, F. Thümmel, Attack upon the cladding of oxide fuel pins by fuel and fission products, J. Nucl. Mater. 52 (1974) 38 - 50
- [5] P. Hofmann, D. K. Kerwin-Peck, UO_2 /Zircaloy chemical interactions from 1000 to 1700° C under isothermal and transient temperature conditions, J. Nucl. Mater. 124 (1984) 80 - 105
- [6] E. Smailos, W. Schwarzkopf, R. Köster, Corrosion behaviour of container materials for the disposal of high-level wastes in rock salt formations, KfK-Bericht 4265 (1987)

1.5 Versagensmechanik und Schadensanalyse

Technische Anlagen sollen so konstruiert und dimensioniert werden, daß während der vorgesehenen Betriebszeit ein Versagen entweder vollständig oder mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann. Trotz dieser Forderung lassen sich Schäden offensichtlich nicht vermeiden, wie die Schadensstatistiken der Hersteller technischer Anlagen und der technischen Versicherungen zeigen. Die Ursachen für das Auftreten von Schäden sind vielfältig: Konstruktionsfehler, Dimensionierungsfehler, Inspektionsfehler, nicht bestimmungsgemäßer Betrieb oder ungenaue Kenntnis des Versagensablaufs. Diese Ursachen umspannen den Bereich von menschlichem Fehlverhalten über mangelnde Anwendung vorhandener Erkenntnisse bis zu tatsächlich vorhandener Unkenntnis des Werkstoffverhaltens unter den gegebenen konstruktiven und betrieblichen Bedingungen.

Voraussetzung für eine gezielte Erhöhung der Zuverlässigkeit bzw. für einen Abbau von überhöhten Sicherheitsreserven ist eine quantitative Beschreibung des Schadensablaufs unter den gegebenen Betriebsbedingungen. Dabei müssen für die möglichen Versagensarten Versagensmodelle aufgestellt werden, die zunächst durch Experimente an Versuchsproben verifiziert und dann auf die speziellen Gegebenheiten des Bauteils übertragen werden.

Im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) werden Versagensmodelle entwickelt und Probleme der Übertragung von Werkstoffkennwerten und Kennkurven auf Bauteile bearbeitet. Dies geschieht einerseits durch theoretische Vorstellungen über die verschiedenen Einflußgrößen, andererseits durch Experimente, bei denen die Belastungen und Geometrien der Bauteile exemplarisch simuliert werden. Weiterhin wird im IMF der Versuch unternommen, bestimmte Phänomene der Kristallplastizität einer Neubetrachtung zu unterziehen.

1.5.1 Rißprobleme

Risse entstehen in vielen Konstruktionen während der Fertigung, z. B. als Schweißrisse, oder während des Betriebs, z. B. als Ermüdungsrisse. Werden rißbehafte Komponenten belastet, dann treten an der Rißspitze starke Spannungsüberhöhungen auf, die bei geringen äußeren Belastungen oder im Falle von zyklischer Beanspruchung bei geringen Belastungsamplituden zu einem Versagen führen können. Das Rißausbreitungsverhalten wird mit den Methoden der Bruchmechanik untersucht.

Theoretische Bruchmechanik

Die Aufgabe der theoretischen Bruchmechanik ist es, für verschiedene Materialzustände — elastisch-sprödes Verhalten bis zu plastisch-zähem Verhalten — geeignete Kenngrößen für die Materialbelastung an der Rißspitze festzulegen und für verschiedene Rißkonfigurationen in Abhängigkeit von der Belastung zu berechnen. Für Werkstoffe und Belastungszustände, bei denen die plastische Zone an der Rißspitze klein ist im Vergleich zur Größe der Risse und des Bauteils, kann der Spannungszustand an der Rißspitze durch den Spannungsintensitätsfaktor K_I beschrieben werden. Dieser ist proportional zur äußeren Belastung σ und hängt zusätzlich von der Bauteil- und Rißgeometrie sowie der Art der äußeren Belastung (Zug, Biegung, Thermoschock) ab. Wird eine zyklische Belastung aufgebracht, dann ist die Rißgeschwindigkeit abhängig von der Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors ΔK .

Voraussetzung für die Ermittlung von zulässigen Belastungen von rißbehafteten Komponenten ist die Kenntnis der Spannungsintensitätsfaktoren in Abhängigkeit von der Bauteil- und Rißgeometrie. Im IMF wurden Methoden entwickelt, mit denen K_I für beliebige Riß- und Bauteilgeometrien und beliebige

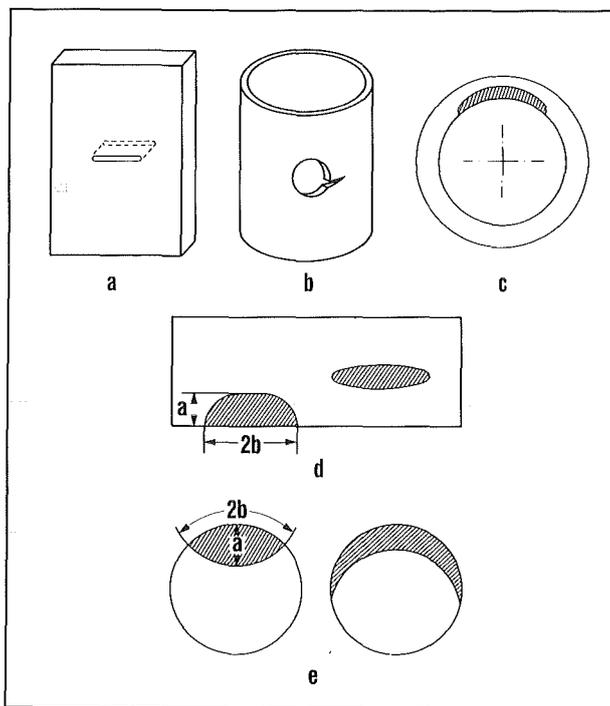


Abb. 29: Auswahl einiger Rißgeometrien für die Betrachtung von Spannungsintensitätsfaktoren:

- Exzentrischer Innenriß in einer Platte,
- Riß ausgehend von einem Loch im Zylinder,
- Umfangsriß im Zylinder,
- Oberflächen- und Innenriß in einer Platte,
- Risse in zylindrischen Stäben (c, d und e zeigen die Bruchebenen, die Risse sind schraffiert)

Belastungsverläufe berechnet werden kann. Abbildung 29 zeigt eine Auswahl der wichtigsten Konfigurationen. Sie enthält zweidimensionale Probleme, bei denen der Riß durch einen einzigen Größenparameter charakterisiert wird, und dreidimensionale Probleme, bei denen mindestens zwei Größenparameter zur Beschreibung der Rißgeometrie notwendig sind. Das angewandte Berechnungsverfahren basiert auf der Methode der Gewichtsfunktionen. Für einen in der x-y-Ebene liegenden Riß mit der Rißfläche S ergibt sich bei einer beliebigen Spannungsverteilung $\sigma_z(x,y)$ der Spannungsintensitätsfaktor an einem Punkt der Rißfront aus

$$K_I = \int_S \sigma_z(x,y) h(x,y) dS$$

Die Integration erfolgt über die Rißfläche. Die Gewichtsfunktion h hängt außer vom Ort (x,y) von der Riß- und Bauteilgeometrie ab. Für die in Abbildung 29 angegebenen Fälle wurden Gewichtsfunktionen durch eine Kombination von analytischen Näherungsverfahren und gezieltem Einsatz der Methode der finiten Elemente gewonnen [1]. Zur Voraussage der Rißgeschwindigkeit bei wechselnder Belastung und insbesondere der Veränderung der Rißgeometrie von zweidimensionalen Rissen (Abb. 29 d und e) wurde ein Verfahren entwickelt, das im folgenden am Beispiel eines Risses in einer Welle beschrieben wird. Zunächst werden für den Anfangsriß für die in Abbildung 30 angegebenen Punkte A (Rißmitte) und B (Oberfläche) die Werte ΔK_A und ΔK_B nach der Methode der Gewichtsfunktionen berechnet. Aus dem werkstoffspezifischen Zusammenhang zwischen ΔK und der Rißverlängerung pro Lastwechsel berechnen sich die Rißverlängerungen in den Punkten A und B. Dadurch ergibt sich eine neue Rißgeometrie mit neuen Werten von ΔK_A und ΔK_B . Auf diese Weise ist eine kontinuierliche Voraussage der Rißgeschwindigkeit und der Rißgeometrieänderung möglich. Abbildung 30 stellt die Bruchfläche einer Welle mit Rastlinien dar, welche die Rißgeometrie markieren. Außerdem zeigt die Abbildung die gute Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelter und gemessener Rißtiefe.

In vielen Fällen kann davon ausgegangen werden, daß die Belastung senkrecht zur Rißfläche wirkt (Modus I-Belastung). Bei beliebiger Belastung bzw. Rißlage treten auch andere Belastungsarten auf. Für die gemischte Modus I/Modus II-Belastung (Modus II: Schubbeanspruchung in Rißausbreitungsrichtung) wurde eine Methode zur einfacheren Berechnung der K_I/K_{II} -Faktoren entwickelt. Diese Methode wurde u. a. zur Berechnung von Rissen in Verbundwerkstoffen angewandt.

Für zähe Werkstoffe, wie sie u. a. in der Kerntechnik eingesetzt werden, läßt sich das instabile Versagen von Komponenten mit Rissen nicht mit den Methoden der linear-elastischen Bruchmechanik beschreiben, sondern es müssen Methoden der elasto-plastischen Bruchmechanik angewandt werden. Dazu wurde ein

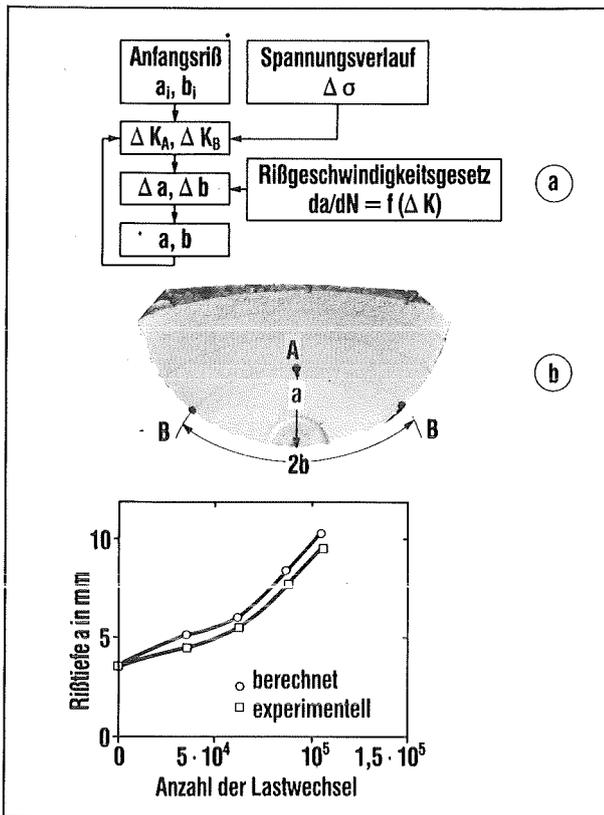


Abb. 30: Vergleich von experimenteller und berechneter Rißverlängerung:

- a) Berechnungsschema,
- b) Bruchfläche mit Rastlinien,
- c) Rißtiefe als Funktion der Lastwechselzahl

auf dem Dugdale-Modell basierendes Verfahren entwickelt, das die kritische Belastung für die instabile Rißausbreitung von halbelliptischen Oberflächenrisen in Komponenten voraussagen kann. Die aufgestellte analytische Beziehung zwischen Rißform, Rißgröße und kritischer Belastung wurde inzwischen in das englische Regelwerk der CEGB aufgenommen.

Neben diesen Detailuntersuchungen zur Bruchmechanik wurde zusammen mit der Industrie und mit Forschungsinstituten eine Prozedur zur Leck-vor-Bruch-Analyse entwickelt [2]. Solche Analysen sind von großer Bedeutung für Sicherheitsbetrachtungen von druckbeaufschlagten Komponenten, insbesondere in der Kerntechnik.

Experimentelle Bruchmechanik

Die experimentellen Untersuchungen haben zum Ziel, die theoretischen Überlegungen und Berechnungen zu bestätigen bzw. die Anwendbarkeit von Näherungs-betrachtungen einzugrenzen. Die Schwerpunkte der Untersuchungen betreffen das Verhalten von Oberflächenrisen unter mechanischer und thermozyklischer Belastung und das Verhalten von Umfangsrisen in Rohrleitungen. Die Ausbreitung von zweidimensiona-

len Rissen wurde in Platten und Rundstäben untersucht. Die zyklische Belastung wurde mechanisch im Zug- und Biegeversuch aufgebracht. Außerdem wurden thermozyklische Belastungen durch wiederholten Thermoschock erzeugt. Im letzteren Fall war vor allem eine genaue Berechnung der zeitlich und räumlich veränderlichen Temperatur- und Spannungsverteilung mit der Methode der finiten Elemente Voraussetzung für eine Berechnung der zyklischen Spannungsintensitätsfaktoren. Abbildung 31 stellt die Bruchfläche einer Probe aus einem austenitischen Stahl dar, bei der thermozyklisches Rißwachstum ausgehend von einem mechanischen Ermüdungsriß erzeugt wurde. Die Abbildung zeigt außerdem einen Vergleich zwischen dem experimentell ermittelten Rißfortschritt und der theoretischen Voraussage für einen ferritischen und einen austenitischen Stahl. Dabei fällt auf, daß beim ferritischen Stahl durch die Thermoermüdung eine sehr unregelmäßige Rißfront entsteht, der Rißfortschritt aber gut vorausgesagt wird, während bei dem austenitischen Stahl die Rißfront regelmäßig ist und die Rißverlängerung in Tiefenrichtung zu gering vorausgesagt wird. Dies hängt mit zu großen plastischen Verformungen während der thermischen Beanspruchung zusammen, die eine Anwendung der linear-elastischen Bruchmechanik beeinträchtigen.

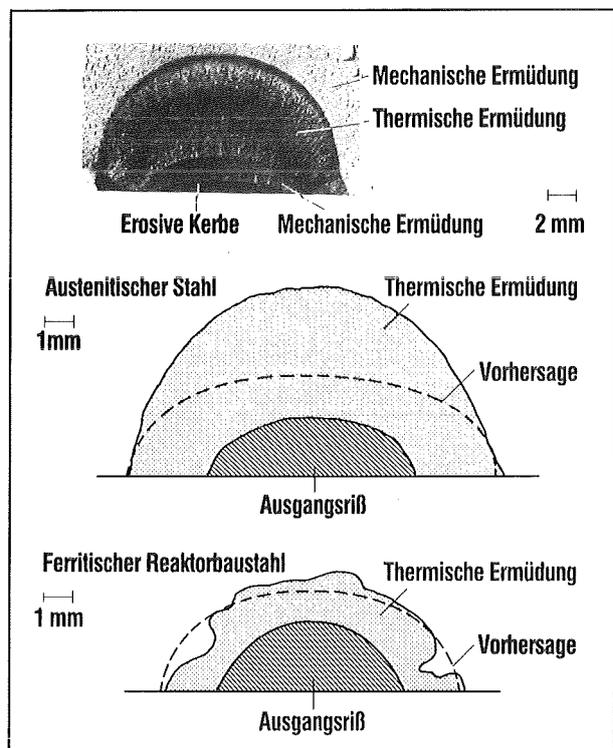


Abb. 31: Rißwachstum unter thermozyklischer Belastung:

- a) Bruchfläche eines austenitischen Stahls,
- b) Vergleich zwischen experimentellem und berechnetem Rißwachstum in einem austenitischen und einem ferritischen Stahl

In umfangreichen Versuchsreihen wurden das Ausbreitungsverhalten der durch die Wand gehenden Umfangsrisse in Rohrleitungen untersucht und Versagenskriterien aufgestellt. Diese Arbeiten sind von Bedeutung für die Leck-vor-Bruch-Analyse.

1.5.2 Hochtemperaturversagen

Stoffgesetze

Bei erhöhten Temperaturen versagen Bauteile durch Kriechschädigung bzw. durch eine Kombination von Kriech- und Ermüdungsschädigung. Die lokale Beanspruchung an einer gefährdeten Stelle des Bauteils wird durch die momentane Spannung und Dehnung bzw. durch die momentane Verformungsgeschwindigkeit beschrieben. Diese Größen ändern sich in Abhängigkeit vom äußeren Belastungsablauf wegen der Veränderung des Schädigungszustands durch inelastische Verformungen und wegen der Spannungumlagerung aufgrund der inhomogenen inelastischen Verformung. Das zeitlich veränderliche Verformungsverhalten wird durch Stoffgesetze beschrieben.

Für den austenitischen Stahl 1.4948 wurden aus Basisversuchen (Zug-, Kriech-, zyklische und Relaxationsversuche) die Parameter der Stoffgesetze bestimmt und anschließend Verifikationsexperimente durchgeführt, bei denen die Qualität der Stoffgesetze unter komplizierten Belastungsabläufen durch einen Vergleich zwischen Experiment und theoretischer Voraussage ermittelt werden kann. Parallel zu diesen experimentellen Arbeiten wurden die Stoffgesetze in finite Elementprogramme eingebaut und die dazu notwendigen Algorithmen entwickelt, um das Verhalten von Bauteilen berechnen zu können [3].

Die Lebensdaueranteil-Regel (LAR)

Die physikalischen Mechanismen der Hochtemperaturplastizität (HTP) sind diffusionsgesteuerte Vorgänge. Sie sind zum einen verantwortlich für die i. a. hohe Duktilität, zum anderen für das Phänomen der mikroskopischen Hohlraumbildung (Kriechkavitation). Letztere, da querschnittsvermindernd, ist die für die HTP typische, lebensdauerbestimmende Verformungsschädigungsart. Im Prinzip ist die Lebensdauer von Materialien theoretisch vorhersagbar, wenn die Keimbildungs- und Wachstumsgesetze der Kavitation, d. h. die charakteristischen Merkmale der Schädigung als Funktion der Belastungsbedingungen (Spannung σ , Temperatur T), und das sog. Versagenskriterium bekannt sind. Ein solches Vorgehen wird sich einfacher gestalten, wenn lebensdauerrelevante Strukturparameter (z. B. Art und Größe von Ausscheidungsteilchen) während der Belastung konstant sind. Für komplexe Werkstoffe und/oder extreme Belastungsbedingungen (z. B. bei Teilchenbestrahlung) ist solches nicht zu erwarten. Für praktische Belange

sind empirische Verfahren entwickelt worden [4]. Diese beruhen auf einem Versagenskriterium, der sog. LAR. Gemäß diesem Kriterium erfolgt das Versagen, wenn die Summe der Verhältnisse $\Delta t_i / t_{r,i}$ (die sog. Lebensanteile) gleich 1 ist. Δt_i ist die Dauer der i -ten Belastungsstufe, $\Delta t_{r,i}$ ist die den Belastungsstufen zugeordnete spannungs- und temperaturabhängige Standzeit. Für eine stetige Änderung der Belastungsbedingungen lautet die LAR

$$\int_0^{t^*} \frac{dt}{\tau[\sigma(t)]_{\theta_j}} = 1$$

t^* ist die gesuchte Lebensdauer, τ ist die sog. Lebensdauerfunktion. Letztere wird aus konventionellen Zeitstandversuchen gewonnen. θ_j bedeuten die oben erwähnten Strukturparameter. Sind diese zeitunabhängig (wie in der obigen Notation angenommen), so ist die Anwendung der LAR auch für komplexe Belastungsbedingungen verhältnismäßig einfach. Im anderen Fall muß τ aus Versuchen gewonnen werden, die den zeitabhängigen θ_j Rechnung tragen.

Diese im IMF entwickelte Methode wurde mit Erfolg bei Analysen des Kühlmittelstörfalls im Leichtwasserreaktor angewandt. Abbildung 32 zeigt als Beispiel die Berechnung von t^* für ein Zircaloy-Hüllrohr, das bei konstantem Innendruck einer Temperaturrampe ausgesetzt ist. Die Verlässlichkeit der berechneten Lebensdauer kann aus dem Vergleich mit dem Experiment eingesehen werden. Ferner findet die LAR auch Anwendung bei der Ermittlung der Materialschädigung durch niederfrequente Wechselverformung. Neben einem Ermüdungsanteil ist diese von Kavitationsschädigung begleitet. Es ist ein wichtiges Anliegen für die Lebensdauer vorhersage, die Beziehung zwischen diesen Schädigungsanteilen zu ermitteln.

Aus experimentellen Untersuchungen des Kavitationsverhaltens können Rückschlüsse gewonnen wer-

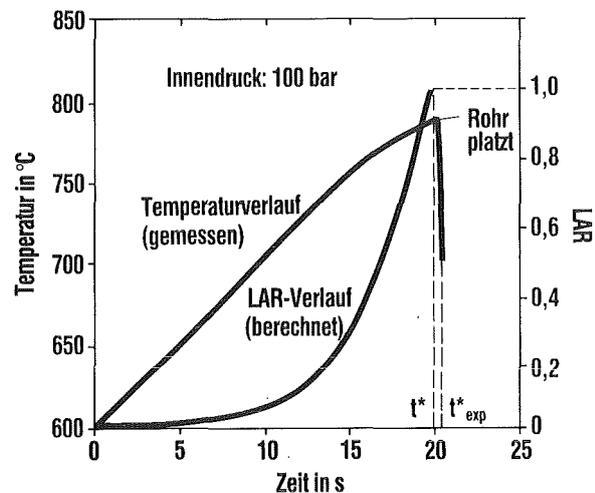


Abb. 32: Vergleich zwischen der nach der LAR berechneten Lebensdauer t^* und der gemessenen Lebensdauer t^*_{exp} in einem Zircaloy-Hüllrohr bei steigender Temperatur

den auf die Kinetik der Kriechschädigung, und diese kann mit Aussagen von Schädigungstheorien verglichen werden. Das ist von Bedeutung, weil dadurch Verbindungen zwischen mikroskopischen und empirischen Versagensmodellen hergestellt werden, die letztlich zum Verständnis empirischer Modelle beitragen. Solche im IMF angestellten Analysen haben zu Korrekturen hypothetischer Schädigungsmodelle und damit zur Verbesserung der Beschreibung des plastischen Verhaltens von Materialien geführt, welches durch die Kavitation wesentlich beeinflusst wird.

1.5.3 Probabilistik

In der probabilistischen Bruchmechanik wird versucht, die Zuverlässigkeit von rißbehafteten Bauteilen quantitativ zu erfassen. Während bei der deterministischen bruchmechanischen Bewertung davon ausgegangen wird, daß ein maximaler Riß, der z. B. die Tiefe der halben Wandstärke der zu bewertenden Komponente besitzt, nicht zum Versagen führen soll, wird bei der probabilistischen Betrachtung eine statistische Verteilung von Rissen angenommen. Gleichzeitig wird davon ausgegangen, daß der Werkstoffwiderstand gegen stabile oder instabile Rißausbreitung streut. Ebenso können die Belastungen des betrachteten Bauteils statistisch verteilte Größen sein. Die Versagenswahrscheinlichkeit ist die Wahrscheinlichkeit, einen Riß mit einer Größe zu finden, der einer Belastung ausgesetzt ist, die den Werkstoffwiderstand überwindet.

Im IMF wurden bisher zwei sicherheitsrelevante Bauteile mit den Methoden der probabilistischen Bruchmechanik untersucht: die Stahlhülle eines Druckwasserreaktors und ein Rohrkrümmer im Schnellen Brüter SNR 300. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde das Computerprogramm PARIS [5] zur probabilistischen Analyse rißbehafteter Strukturen entwickelt, mit dem eine derartige Analyse auch für Komponenten mit sehr geringer Ausfallwahrscheinlichkeit ($< 10^{-7}$) mit ausreichender numerischer Genauigkeit möglich ist. Außerdem wurde nachgewiesen, daß auch vergleichsweise einfache Näherungsverfahren auf dem Gebiet der probabilistischen Bruchmechanik erfolgreich eingesetzt werden können. Mit dem Programm PARIS kann eine probabilistische Leck-vor-Bruch-Analyse durchgeführt werden. Dabei muß nachgewiesen werden, daß für alle mit den vorliegenden Daten verträglichen und sinnvollen statistischen und bruchmechanischen Modelle die Wahrscheinlichkeit für ein Versagen durch Bruch, d. h. globale Instabilität, stets sehr viel kleiner ist als die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Lecks mit begrenzter Schädigung. Das wurde anhand des Rohrkrümmers im SNR 300 gezeigt.

Neben diesen numerischen Untersuchungen beschäftigt sich das IMF verstärkt mit Überlegungen, die auf

ein tieferes Verständnis der Ursachen der Werkstoffstreuung zielen. Für den Bereich des spröduktilen Übergangs von ferritischen Stählen wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen durchgeführt, um ein in der Literatur vorhandenes Modell für die beobachtete starke Streuung des Reißwiderstands zu bestätigen und zu erweitern. In einem weiteren Projekt soll versucht werden, die Entstehung und das Wachstum von kleinen Rissen, die bei Komponenten aus pulvermetallurgischen Werkstoffen lebensdauerbestimmend sind, mit der Streuung der Mikrostruktur zu korrelieren.

1.5.4 Dynamische Stabilität der plastischen Verformung

Die Behandlung der dynamischen Stabilität der plastischen Verformung beruht zunächst auf sehr allgemeinen Vorstellungen. Die plastische Verformung ist ein Energieaustauschvorgang zwischen dem Medium und der Umgebung, bei dem bekanntlich die dem Material zugeführte hochwertige Verformungsenergie während des Verformungsvorgangs nur zum geringen Teil gespeichert, zum größten Teil jedoch als Wärme degradiert wird. Die Dynamik der mikroskopischen Versetzungsprozesse dieses entropieerzeugenden, fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht verlaufenden Vorgangs ist nichtlinear und beispielhaft irreversibel. Solche Merkmale sind klassentypisch für dynamisch nichtlineare Vielteilchensysteme, die ständig Energie und/oder Materie mit der Umgebung austauschen und somit Zwangsbedingungen unterliegen. Eines ihrer wesentlichen Merkmale ist die Tendenz zur Ausbildung von Ordnungszuständen, den Autostrukturen. Deren Periodizität, ausgedrückt durch die Wellenlänge, ist um Größenordnungen verschieden vom mittleren Teilchenabstand. Die mit der Strukturierung zusammenhängende Erhöhung des Ordnungszustands erfordert hinreichenden Entropieexport über die Systemgrenze. Solche z. B. für die Biologie prototypischen dissipativen Systeme können stationäre Nichtgleichgewichtszustände herstellen, die vergleichsweise das Gegenstück zu dem in der Natur strenggenommen nicht existenten thermodynamischen Gleichgewichtszustand sind. Zum einen wird die „Art“ solcher durch sog. Selbstorganisation gebildeten Autostrukturen durch die aufgeprägten Zwangsbedingungen festgelegt, zum anderen bestimmen diese Strukturen in einer rückkopplungsartigen Wechselwirkung das Verhalten des Systems gegenüber der Umgebung. Änderungen der äußeren Bedingungen bewirken u. U. Änderungen der Autostruktur.

Die Übertragung dieser Vorstellungen auf plastisch deformierende Kristalle führt weniger zu einem erweiterten Verständnis einzelner Effekte als vielmehr zum Versuch, bestimmte Gesichtspunkte der Kristallplastizität einer Neueinordnung, d. h. einer Verallgemeinerung zu unterziehen. Die im Rahmen dieser Be-

trachtung relevanten Systemelemente sind Gitterfehler, hier in der Hauptsache Versetzungen. Den Autostrukturen entsprechen räumlich geordnete Versetzungsstrukturen, deren Entstehung durch plastisches Fließen wohl das charakteristischste, von der Stoffklasse und der Verformungsweise unabhängige Merkmal der Kristallplastizität darstellt. Die Bildung von mehr oder weniger regelmäßigen Versetzungsanordnungen wurde bislang mit Hilfe des Minimierungsprinzips der freien Energie erklärt, dessen Anwendung auf das vorliegende Problem nicht unumstritten ist. Im Unterschied dazu erfolgt die Gleichgewichtseinstellung gemäß dem hier verwendeten Verfahren durch dynamische Wechselwirkung der Systemelemente.

Der Ausgangspunkt der Betrachtungen ist das an Viel- und Einkristallen beobachtete Phänomen der sog. dynamischen Rekristallisation (DRX), das darauf beruht, daß eine sich bei hohen Verformungstemperaturen bildende Verformungssubstruktur u. U. desintegriert. Der Vorgang äußert sich makroskopisch durch eine Instabilität des plastischen Fließens. Das in [6] entwickelte zeitdiskrete Versetzungs-Populationsmodell beschreibt die zeitliche Entwicklung der für die DRX als maßgeblich angenommenen mobilen Versetzungsdichte und untersucht die Abhängigkeit der ihr zugeordneten dynamischen Gleichgewichtsdichte ρ_e vom Systemparameter α (Abb. 33). Dieser enthält die äußeren Belastungsbedingungen sowie Strukturparameter. Das dynamische Gleichgewicht kommt zustande durch die Gleichheit der Versetzungserzeugungs- und Vernichtungsrate. Die Funktion $\rho_e(\alpha)$ weist oberhalb eines kritischen Werts $\alpha = 3$ Bifurkationen auf (Abb. 33). Daraus folgen für $\alpha > 3$ wenigstens zwei

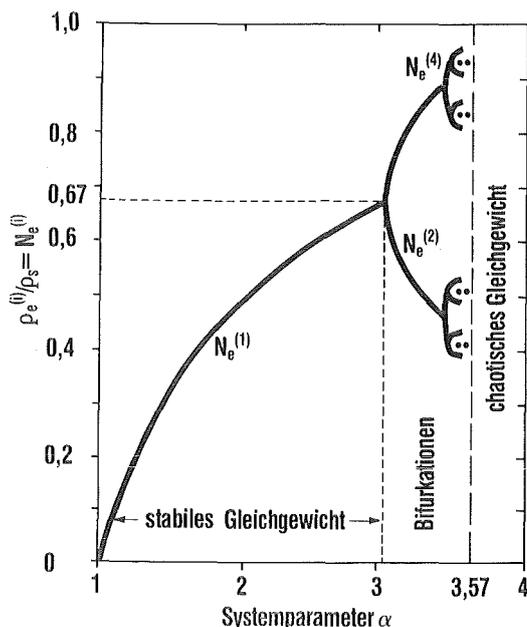


Abb. 33: Bifurkationsdiagramm der Gleichgewichtsdichte ρ_e ; dabei ist ρ_s die Gesamtversetzungsdichte für den verfestigungslosen Zustand [6]

Gleichgewichtswerte ρ_e , zwischen denen die mobile Dichte oszillieren kann. Untersuchungen haben gezeigt, daß der kritische Wert $\alpha^* = 3$ mit der Einsatzzspannung σ_R der DRX im Zusammenhang steht und daß das Modell somit die Bedingungen der Desintegration der Verformungsstruktur beschreiben kann. Der Systemparameter α ist korreliert mit dem Verhältnis aus Verformungsenergie W und gespeicherter Energie W_s , welches als Maß für den Abstand des Systems vom thermodynamischen Gleichgewicht dienen kann. Die Einführung der Energiespeicherrate $dW_s/dW = W'_s$ führt zu einem Stabilitätskriterium; danach ist die Desintegration der Verformungsstruktur durch unzureichenden Entropieexport des verformten Materials bedingt.

Literatur zu 1.5

- [1] C. Mattheck, Effektive Methoden zur Beschreibung des lokalen Versagens von Strukturen, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 18, Nr. 25, 1986
- [2] D. Munz, Development of a leak-before-break methodology, in Structural Mechanics in Reactor Technology, Advances 1987, Hrsg. F. H. Wittmann, Balkema, Rotterdam, 1987, S. 155 - 174
- [3] K. Hornberger, Anwendung viskoplastischer Stoffgesetze in finite Element-Programmen, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1988
- [4] M. Boček, M. Hoffmann, High-temperature thermal creep of materials under nonstationary stress and/or temperature loading conditions, Nucl. Eng. Design/Fusion 2 (1985) 29 - 52
- [5] A. Brückner-Foit, Probabilistic analysis of crack containing structures with the PARIS code, KfK-Bericht 4286 (1987)
- [6] M. Boček, The dynamic stability of plastic flow, Z. Metallk. 78 (1988) 132 - 144

2 Anwendungsorientierte Beiträge

2.1 Entwicklung und Erprobung von Brennelementen für Schnelle Brüter

Mit der Entwicklung und Erprobung von Brennelementen für Schnelle Brüter betrat das Kernforschungszentrum ein Aufgabengebiet mit stark innovativem Charakter. Während die Brennelemente für Leichtwasserreaktoren amerikanischen Grundkonzepten folgten, gab es für Schnellbrüterbrennelemente kein richtungweisendes Konzept. Es war vielmehr so, daß mannigfaltige Entwürfe dem vorerst noch wenig gezügelten Erfindergeist entsprangen. Nach anfänglichen Überlegungen zu Brennelementtypen mit metallischem Brennstoff wurde schon Anfang der sechziger Jahre die Entscheidung für keramischen Brennstoff in einer Metallhülle gefällt. Als Brennstoffkeramik wurde vornehmlich Uran-Plutonium-Mischoxid in Form von verdichtetem Granuliertpulver oder gesinterten Tabletten betrachtet. Als weitere Materialvarianten zum Oxidsystem traten bereits von Anfang an Uran-Plutonium-Karbide und -Nitride auf. Die Konfiguration eines Brennelements kam erst nach einiger Zeit auf die — heute quasi als naturgegeben angesehene — Stabbündelform. Dies möge der Hinweis auf das einige Zeit ernsthaft verfolgte Konzept der „Molybdän-Querlochplatte“ mit Pulverbrennstoff-Füllung beleuchten. Auch spitzfindige Ideen mit „Pastenbrennstoff“ bildeten ein Intermezzo im damals sich zunehmend verdichtenden weltweiten Meinungsaustausch.

Am Beginn einer derartigen Entwicklung steht die Frage: Was soll das Brüterbrennelement leisten? Die Antworten, die gegeben wurden, sind nahezu zeitlos gültig:

- Das Brennelement soll bei hoher spezifischer Leistung eine Standzeit bis zu sehr hohem Abbrand — in der Größenordnung 100 MWd pro kg Schwermetall und darüber — aushalten.
- Die thermohydraulische Auslegung der Brennstäbe und der Bündelkonfiguration soll dem hohen Temperaturniveau im Kühlmedium Natrium entsprechen und außerdem möglichst geringe radiale Temperaturgradienten über dem Bündelquerschnitt bedingen.
- Die Bruttoreate, d. h. die mit dem Abbrand im Brennstoff einhergehende Erzeugung von Plutonium aus U-238, soll möglichst groß sein, um einerseits den Reaktivitätswert des Brennelements im Laufe des Abbrands nicht zu stark absinken zu lassen, um andererseits die sog. Verdopplungszeit — das ist die Zeit, in der sich der Spaltstoffeinsatz eines Brutreaktors verdoppelt — unter etwa zehn Jahre zu halten. Letztgenannte Bedingung spielt heute eine untergeordnete Rolle, da für einen Brüterzubau vorerst genügend Plutonium aus Leichtwasserreaktoren verfügbar wäre.

- Die Herstellung der Brennstäbe und Brennelemente soll „industrialisierbar“ sein, d. h. die Technik muß in allen ihren Schritten einschließlich der Qualitätssicherung für einen großen und damit kostengünstigen Durchsatz im Prinzip geeignet sein. Der Anteil der Herstellung an den Brennstoffkreislaufkosten insgesamt muß sicher unter einem Drittel bleiben.

- Die Brennelemente müssen mit bereits etablierten Methoden, nämlich dem sog. Purex-Prozeß wiederaufarbeitbar sein, eine Forderung, die wegen des hohen Plutoniumgehalts im Brüterbrennstoff bestimmte Vorkehrungen beim Herstellungsprozeß verlangt.

- Die Brennelemente sollen prinzipiell nicht nur für den stationären Betrieb geeignet sein, sondern normale betriebliche Leistungstransienten bis hin zu einem Lastfolgebetrieb eines Kraftwerks aushalten.

- Bei einem (nicht ganz auszuschließenden) echten Störfall mit Stabbruch und lokalem Brennstoffschmelzen soll die sichere Möglichkeit der Nachkühlung erhalten bleiben. Wichtig hierbei ist, daß eine Schadenspropagation im Brennelement und im Reaktorkern beschränkt bleibt.

Alle unsere Arbeiten zur Brennelemententwicklung finden im Rahmen des Projekts Schneller Brüter des Kernforschungszentrums statt, darüber hinausgehend in der deutschen Entwicklungsgemeinschaft mit den Industriepartnern INTERATOM und ALKEM und in europäischer Zusammenarbeit mit Belgien, Niederlande, Frankreich, Italien und Großbritannien.

Ein erster Entwicklungsabschnitt bei diesem sehr umfangreichen Forschungsprogramm kam Anfang der siebziger Jahre zu einem gewissen Abschluß, etwa zeitgleich mit dem Baubeginn des Schnellbrüter-Prototypreaktors SNR 300 in Kalkar am Niederrhein. Einen umfassenden Überblick des damit erreichten Kenntnis- und Entwicklungsstands gibt eine zusammenfassende Darstellung mit Beiträgen vieler Einzelautoren [1]. Der Anschluß an die weltweite Brüterentwicklung und der Vergleich der Brennelementkonzepte untereinander runden diese Entwicklungsphase ab. Während die Hauptlinie aller Entwicklungsarbeiten das Brennelement mit Oxidbrennstoff betraf, wurde — im Sinne einer über den SNR 300 hinausweisenden fortschrittlichen Zielsetzung — ab etwa 1968 bereits ein „Kerbidprogramm“ aufgestellt [2]. Ebenso begann um diese Zeit die intensive Beschäftigung mit modelltheoretischen Grundlagen für die Auslegung von Schnellbrüterbrennelementen und deren Verhalten unter Bestrahlung.

2.1.1 Brennelementauslegung

Die Brennelementauslegung im deutschen Schnellbrüter-Entwicklungsprogramm hat die einleitend genannten Anforderungen berücksichtigt. Als Brennstoff wurde Uran-Plutonium-Mischoxid gewählt, das bei Stableistungen bis zu 50 kW/m einen hohen Abbrand erwarten läßt (s. Beitrag 3.6). Als Hüll- und Strukturmaterial dienen gegen neutroneninduziertes Schwellen resistente, hochlegierte austenitische Edelstähle und Nickelbasislegierungen (s. Beitrag 3.3). Die Optimierung des Brennstabdurchmessers berücksichtigte früher stärker die Brutrate und den damit einhergehenden Plutoniumgewinn und führte so zu einem Wert um 6 mm. Später trat der Wert des Plutoniums zurück und die Herstellungskosten pro Stab in den Vordergrund: Der optimierte Stabdurchmesser wurde damit auf ca. 8 mm erhöht.

Beim Brennstoff selbst ging die Diskussion lange Zeit um die Homogenität der UO_2 - PuO_2 -Vermischung, um die Stöchiometrievariation im Sauerstoffgehalt, um die Brennstoff-Form (grobes einvibrierbares Pulver oder maßgenaue gesinterte Tablette ohne oder mit Zentralloch) und nicht zuletzt um die Dichte der Keramik. Die Homogenität — und damit eine gute Auflösbarkeit bei der Wiederaufarbeitung — wird bei mechanischer Mischung der Pulverkomponenten durch spezielle, sehr intensive Mahlverfahren erreicht oder — besser noch — durch Kofällen des Mischoxidpulvers aus den Uran-Plutonium-Nitratlösungen. Der Sauerstoffgehalt im gesinterten Brennstoff wird deutlich unterstöchiometrisch eingestellt, damit bei zunehmendem Abbrand der dann ebenfalls zunehmende freie Sauerstoff keine für die Hüllwandinnenkorrosion kritische Grenze übersteigt. Die vielfältigen Entwicklungsarbeiten mit Vibrierbrennstoff waren im Prinzip zwar erfolgreich, der erwartete Vorteil bei den Stabherstellungskosten im Vergleich zur etablierten Technik der gesinterten Tabletten stellte sich jedoch nicht ein. Der Zielwert der mittleren Brennstoffdichte innerhalb der Stabhüllung — das ist die sog. Schmierdichte — wurde früher mit 80 % des theoretischen Werts angestrebt, um genügend Platz für die festen Spaltprodukte verfügbar zu haben. Dies führte unter Berücksichtigung des Einfüllspalts und einer Stirnflächeneinsenkung ("dishing") an den Brennstofftabletten zu einer Brennstoffmaterialdichte um 85 % th. D. Nach vielen Experimenten bei gleichzeitigem weltweiten Erfahrungsaustausch konnten die Zielwerte auf 85 % Schmierdichte und über 90 % Materialdichte angehoben werden.

Einen langen Entwicklungsweg hat die Frage des Spaltgasplenums im Brüterbrennstab hinter sich. Sie hängt mit dem Ausmaß der tatsächlichen Spaltgasfreisetzung zusammen, wurde aber letztlich von Sicherheitsannahmen dominiert: Bei 100 % Spaltgasfreisetzung soll beim Höchstabbrand der Spaltgasinnen-druck einen Betrag von ca. 70 bar bei Betriebstempe-

ratur nicht überschreiten, was zu einem Spaltgasplenum von etwa $\frac{2}{3}$ der Länge der Brennstoffsäule führt. Einige Zeit verursachte auch die Positionierung des Plenums (nämlich oberhalb oder unterhalb der Brennstoffsäule) eine sicherheitsorientierte Diskussion. Das Argument, daß ein Plenum „unten“ die Möglichkeit einer Rekritikalität beim störfallbedingten Brennstoffschmelzen begünstige, erwies sich als nicht stichhaltig. Der Vorteil der Anordnung „unten“ liegt darin, daß ein Volumen am kälteren Kühlmittel einlauf — Na-Kühlung im Kern von unten nach oben! — bei gleichem Druck mehr Spaltgas aufnehmen kann. In diesem Zusammenhang sei auf eine heute etwas kurios anmutende Auslegungsidee hingewiesen, den sog. „vented fuel“: Man überlegte (und erprobte sogar) die Möglichkeit des betriebsmäßigen Entgasens aus den Brennstäben entweder direkt in das Kühlmittel oder über Sammelleitungen in ein zentrales Plenum.

Bei der konstruktiven Auslegung des ganzen Brennelementbündels ist die Abstandshalterung das Hauptproblem. Die bei der deutschen Entwicklungslinie gewählten Gitterabstandshalter führen — im Vergleich zu Wendeldrahtabstandshalter — zu einer günstigeren

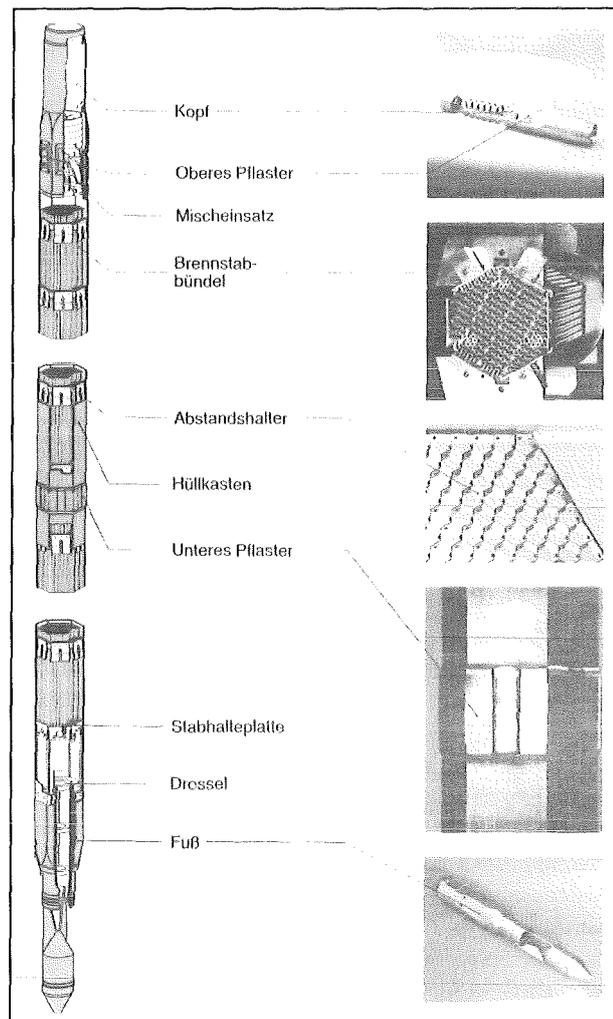


Abb. 34: Das Brennelement Mark Ia für den SNR 300

Tab. 2: Auslegungs- und Betriebsdaten der Brennelemente in den deutschen Schnellbrüter-Reaktoren

	KNK II-Testzone		SNR 300	
	Mark Ia	Mark II	Mark Ia	Mark II
<u>Brennstoff</u>				
Material	UO ₂ -PuO ₂			
Durchmesser (mm)	5,09	6,41	5,09	6,41
Materialdichte (% th.D.)	86,5	92	86,5	92
Schmierdichte (% th.D.)	80	85	80	87
<u>Hülle</u>				
Material (Werkstoff-Nr.)	1.4970/81/88	1.4970	1.4970	1.4970
Wandstärke (mm)	0,38	0,50	0,38	0,50
<u>Brennstab</u>				
Durchmesser (mm)	6,0	7,6	6,0	7,6
Gesamtlänge (mm)	1541	156	2475	2475
- Oberer Brutmantel	200	190	400	400
- Brennstoff	600	600	950	950
- Unterer Brutmantel	200	190	400	400
- Spaltgasraum	517	499	655	655
- Diam. Spalt zw. Brennstoff und Hülle (μm)	150	190	210	190
<u>Brennelement</u>				
Querschnitt	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Abstandshalter	Wabengitter	Wabengitter	Wabengitter	Wabengitter
Stäbe pro Bündel	211	127	166	127
Stabteilungsverhältnis	1,32	1,16	1,32	1,17
Gesamtlänge (mm)	2253	2253	3700	3700
<u>Betriebsdaten</u>				
Max. lineare Stableistung (kW/m)	46	44	35	45
Max. Hüllwandmittentemperatur (°C)	620	600	610	610
Max. lokaler Abbrand (MWd/kg M)	90	85	85	115
Max. Hüllschädigung durch schnelle Neutronen (dpa)	30	45	65	115

Temperaturverteilung über dem Bündelquerschnitt. Der hexagonale Brennelementkasten mit Fuß- und Kopfstück umschließt das Bündel und garantiert die Gesamtintegrität im Kernverband, s. auch Beitrag 2.2.

Die Entwicklungsarbeiten im Kernforschungszentrum Karlsruhe, an denen außer dem Institut für Material- und Festkörperforschung mit seinen Teilinstituten besonders auch die Heißen Zellen der Hauptabteilung Kerntechnische Betriebe beteiligt waren und sind, waren immer auf die praktische Anwendung in den beiden deutschen Schnellbrüterreaktoren, der Anlage KNK II in Karlsruhe und dem Prototypkraftwerk SNR 300 in Kalkar hin orientiert. In Tabelle 2 sind die Auslegungs- und Betriebsdaten dieser Brennelemente zusammengefaßt, Abbildung 34 bringt eine Übersicht über das SNR 300-Brennelement. Der erste Reaktorkern Mark Ia ist aus Brennstäben mit 6 mm Durchmesser aufgebaut, entsprechend den Auslegungskriterien um das Jahr 1970. Der zweite Kern wird Mark II-Elemente mit einem Stabdurchmesser von 7,6 mm ent-

halten zufolge der später veränderten Optimierung des Brennstoffkreislaufs.

Während der mehr als 20jährigen Entwicklungsepoche seit Mitte der 60iger Jahre fand ständig ein Ergebnis- und Erfahrungsaustausch mit den anderen Schnellbrütergruppen in der Welt statt, vornehmlich mit den europäischen Partnern, den USA und Japan. Es gibt große Parallelen in der Brennelementauslegung, wie eine bereits in den siebziger Jahren aufgestellte Übersicht aufweist [3]. Der jetzt erreichte Entwicklungsstand ist in zusammenfassenden Darstellungen mit Beiträgen zahlreicher Autoren dokumentiert [4].

2.1.2 Experimentelle Erprobung

Während die endgültige Brennelementauslegung vorwiegend in Händen der Industriepartner liegt, bestehen die Hauptbeiträge von seiten des KfK in der expe-

rimentellen Erprobung in vielfältigen Bestrahlungsexperimenten, in deren Auswertung in Heißen Zellen und in der modelltheoretischen Deutung der Ergebnisse. Ein Bestrahlungsexperiment an Brennstäben oder ganzen Brennelementen erfordert interdisziplinäre Zusammenarbeit und einen langen Atem. Von der ersten Idee und Aufgabenstellung bis zur Auswertung aller Ergebnisse kann es durchaus fünf Jahre und mehr dauern. Die von KfK seit etwa 1963 ausgelegten und durchgeführten Bestrahlungsexperimente kann man nach folgenden Zielsetzungen einteilen:

- Stationäre Kurzstabbestrahlungen mit ersten Hinweisen auf das Brennstoffverhalten
- Stationäre Brennstabbestrahlungen bis zu hohem Abbrand
- Stationäre Bündelbestrahlungen
- Bestrahlungsversuche unter Überlast
- Bestrahlungsversuche mit definierten Betriebsstransienten
- Verhalten von defekten Brennstäben unter Bestrahlung
- Verhalten von Brennstäben bei Störfalltransienten
- Brennelementbündel mit Kühlmittelblockaden unter Bestrahlung

Für diese Bestrahlungsexperimente wurden die folgenden Thermischen und Schnellen Reaktoren als Testbett herangezogen:

- FR 2 in Karlsruhe
- BR 2 in Mol
- HFR in Petten
- DFR in Dounreay
- PFR in Dounreay
- Rapsodie in Cadarache
- Phénix in Marcoule
- KNK II in Karlsruhe
- Siloe in Grenoble
- Cabri in Cadarache

Für ein Bestrahlungsexperiment sind mehrere Schritte der Vorbereitung und „Nachbereitung“ erforderlich. Um dies alles sachgerecht durchzuführen, ist die Zusammenarbeit von verschiedenen Expertengruppen unerlässlich. Für die Bestrahlungseinrichtungen und die eigentliche Durchführung der Bestrahlung im Reaktor sind vorwiegend Ingenieure und Reaktortechniker zuständig. Die Auslegung des Experiments, die Prüflingsherstellung, die Nachuntersuchung und Auswertung liegen in den Händen von Physikern, Chemikern und Materialkundlern. Nicht gering einzuschätzen ist dabei der Aufwand für die übergeordnete logistische und administrative Betreuung bei einem derartigen örtlich und zeitlich unterteilten Gesamtvorhaben.

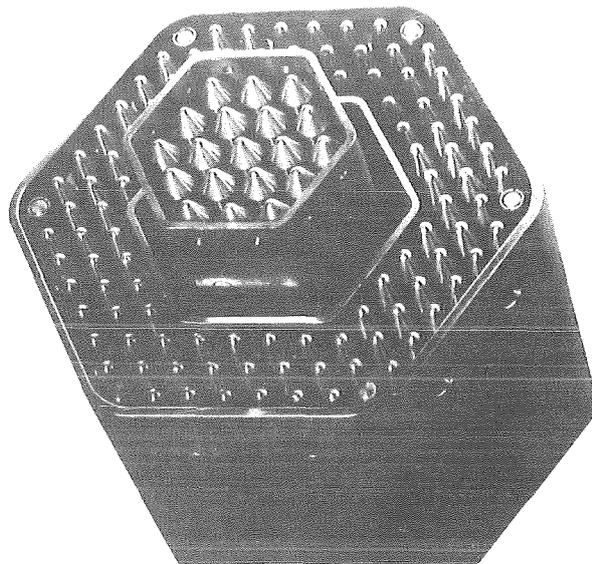


Abb. 35: Ringbrennelement im Schnellbrüter-Reaktor KNK II mit auswechselbarem Testbündel

Für die Bestrahlung von ganzen Brennstabbündeln im Testbett Schneller Reaktoren sind keine besonderen Einrichtungen nötig, wenn die äußeren Bündelabmessungen dem Bündelstandard des Reaktors entsprechen. Die Bestrahlung kleinerer Testbündel aber erfolgt zum Beispiel innerhalb besonderer Träger, die als Ringbündel der vorgesehenen Position im Reaktorkern angepaßt sind und mit ihren normalen Brennstäben einen Reaktivitätsbeitrag liefern, s. hierzu Abbildung 35. Zur Bestrahlung von kurzen und langen Einzelstäben werden Bestrahlungseinsätze angefertigt, wie z. B. die im FR 2 in großer Anzahl benutzten Kapselversuchseinsätze mit verschiedenartiger Instrumentierung.

Die eigentlichen Prüflinge — seien es einzelne Brennstäbe oder ganze Bündel — verlangen bei ihrer Auslegung und Herstellung außerordentliche Sorgfalt und bedeutenden Aufwand. Die Spezifikationen sind im allgemeinen umfassender und fordern engere Toleranzen als bei Standardstäben, da eine quantitative Auswertung nach der Bestrahlung nur möglich und sinnvoll ist, wenn die tatsächlichen Parameter eines Prüflings genau definiert und verifiziert sind. Eine entsprechende Qualitätskontrolle umfaßt u. a. die genaue Vermessung des Hüllrohrs einschließlich der Prüfung auf Fehlerfreiheit, die vollständige Schweißnahtkontrolle, die Qualifizierung der Brennstofftabletten auf Maßhaltigkeit, Dichte, Isotopenzusammensetzung, Sauerstoffgehalt, Verunreinigungen, Porositätsverteilung und Homogenität.

Der tatsächliche Ablauf der Bestrahlung (Reaktorleistung, Temperatur) weicht oftmals nicht unerheblich von dem beabsichtigten Verlauf ab. Um so wichtiger ist eine genaue Dokumentation, die durch die jeweilige Reaktorbetriebsgruppe vorgenommen wird. Mit zu-

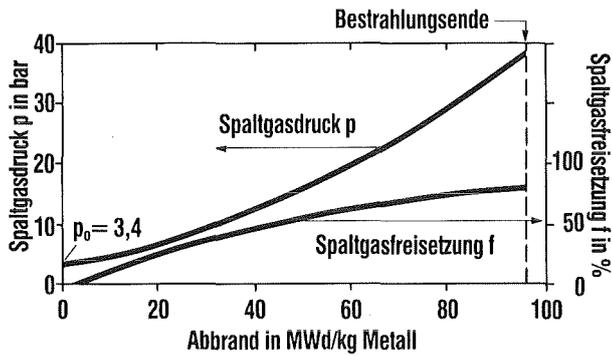


Abb. 36: Spaltgasdruckaufbau und -freisetzung als Funktion des Abbrands:

- Prüfling Nr. 4 des Bestrahlungsversuchs Mol 8C im BR 2
- Anfangsdruck der Heliumfüllung $p_0 = 3,4$ bar
- Spaltgasdruck (gemessen) am Bestrahlungsende 39 bar
- Spaltgasfreisetzung (errechnet) am Bestrahlungsende 75 %

sätzlichen Einrichtungen und speziell ausgerüsteten Prüflingen lassen sich „in-pile“, d. h. während der Bestrahlung, die wirklichen Werte der Brennstoffzentraltemperatur oder des Spaltgasdruckaufbaus bestimmen. Als Beispiel ist in Abbildung 36 der während der Bestrahlung direkt gemessene Spaltgasdruckaufbau an einem Brennstabprüfling aus dem Bestrahlungsexperiment Mol 8C im BR 2 dargestellt. Dies ermöglicht eine sehr unmittelbare Kontrolle der Auslegungsrechnungen.

Während im Bestrahlungsverlauf — von wenigen, besonders instrumentierten Experimenten abgesehen — praktisch nur eine Ja/Nein-Aussage bezüglich der Stabintegrität zu erhalten ist, bringt die detaillierte Nachuntersuchung viele qualitative und quantitative Einzelantworten. Wegen der hohen Radioaktivität, die vor allem von den Spaltprodukten herrührt, und der vornehmlich durch das Plutonium bedingten Radiontoxizität, müssen alle Einzeluntersuchungen in α -dichten, für β - γ -Strahlung abgeschirmten Zellen, den „Heißen Zellen“, in fernbedienter Arbeitsweise durchgeführt werden. An eine Serie zerstörungsfreier Untersuchungen schließen sich die zerstörenden Untersuchungen an. Sie alle zusammen geben Aufschluß über äußere und innere geometrische Änderungen, über Spaltgasfreisetzung und -druckaufbau, über Wanderungserscheinungen der Brennstoffkomponenten und der Spaltprodukte zufolge von Temperatur- und Konzentrationsgradienten, über Wechselwirkungserscheinungen zwischen Brennstoff und Hülle sowie über Reißbildungs- und Ausheilungsvorgänge im Brennstoff. Aus den kreisförmigen Strukturzonen im bestrahlten Stabquerschnitt mit dem Zentralloch läßt sich auf die radiale Temperaturverteilung schließen. Ein typisches Beispiel für die Änderungen der Brennstoffstruktur und -zusammensetzung bietet Abbil-

dung 37. Der keramographische Schliff des Stabquerschnitts zeigt den im Lauf des Abbrands entstandenen zentralen Hohlraum und die unterschiedlichen Strukturzonen im Brennstoff einschließlich der vorwiegend radial orientierten Abkühlungsrisse. Die α -Autoradiographie des Querschliffs deutet die radiale Wande-

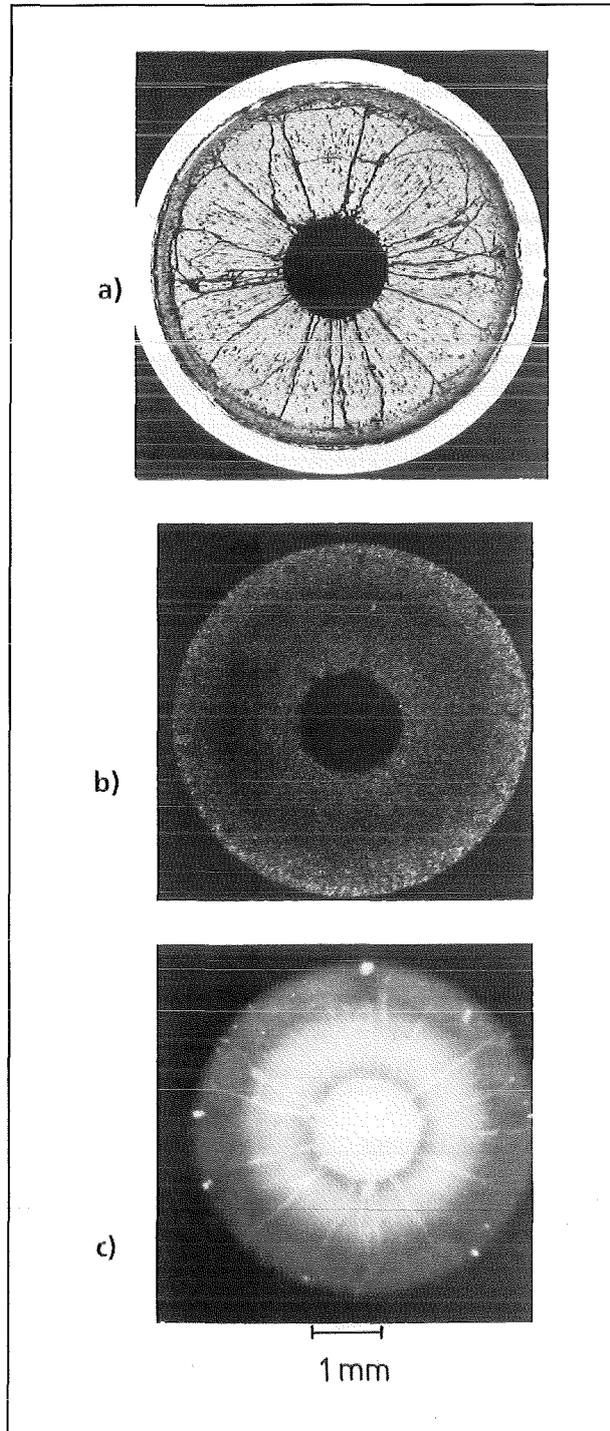


Abb. 37: Brennstabquerschnitt nach einem Abbrand von 100 MWd/kg M bei 50 kW/m Stabileistung, Mischoxidbrennstoff mit 20 % PuO_2

- a) keramographischer Schliff des Querschnitts
- b) α -Autoradiographie
- c) β - γ -Autoradiographie

rung des Plutoniums (sowohl nach außen als auch nach innen) an. Die β - γ -Autoradiographie macht Aussagen über die Wanderung und die lokale Konzentration der Spaltprodukte.

Die Liste der im Lauf der KfK-Schnellbrüterentwicklung für Brennstäbe und Brennelemente durchgeführten Bestrahlungsexperimente ist sehr umfangreich. Der weit überwiegende Teil der Experimente bezieht sich auf Brennstäbe und Stabbündel mit Mischoxidbrennstoff mit dem Ziel, für KNK II und SNR 300 die Brennelementauslegung experimentell zu qualifizieren. Tabelle 3 soll hierzu einen Eindruck vermitteln.

Die Bestrahlungen im Karbidprogramm dagegen hatten das Ziel, grundlegende Auslegungs- und Betriebsparameter für ein zukünftiges Hochleistungsbrennelement zu ermitteln.

2.1.3 Bewertung und Ausblick

Eine zusammenfassende Bewertung aller Entwicklungsarbeiten ist im Licht der tatsächlichen Betriebsbedingungen vorzunehmen. Eine unverzichtbare Hilfe sowohl bei der Auslegung von Brennelementen als auch bei der Auswertung von Experimenten und Be-

Tab. 3: Bestrahlungsexperimente der KfK-Schnellbrüterentwicklung — Brennstäbe und Brennelemente mit UO_2 - PuO_2 -Mischoxid

Versuchsbezeichnung	Prüflinge	Reaktor	Zeitraum	Zielsetzung
Kapselversuche Vg. 4, 5 und 7	Stabproben	FR 2	1968 – 81	Stationäre
Kapselversuche Mol 8, 12 und 16	Stäbe	BR 2	1968 – 74	Betriebsbedingungen:
DFR 304	Stäbe	DFR	1967 – 69	- Änderungen der Brennstoffstruktur
DFR 350	Bündel	DFR	1969/70	
DFR 435	Stäbe	DFR	1971/72	- Kriechen und Schwellen des Brennstoffs
RAPSODIE I-102 und -103	Bündel	RAPSODIE	1971/72	
DFR 455	Bündel	DFR	1973/74	- Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle
Loop-Bestrahlungen Mol 7A, 7D	Bündel	BR 2	1968 – 76	
RAPSODIE II	Bündel	RAPSODIE	1975 – 80	- Erprobung des Bündelverbands nach Mark Ia- bzw. Mark II-Auslegung bis zu hohem Abbrand
KNK II/1-Testzone	Bündel	KNK II	1977 – 83	
CHARLEMAGNE	Bündel	PHENIX	1982 – 84	
SNR-PHENIX 1 und 2	Bündel	PHENIX	1983 – 87	
SAPHIR	Bündel	PHENIX	1983 – 86	- Erprobung unterschiedlicher Abstandshalter
POUSSIX	Bündel	PHENIX	1985 – 87	
GIGONDAS	Bündel	PHENIX	1987	- Spezifikationsgrenzen
KNK II/2-Testzone	Bündel	KNK II	1983 – 90	
TOAST	Bündel	KNK II	1991/92	
Loop-Versuche Vg. 3 und 5	Stabproben	FR 2	1969 – 76	Instationäre
MOL 10	Stabproben	BR 2	1976/77	Betriebsbedingungen:
DUELL I und II	Stabproben	HFR	1979 – 82	- Anfahrverhalten
KAKADU	Stäbe	HFR	seit 1983	- Leistungswechsel
MEDINA	Stabproben	HFR	1986 – 88	- Zyklbetrieb
RELIEF	Stäbe	HFR	1987 – 90	- Lastfolgeverhalten
TETRA	Bündel	KNK II	ab 1992	
POTOM	Stabproben	HFR	1983 – 88	- Bestrahlungen bis bzw. unter Überlast
TOP	Stabproben	HFR	1986	
OPEQU	Stabproben	HFR	seit 1987	- Leistungsexkursionen bis Brennstoffschmelzen
OPOST	Stabproben	HFR	ab 1989	
MOL 7C/1 bis 7	Bündel	BR 2	seit 1981	
VIC 1 / MOL 18	Stäbe	BR 2	1981/84/85	Kühlungsstörungen
CABRI 1	Stäbe	CABRI	1978 – 88	Störfalltransienten
CABRI 2	Stäbe	CABRI	seit 1988	
MOL 7B	Bündel	BR 2	1972 – 74	Weiterbetrieb nach Stabschäden
SILOE/VOLGA-Programm	Stäbe	SILOE	1978 – 86	

triebsergebnissen ist die numerisch-mathematische Behandlung der vielfältigen Vorgänge mit Hilfe modelltheoretischer Vorstellungen. Beispiele hierfür sind die im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelten Rechenprogramme der sog. „SATURN-Reihe“.

Für die abschließende Auswertung eines Bestrahlungsexperimentes sind alle Einzelschritte von der Auslegung und Spezifikation bis zur Nachuntersuchung zu erfassen. So kann z. B. mit Hilfe des modelltheoretischen Rechenprogramms SATURN-FS 1 die Umstrukturierung des Brennstoffs berechnet und mit experimentellen Werten aus der Nachuntersuchung verglichen werden (s. Abb. 38) [5]. Als Gesamtergebnis dieser Entwicklungsarbeiten läßt sich zusammenfassend feststellen:

- Das Brennstabkonzept mit U-Pu-Mischoxid-Brennstoff und einer Hülle aus dem titanstabilisierten Edelstahl 1.4970 (s. Beitrag 3.3) mit einem Stabdurchmesser von 6 mm, wie es im Erstkern des SNR 300 zum Einsatz kommt, ist für stationäre Betriebsbedingungen einschließlich der betrieblichen Transienten bei einer maximalen Stableistung um 50 kW/m bis zu einem Abbrand von 100 MWd/kg Schwermetall erprobt und zuverlässig.

- Das Brennelementbündelkonzept mit 6 mm-Stäben in funkenerodierten Gitterabstandshaltern gemäß der Mark Ia-Auslegung des SNR 300-Kerns ist einsetzbar und läßt die Integrität bis zu dem anvisierten Abbrandwert von 85 MWd/kg Schwermetall erwarten.

- In einem KNK II-Langzeitexperiment wurde ein reguläres Brennelement bis zu einem Spitzenabbrand von 175 MWd/kg Schwermetall geführt. Dies ist der höchste Abbrand, der je mit einem kompletten Brennelement erreicht wurde. Dieses herausragende Einzelergebnis geht derzeit zwar weit über den statistisch abgesicherten Erfahrungsstand hinaus, kann aber als Zielmarke für zukünftige Weiterentwicklungen dienen.

- Bei schweren Störfalltransienten bleibt die Kühlbarkeit zerstörter Stäbe oder beschädigter Brennelemente zumindest teilweise erhalten. Die mechanische Energiefreisetzung ist verhältnismäßig gering.

- Das sog. Mark II-Brennstabkonzept mit einem Stabdurchmesser von 7,6 mm ist bei Stableistungen um 40 kW/m bis zu Abbränden von 100 MWd/kg M im Phénix-Reaktor erfolgreich erprobt. Dabei kamen die neu entwickelten Brennstoffe hoher Dichte und Auflösbarkeit (Typ OCOM \triangleq optimales Co-Mahlen der Oxidpulver, Typ AUPuC \triangleq Co-Fällen des Ammonium-Uranyl-Plutonyl-Carbonats) zum Einsatz.

- Die Brennelementbündel nach Mark II-Auslegung sind hinsichtlich ihrer Eignung für den zweiten Kern des SNR 300 grundsätzlich ähnlich positiv zu bewerten wie das Mark Ia-Konzept. Die in Bündelversuchen aufgetretenen mechanischen Verschleißerscheinungen an den Kontaktstellen zwischen Abstandshalter und

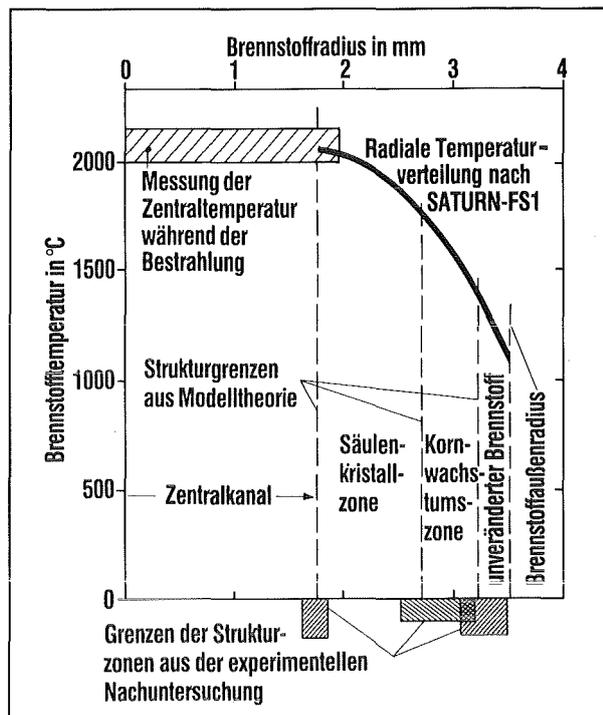


Abb. 38: Modelltheoretische Analyse der Brennstofftemperatur und der Struktur während der Bestrahlung:

- Bestrahlungsexperiment Mol 8D im BR 2
- Brennstab A-4 mit UO_2 - PuO_2 -Mischoxid als Brennstoff
- Stableistung max. 42 kW/m
- Bestrahlungsdauer 122 Tage
- Abbrand 21 MWd pro kg Schwermetall

Brennstäben legen eine konstruktive Modifizierung nahe.

- Das bei KfK entwickelte und erprobte Stabkonzept mit U-Pu-Mischkarbidbrennstoff hat sich in einem Bündelversuch bewährt und kann als zukunftsgerichtete Version für ein Hochleistungsbrennelement angesehen werden [6].

Damit hat die Brüterbrennelemententwicklung bei KfK in Zusammenarbeit mit den DeBeNe-Partnern ein Ziel erreicht, das für die Ausrüstung eines Prototyp-Reaktors wie den SNR 300 eine hinreichende Betriebs- und Störfallsicherheit bietet. Für die Weiterentwicklung des Brüterkonzepts sind drei Richtungen in Sicht und teilweise bereits in intensiver Bearbeitung:

- Das Mischoxidbrennelement soll den technischen und kommerziellen Bedingungen großer Kraftwerksreaktoren angepaßt werden. Dafür werden noch deutlich höhere Abbrände — bis über 150 MWd/kg Schwermetall hinaus — anvisiert. Diese Zielmarke erfordert neue, besonders schwellresistente und kriechfeste Stähle oder Nickelbasislegierungen für die Hüllrohre und für die Bündelstruktur. Neben der Weiterentwicklung austenitischer Legierungen kommen hier die weniger schwellempfindlichen ferritisch-martensitischen Stähle in die engere Wahl, s. Beitrag 3.3.

- Die weiterführenden Entwicklungstendenzen und Ziele sind wesentlicher Inhalt des europäischen EFR-Programms, in das unsere Entwicklungskapazität voll eingebunden ist. Für diesen „European Fast Reactor“ mit sehr ehrgeizigen Zielwerten (Stabdurchmesser bis zu 10 mm, Brennstoffabbrand bis zu 200 MWd/kg M, Neutronendosis bis zu 180 dpa) sind noch umfangreiche Entwicklungsarbeiten erforderlich.

- Uran-Plutonium-Mischkarbid und -Mischnitrid als Brennstoff zeichnen sich — im Vergleich zu Oxid — durch eine erheblich größere Schwermetалldichte, durch eine deutlich bessere Wärmeleitfähigkeit und durch ihre Verträglichkeit mit dem Kühlmittel Natrium (bedeutsam bei Stabschäden!) aus. Eine mit diesen Brennstoffen im Prinzip mögliche hohe interne Brutrate (d. h. innerhalb der Spaltzone selbst) erlaubt dann lange Brennelementstandzeiten mit hohen Abbränden. Weitere Vorteile bei den Nitriden — jetzt im Vergleich zu Karbid — sind die Stabilität gegen Luft und Feuchtigkeit und die gute Auflösbarkeit in Salpetersäure. Die Herstellung und die Wiederaufarbeitung können daher wie bei oxidischem Brennstoff durchgeführt werden. Insgesamt aber wären für eine kommerzielle Markteinführung erst noch statistisch relevante Ergebnisse in umfangreichen Bündelversuchen zu erarbeiten.

- Auch die „Renaissance“ des Schnellbrüters mit Metallbrennstoff, die von den USA — allerdings ohne ein konkretes Reaktorprojekt — ausgeht, ist bei Planspielen für die Zukunft zu beachten. Insbesondere kleinere Reaktoreinheiten mit integriertem Brennstoffkreislauf sind hierbei die Zielmarken.

Die beachtlichen technischen Erfolge bei der Entwicklung und Erprobung von Schnellbrüterbrennelementen dürfen nicht darüber hinwegtäuschen, daß die energiepolitischen Randbedingungen — jedenfalls in Deutschland — weitere Entwicklungsfortschritte erschweren. Unabhängig davon geht die Forschungs- und Entwicklungsarbeit bei den führenden Industrienationen weiter. Wir können unseren Beitrag in die nunmehr etablierte europäische Brüterzusammenarbeit für den konzipierten European Fast Reactor EFR einbringen.

Literatur zu 2.1

- [1] H. Böhm, W. Dienst, K. Kummerer (Hrsg.), Arbeiten zur Brennelement-Entwicklung für den Schnellen Brutreaktor SNR 300, KfK-Bericht 1999 (1974)
- [2] H. Steiner, D. Freund, D. Geithoff, The German carbide program: Performance, experimental findings and evaluation of irradiation results, in Topical Meeting on Reactor Safety Aspects of Fuel Behavior, Sun Valley, Idaho, 1981, S. 1/380 - 1/390, auch KfK-Bericht 3335 (1982)
- [3] K. Kummerer, General characteristics of fast reactor fuel pins, in Proc. European Nuclear Conf., Paris 1975, Progr. in Nucl. Energy Series, Pergamon Press, 1976, S. 440 - 448
- [4] KfK-Nachr. 15 (1983), Schwerpunkttheft PSB 2/83, S. 105 - 131
- [5] H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, M. Heck, Development and verification of the SATURN-FS fuel rod computer code, Nucl. Eng. Design 101 (1987) 219 - 223
- [6] K. Kummerer, 15 years of carbide type fast reactor fuel development in Germany: Pin irradiation experience, J. Nucl. Mater. 124 (1984) 147 - 152

2.2 Hüll- und Strukturmaterialien für Schnelle Brüter

Die Werkstoffe für Schnellbrutreaktoren lassen sich im wesentlichen in Kern- und Anlagenstrukturmaterialien einteilen. Zu den Kernstrukturmaterialien gehören insbesondere die Hüllrohre und die Brennelementkästen, die im Reaktor hohen Temperaturen bis 680 bzw. 600°C und hohen schnellen Neutronendosen ausgesetzt sind; ihre Widerstandsfähigkeit gegen Porenschwellen und gegen in-pile Kriechverformung bestimmt die Lebensdauer der Brennelemente. Diese Situation verschärft sich durch Vergrößerung der Reaktoren; die Verlagerungsschädigung (dpa) der metallischen Werkstoffe pro % Brennstoffabbrand nimmt allgemein mit der Reaktorgröße zu. Zu den Anlagenstrukturwerkstoffen zählen die dickwandigen Natriumtanks und die Rohrleitungen. Ihre Temperaturbelastung überschreitet 550°C nicht, und die zu ertragende schnelle Neutronendosis ist ca. zwei Zehnerpotenzen kleiner als die der Hüllrohre. Die Anlagenkomponenten sind insbesondere einer Kriechermüdungsbeanspruchung ausgesetzt und sollen während der geplanten Reaktorlebensdauer nicht ausgetauscht werden.

Im folgenden wird auf die Beiträge zur Entwicklung der Werkstoffe im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) und auf exemplarische Untersuchungsergebnisse näher eingegangen. Für eine vertiefende Betrachtung der Phänomene der Strahlenschädigung wird auf den Beitrag 3.3 verwiesen.

2.2.1 Hüllwerkstoffe

Schon Anfang der Siebzigerjahre haben sich die Arbeiten im IMF auf den titanstabilisierten austenitischen 15Cr/15Ni-Stahl 1.4970 konzentriert — dies ein Kontrast zur internationalen Szene, wo lange der unstabilisierte Stahl AISI 316 favorisiert wurde. Wesentlich für die Wahl des Stahls 1.4970 ist dessen höhere Zeitstandfestigkeit aufgrund der intragranularen TiC-Ausscheidungen und des Borgehalts, die auch bei und nach Neutronenbestrahlung erhalten bleibt.

Ausscheidungsverhalten

Eine systematische Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens [1] des Stahls 1.4970 durch Elektronen- und Lichtmikroskopie hat das Verständnis für seine guten Eigenschaften erhöht. Abbildung 39 zeigt das Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm nach der Lösungsglühung und der für die Schwellresistenz wichtigen Kaltverformung. Dieser Stahl besitzt eine dem weitverbreiteten Stahl AISI 316 überlegene Austenitstabilität, gekennzeichnet durch eine relativ geringe, aber festigkeitsmäßig sehr effektive Gesamtausscheidungsmenge, in der keine der meist schädlichen intermetallischen Phasen vorliegen. Hierfür und für den

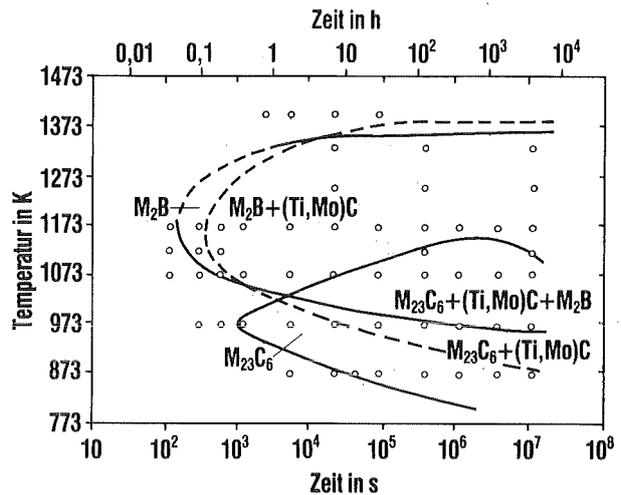


Abb. 39: Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm für lösungsgeglühten und 15% kaltverformten Stahl 1.4970

großen Rekristallisationswiderstand ist die relativ hohe Stapelfehlerenergie dieses Stahls von Bedeutung. Nach dem Gesagten ist es auch nicht überraschend, daß die Neutronenbestrahlung (bei 640°C) keinen signifikanten Einfluß auf das Ausscheidungsverhalten ausübt.

Schwellverhalten

Für ein Hüllrohrmaterial kommt dem Widerstand gegen Porenschwellen große Bedeutung zu. Aus diesem Grund wurden umfangreiche Materialbestrahlungen mit Neutronen und Schwerionen durchgeführt und deren Ergebnisse dann in Brennstab- und Brennelementbestrahlungen umgesetzt. Die Entwicklungsarbeiten für den ersten Kern des SNR 300 (MkIa) führten zur Wahl des kommerziellen Stahls 1.4970 in der lösungsgeglühten, kaltverformten und ausscheidungsgeglühten Variante (kv+a). Hiermit können die Anforderungen an diesen Kern (10% Abbrand und 65 dpa) voll erfüllt werden. Wie Abbildung 40 zeigt, bleibt die maximale Durchmesserzunahme der Hüllrohre am Ende der Auslagerungszeit unter 2,5%, was

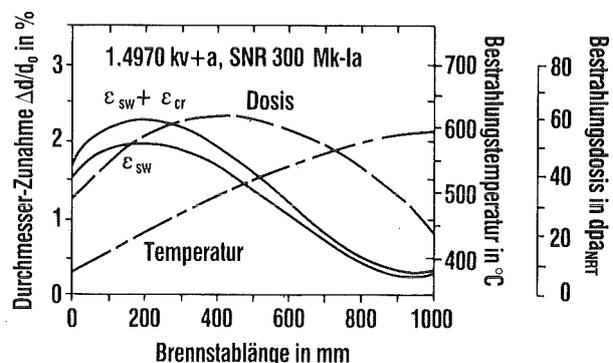


Abb. 40: Durchmesserzunahme durch Schwellen (ϵ_{sw}) und zusätzliches Bestrahlungskriechen ($\epsilon_{sw} + \epsilon_{cr}$) eines SNR 300 MkIa-Brennstabes

unproblematisch ist. Darüber hinaus illustriert Abbildung 40 noch weitere Erkenntnisse: Die maximale Durchmesserzunahme tritt nicht im Maximum des Neutronenflusses auf, sondern bei einer tieferen Temperatur (ca. 450°C); es besteht eine Abhängigkeit zwischen Porenschwellen und in-pile Kriechen.

Im Lauf der Nachbestrahlungsuntersuchungen wurde auch erkannt, daß die für den MkIa-Kern gewählte Werkstoffvariante das Potential des Stahls 1.4970 keineswegs voll ausschöpft. Zunächst konnte gezeigt werden, daß der Steilanstieg des Porenschwellens beträchtlich hinausgezögert wird, wenn der Stahl im kaltverformten Zustand zum Einsatz kommt. Anfängliche Bedenken bezüglich eines Duktilitätsengpasses im Lauf einer Brennstabbestrahlung erwiesen sich als unbegründet. Der erzielte Fortschritt dieses Stahls gegenüber AISI 316 kv und 1.4970 kv + a ist aus Abbildung 41 ersichtlich. Es wurde weiterhin nachgewiesen, daß die richtige Wahl des Zusatzes an sog. minorer Legierungselementen ebenfalls einen günstigen Einfluß auf die Schwellresistenz hat. Zu erwähnen sind hier eine Erhöhung des Siliziumgehalts der Legierung und das Einstellen einer sog. Unterstabilisierung des Kohlenstoffs durch Titan. Die Wirkung der letzteren Maßnahme zeigt Abbildung 42, in der Ergebnisse aus Schwerionenbeschuß am Zyklotron VEC und aus Materialbestrahlungen mit Neutronen im Schnellen Reaktor PFR miteinander verglichen werden. Bei gegebenem Kohlenstoffgehalt (ca. 0,1 %) führt dessen nur unvollständige Abbindung durch Titan offenkundig zum geringsten Schwellen. Besonders hingewiesen sei in diesem Fall auf die Parallelität der Aussagen von Schwerionen- und Neutronenbestrahlung, s. Beitrag 3.3.

Die günstige Wirkung der erwähnten Optimierung minorer Elemente auf den Widerstand gegen Porenschwellen konnte kürzlich auch in einem Brennstab-bündelversuch („Charlemagne“) im französischen Phénix-Reaktor bestätigt werden. Nach der Schädigungsdosis von 85 dpa, die deutlich über der Zieldosis für den ersten Kern des SNR 300 liegt, betrug die

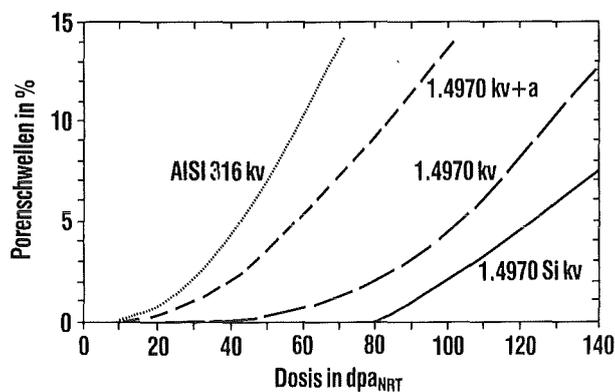


Abb. 41: Maximales Porenschwellen in Brennstabhüllrohren unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit von der maximalen Dosis

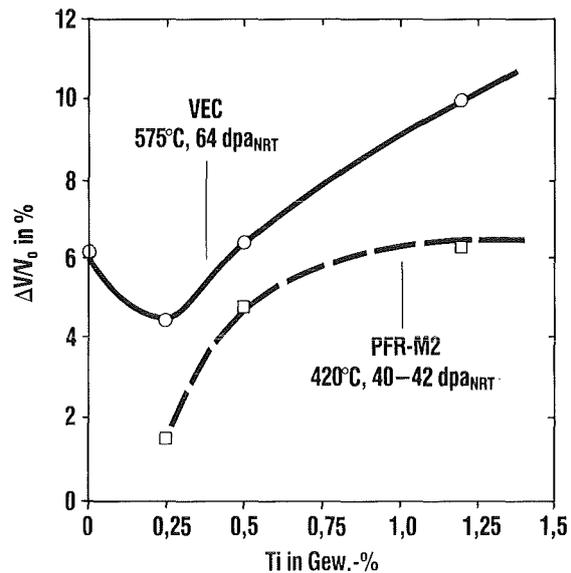


Abb. 42: Porenschwellen des Stahls 1.4970 als Funktion des Titangehalts; VEC: Variable Energy Cyclotron, Harwell; PFR-M2: Prototype Fast Reactor, Experiment M2

maximale Durchmessererhöhung der Brennstäbe nur 0,4 %. Zusammenfassend erlauben die geschilderten Experimente die Extrapolation, daß mit dem durch Kaltverformung und Zusatz minorer Legierungselemente optimierten Stahl 1.4970 Bestrahlungsdosen bis zu 150 dpa_{NRT} (entsprechend etwa 13 % Abbrand) beherrscht werden können (Variante 1.4970 Si kv in Abb. 41).

Das sehr komplexe Gebiet der Schwellresistenz von Stählen erlaubt bisher noch keine quantitative Berechnung erwünschter legierungstechnischer Effekte. Zur Erreichung der beschriebenen Ergebnisse haben aber Modellvorstellungen über die Wirkungsweise von Legierungszusätzen wesentlich beigetragen, s. Beitrag 3.3.

Zeitstandverhalten

Die Erfolge bei der Erhöhung der Schwellresistenz von Hüllrohrstählen machen es erforderlich, verstärkt nach anderen, möglicherweise lebensdauerbegrenzenden Schädigungsmechanismen Ausschau zu halten. Hier ist insbesondere die mechanische Zeitstandbeanspruchung zu beachten, die schon bei der Stahlauswahl eine wichtige Rolle gespielt hat.

Sowohl der Kriechvorgang als auch die Kriechschädigung werden durch die Neutronenbestrahlung signifikant beeinflusst. Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit des bestrahlungsinduzierten Kriechens im Referenzmaterial 1.4970 und in anderen austenitischen Stählen führte zu der Aussage, daß die spannungs- und dosisratenkompensierte Kriechgeschwindigkeit in zwei Bereiche mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie aufgeteilt werden kann [2].

Während die zwischen 300 und 550°C beobachtete schwache Temperaturabhängigkeit des Kriechvorgangs (also niedrige Aktivierungsenergie) den Aussagen des bekannten SIPA-Modells (s. Beitrag 3.3) nahekommt, wird bei höheren Temperaturen eine signifikant höhere Aktivierungsenergie gefunden, die allerdings noch deutlich unter der bei rein thermischen Kriechvorgängen beobachteten bleibt. Dies kann modellmäßig dahingehend verstanden werden, daß unter Bestrahlung lediglich die Wanderungsenergie der Punktdefekte und nicht auch deren Bildungsenergie thermisch aufgewendet werden muß.

Bei der Betrachtung der Kriechschädigungsmechanismen erhebt sich die wichtige Frage, ob zwischen Nachbestrahlungsuntersuchungen und in-pile Kriechversuchen signifikante Unterschiede zu erwarten sind und die einfacher durchzuführenden Nachbestrahlungsuntersuchungen konservative Standzeiten ergeben. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen am Stahl 1.4970 scheint letzteres nicht der Fall zu sein. Kriechuntersuchungen bei Temperaturen um 700°C (also etwas oberhalb der Hüllrohr-„hot spot“-Temperatur von 680°C im SNR 300) haben zunächst gezeigt, daß bei Nachbestrahlungsuntersuchungen die Standzeiten um etwa den Faktor vier gegenüber den Werten des unbestrahlten Materials reduziert sind. Dies gilt für höhere Spannungen; bei solchen unter etwa 150 MPa gleichen sich die Werte an, da die Standzeitverkürzung beim bestrahlten Material ganz wesentlich den tertiären Kriechbereich betrifft und dessen Anteil an der Gesamtlebensdauer bei kleineren Spannungen geringer wird. Mit einer zusätzlichen Standzeitreduktion ist bei in-pile Versuchen zu rechnen. Unterhalb einer Übergangsspannung von ca. 120 MPa (bei 700°C) knickt die Zeitstandkurve nach unten ab. Mathematisch ausgedrückt: Der Spannungsexponent n in der Zeitstandfestigkeitslinie ($t_m \sim \sigma^n$, wobei t_m die Zeit bis zum Bruch

ist) ist bei in-pile Versuchen -2,5, wogegen er bei unbestrahltem Material und bei Nachbestrahlungsuntersuchungen bei etwa -5 liegt. Modellmäßig wurde angenommen [2], daß beim in-pile Zeitstandversuch die sog. „dynamische Wiederauflösung“ von Heliumbläschen unter der Wirkung des schnellen Neutronenflusses zu einer erhöhten Wanderung von Helium an die Korngrenzen führt, die dadurch einer verstärkten schädigenden Kavitation ausgesetzt sind.

Die geschilderten Abhängigkeiten stehen zum Teil im Widerspruch zu amerikanischen Befunden am Stahl AISI 316. Ein Vergleich der Zeitstandwerte für unbestrahltes Material und für in-pile Versuche zeigt, daß der Stahl 1.4970 auch in-pile die etwas besseren Zeitstandwerte besitzt, s. Abb. 43. In diesem Bild ist auf der Abszisse der Sherby-Dorn-Parameter $\theta = t_m \cdot \exp(-Q/RT)$ aufgetragen, der eine temperaturkompensierte Standzeit darstellt.

Standzeitberechnung bei wechselnder Beanspruchung

Zeitstand- und Kriechversuche werden normgemäß bei konstanten Beanspruchungsbedingungen durchgeführt. Die realen Beanspruchungen im Reaktor weisen aber besonders bei Störfällen starke Schwankungen auf, so daß die Meßdaten keine unmittelbaren Schlüsse auf das reale Materialverhalten zulassen. Um von konstanten Meßdaten auf wechselnde Betriebsdaten zu schließen, bietet sich als Rechenverfahren die sog. Life-Fraction-Regel an, die schon 1924 von Palmgren benutzt wurde. Allerdings mußte die Regel zunächst präzise formuliert werden, um zuverlässig und möglichst allgemeingültig zu sein. Daraus ist in den letzten Jahren im IMF die Lebensanteilregel entstanden [3]. In ihrer speziell auf das Zeitstandverhalten bezogenen Form lautet sie: Der Quotient aus einer Beanspruchungszeit Δt_i und der Standzeit $t_{m,i}$ für die gleichen Bedingungen $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i \dots$ ist ein Lebensanteil L_i . Wenn die Summe der verschiedenen Lebensanteile L_i (mit unterschiedlichen Bedingungen) den Wert 1 erreicht, bricht die Probe oder das Bauteil.

$$\sum_i L_i = \sum_i [(\Delta t_i / t_{m,i})_{\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \dots}]_{A, B, C, \dots} = 1$$

Dabei muß beachtet werden, daß einige Parameter A, B, C ..., wie z. B. der Schadensakkumulationsmechanismus, bis zum Bruch unverändert bleiben, während andere Variable $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i \dots$, wie z. B. die Belastungsbedingungen und die zeitstandrelevante Mikrostruktur, sich von Lebensanteil zu Lebensanteil ändern dürfen. Wird die Beanspruchung vor dem Erreichen des Werts 1 abgebrochen, so läßt sich der Lebensanteilrest L_n berechnen:

$$L_n = (\Delta t_n / t_{m,n})_{\alpha_n, \beta_n, \gamma_n, \dots} = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} (\Delta t_i / t_{m,i})_{\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \dots}$$

Wenn die vom Berechnungszeitpunkt aus noch zukünftig zu erwartenden Variablen $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n \dots$ und

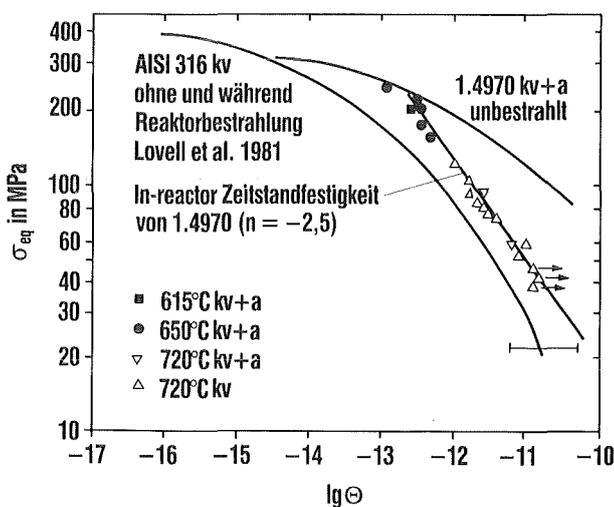


Abb. 43: Vergleich der Standzeiten der Stähle 1.4970 und AISI 316 ohne und während Reaktorbestrahlung; σ_{eq} = Äquivalentspannung, θ = Sherby-Dorn-Parameter, s. Text

die zu diesen Variablen gehörige Standzeit $t_{m,n}$ bekannt sind, läßt sich die Reststandzeit Δt_n berechnen:

$$(\Delta t_n)_{\alpha_n, \beta_n, \gamma_n, \dots} = t_{m,n} \left[1 - \sum_{i=1}^{n-1} (\Delta t_i / t_{m,i})_{\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \dots} \right]$$

Damit ist die Berechnung der Reststandzeit von Brennstäben nach Kernstörungen möglich.

Allgemein kann man mit der vorgestellten Lebensanteilregel die Lebenserwartung eines Individuums mit wechselnden Beanspruchungen bei beliebigen Verbrauchs- und Erschöpfungserscheinungen berechnen, wenn dessen Lebenserwartungen bei konstanten Beanspruchungen bekannt sind. Bei Werkstoffen und Beanspruchungsbedingungen mit zeitlich unveränderter Mikrostruktur ist auch die Lebensdaueranteilregel aus Beitrag 1.5 anwendbar.

2.2.2 Kastenwerkstoffe

Für den ersten Kern Mk Ia des SNR 300 ist als Kastenwerkstoff der niobstabilisierte Stahl 1.4981 spezifiziert worden. Für den Zweitkern MkII sollen Hüll- und Kastenmaterial harmonisiert werden, d. h. der 20 % kaltverformte Stahl 1.4970 wird auch für die Brennelementkästen Anwendung finden.

Für die Brennelementkästen sind die Dimensionsänderungen (Verbiegungen), die durch differentielles Schwellen und bestrahlungsinduziertes Kriechen hervorgerufen werden, standzeitbestimmend. Da die thermischen und mechanischen Beanspruchungen niedriger sind als die der Hüllrohre, kommen für die Kästen auch hochlegierte ferritische Stähle in Frage, die, wie gezeigt werden konnte, eine hohe Schwellresistenz besitzen und kaum durch Transmutationshelium bei höheren Temperaturen verspröden. Im IMF ist vor allem der niobhaltige 11 % Cr-Stahl 1.4914 im getemperten martensitischen Zustand untersucht und optimiert worden [4]. Brennelemente mit Kästen aus diesem Material haben inzwischen im Phénix-Reaktor Neutronendosen von 100 dpa_{NRT} ohne Ausfall überschritten. Es sind aber noch weitere Untersuchungen zur Qualifizierung dieses Werkstoffs für hohe Abbrände erforderlich, insbesondere auf dem Gebiet der dynamischen Bruchzähigkeit. Erste experimentelle Ergebnisse haben gezeigt, daß die Limitierung des Stickstoffgehalts auf 30 ppm die Kerbschlagzähigkeit nur im unbestrahlten Zustand wirksam erhöht und δ -Ferritgehalte den Spaltbruch der martensitischen Matrix fördern. Für diese zunächst überraschende Wirkung der weichen δ -Phase konnte elektronenmikroskopisch eine plausible Deutung gegeben werden.

Auf ein weiteres Arbeitsgebiet, das der Hochtemperaturfraktographie, wird im folgenden etwas näher eingegangen. Ein getemperter martensitischer Stahl besitzt ein sehr komplexes Gefüge, das durch Martensit-„Latten“, die in „Paketen“ gebündelt das ehemalige

Austenitkorn aufbauen, sowie durch zahlreiche Ausscheidungen charakterisiert ist. Da der Hochtemperaturbruch nicht, wie zunächst vermutet werden konnte, den ehemaligen Austenitkorgrenzen (EAK) folgt, erhob sich die Frage nach den Bruchmechanismen, der in Zugversuchen (Verformungsrate 10^{-4} s^{-1}) bei 600° C nachgegangen wurde. Die Bruchflächen von Werkstoffzuständen unterschiedlicher Matrixhärte wurden elektronenmikroskopisch durch REM und TEM analysiert. Das Ergebnis der Bruchwabenanalyse zeigte, daß eine bimodale Verteilung der Bruchwabengröße vorliegt, die dadurch charakterisiert ist, daß mit weicher werdender Matrix die groben Waben verschwinden. Die groben Waben in der harten Matrix sind die Folge der Rißeinleitung an relativ groben Einschlüssen (MnS , Al_2O_3). Der weitere Rißverlauf folgt weitgehend den Paketgrenzen. Mit weicher werdender Matrix wird die kritische Teilchengröße, die Anrisse initiiert, kleiner. Auslösend scheinen solche Teilchen zu sein, die an Tripelpunkten liegen, an denen eine Lattengrenze auf die Paketgrenze stößt.

Die Untersuchung des Höchsttemperaturbruchs hat gezeigt, daß nicht die EAK-Grenzen Schwachpunkte sind, sondern die Grenzflächen zwischen Einschluß (MnS , Al_2O_3) und Matrix sowie die Paketgrenzen. In Hinblick auf diese Lattenpakete kann man also auch bei martensitischen Stählen in gewissem Sinne von „interkristallinem Bruch“ sprechen. Es ist noch interessant anzumerken, daß Odette bei der Untersuchung der Spaltbruchneigung auch der Lattenpaketgröße eine bestimmende Rolle zuweist. Diese Erkenntnisse ergeben interessante Hinweise zur weiteren Optimierung der martensitischen Chromstähle.

2.2.3 Anlagenstrukturwerkstoffe

Im Rahmen des deutsch-belgisch-niederländischen Gemeinschaftsprogramms zur Ermittlung von Berechnungskennwerten für Anlagenstrukturwerkstoffe trägt das IMF zu Untersuchungen über den austenitischen Stahl X6CrNi1811 (1.4948) im unbestrahlten, bestrahlten und durch das Kühlmittel Natrium beeinflussten Zustand bei. In jüngster Zeit werden außerdem im Rahmen eines Gemeinschaftsprogramms mit der Firma INTERATOM sowie CEA/Frankreich, UKAEA/England und ENEA/Italien Untersuchungen am Superphénix-Material 316SPH (1.4909) durchgeführt, das später als Strukturmaterial für den geplanten europäischen Brüter EFR (European Fast Reactor) eingesetzt werden soll.

In der Festigkeitslehre wurde bei Lebensdauerbetrachtungen erkannt, daß die Ermüdungs- und Kriechinflüsse voneinander nicht unabhängig sind, sondern vielmehr eine gegenseitige Beeinflussung von Kriech- und Ermüdungsvorgängen („creep fatigue interaction“) besteht. Als Folge instationärer Betriebsvorgänge (Transienten) ist mit dem Auftreten plasto-

zyklischer Ermüdungsvorgänge (low cycle fatigue) zu rechnen, die außerdem auch zu Kriechbeanspruchungen führen. Dabei tritt die Ermüdungsbeanspruchung während des instationären Betriebs auf (Kalt- und Warmstart, Reaktorschnellschluß usw.), die Kriechbeanspruchung dagegen während der stationären Phase, bei der Temperatur (550°C) und Belastung konstant sind. Diese gegenseitige Beeinflussung von Kriechen und Ermüden erfolgt in der Prüftechnik z. B. durch sog. Haltezeitversuche, bei denen man im Verlauf von dehnungskontrollierten Ermüdungsversuchen jeweils im Maximum der Zugphase eine Haltezeit t_h bis zu mehreren Stunden einlegt, wodurch die stationären Betriebsbedingungen simuliert werden. Besonders in dieser Phase des Ermüdungsversuchs erfolgt eine starke Kriechschädigung des Werkstoffs, die um so größer ist, je länger die Haltezeitphase dauert. Dadurch wird die Bruchlastwechselzahl N_h im Vergleich zur Zahl N_f des reinen Ermüdungsversuchs (Haltezeit Null) stark reduziert. Der Einfluß der Haltezeit auf N_h zwischen 450 und 850°C in Abbildung 44 läßt erkennen, daß N_h mit zunehmender Haltezeit infolge zunehmender Kriechschädigung mehr oder weniger deutlich abnimmt, wobei das Maß der Reduzierung temperaturabhängig ist.

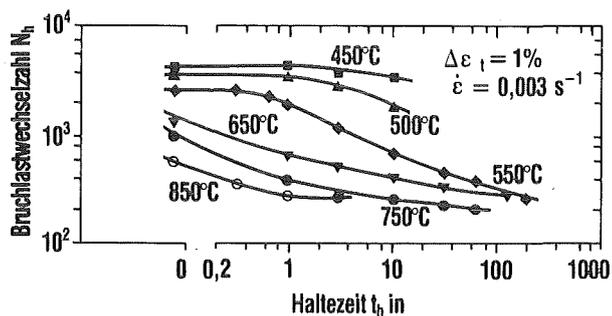


Abb. 44: Bruchlastwechselzahlen N_h des Stahls 1.4948 in Abhängigkeit von der Haltezeit t_h zwischen 450 und 850°C

Während des Reaktorbetriebs sind die stationären Phasen ohne Belastungsänderung im allgemeinen sehr groß. Wenn man diese durch Ermüdungsversuche mit entsprechend praxisrelevanten langen Haltezeiten simulieren wollte, so ergäben sich i.a. fast nicht zu verwirklichende lange Versuchszeiten. In der Literatur existieren verschiedene theoretische Ansätze, die eine Extrapolation zu sehr langen Haltezeiten ermöglichen. Überwiegend verwendet man die im ASME-Code enthaltene Methode, die für die Analyse der Kriech- und Ermüdungsdaten eine lineare Additionsregel verwendet:

$$\frac{N_h}{N_f} + \int_0^t \frac{dt}{t_f} = D$$

In Abbildung 45 sind Ergebnisse von Versuchen mit Haltezeiten bis zu 180 Minuten bei 550°C in einem Kriechschädigung-Ermüdungsschädigung-Diagramm

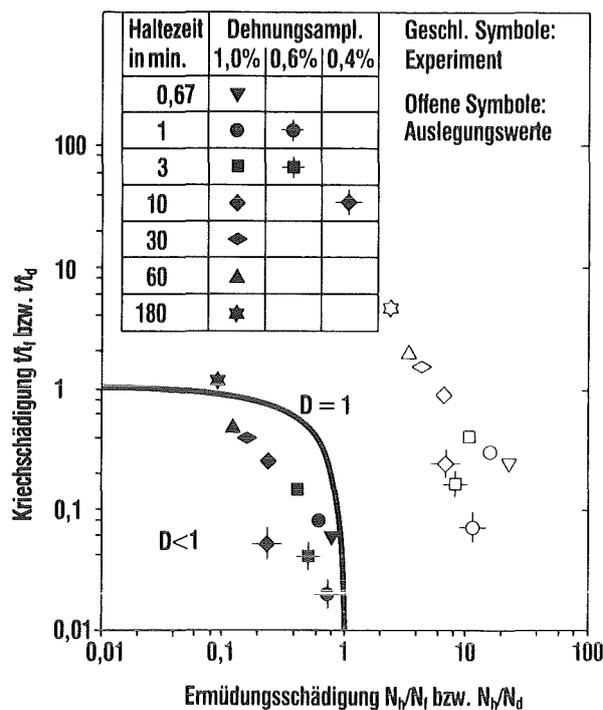


Abb. 45: Kriechschädigung und Ermüdungsschädigung des Stahls 1.4948 bei 550°C: Vergleich der experimentellen Ergebnisse t/t_f und N_h/N_f mit Auslegungswerten t/t_d und N_f/N_d

eingetragen [5]. Auf der Abszisse ist der nach rechts zunehmende Ermüdungsschädigungsanteil N_h/N_f angegeben, auf der Ordinate der Anteil der Kriechschädigung t/t_f (t_f = Standzeit im Kriechversuch). Beträgt die Summe beider Anteile 1, so wird sie durch die Kurve $D = 1$ dargestellt. Wie man sieht, liegen die experimentellen Werte meist unterhalb dieser Kurve (geschlossene Symbole). Ersetzt man die Bruchgrößen N_f und t_f durch die gemäß Code Case 1592 zulässigen Auslegungswerte N_d und t_d , so werden die Meßpunkte nach rechts verschoben (offene Symbole). Der Abstand dieser Schadenspunkte von der Kurve $D = 1$ ist ein Maß für die Größe des Sicherheitsfaktors.

Eine andere Möglichkeit bietet der bekannte Ansatz von Coffin-Manson, der es gestattet, Bruchlastwechselzahlen mit einer frequenzmodifizierten Gleichung zu berechnen. In dieser wird die Haltezeit über einen Frequenzfaktor ν (reziproker Wert der Zykluszeit) berücksichtigt. Wendet man die Coffin-Manson-Gleichung auf Haltezeitversuche bei 550°C an, so liefern die Rechnungen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

In der Erwartung, daß bei Temperaturen oberhalb 550°C die spannungsabhängige Kriechschädigung lebensdauerbestimmend ist, wurden auch Standzeitberechnungen von Versuchen mit Haltezeiten mittels des Schadensmodells der „Lebensanteil-Regel“ durchgeführt [6]. Es zeigte sich auch hier eine gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment.

Literatur zu 2.2

- [1] A. F. Padilha, G. Schanz, K. Anderko, Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austenitischen Stahls 15 % Cr-15 % Ni-1 % Mo-Ti-B (DIN-Werkstoff-Nr. 1.4970), J. Nucl. Mater. 105 (1982) 77-92
- [2] C. Wassilew, K. Ehrlich, H. S. Bergmann, Analysis of the in-reactor creep and rupture life behaviour of stabilized austenitic stainless steels and the nickel-base alloy Hastelloy-X, ASTM-STP 956 (1986) 30-53
- [3] L. Schäfer, The „Lebensanteil“ rule, J. Nucl. Mater. 158 (1988) 281-282
- [4] K. Anderko, K. David, W. Ohly, M. Schirra, C. Wassilew, Optimization work on niobium stabilized 12 % CrMoVNb martensitic steel for breeder and fusion reactor applications, in Proc. topical conf. on ferritic alloys for use in nucl. energy technol., Snowbird, USA, 1983, S. 299-306
- [5] R. Schmitt, W. Scheibe, K. Anderko, Creep-fatigue interaction on 1.4948 austenitic stainless steel, including irradiation effects, 5th SMIRT Conf., Berlin, 1979, Vol. L, paper 12/7, S. 1-8
- [6] M. Boček, C. Petersen, R. Schmitt, The LCF behavior of SS AISI 304 in the temperature range between 450°C and 850°C in connection with life time predictions, IAEA specialists' meeting, Chester, 1983, report IWGFR-49, S. 351-385

2.3 Materialprobleme für Kernfusionsanlagen

Bei der Materialentwicklung für Kernfusionsanlagen haben sich folgende Schwerpunkte ergeben: Werkstoffauswahl und strukturmechanische Analyse für die metallische Erste Wand der Plasmakammer, Auslegung der Divertorplatten für ihre extrem hohe Wärme- und Strahlungsbelastung durch die einfallenden Plasmateilchen, Auslegung der Plasmabegrenzer und der Wandverkleidung zur thermischen Abschirmung und zum Erosionsschutz der Ersten Wand, Auswahl bzw. Entwicklung von Isolatorwerkstoffen für verschiedene Anwendungen sowie Entwicklung von keramischen Brutstoffen mit geeigneter Tritiumfreisetzung. Die Auslegung von Divertorplatten, Plasmabegrenzern und der Wandverkleidung beinhaltet schwierige Konstruktionsprobleme, die nicht Gegenstand dieser Darstellung sind. Als Material für den plasmaseitigen Frontteil der betreffenden Komponenten wird in erster Linie Graphit in Erwägung gezogen, dessen Werkstoffeigenschaften jedoch nicht innerhalb des Programms des Kernforschungszentrum Karlsruhe untersucht worden sind.

Die Arbeiten im Kernforschungszentrum Karlsruhe konzentrieren sich auf Werkstofffragen für die metallische Erste Wand und für keramische Isolatorkomponenten bei der Plasmaheizung im Radiofrequenzbereich sowie auf ein keramisches Brutblanket, das in Beitrag 3.7 behandelt wird. Das Bestrahlungsverhalten dieser Werkstoffe bildet dabei einen Schwerpunkt der Untersuchungen.

2.3.1 Die Erste-Wand-Belastung

Die Probleme der Ersten Wand in zukünftigen Fusionsanlagen mit Magneteinschluß werden durch Plasmateilchen und 14 MeV-Neutronen hervorgerufen [1]. Plasmateilchen führen aufgrund ihrer geringen Eindringtiefe zu einer oberflächennahen Wechselwirkung mit der Ersten Wand, bei der ein meßbarer Abtrag des Strukturmaterials durch chemische und physikalische Zerstäubung eintritt. Damit ist eine oberflächennahe Aufheizung verbunden, die zu großen Temperatur- und Spannungsgradienten und wegen des zu erwartenden zyklischen Betriebs zu periodischen Spannungen im Zug- und Druckbereich führt. Die Höhe dieser Spannungen hängt stark von den thermo-physikalischen Eigenschaften des ausgewählten Werkstoffs ab.

Die bei der d,t-Fusionsreaktion entstehenden 14 MeV-Neutronen besitzen als Neutralteilchen und aufgrund ihrer hohen Energie eine große Eindringtiefe und verursachen elastische Stoßprozesse mit Gitteratomen, die zu Strahlenschäden, wie Porenbildung und Versprödung führen. Aufgrund der hohen Neutronenenergie ist auch die Elementumwandlung durch

inelastische Kernstoßprozesse bedeutsam, sie verursacht Versprödungserscheinungen und bestimmt die Langzeitradioaktivität der Strukturkomponenten. Schließlich wird durch neutroneninduzierte Verformungseffekte der Spannungsverlauf mit der Bestrahlungsdauer geändert, so daß die Werkstoffbeanspruchung im wesentlichen als eine Ermüdungsbelastung mit langfristig veränderlicher Mittelspannung betrachtet werden kann.

2.3.2 Entwicklung metallischer Werkstoffe

Die Werkstoffauswahl richtet sich nach den zu erwartenden Belastungsbedingungen. Für den Next European Torus (NET) ist ein austenitischer Stahl mit der Werkstoffbezeichnung 316 L als Referenzmaterial vorgesehen, da für dieses Projekt nach Tabelle 4 die akkumulierte Wandbelastung auf 10 dpa (displacements per atom) begrenzt bleibt und die Einsatztemperatur sehr niedrig ist.

Tab. 4: Typische Werte der Materialbelastung für NET- und DEMO-Blanketentwürfe

	NET 1. Wand	DEMO- Blanket
Neutronenwandbelastung (MW/m ²)	1	2
Defektrate (dpa/s)	3 · 10 ⁻⁷	6 · 10 ⁻⁷
Integrale Wandbelastung (MWa/m ²)	0,8	4,6
Neutronendosis (dpa)	10	57
He/dpa (appm/dpa)	11,8/8,3*	identisch
H/dpa (appm/dpa)	455/435*	identisch
Pulslänge (s)	50 – 1000	≈ 3600
Pulszahl	≈ 10 ⁵	≈ 2 · 10 ⁴
Werkstoffauswahl	316 L	MANET
Kühlmittel	Wasser	He oder LiPb
Kühlmitteltemperatur (°C)	20°C-T _{sat}	He: 200-500°C/ LiPb: 270-500°C
Kühlmitteldruck (bar)	≤ p _{sat}	He: 60 bar/ LiPb: 30 bar

* für Austenit 316 L bzw. 1.4914 (MANET)

Die Arbeiten des Instituts für Material- und Festkörperforschung (IMF) konzentrieren sich auf die Erächtigung eines vergütbaren martensitischen 12 % Cr-Stahls mit der Werkstoff-Nr. 1.4914. Dieses Material mit der Bezeichnung MANET ist unter entscheidender Mitwirkung des IMF als Legierung für das langfristige Europäische Fusionstechnologieprogramm ausgewählt worden. Die Auswahl wird begründet mit dem im Vergleich zum Austenit 316 L günstigen thermophysikalischen Eigenschaften sowie mit einer erhöhten Resistenz gegenüber bestrahlungsinduziertem Schwellen und heliuminduzierter Bestrahlungsversprödung, so daß höhere Standzeiten erreicht werden können.

Ein mögliches Problem beim Einsatz von 12 % Cr-Stählen könnten die Erniedrigung der Bruchzähigkeit

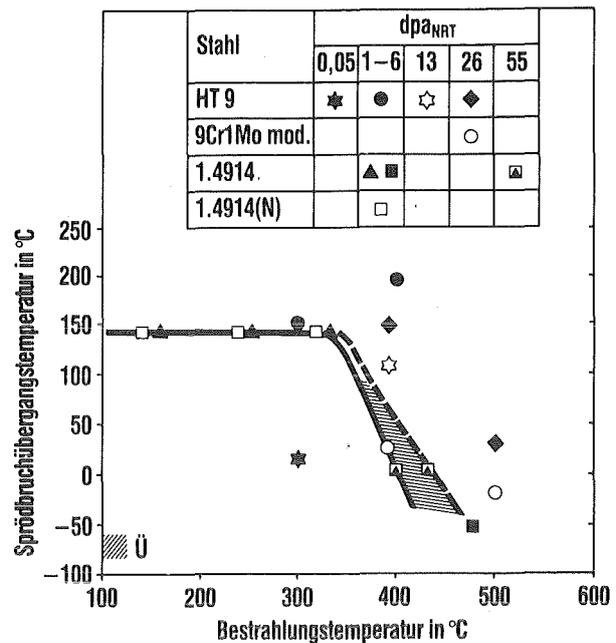


Abb. 46: Verschiebung der Spröbruchübergangstemperatur durch Bestrahlung in martensitischen 9 – 12 % Cr-Stählen; Stahl 1.4914: Kleinlastkerbschlagproben 3x4x27 mm. Bereich Ü: Spröbruchübergangstemperatur im unbestrahlten Stahl 1.4914

und die Erhöhung der Spröbruchübergangstemperatur durch Neutronenbestrahlung sein. Dies könnte zur Einschränkung des verfügbaren Temperaturbereichs für den Einsatz dieser Werkstoffgruppe führen. Die Entwicklungsarbeiten im IMF zielten deshalb frühzeitig darauf ab, durch Niobstabilisierung und δ -Ferritfreiheit eine niedrige Spröbruchübergangstemperatur zu erhalten. Auch eine Reduzierung des Stickstoffgehalts wurde mit Erfolg erprobt und führte zu einer Senkung der Übergangstemperatur. Erste Kerbschlagexperimente an vorbestrahlten Proben des nach obigen Überlegungen modifizierten Stahls 1.4914 ergeben ein relativ einheitliches Bild, soweit es die Spröbruchübergangstemperatur T_b nach Bestrahlung betrifft. Entsprechend Abbildung 46 tritt bereits bei niedrigen Neutronenfluenzen eine beträchtliche Verschiebung von T_b auf, wenn die Bestrahlungstemperatur um 400°C oder darunter liegt. Im Gegensatz zum unbestrahlten Material erweist sich die Reduzierung des Stickstoffgehalts nach Bestrahlung als nicht wirksam. Dagegen verbleibt gegenüber den nichtstabilisierten Martensiten und den ferritisch-martensitischen Duplexstählen der Vorteil, daß auch nach Bestrahlung keine Anzeichen für eine Temperversprödung bei 475°C vorliegen.

Die Belastung bei thermischer Zyklisierung führt zu einer Ermüdungsschädigung des Werkstoffs der ersten Wand. Zur Berechnung der Lebensdauer bei Thermozyklisierung wurden Methoden entwickelt, mit denen die Ausbreitung von kleinen Fehlern, z. B. Schweißrisse bei zyklischer Belastung und starken Spannungsgradienten vorausgesagt werden kann [2].

Dabei wird auch die Spannungsumlagerung durch bestrahlungsinduziertes Kriechen und Schwellen berücksichtigt. Mit diesen Methoden wurden verschiedene Design-Konzepte der Ersten Wand untersucht und optimiert.

Ein methodischer Schwerpunkt der Arbeiten im experimentellen Bereich ist die Entwicklung von Versuchseinrichtungen, mit denen das Werkstoffverhalten bei zyklischer Temperatur bestimmt werden kann. Dabei soll herausgefunden werden, ob eine belastungsspezifische Schädigung des Werkstoffs auftritt und die Vorhersage des thermozyklischen Ermüdungsverhaltens mit großen örtlichen und zeitlichen Temperaturgradienten durch isotherme Versuche möglich ist. In Abbildung 47 werden erste Ergebnisse bei thermischer Zyklisierung mit einigen Literaturwerten bei thermomechanischer Zyklisierung für vergleichbare Dehnungsamplituden verglichen. Die thermisch zyklisierten Proben versagen früher, auch wegen der höheren Werte für die maximale Temperatur.

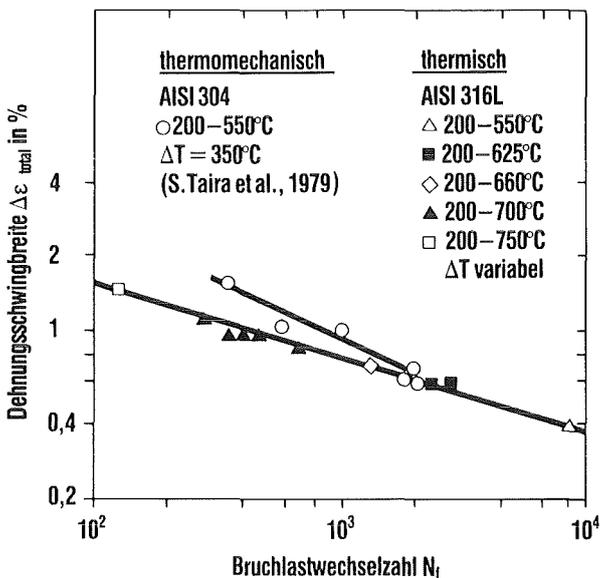


Abb. 47: Vergleich der Abhängigkeit der Bruchlastwechselzahl von der Dehnungsschwingbreite aus rein thermozyklischer und thermomechanisch zyklischer Versuchsführung für zwei austenitische Stähle

Die Bildung von Rissen unter thermozyklischer Belastung wurde eingehend untersucht. Abbildung 48 zeigt ein typisches Rißfeld, wie es nur bei thermozyklischer Belastung auftritt. Weitere Experimente befassen sich mit der Rißausbreitung in einem Schichtverbund. Es wurde die Frage geklärt, unter welchen Bedingungen eine weiche Zwischenschicht zwischen zwei Stahlplatten einen Ermüdungsriß ablenken und dadurch ein Leck in der Ersten Wand vermeiden kann. Als Zwischenmaterial wurden sowohl eine Löttschicht als auch eine Kupferschicht, die durch Explosionsplattierung mit dem Strukturmaterial verbunden wurde, erfolgreich erprobt.

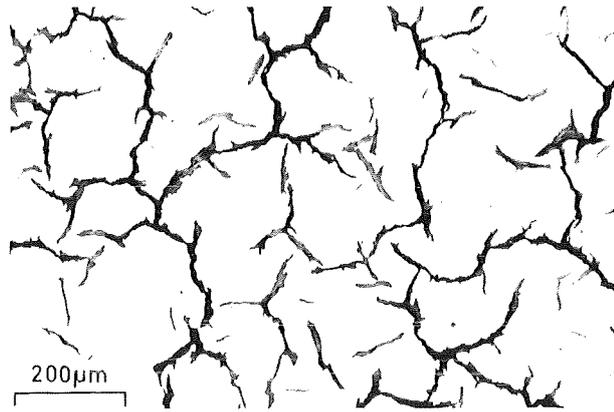


Abb. 48: Thermoermüdungsrisse im austenitischen Stahl 1.4948 bei thermozyklischer Belastung

2.3.3 Entwicklung keramischer Werkstoffe

Im Bereich der Ersten Wand eines Fusionsreaktors kommen nichtmetallische Werkstoffe im wesentlichen für folgende Verwendungen in Betracht: Plasmabegrenzer (Limiter), Wandverkleidung (Liner), Fenster für Mikrowellenheizung des Plasmas, Antennenisolierung und Isolatoren zur Unterbrechung von Induktionsströmen. Für die zwei erstgenannten Anwendungen ist neben einer hohen Hitzebeständigkeit (in erster Linie sehr hohem Schmelz- bzw. Sublimationspunkt) und einem guten Thermoschockwiderstand noch eine plasmaphysikalisch bedingte Qualifikation erforderlich: Da die Strahlungsenergieverluste aus dem Plasma sehr stark mit der Ordnungszahl der Elemente in den Verunreinigungen des Plasmas ansteigen, sind für diese Erste-Wand-Komponenten nur Werkstoffe mit niedrigen Atomgewichten vorgesehen. Graphit und SiC werden favorisiert; dabei kommt SiC wegen seines beschränkten Thermoschockwiderstands nur für die schützende Wandverkleidung in Betracht. Dieses Material wird im Kernforschungszentrum Karlsruhe ausführlich untersucht [3]. Für die drei letztgenannten Anwendungen sind hochqualifizierte keramische Isolatormaterialien erforderlich; die höchsten Anforderungen werden an den Einsatz als Mikrowellenfenster gestellt. Zur Entwicklung von Fenstern werden Untersuchungen bei 140 GHz an poly- und einkristallinen Werkstoffen aus Al_2O_3 , AlN und $MgAl_2O_4$ durchgeführt [4].

Die entscheidende mechanische Belastung der hier behandelten keramischen Werkstoffe erfolgt durch thermische Spannungen. Diese werden in Limiter- und Liner-Werkstoffen durch überwiegend oberflächennahe Strahlungsheizung aus dem Plasma und durch direkten Kontakt mit der Plasmarandschicht verursacht. In Mikrowellenfenstern entsteht Volumenheizung durch dielektrische Verluste, die Wärme kann durch Kühlung der Fensteroberfläche abgeführt werden. Das Versagen der keramischen Bauteile erfolgt entweder spontan, wenn die thermischen und mecha-

nischen Spannungen die Festigkeit überschreiten, oder zeitlich verzögert durch langsame Vergrößerung der Fehler in der Keramik. Die Werkstoffparameter, die eine Aussage über die Qualität eines keramischen Werkstoffs und über die zulässige Belastung ermöglichen, werden im IMF experimentell bestimmt. Dazu wurden auch neue Prüfmethode entwickelt.

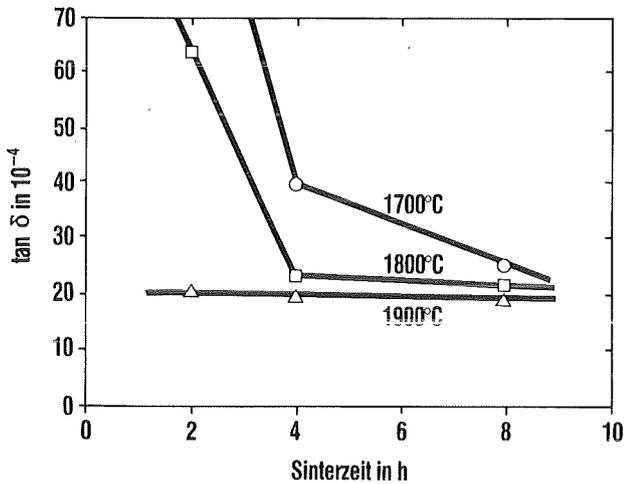


Abb. 49 Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ in AlN mit 0,5% CaO in Abhängigkeit von den Sinterparametern

Die wichtigsten mechanischen Parameter sind die Zugfestigkeit σ_c , die Reißzähigkeit K_{Ic} und die Parameter des unterkritischen Reißwachstums. Die wichtigsten physikalischen Parameter sind die Wärmeleitfähigkeit λ , der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α und die elastischen Konstanten E und ν . Bei den Materialien für Mikrowellenfenster müssen als zusätzliche physikalische Parameter die relative Dielektrizitätskonstante r und der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ in Fabry-Perot-Resonatoren gemessen werden. Untersuchungsergebnisse zur Erniedrigung dielektrischer Verluste in AlN sind in Abbildung 49 dargestellt. Wegen der inhomogenen Leistungsdeposition in einem Gyrotron-Fenster entsteht eine örtliche Temperaturverteilung, die zu einer Spannungsverteilung führt. Abbildung 50 zeigt die Tangentialspannung σ_ϕ in einem zylindrischen Fenster, die sich aus

$$\sigma_\phi = \frac{\alpha E W f \sqrt{\epsilon_r} \cdot F(r/R, B) \cdot \tan \delta}{c \cdot \lambda}$$

ergibt. Dabei sind f die Frequenz der Mikrowellen, W die durch das Fenster gehende Leistung und $F(r/R, B)$ eine Funktion des Abstandes vom Mittelpunkt des Fensters und der Biot-Zahl B . In Abbildung 51 ist die Versagenswahrscheinlichkeit F für AlN durch spontanes Versagen und unterkritisches Reißwachstum bei verschiedenen Versagenszeiten in Abhängigkeit von der tangentialen Zugspannung und der zu ihr proportionalen Leistung dargestellt. Die bisher untersuchten Keramiken sind für die vorgesehene Leistung zwischen 0,2 und 1 MW nur in Einzelfällen geeignet, weil die gewünschten niedrigen dielektrischen Verlustfaktoren nur schwer realisiert werden können.

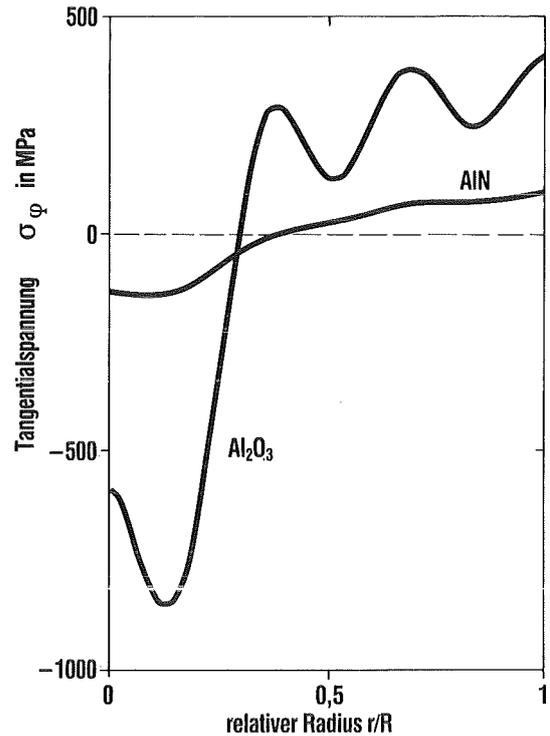


Abb. 50: Radiale Verteilung der Tangentialspannung σ_ϕ in einem Al_2O_3 - und AlN-Mikrowellenfenster

Man kann voraussehen, daß es unter der Neutronenbestrahlung im Fusionsreaktor zu einer beträchtlichen Verminderung der Wärmeleitfähigkeit, der Bruchfestigkeit und damit auch des Thermoschockwiderstands der untersuchten keramischen Werkstoffe kommt. Daher ist es eine zentrale Aufgabe, diese

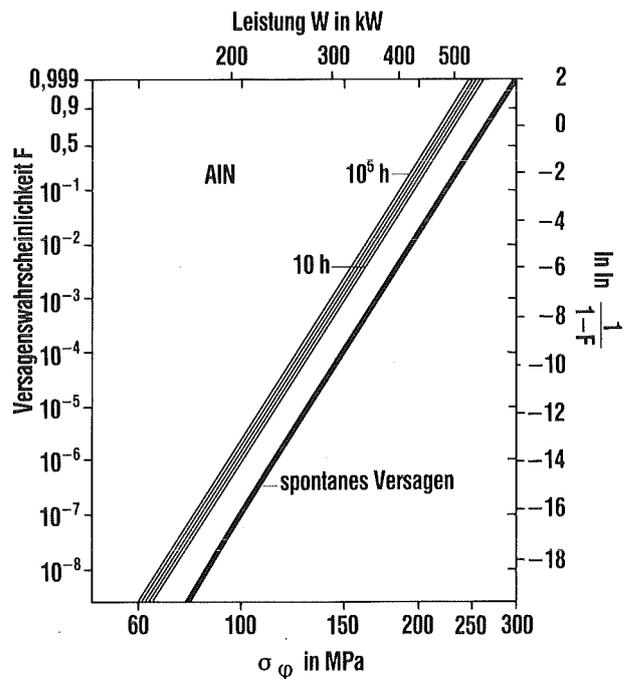


Abb. 51: Versagenswahrscheinlichkeit F eines AlN-Mikrowellenfensters für spontane und unterkritische Reißausbreitung in Abhängigkeit von der tangentialen Zugspannung σ_ϕ bzw. von der Leistung W

Bestrahlungseffekte in geeigneten Testreaktoren zu untersuchen. In internationaler Zusammenarbeit werden hierzu mehrere Bestrahlungsexperimente mit Schädigungsraten von 1 bis 30 dpa bei Probertemperaturen von 400 bis 1500°C durchgeführt.

2.3.4 Simulation der 14 MeV-Neutronenbestrahlung

Für die Untersuchung des Bestrahlungsverhaltens von Werkstoffen in künftigen Fusionsanlagen steht derzeit weltweit keine 14 MeV-Neutronenquelle mit genügend hoher Flußdichte zur Verfügung. Man ist deshalb generell gezwungen, existierende Bestrahlungsquellen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften zu nutzen, um wenigstens Teilaspekte der Strahlenschädigung zu simulieren.

Im IMF werden für Bestrahlungseffekte, die dominant von der Schädigung durch Atomverlagerungen abhängen, wie z. B. die durch Defektclusterbildung hervorgerufene Materialversprödung, verschiedene Reaktoren mit einem hohen energiereichen Neutronenfluß, also Materialtestreaktoren und sog. Schnelle Reaktoren eingesetzt. Man geht hier von der Überlegung aus, daß die durch elastische Stoßprozesse hervorgerufenen Defektstrukturen ähnlich aussehen wie bei Bestrahlung mit 14 MeV-Neutronen und über die Zahl der Verlagerungen (dpa) miteinander verknüpft werden können. Besonders zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang ein im Aufbau befindliches Bestrahlungsexperiment in der Karlsruher Kompakten Natriumgekühlten Kernreaktoranlage KNK II, bei dem das Werkstoffverhalten unter Bestrahlung bei Belastung mit Spannungs- und Temperaturzyklen studiert wird. Neben technischen Daten, wie der Bestimmung der Lebensdauer unter Spannungs- und Temperaturzyklen, interessieren die dominanten Deformationsmechanismen bei Bestrahlung.

Der für die Fusion besonders bedeutsame Teilaspekt erhöhter Transmutationsraten an Helium und Wasserstoff, die zu Materialversprödung führen, kann nur in Sonderfällen in Spaltungsreaktoren mit speziell adaptierten Neutronenspektren studiert werden. Hier erweisen sich, weil materialunabhängig, Bestrahlungstechniken mit Leichtionen als besonders vorteilhaft. Die Entwicklung einer Zweistrahlanlage (Dual-Beam-Technik) durch das IMF [5], bei der hochenergetische Protonen und α -Teilchen simultan auf das zu untersuchende Target geschossen werden (Abb. 52), eröffnet die Möglichkeit, mehrere, bei 14 MeV-Neutronenbestrahlung auftretende Schädigungsparameter, wie die Verlagerungsschädigung einerseits und die gasförmigen Transmutationsprodukte Helium und Wasserstoff andererseits, in einem weiten Parameterbereich einzustellen. Dies erlaubt systematische Parameterstudien der Schädigungsmechanismen und kann entsprechende Anregungen für eine gezielte Materialentwicklung

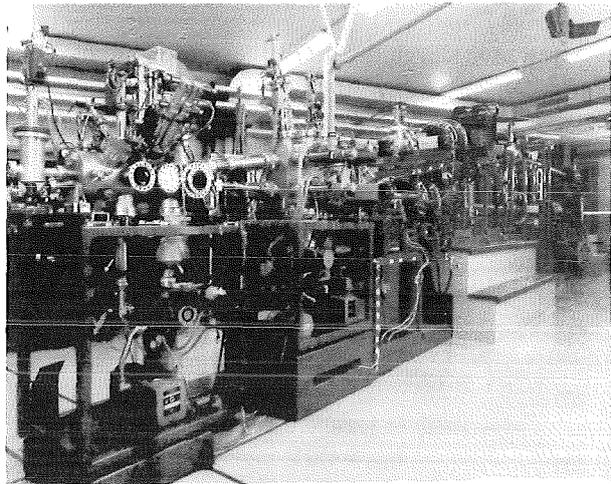


Abb. 52: Dual-Beam-Bestrahlungseinrichtung mit energiereichen Alphateilchen (104 MeV) und Protonen (40 MeV) zur Untersuchung von Fusionsreaktorwerkstoffen

geben. Die hohe Energie beider Teilchenarten gestattet den Einsatz von relativ dicken Materialproben, die auch komplizierte mechanische Tests, wie einaxiale Zug-Druck-Ermüdungsexperimente zulassen. Die Zweistrahlanlage ist weltweit die einzige, mit der eine Simulationsbestrahlung von dicken Werkstoffproben mit zwei voneinander unabhängigen Beschleunigern möglich ist. Aus den in Tabelle 5 dargestellten Teil-

Tab. 5: Teilcheneigenschaften an der Zweistrahlanlage

	Isochron-Zyklotron (KIZ)	Kompakt-Zyklotron (KAZ)
Teilchenart	Alphateilchen	Protonen
Teilchenenergie	104 MeV	26 – 40 MeV
Teilchenstrom	10 μ A	100 μ A
Strahlfleck	1 cm ²	1 cm ²
Schädigungsrate an der Oberfläche (dpa μ A ⁻¹ cm ⁻²)	1,1 · 10 ⁻⁷	1,5 · 10 ⁻⁸ (45 MeV) 2,5 · 10 ⁻⁸ (24 MeV)
Reichweite in Eisen	1,3 mm	2,8 mm (40 MeV) 1,3 mm (26 MeV)

cheneigenschaften lassen sich die wesentlichen Möglichkeiten der Zweistrahlanlage ableiten: H- und He-Implantation kann unabhängig voneinander bis zu einigen 0,1 At. % mit praktisch beliebigen Implantationsprofilen erfolgen. Die erreichbaren Implantationstiefen in Stahl liegen bei \leq 2,8 mm für Wasserstoff und \leq 1,3 mm für Helium. Es kann ein variables Verhältnis von implantiertem Helium zu erzeugter Strahlenschädigung vorgegeben werden, d. h. die implantierte He-Menge pro dpa ist zwischen 5 und 2000 appm einstellbar. Dem Prüfling können Spannungs- und Temperaturrampen auferlegt werden. Der Pulsbetrieb des Reaktors kann durch Intensitätszyklisierung des Strahls ebenfalls simuliert werden.

Die einzige Einschränkung ergibt sich bei dieser Simulationstechnik durch die erreichbare Schädigungsdosis (sie beträgt wenige dpa) und die Limitierung der Probengröße. Durch geeignete Probenminiaturisierung konnte dieses Problem jedoch zufriedenstellend gelöst werden.

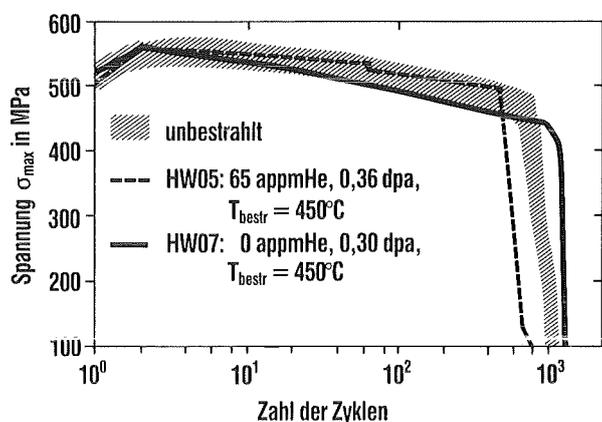


Abb. 53: Zyklusabhängige Maximalspannungen in unbestrahltem und heliumimplantiertem MANET. H-GRIM-Probe, Testtemperatur 450°C , Dehnungsschwingbreite $\Delta\epsilon_{total} = \pm 0,25\%$, Dehnungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Zunächst wurde die Zweistrahlanlage dazu verwendet, um den Einfluß von vorimplantiertem Helium bis zu Konzentrationen von 340 appm auf die Zugfestigkeitseigenschaften des martensitischen Stahls 1.4914 (MANET) zu studieren. Die Ergebnisse zeigen, daß unterhalb 450°C eine Verfestigung aufgrund von bestrahlungsinduzierten Defektclustern und Heliumblasen und oberhalb dieser Temperatur eine durch Bestrahlung beschleunigte Entfestigung auftreten, deren Ursachen im wesentlichen die Annihilation von Versetzungen und die Vergrößerungen von Ausscheidungen sind [6]. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen ergeben keinen negativen Einfluß des He-Gehaltes auf das Bruchverhalten dieses Werkstoffs; es wird in Übereinstimmung mit früheren Aussagen ein duktiles Bruchbild wie im unbestrahlten Zustand beobachtet. Inzwischen wurden Untersuchungen zum Wechsellastverhalten an Proben aus dem Stahl 1.4914 begonnen, die in der Zweistrahlanlage mit Helium vorimplantiert worden waren. Abbildung 53 zeigt im Vergleich zu unbestrahltem Material, daß bei dehnungsgesteuerten Ermüdungsexperimenten Helium offenbar eine Reduktion der Bruchspielzahl hervorruft. Methodisch bedeutsam waren die Arbeiten zur Entwicklung von LCF-tauglichen Proben, die sowohl bei Nachbestrahlungsexperimenten als auch bei den in naher Zukunft vorgesehenen LCF-Ermüdungsexperimenten unter Bestrahlung eingesetzt werden können.

Literatur zu 2.3

- [1] K. Ehrlich, D. Munz, K. Anderko, Metallische Werkstoffe als Erste-Wand-Materialien, Jahrestagung Kerntechnik 1987, Fachsitzung Materialien für Kernfusionsanlagen, S. 24 - 52
- [2] E. Diegele, T. Fett, D. Munz, H. Stamm, Stress and lifetime calculations for first wall and blanket structural components, KfK 4210-Bericht (1987)
- [3] F. Porz, G. Grathwohl, F. Thümmel, SiC as a structural material in the plasma chamber of nuclear fusion reactors, Mat. Sci. Eng. 71 (1985) 273 - 282
- [4] R. Heidinger, Ceramic materials for microwave windows, Int. J. Electronics 64 (1988) 37 - 48
- [5] A. Möslang, K. Ehrlich, D. Kaletta, Die Dual-Beam-Technik — eine Einrichtung zur Simulation der Strahlenschädigung in Fusionsreaktorwerkstoffen, KfK-Nachr. 19 (1987) 37 - 43
- [6] A. Möslang, D. Preininger, Effect of helium implantation on the mechanical properties and the microstructure of the martensitic 12% Cr steel 1.4914, J. Nucl. Mater. 155 - 157 (1988) 1064 - 1068

2.4 Entwicklungsarbeiten für die Supraleitungstechnik

Das Anwendungspotential supraleitender Magnete ist in ganz entscheidendem Maße von der Verfügbarkeit supraleitender Materialien und Draht-Komposite mit Eigenschaften, die optimal auf den Anwendungsfall abgestimmt sind, abhängig. Darüber hinaus ist es notwendig, Struktur- und Isolationswerkstoffe, die für den Betrieb bei tiefer Temperatur geeignet sind, weiter zu entwickeln und zu charakterisieren. Als besondere Aufgabe kann die Erfüllung fertigungstechnischer Anforderungen an supraleitende Großmagnete für Fusionsanlagen und Höchstfeldmagnete angesehen werden.

2.4.1 Konfiguration und Optimierung industrieller Nb₃Sn-Supraleiterdrähte

Ein typischer Nb₃Sn-Supraleiterdraht von etwa 1 mm Durchmesser enthält bis zu 1000 einzelne Nb₃Sn-Filamente mit etwa 3 µm Durchmesser, die in einer Cu-Sn-Matrix eingebettet sind. Diese charakteristische Konfiguration erfüllt die Kriterien nach elektrischer, thermischer und mechanischer Stabilität. Die Herstellung dieser Drähte erfolgt nach verschiedenen Methoden, die alle ein gemeinsames Merkmal haben: Bei der Verformung bis zum endgültigen Durchmesser besteht der Draht aus duktilen Komponenten, wie Kupfer, Cu-Sn-Bronze, Niob oder Zinn. Die sehr spröde, supraleitende Nb₃Sn-Phase wird erst am Schluß im Verlauf einer Diffusionsreaktionsglühung gebildet. Zur Stabilisierung besteht die äußere Hülle oder der Kern eines Supraleiterdrahts aus Kupfer, das durch eine Tantalbarriere von der Cu-Sn-Bronze getrennt ist, um Verunreinigungen durch Zinn bei der Reaktionsglühung zu vermeiden. In Abbildung 54 ist ein im Institut für Technische Physik (ITP) nach der internen Sn-

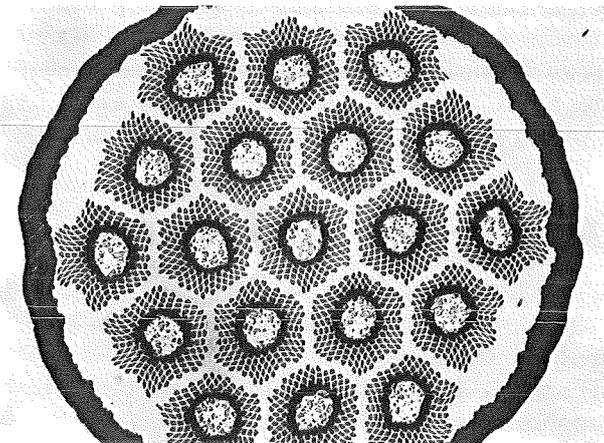


Abb. 54 Querschnitt durch einen nach der internen Sn-Diffusionsmethode hergestellten Nb₃Sn-Draht vor der Reaktionsglühung. Von innen nach außen: Sn-Reservoir, Nb-Filamente, Ta-Barriere, Cu-Stabilisierung

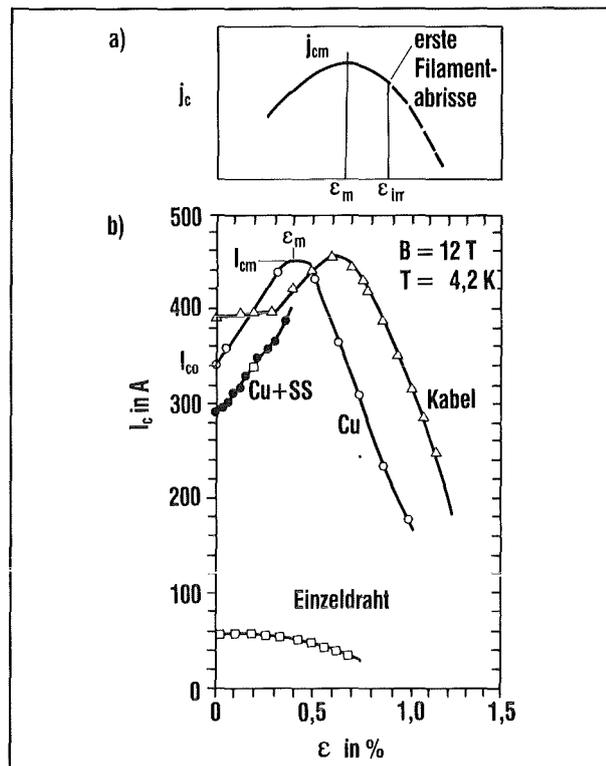


Abb. 55:

- Schematische Darstellung der Abhängigkeit der kritischen Stromdichte j_c von der Dehnung ϵ in Nb₃Sn-Drähten. Bei ϵ_m ist die äußere Kompression aufgehoben (spannungsfreier Zustand)
- Kritischer Strom I_c als Funktion der Dehnung für ein Nb₃Sn-Kabel (7 Drähte) ohne und mit Cu- bzw. Stahl (SS)-Stabilisierung. Unten ist der Verlauf für einen einzelnen Draht gezeigt

Diffusionsmethode hergestellter Nb₃Sn-Draht dargestellt. Als Folge der unterschiedlichen Kontraktion der Cu-Sn-Bronze und der A15-Phasen nach der Abkühlung von der Reaktionstemperatur bei etwa 1000 K auf die Betriebstemperatur (4,2 K) befinden sich die Filamente, die von der Cu-Sn-Bronze umschlossen werden, in einem Kompressionszustand, wodurch die Bruchdehnung von Nb₃Sn-Drähten auf etwa 0,6 bis 0,8 % erhöht wird.

Bei der Anwendung von Nb₃Sn-Drähten, insbesondere für Fusionsleiter, gilt es, den Wert der kritischen Stromdichte j_c bezogen auf den Gesamtquerschnitt zu optimieren. Nachfolgend werden einige Effekte, die die Stromdichte beeinflussen, kurz vorgestellt.

Ternäre Zusätze

In den letzten Jahren wurden an Nb₃Sn-Drähten wesentliche Verbesserungen von j_c bei hohen Magnetfeldern ($B > 11$ T) durch Zulegieren von bis zu 3 At.-% Ti oder Ta zum Nb-Kern erzielt, während unterhalb 11 T binäre Nb₃Sn-Drähte eindeutig die besseren Werte aufweisen [1].

Einfluß der axialen Zugspannung auf j_c

In Nb₃Sn-Drähten ist j_c stark von der angelegten axialen Zugspannung abhängig. Der Anfangswert von j_c ohne angelegte Spannung hängt im wesentlichen von der durch die Bronze ausgeübten Kompression ab, dessen Stärke durch den Dehnungswert ϵ_m quantifiziert wird, bei dem j_c ein Maximum erreicht. Bei Drähten, die nach dem Bronzeverfahren oder dem internen Sn-Diffusionsprozeß hergestellt wurden, beträgt ϵ_m 0,25 bis 0,3 %. Aus Abbildung 55 a ist leicht zu ersehen, daß eine erhöhte axiale Kompression zu einer verstärkten mechanischen Reserve des Leiters bei Belastung führt. Ein Fusionsleiter muß also so ausgelegt werden, daß sich auch bei Vollast die Nb₃Sn-Filamente immer unter Kompression befinden ($\epsilon < \epsilon_m$). Der Einfluß der axialen Zugspannung auf den kritischen Strom I_c eines Nb₃Sn-Flachkabels in Abbildung 55 b zeigt, daß die Verstärkung durch eine äußere Stahlhülle die Änderung von j_c wegen der zusätzlichen Vorkompression ($\epsilon_m \approx 0,4$ % anstatt 0,2 %) beeinflusst [2].

Einfluß der transversalen Druckspannung auf j_c

Bei der rechnerischen Auslegung von Fusionsspulen im Torusverband hat sich gezeigt, daß der Leiter nicht nur Zugspannungen als Folge der Lorentz-Kraft erfährt, sondern auch kompressive oder transversale Kräfte normal zur Achsenrichtung, die durch die Wechselwirkung der einzelnen Spulen miteinander entstehen. Aus den NET-Berechnungen ergeben sich lokale maximale transversale Spannungen zwischen 100 und 140 MPa vor allem im Niederfeldbereich. Da der Einfluß transversaler Druckspannungen auf j_c weitgehend unbekannt war, wurde eine Druckapparatur zur Messung derartiger Effekte bis zu 13,5 T aufgebaut [3]. Die Resultate bei 13,5 T zeigen eine geringe Zunahme von j_c mit der Druckspannung bis etwa 20 MPa, gefolgt von einer sehr starken Abnahme von j_c bis auf 50 % des Anfangswertes bei 100 MPa. Aus den Vergleichsmessungen von j_c gegen die axiale Zugspannung folgt, daß der transversale Druckeffekt auf j_c wesentlich stärker ist als der bisher bekannte axiale Druckeffekt [3]. Die Anlage, die den Effekt axialer und transversaler Beanspruchung auf Prototypen von Fusionsleitern im Maßstab 1 : 2 bis zu Kräften von 100 kN und Strömen von 10 kA bei Feldern bis zu 13 T untersucht, wurde kürzlich im ITP fertiggestellt.

Die Verbundkern-Methode bei Nb₃Sn-Drähten (Pulvermetallurgie)

Da erkannt worden ist, daß in Nb₃Sn die Korngrenzen die wichtigsten Haftzentren sind, ist eine Reduzierung des Durchmessers der A15-Körner für die Optimierung von j_c eine ganz entscheidende Forderung. Aufgrund der Erkenntnis, daß normalleitende Einschlüsse auch zur Anzahl der Haftzentren beitragen, ist kürzlich die Verbundkernmethode für die Nb₃Sn-Leiterfertigung entwickelt worden [4], bei der normalleitenden

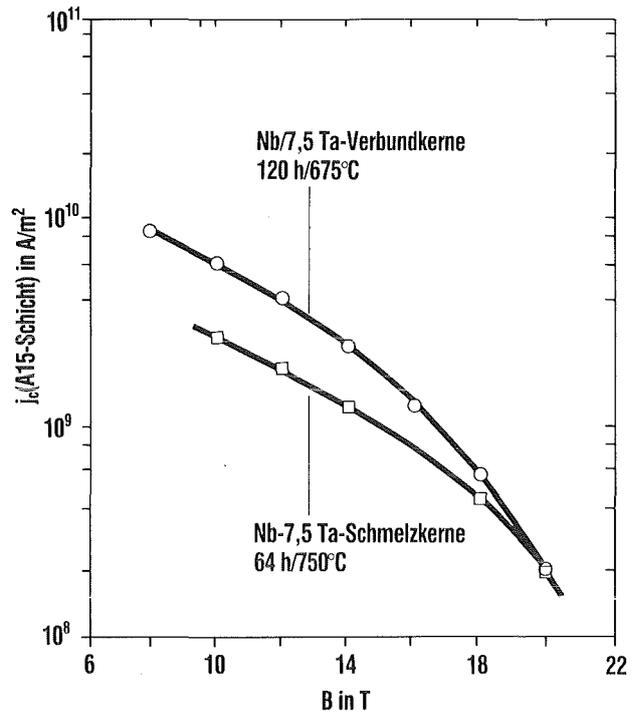


Abb. 56: Kritische Stromdichte als Funktion des angelegten Felds für 19-Kern-Nb₃Sn-Drähte: Vergleich zwischen Nb/7,5 Ta-Verbundkerndrähten und Drähten mit erschmolzenen Nb/7,5 Ta-Kernen. Beide Kurven wurden auf denselben Vorkompressionszustand $\epsilon_m = 0,3$ % normiert

de Ta-Einschlüsse künstlich in die Filamente eingebracht werden. Die Einschlüsse werden während des Drahtziehprozesses zu feinen Bändern verformt, bis der Abstand zwischen zwei Ta-Bändern kleiner ist als die mittlere A15-Korngröße von etwa 120 nm. Mit derartigen Verbundkernen bleibt die industrielle Fertigung nach dem bekannten Bronzeverfahren praktisch unverändert. Die kritischen Stromdichten in diesen Drähten hängen sehr stark von den Glühbedingungen ab: Bei 750°C ist das Tantal vollständig im Nb₃Sn gelöst, was zu ähnlichen Resultaten führt, wie bei den herkömmlichen tantalzulegierten Drähten [5]. Um die Tantalbänderchen als normalleitende Einschlüsse zu erhalten, war es notwendig, die Glüh Temperatur bis 675°C zu senken. Dabei wurde bei etwa 12 T ein Anstieg von j_c um 50 % beobachtet (Abb. 56).

2.4.2 Verbunddrähte aus fortgeschrittenen Supraleitern

Als fortgeschrittene supraleitende Materialien gelten für den Betrieb bei 4,2 K die Chevrel-Phasen (PbMo₆S₈, $T_c = 15$ K), für den Betrieb bei 77 K die supraleitenden Oxide (YBa₂Cu₃O₇, $T_c = 93$ K, Bi₂Sr₂CaCu₂O₈, $T_c = 110$ K, Tl₂Ba₂CaCu₂O₁₀, $T_c = 125$ K). Die Phasen kristallisieren in komplexen Strukturen, PbMo₆S₈ rhomboedrisch, YBa₂Cu₃O₇ orthorhombisch, und zeichnen sich durch außerordentlich hohe kritische Magnetfelder aus: $B_{c2}(0) = 60$

T für PbMo_6S_8 sowie $B_{c2||}(0) = 300 \text{ T}$ und $B_{c2\perp}(0) \approx 70 \text{ T}$ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Beide Materialklassen sind technisch noch nicht so weit entwickelt, daß Drähte industriell hergestellt werden können. Dabei könnte der Durchbruch bei den Chevrel-Phasen in drei bis fünf Jahren gelingen, während bei den Oxiden mehr als zehn Jahre veranschlagt werden. Sollten die Oxide bei 4,2 K eingesetzt werden, könnte der Durchbruch früher erfolgen. Gegenwärtig steht die Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ im Vordergrund, die bei Feldern oberhalb 1 T höhere Stromdichten aufweist als $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

Alle bekannten Hochfeldsupraleiter mit einem oberen kritischen Magnetfeld $B_{c2}(0) > 15 \text{ T}$, wie z. B. die Chevrel-Phasen und die Oxide zeichnen sich durch eine geringe Festigkeit aus. Die am weitesten fortgeschrittene Methode zur Herstellung von Vielkernsupraleitungsdrähten aus solchen Materialien ist das sog. Bronzeverfahren, das bisher bei Nb_3Sn Anwendung gefunden hat. Leider konnte diese elegante Methode bis heute nicht auf die anderen Hochfeldsupraleiter übertragen werden: Bei der Drahtherstellung aus den Chevrel-Phasen PbMo_6S_8 und den Hochtemperatursupraleitern werden bis heute nur pulvermetallurgische Methoden eingesetzt. Dabei wird die bereits gebildete supraleitende Phase in ein Metallrohr eingefüllt, komprimiert und durch die üblichen Verformungsprozesse, wie Hämmern, Walzen und Ziehen zu einem dünnen Draht mit einem Durchmesser $< 1 \text{ mm}$ verformt ("powder in-tube processing"). Als Folge der während der Verformung auftretenden T_c -Abnahme sind Erholungsglühungen notwendig, um die ursprünglichen T_c -Werte wieder zu erhalten; bei PbMo_6S_8 zwischen 750 und 900°C, bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zwischen 900 und 940°C, wobei im letzteren Fall noch aufoxidiert werden muß. Die Notwendigkeit dieser Erholungsglühungen ist das wesentliche Problem bei der Drahtherstellung: Bei PbMo_6S_8 führt dies zu unerwünschtem Kornwachstum und damit zu wesentlich verringerten Stromdichten, bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zu einer

Abnahme der Sauerstoffkonzentration und damit zu einer Erniedrigung der kritischen Temperatur. Hochfeldsupraleiterdrähte sind wegen der Sprödigkeit der Materialien möglicherweise nur als Verbundwerkstoffe einsetzbar, wobei die Durchmesser der Filamente unter $5 \mu\text{m}$ liegen.

2.4.3 Bestrahlungseffekte an Supraleiterdrähten

Für Fusionsmagnete wird als Berechnungsgrundlage bei konservativer Abschätzung eine Neutronendosis von ca. $3 \cdot 10^{22} \text{ n/m}^2$ während der Reaktorlebensdauer abgeschätzt. Dieser Wert kann durch geeignete Abschirmungsmaßnahmen eingestellt werden. Es ist aber das Bestreben, die Abschirmdicke zu vermindern und somit eine größere Neutronenbelastung zuzulassen.

Bestrahlungseffekte an nichtsupraleitenden Komponenten

Bei einer Neutronendosis von 10^{22} n/m^2 können die Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften des Stahls vernachlässigt werden, da wesentliche Schädigungen in diesem Material erst oberhalb 10^{26} n/m^2 auftreten. Wichtiger sind die Einflüsse auf den Kupferstabilisator. Als Folge der bestrahlungsinduzierten Gitterdefekte und der Transmutationsprodukte wird der elektrische Widerstand wesentlich erhöht. Bei einer Dosis von 10^{24} n/m^2 ($E > 0,1 \text{ MeV}$) und 4,2 K ist der Anstieg ΔR von derselben Größenordnung wie der Raumtemperaturwiderstand. Der Wert von ΔR bei $3 \cdot 10^{22} \text{ n/m}^2$ ist zwar wesentlich kleiner, man wird aber dennoch durch periodisches Aufwärmen der Magnete bis Raumtemperatur für eine Erholung der elektrischen Leitfähigkeit sorgen müssen. Dabei gibt es zu bedenken, daß 15 bis 20 % des bestrahlungsinduzierten Widerstands auch bei Erwärmung auf 300 K noch zurückbleiben.

Strahlungsempfindlichkeit von j_c

Die Strahlungsempfindlichkeit von j_c ist ein wichtiges Kriterium für den Einsatz von reinem oder zulegiertem Nb_3Sn bei Fusionsleitern. Vergleichende Untersuchungen der bei 300 K neutronenbestrahlten reinen und zulegierten Nb_3Sn -Drähte zeigen ein unterschiedliches Verhalten [5]. Die Änderung von j_c und des kritischen Magnetfelds B_{c2}^* als Funktion der Strahlungsdosis für reine und titan-zulegierte Nb_3Sn -Drähte zeigt zunächst eine Zunahme beider Größen mit steigender kumulierter Dosis, die bei etwa $2 \cdot 10^{21} \text{ n/m}^2$ ein Maximum erreichen und dann wieder abnehmen. Aus dem Kurvenverlauf zwischen 16 und 20 T kann für 12 T geschlossen werden, daß j_c und B_{c2}^* bei der angestrebten Fluenz von $3 \cdot 10^{22} \text{ n/m}^2$ gegenüber den unbestrahlten Werten immer noch leicht erhöht sind, wobei j_c/j_{c0} (12 T) etwa 1,5 beträgt (s. Abb. 57).

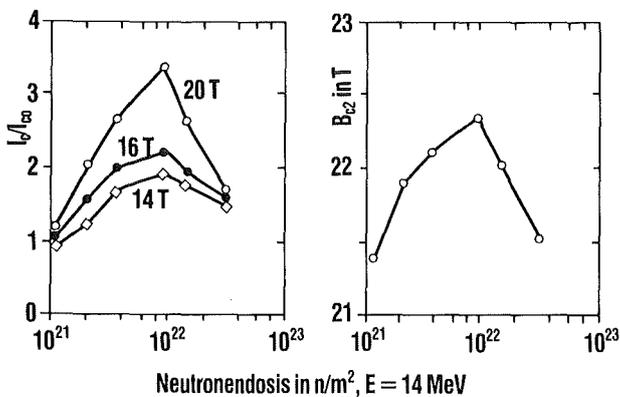


Abb. 57: Normierte Stromdichte I_c/I_{c0} (I_{c0} = Stromdichte vor der Bestrahlung) und oberes kritisches Magnetfeld B_{c2} der nach der Bronzemethode hergestellten Nb_3Sn -Drähte mit 10 000 Filamenten nach Neutronenbestrahlung bei 300 K

2.4.4 Leiter für Fusionsmagnete

Nach dem Erfolg des Large Coil Task-Projekts (LCT) der IEA, bei dem sechs Toroidalfeldspulen in Tests unter Vollast herausragende Betriebseigenschaften erzielten, gilt der Bau von großen Fusionsspulen auf der Basis von NbTi-Supraleitern mit Feldern von 9 T am Leiter als beherrschbar. Eine dieser Spulen wurde in enger Zusammenarbeit zwischen KfK und den Firmen Siemens und Vakuumschmelze gebaut. Inzwischen haben die Arbeiten für eine zweite Generation von Fusionsspulen im Rahmen des europäischen Next European Torus-Projekts (NET) begonnen, das im Hinblick auf die Leiterentwicklung die unmittelbare Zielsetzung darstellt. Die NET-Spulen sind etwa doppelt so groß wie die LCT-Spulen. Da am Leiter bis zu 12 T erreicht werden sollen, wird der Einsatz von Nb₃Sn notwendig. Die erforderlichen Nennströme liegen über 15 kA, die bei den angegebenen Abmessungen zu sehr hohen Lorentz-Kräften führen. Ihre Übertragung auf das Spulengehäuse ist ohne unzulässige Belastung des Supraleiters nur möglich, wenn der Gesamtleiter bereits eine massive Stahlstruktur besitzt. Bei allen NET-Leiterkonzepten bestehen über 40 % des Leiterquerschnitts aus Stahl; unter den besonderen Bedingung bei 4,2 K haben sich der kaltzähe austenitische Stahl mit der Werkstoff-Nr. 1.4429 bewährt.

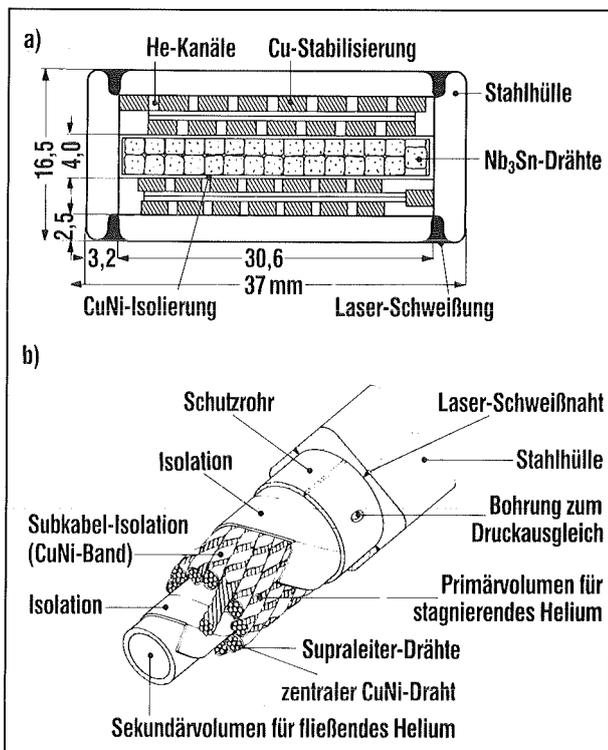


Abb. 58:

- Der im KfK für NET entwickelte Nb₃Sn-Leiter für den Betrieb bei 12 kA und 12 T
- Der konstruktive Aufbau des Leiters für die Poloidalfeld-Modellspule

Leiter für NET-Toroidalfeldspulen

Die Spulen bestehen aus einem Verbund verschiedener Materialien mit sehr spezifischen mechanischen und elektrischen Eigenschaften: Metalle, wie Stahl und Kupfer, der eigentliche Supraleiter Nb₃Sn und die Isolationsmaterialien zur elektrischen Isolation der zwischen den einzelnen Lagen auftretenden Spannungen. Alle Materialien haben ferner eine unterschiedliche Empfindlichkeit für die in einem Fusionsreaktor auftretende Strahlung. Wegen der extremen Sprödigkeit von Nb₃Sn im Gegensatz zu NbTi sind besondere Schutzmaßnahmen bei der Fertigung des Leiters, ganz besonders aber beim Spulenvickelvorgang erforderlich. Dem im ITP entwickelten NET-Leitermodell (Abb. 58 a) liegt als Konzept zugrunde: a) der innere Kern, der aus einem Flachseil mit 31 Nb₃Sn-Drähten besteht, das rundherum mit einer angelöteten dünnen Cu-Ni-Folie umgeben ist; b) die stabilisierende Zone, bestehend aus zwei „Matten“ aus geröbelten Cu-Profilen, die eng an den Cu-Ni-Folien anliegen und mit diesen verlötet sind. Die Zwischenräume werden zur Kühlung von flüssigem Helium durchflossen (Zwangskühlung); c) die externe Stahlhülle, die der mechanischen Stabilisierung und der Kraftübertragung dient; d) die isolierende Außenhaut aus Polyimid.

Leiter für NET-Poloidalfeldspulen

Bei den Poloidalfeldspulen (PF) kommt als erschwerende Bedingung die der Pulsbarkeit hinzu, die einen besonders wechselstromverlustarmen Aufbau erfordert. Zumindest die äußeren Ringspulen mit einem Durchmesser bis zu 30 m haben dabei Feldstärkenanforderungen, die NbTi als Supraleiter zulassen; bei den inneren Ringspulen ist NbTi bei Unterkühlung auf 1,8 K noch bedingt ausreichend. Die KfK-Arbeiten konzentrieren sich deshalb auf die Entwicklung eines für Poloidalfeldspulen möglichst universell einsetzbaren NbTi-Leiterkonzepts, das auch bei Prototypspulen zum Einsatz kommt.

Leiterkonzept und Fertigungsprobleme

Der im KfK entwickelte PF-Leiter auf NbTi-Basis ist für einen Nennstrom von 1,5 kA bei 4,6 K und 1,75 T ausgelegt. Der quadratische Aufbau des Leiters ist günstig für die Spulherstellung. Die Druckfestigkeit bzw. der hohe Elastizitätsmodul wird von der kryogen phasenstabilen austenitischen Edstahlhülle durch seine besondere Form (außen quadratisch, innen rund) gewährleistet. Diese Hülle wird durch Zusammenfügung von vier Einzelprofilen unter Verwendung des CO₂-Laserverfahrens gefertigt. Der Supraleiter besteht wegen der hohen Wechsellastspannungen aus einem Cu-Ni/Cu/NbTi-Mischmatrix-Strand. Sechs Strands, verseilt um einen Cu-Ni-Zentraldraht, stellen eines von 13 Subkabelbündeln dar, die wiederum um ein elektrisch isoliertes Zentralrohr verseilt sind

(Abb. 58 b). Dieses wird im Betrieb durch Zweiphasenhelium zwangsgekühlt. Um den Wärmetransport zu gewährleisten, befindet sich stagnierendes flüssiges Helium in einem zweiten Heliumkreislauf direkt an den Subkabeln zwischen Hülle und Zentralrohr.

Beispiele für die meßtechnische Absicherung des Leiterkonzepts

In einer Testserie mit verschiedenen Kompaktierungsgraden handgefertigter Kabelmuster wurde der transversale Widerstand zwischen den Subkabeln untersucht, der von großem Einfluß auf die Wechselstromverluste ist. Aus den Messungen des transversalen Widerstands ist deutlich zu ersehen, daß sowohl die Kaptonisolationen des Innen- und Außenrohrs als auch die Umbündelung der Subkabel mit einem Cu-Ni-Band zur Erhöhung des transversalen Widerstands erheblich beitragen. Zusammen mit diesen Widerstandsmessungen wurden an einigen Proben auch Zeitkonstanten- und Verlustmessungen durchgeführt. Während die Zeitkonstantenmessungen zu hohe Werte gegenüber einer einfachen Modellberechnung ergaben, stimmten die Verlustmessungen sehr gut mit den aus den Widerstandsmessungen berechneten Werten überein. Auch die Hystereseverluste sind in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen. Die Rechnungen zeigen, daß selbst bei nicht vollisolierten Subkabeln mit einem kleinen transversalen Widerstand von $R_o \cdot L = 5 \mu\Omega m$ im Fall des spezifizierten schnellen Plasmaabbruchs die transient abzuführende Wärmelast ($12 J/m^2$) kleiner als die maximal abführbare Wärmelast ($20 J/m^2$) ist. Damit ist auch das Kabelkonzept mit nicht isolierten Subkabeln geeignet, die Spezifikationen für einen Plasmaabbruch zu erfüllen, ohne daß die transient abführbare maximale Wärmelast überschritten wird.

Für die Absicherung der strömungstechnischen Annahmen des Leiterkonzepts sind Zweiphasenströmungsexperimente durchgeführt worden, in denen die thermohydraulischen Bedingungen im Maßstab 1:1 simuliert wurden. Der gemessene Druckabfall der Zweiphasenströmung für verschiedene Dampfgehalte war in guter Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Werten. Die Experimente haben bestätigt, daß das vorgesehene Kühlsystem mit einer Zweiphasenströmung sich auch unter den beim PF-Leiter auftretenden Wärmelasten stabil betreiben läßt.

2.4.5 Entwicklung von speziellen Fertigungsmethoden für Komposit-Leiter

An die Stahlhüllen der Fusionsleiter werden sowohl bezüglich der Materialeigenschaften, wie Kaltzähigkeit mit hohen $R_{p0,2}$ - und K_{Ic} -Werten und Phasenstabilität des austenitischen Zustands, als auch der Fertigungstechnik, wie Verformung und Schweißung,

besondere Anforderungen gestellt. Als geeignete Werkstoffe sind bisher vor allem die Stähle mit den Werkstoff-Nr. 1.4311 und 1.4429 zum Einsatz gekommen.

Im Wicklungsbau wird die Stahlhülle mit Isolationsband umbündelt, und das gesamte Wicklungspaket wird mit Harz getränkt. Neben den dabei zu erzielenden elektrischen Isolationseigenschaften ist die Scherfestigkeit zwischen den Windungen im wesentlichen bestimmt durch die Bindung Hülle – Isolation, die begrenzend für die mechanische Belastbarkeit der Wicklung ist.

Charakterisierung von Stählen bei 4,2 K

Die Auslegung von großen supraleitenden Magneten erfordert ingenieurmäßige Daten für alle eingesetzten Strukturmaterialien im kryogenen Bereich. Mit einer 200 kN-Prüfmaschine wurden für die Charakterisierung der Strukturmaterialien, die zumeist aus kryogen phasenstabilen austenitischen Edelstählen bestehen, die mechanischen Eigenschaften, wie Streckgrenze, Zugfestigkeit, Gesamtdehnung, Spannungs-Dehnungs-Verhalten und Elastizitätsmodul bestimmt. Neben diesen Eigenschaften wird seit einigen Jahren auch die Bruchzähigkeit an Grund- und an geschweißten Werkstoffen gemessen. Die neu installierte servohydraulische Einheit erlaubt nunmehr auch Rißausbreitungsuntersuchungen zwischen 4,6 und 300 K.

Schweißtechnik

Ein kritisches Element der Hüllenfertigung ist der Schweißvorgang. Hier wurde aus zwei Gründen die Entwicklung eines Laserschweißverfahrens gewählt und vor der industriellen Anwendung zunächst im ITP erprobt: a) Das Vorhandensein nichtmetallischer Werkstoffe dicht unterhalb der Schweißnaht erfordert ein Verfahren mit exakt einstellbarer Schweißtiefe. b) Der erforderliche geringe Verzug des Leiters nach der Schweißung erfordert ein Verfahren mit geringer Wärmeeintragung in die Umgebung. Die bei industriellen Entwicklungspartnern durchgeführten Schweißversuche ergaben, daß die Laserschweißung einer 1,5mm dicken Stumpfnahat trotz Nahtunebenheiten durchführbar ist.

Die Temperaturmessung kurz nach der Schweißung dicht unterhalb und oberhalb der Schweißnaht ergab Temperaturen von etwa $400^\circ C$. Erstmals durchgeführte Horizontaldoppelschweißungen von zwei U-Profilen mit zwei parallel arbeitenden Laserschweißstrahlen zeigten ebenfalls gute Ergebnisse. Die U-Profile, die die Form späterer Leiterhüllen besitzen, umschlossen dabei die Prototyp-Rundkabel im Maßstab 1:1 und waren etwa 6 m lang. Sie wurden mit Hilfe einer Linearführungseinheit, die unabhängig vom Lasersteuerungssystem arbeitet, parallel geschweißt.

Elektrische und mechanische Untersuchungen der Leiterisolationen zur Absicherung der Konstruktion

Die berechnete Gesamtscherspannung der Fusions-Poloidal-Modellschule beträgt im Betrieb 11 MPa. Dieser Wert muß demnach weit unterhalb der Versagensgrenze, also der Scherfestigkeit des Isolationsmaterials liegen. Dazu sind in einem Testprogramm an fertigungsrelevanten Proben die erzielbaren Scherfestigkeitswerte der möglichen Isolationskombinationen zu ermitteln. Für das genannte Beispiel (PF-Modellschule) wurden die Proben mit den Materialien und in den Schritten gefertigt, die denen für die Spulenisolation entsprechen. Zwei Arten von Isolationsystemen wurden untersucht, der vakuumimprägnierte Verbund Glasfaserband/Glasfaserband-Epoxydharz und der Verbund Glasfaserband/Kaptonband/Glasfaserband-Epoxydharz. Das erstgenannte Isolationsystem ergibt höhere Scherfestigkeitswerte gegenüber dem letzteren. Bei kryogenen Temperaturen beträgt die Scherfestigkeit der Zugscherprobe etwa 30 MPa. Nach der Bewertung der gewonnenen Daten ist damit ein sicherer Betrieb gewährleistet.

2.4.6 Polymere Werkstoffe

In der Fusionstechnik werden ferner polymere Werkstoffe als Isolations- und Strukturmaterial eingesetzt. Neben ihren Isolationseigenschaften für Supraleitungsspulen dienen sie zur Vermeidung von Wirbelströmen und einer damit verbundenen Erwärmung des Strukturmaterials in der Nähe von gepulsten Fusionsmagneten. Dadurch wird die notwendige Heliumkühlung stark reduziert, was sich auf die Kosten positiv auswirkt.

Eine Forderung in der Fusionstechnik ist die Beständigkeit der Polymere gegen γ -Strahlung und Neutronen. Damit ergeben sich zusätzliche Selektionskriterien. Untersuchungen im Institut für Material- und Festkörperforschung haben gezeigt, daß die Festigkeit und der Elastizitätsmodul abnehmen, während thermische und elektrische Eigenschaften auch bei höheren Dosen wenig beeinflußt werden. Die Strahlendosis, die zu einer 25%igen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt, liegt im Tieftemperaturbereich für ungefüllte Polymere bei etwa 107 Gy. Die höchsten Strahlendosen sind nur für Polyimide, möglichst in versetzter Form, tolerabel.

Ferner wurde untersucht, ob die Eigenschaften der „günstigen“ Polymere auch in Faserverbunden akzeptabel sind. Das strahlenresistente Kohlefaserverbundmaterial PEEK besitzt den derzeit besten Faser-Matrix-Bond. Dies zeigt sich in einer hohen interlamina- ren Scherfestigkeit von 190 MPa und einer hohen Biegebruchfestigkeit von 3 GPa bei 4,2 K. Die Festigkeitswerte entsprechen denen von Stahl, der Elastizitätsmodul von Kohlefaserverbunden kann höher

liegen. Die Dauerfestigkeit von Kohlefaserverbunden bei dynamischer Belastung kann 85 % der statischen Festigkeit erreichen; sie hängt jedoch von der Produktionsqualität der Faserverbunde ab; s. auch Beitrag 3.9.

Durch geeignete Oberflächenbehandlung oder Beschichtung kann man bei entsprechender Formgebung eine meist hinreichend feste Verbindung von Metall-Faserverbunden erzielen. Die Verbindung verschiedener Bauteile aus Faserverbunden stellt ein geringeres Problem dar, insbesondere wenn eine Thermoplastmatrix, z. B. PEEK verwendet wird. Eine generelle Schwierigkeit besteht noch in der Herstellung von großflächigen oder voluminösen Bauteilen, wenn gleich in den letzten Jahren große Fortschritte in der Produktionstechnik erzielt wurden. Derzeit gewinnt die sog. Hybridwickeltechnik an Bedeutung, bei der Faserfilamente mit feinen Thermoplastfäden, z. B. PEEK versponnen werden, die sich beim Erhitzen intensiv mit den Fasern verbinden. In Vorversuchen mit einem Teilstück eines dickwandigen Spulengehäuses aus Kohlefaserlaminatverbund hat sich gezeigt, daß die Materialhomogenität noch nicht ausreicht und Faserondulationen auftreten, die die Festigkeit vermindern. Neben der Produktionstechnik müssen die Konstruktionsverfahren wesentlich verbessert werden. Die bisher übliche Konstruktionsweise mit isotropen Metallen muß durch neue Methoden ersetzt werden, die der anisotropen Struktur von Faserverbunden gerecht werden und deren vielseitige Variationsmöglichkeiten ausnutzen.

Literatur zu 2.4

- [1] E. Drost, W. Specking, R. Flükiger, Enhanced critical currents and elementary distribution in Nb_3Sn wires with Ta and Ti additions, *Cryogenics* 24 (1984) 622 - 628
- [2] W. Specking, R. Flükiger, A compact 5 kN test facility for superconducting conductors carrying up to 1.5 kA in magnetic fields up to 14 T, *J. Physique* 45, C1 (1984) C1/79 - C1/82
- [3] W. Specking, W. Goldacker, R. Flükiger, Effect of transverse compression on I_c of Nb_3Sn multifilamentary wires, *Adv. Cryo. Eng.* 34 (1988) 569 - 575
- [4] S. Gauss, R. Flükiger, Powder metallurgical alternative for the processing of $(Nb-Ta)_3Sn$ multifilamentary wires, starting from Nb and Ta powders, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-23 (1987) 657 - 660
- [5] P. Komarek, Materials for superconducting magnets, *J. Nucl. Mater.* 155 - 157 (1988) 207 - 217

2.5 Biomechanik

Die Biomechanik befaßt sich sowohl mit der mechanischen Beschreibung biologischer Strukturen als auch mit der Wechselwirkung zwischen technischen und biologischen Komponenten. Seit 1984 werden im Institut für Material- und Festkörperforschung biomechanische Untersuchungen durchgeführt, und zwar auf den Gebieten:

- Schadensanalysen von versagten Bauteilen aus dem Bereich der biomedizinischen Technik
- Entwicklung von neuen dauerfesten oder sonst verbesserten biomedizinischen Komponenten, wie Implantate, Prothesen, Operationsinstrumente und Geräte aus dem Bereich der Rehabilitation (Rollstühle etc.)
- Biomechanische Quantifizierung der Kenntnisse aus dem Bereich der funktionellen Anatomie oder der Biologie
- Herstellung von Querverbindungen zwischen natürlich gewachsenen und künstlich hergestellten Konstruktionen

Die Schadensanalysen werden ähnlich wie im technischen Bereich behandelt, wobei hier allerdings die physiologischen Belastungen eher zwischen den Extremen eingegrenzt als für den Einzelfall spezifiziert angegeben werden. Meist wird damit die versagte Komponente (Abb. 59) ohne unmittelbaren Einbezug des Skelettsystems untersucht und bewertet. In der Regel kommen dabei die Kerbspannungslehre, die Methode der finiten Elemente und die Bruchmechanik zum Einsatz. Das Ergebnis dieser Schadensanalyse bildet dann

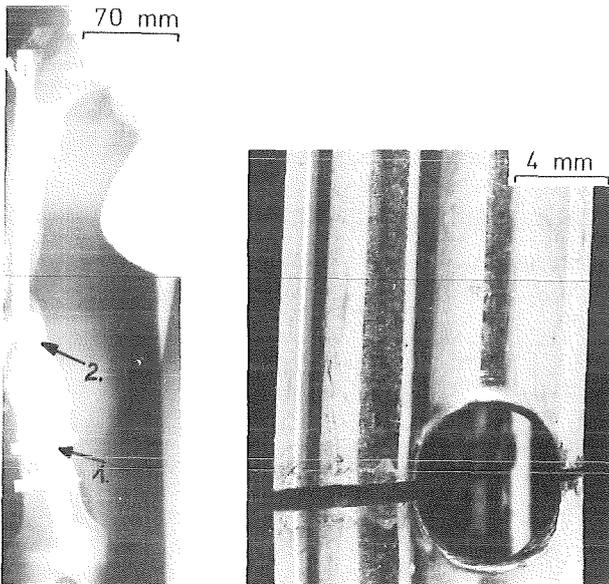


Abb. 59: Röntgenbild (links) mit primärem Nagelbruch am Verriegelungsloch (1.) und Folgebruch im Bereich der Knochenfraktur (2.) sowie Detail (rechts) des gebrochenen Verriegelungsnagels

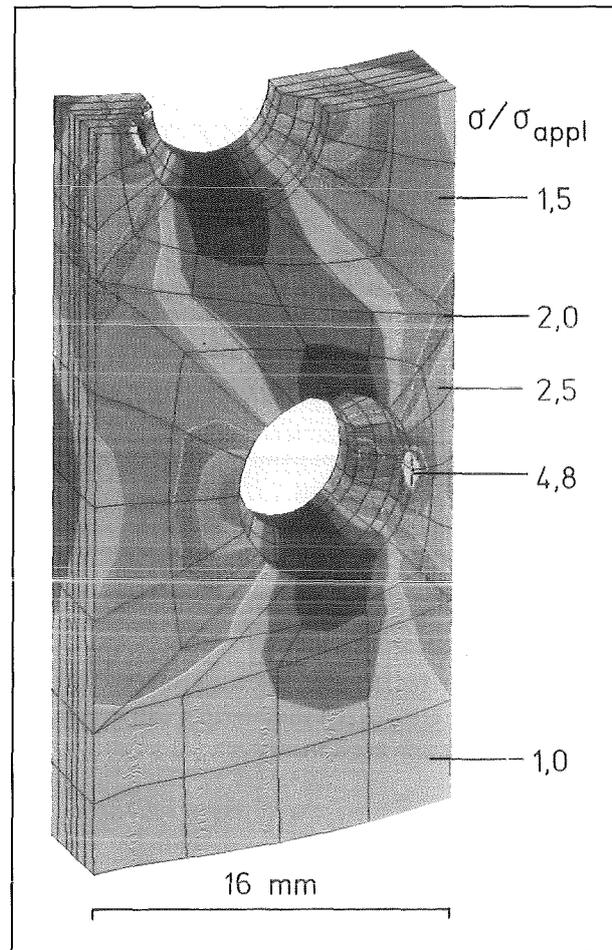


Abb. 60: Isolinien der Axialspannungen als Ergebnis von Analysen mit finiten Elementen zur Bewertung der Spannungsverteilung in Implantaten (Knochenplatte, Plattenbreite = 16 mm)

die Grundlage für die Entwicklung eines verbesserten Bauteils, bei der die Methode der finiten Elemente angewendet wird. Bricht zum Beispiel eine Platte zur Versorgung von Knochenbrüchen, so kann die Bewertung des Abbaus der schadensverursachenden Kerbspannungen durch die Berechnung der Spannungsverteilung bei physiologischer Belastung für verschiedene Designmodifikationen (Abb. 60) recht schnell eine optimale Lösung liefern, die danach im Laborversuch mit Hinblick auf einen Ermüdungsbruch erprobt wird. Die so abgeschlossene Entwicklung wird dann vom Industriepartner übernommen und von unserem medizinischen Partner klinisch erprobt. Abbildung 61 zeigt das Detail eines neuen Verriegelungsnagels und einer neuen Platte [1, 2] zur Knochenfrakturbehandlung, die beide gegenüber gängigen Implantaten eine bis zu 50fach höhere Lebensdauer aufweisen, welche durch die optimierte Platzierung der Kerben zwischen den Wandstärkeverdünnungen erreicht wird. Gelegentlich werden bei diesen Untersuchungen die Belastungsangaben aus der Medizin überprüft oder neu berechnet, wenn gar keine quantifizierten physiologischen Lastangaben vorliegen. In einem solchen Fall

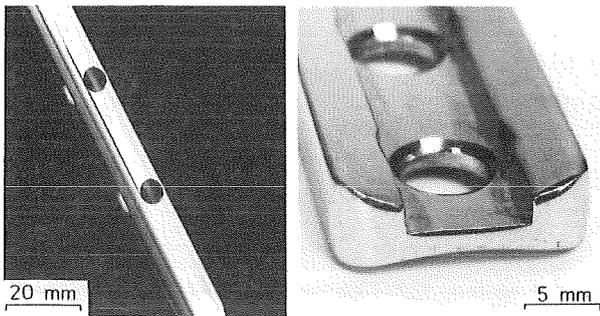


Abb. 61: Designverbesserung eines Verriegelungsnagels und einer Knochenplatte durch optimierte Platzierung der Bohrungen zwischen den Wülsten; sie führt zu starker Erhöhung der Lebensdauer im Vergleich zu traditionellen Ausführungen

werden die technischen Berechnungsverfahren auf biologische Strukturen angewendet. So konnten zum Beispiel ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis der Funktion der Kreuzbänder des Kniegelenks geleistet und ein Zielgerät zu deren Refixierung entwickelt und klinisch erfolgreich erprobt werden [3].

Bei der theoretischen Beschreibung gewachsener biologischer Strukturen, die im Normalfall den Zustand einer weitgehend homogenisierten Spannungsverteilung anstreben, lassen sich gelegentlich interessante Querverbindungen zwischen biologischen Strukturen untereinander sowie zu ähnlichen technischen Komponenten finden. Die Stammverbreiterung am Fuß vieler Bäume ähnelt durchaus dem knienahen, sich ebenfalls verbreiternden Bereich des menschlichen Schienbeins, und diese beiden wiederum sind in ihrer Kontur jener Kurve ähnlich, der man bei Querschnittsübergängen von zylindrischen Wellen die minimalen Kerbspannungen zuschreibt.

Man kann davon ausgehen, daß gewachsene biologische Strukturen mechanisch optimiert sind. Da man jedoch nicht für jede gewünschte technische Komponente eine gewachsene biologische „Vorlage“ findet, galt es, den „Optimierungsmechanismus“, nämlich das biologische Wachstum als Computermethode zu kopieren. Damit kann auch ein unvollkommen konstruiertes und damit versagensgefährdetes technisches Bauteil durch rechner-simuliertes „Wachsen“ (automatischer Abbau von Spannungsspitzen) konstruktiv verbessert werden. Dieses „intelligente“ CAD-Verfahren wurde bereits an ersten Beispielen erfolgreich überprüft und soll ein längerfristiger Ansatzpunkt für die Entwicklungsarbeiten sein.

Literatur zu 2.5

- [1] M. Börner, C. Mattheck, D. Bernt, Ein Verriegelungsnagel mit verbesserter Ermüdungsfestigkeit, *Biomedizinische Technik* 32 (1987) 305 - 308
- [2] B. Kneifel, C. Mattheck, H. Huber, M. Börner, A new type of fatigue resistant plate implant for the fixation of broken bones, in *Proc. Int. Conf. on Fatigue Prevention and Design*, Amsterdam, 1986, Band 1, S. 295 - 306
- [3] C. Mattheck, H. Huber, M. Börner, The cruciate ligaments, their biomechanics and new methods for the fixation of prosthetical substitute, in *Proc. II. Simposium International de Ingeniera Biomedica*, Madrid, 1987, Band 2, S. 153 - 159

3 Entwicklungsarbeiten in ausgewählten Stoffklassen

3.1 Supraleitende Materialien

Grundlegende Untersuchungen und Anwendungen der Supraleitung werden mit großem Erfolg in den Instituten für Technische Physik (ITP) und für Nukleare Festkörperphysik (INFP) betrieben. Im ITP liegt der Arbeitsschwerpunkt bei der Entwicklung und Bereitstellung großer supraleitender Spulen zur Erzeugung der Toroidal- und Poloidalfelder zukünftiger Fusionsreaktoren. Diese Arbeiten werden begleitet von der Entwicklung und Optimierung supraleitender Materialien. Neben den bereits im Spulenbau eingesetzten und bewährten Hochstromleitern auf NbTi- und Nb₃Sn-Basis besteht in diesem Bereich konventioneller Supraleiter ein hohes Anwendungspotential bei pulvermetallurgisch hergestellten Chevrel-Phasen-Leitern für den Einsatz in Höchstfeldern (s. Beitrag 2.4) und in Niobnitrid-Komposit-Leitern, bei denen die hohe Zugfestigkeit einer Kohlenstoff-Faser mit den hervorragenden supraleitenden Eigenschaften einer NbN-Schicht vereinigt ist. Grundlegende Untersuchungen dienen dem Verständnis der für eine hohe Stromtragfähigkeit notwendigen Flußverankerung und des Einflusses struktureller Instabilitäten auf die supraleitenden Eigenschaften. Diese beiden Aspekte aus dem Untersuchungsprogramm des INFP und ITP werden im folgenden besonders herausgehoben.

3.1.1 Instabilitäten

Bei den konventionellen Supraleitern mit Übergangstemperaturen bis 23 K sind hohe T_c-Werte erfahrungsgemäß von strukturellen Instabilitäten als Ausdruck

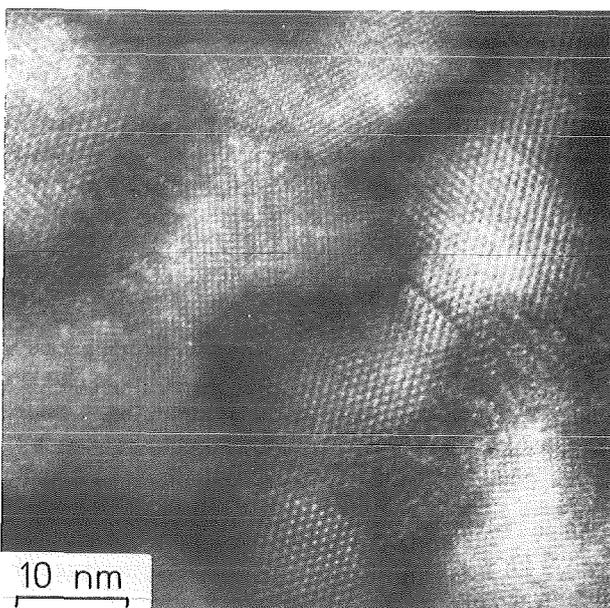


Abb. 62: TEM-Strukturabbildung von hexagonalen Nb₅Ge₃-Ausscheidungen in kubischem Nb₃Ge. Aufnahme in Zusammenarbeit mit der ETH Zürich

einer starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung begleitet. So erfährt z. B. die stöchiometrische Nb₃Sn-Verbindung beim Abkühlen eine martensitische Transformation in eine tetragonale Struktur, in der das obere kritische Feld und damit der kritische Strom in hohen Magnetfeldern stark reduziert werden. Ähnliche Instabilitäten treten auch in NbTi-Supraleitern auf. Sie sind sehr eingehend in Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung und thermomechanischer Vorbehandlung durch Anomalien in der Temperaturabhängigkeit des Widerstands, der thermischen Ausdehnung und des elastischen Verhaltens studiert worden [1]. Die Arbeiten beleuchten den Einfluß einer mechanischen Beanspruchung, wie sie durch Lorentz-Kräfte in einer Spule auftreten kann, auf die Phasenstabilität in NbTi-Leitern und zeigen, daß noch unterhalb der Übergangstemperatur mikrostrukturelle Umwandlungen ablaufen. Die Ergebnisse ermöglichen ein tieferes Verständnis für das oft notwendige schrittweise Hochfahren, das Trainieren supraleitender Magnete, bis die Design-Werte erreicht werden.

Als Folge struktureller Instabilitäten können manche supraleitende Verbindungen nicht unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen hergestellt werden. Die abschreckende Kondensation aus der Dampfphase auf heiße Substrate bietet hier die Möglichkeit, die gewünschte supraleitende Phase in einem metastabilen Zustand einzufrieren. Nur auf diese Weise kann beispielsweise stöchiometrisches Nb₃Ge mit einer Übergangstemperatur von 22 K erhalten werden. Eine amorphe Anfangsschicht begünstigt hierbei die Keimbildung der gewünschten A15-Struktur. Die für die hohe Stromtragfähigkeit verantwortliche Mikrostruktur konnte in diesen Schichten durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie direkt sichtbar gemacht werden. Abbildung 62 zeigt neben der kubischen A15-Struktur Ausscheidungen einer normalleitenden hexagonalen Nb₅Ge₃-Phase, die wesentlich zur Flußverankerung beiträgt.

Neben den strukturellen Instabilitäten, die letztlich als statische Verzerrung des Gitters experimentell nachweisbar sind, existieren noch dynamische Instabilitäten, die sich als Anomalien im Phononenspektrum äußern. Das Auftreten solcher dynamischer Instabilitäten ist mit einer hohen Polarisierbarkeit des Ionen-gitters durch die Elektronen und daher mit einer starken Elektron-Phonon-Kopplung korreliert. Da letztere die Übergangstemperatur konventioneller Supraleiter bestimmt, ist der Nachweis der damit verbundenen Phononanomalien für das quantitative Verständnis der Supraleitung bedeutsam. Das geschieht im INFP insbesondere mit Hilfe der inelastischen Neutronenspektroskopie (s. Beitrag 1.1). Auf diese Weise konnte für die klassischen Supraleiter, wie A15-Phasen (Nb₃Sn, V₃Si) und Hartstoffe (NbC, VN), eine eindeu-

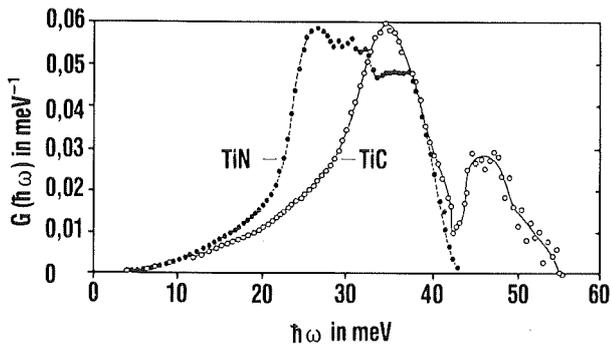


Abb. 63: Phononenspektrum $G(\hbar\omega)$ als Funktion der Energie $\hbar\omega$; der stark koppelnde Supraleiter TiN hat im Vergleich zum schwach koppelnden TiC ein deutlich zu tieferen Frequenzen verschobenes Spektrum

tige Korrelation zwischen hohen Übergangstemperaturen und dem Auftreten von Phononenanomalien nachgewiesen werden. In polykristallinen Proben sind solche Anomalien oft als eine Verschiebung des Phononenspektrums $F(\omega)$ zu tieferen Frequenzen nachweisbar, wie Abbildung 63 für den konventionellen Supraleiter TiN ($T_c \approx 10$ K) im Vergleich mit TiC gleicher Struktur ($T_c \approx 1$ K) zeigt [2]. Verfügt man über einkristalline Proben, so lassen sich solche Anomalien in den sogenannten Phononendispersionskurven, in denen die Phononenfrequenz als Funktion der Wellenzahl aufgetragen wird, als deutliche Absenkungen bestimmter Zweige beobachten. Sie sind in besonders

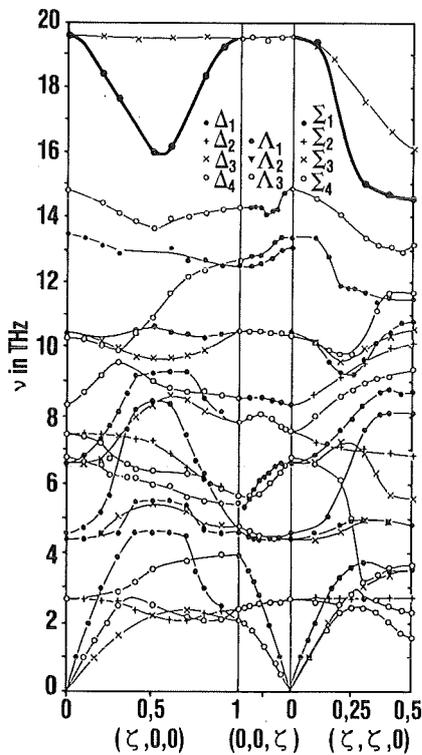


Abb. 64: Phononendispersion $\nu(\zeta)$ für La_2NiO_4 als Funktion der Wellenzahl ζ ; die hochliegenden, stark gezeichneten Zweige zeigen Anomalien in Form ausgeprägter Depressionen, die auf starke Elektron-Phonon-Kopplung hinweisen

ausgeprägter Form bei den kürzlich entdeckten keramischen Supraleitern aufgrund der sehr hohen Übergangstemperaturen zu erwarten. In Abbildung 64 ist die Phononendispersion für ausgewählte Symmetrierichtungen in der keramischen Verbindung La_2NiO_4 dargestellt [3]. Sie ist isostrukturell zu La_2CuO_4 , das nach Dotierung mit Strontium, Barium oder Calcium zum Hochtemperatursupraleiter ($T_c \approx 35 - 40$ K) wird. Auffällig an den Dispersionskurven ist die betonte Absenkung bestimmter optischer Zweige (in der Abbildung durch dickere Linien hervorgehoben), die ein starkes Indiz für klassische Elektron-Phonon-Kopplung ist. Entsprechende Untersuchungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristallen ($T_c = 92$ K) zeigen hingegen zwar einen deutlichen Einfluß der Sauerstoffkonzentration, aber keinen anomalen Verlauf optischer Phononenzweige.

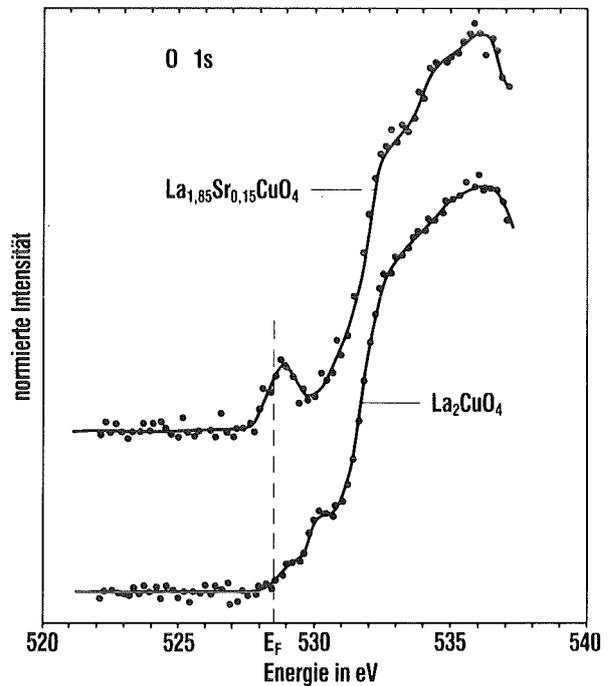


Abb. 65: Sauerstoff-1s-Elektronenenergieverlustspektroskopie am Hoch- T_c -Supraleiter $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. An der Fermi-Grenze E_F ist deutlich ein Peak zu erkennen, der von frei beweglichen Löchern verursacht wird; im isolierenden Referenzsystem La_2CuO_4 ist dieser Peak nicht vorhanden

Die keramischen Hochtemperatursupraleiter weisen noch eine andere Art von Instabilität auf, nämlich die Neigung zu Metall-Isolator-Übergängen. So ist reines La_2CuO_4 ein Isolator. Erst eine Dotierung mit z. B. Strontium führt zu metallischem Verhalten und in der Zusammensetzung $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ unterhalb etwa 40 K zur Supraleitung. Verhältnismäßig geringe Eingriffe in das System rufen also qualitative Änderungen im elektronischen Verhalten hervor. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten dieser elektronischen Instabilitäten ist die Annahme, daß durch die Substitution von Lanthan durch Strontium ein ursprünglich gefüll-

tes Valenzband p-dotiert wird, die dadurch erzeugten freien Ladungsträger also positiv geladene Löcher sind. Diese Annahme konnte im INFP durch elektronenenergieverlustspektroskopische Untersuchungen (s. Beitrag 1.1) eindrucksvoll bewiesen werden: Abbildung 65 zeigt zwei Spektren, die an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0$ und $0,15$) aufgenommen wurden [4]. Die Intensität ist ein direktes Maß für die Anzahl unbesetzter Zustände (Löcher) als Funktion ihrer energetischen Lage. Für die Supraleitung ist der Bereich um die Fermi-Energie E_F wesentlich. Während für das undotierte und somit isolierende System keine nennenswerte Intensität um E_F zu beobachten ist, erscheint für das dotierte und damit metallische System ein deutlicher Peak bei E_F , der den frei beweglichen Löchern zuzuordnen ist. Bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ konnten außerdem Aussagen über die Verteilung der Löcher zwischen den CuO_2 -Ebenen und den CuO_3 -Bändern der perowskit-ähnlichen Kristallstruktur gemacht werden.

3.1.2 Stromtragfähigkeit

Ein verlustfreier Stromtransport erfordert eine effektive Verankerung des magnetischen Flusses im Supraleiter. Die Summation der elementaren Einzelhaftkräfte an strukturellen Defekten zur gesamten Volumenhaftkraft, die den kritischen Strom bestimmt, ist bis heute noch nicht vollständig gelöst. Keine Theorie ist in der Lage, die Volumenhaftkraft als Funktion der Haftstellenkonzentration im gesamten Feld- und Konzentrationsbereich zu beschreiben. Untersuchungen im ITP an V_3Si als Modellspezies mit durch Neutronenbestrahlung erzeugten, gut definierten Versetzungsringen und Leerstellenclustern als Haftstellen haben wesentlich zur Lösung dieses Problems beigetragen. Bei einem Vergleich mit dem Verhalten von technischen NbTi-Leitern, die in verschiedenen Ausscheidungszuständen vorlagen, konnte gezeigt werden, daß trotz verschiedener struktureller Defekte in beiden Supraleitern derselbe Flußverankerungsmechanismus wirksam ist. Da bei NbTi ein ursprüngliches Sättigungsverhalten der Haftkraft im oberen Feldbereich durch Kaltverformung wieder aufgelöst werden konnte, werden Modellvorstellungen widerlegt, die ein defektstrukturunabhängiges Scheren und Schneiden des Flußliniengitters als Ursache für eine Sättigung annehmen. Diese Ergebnisse haben somit neue Perspektiven eröffnet, in Einzelfällen die Stromtragfähigkeit zu steigern.

Während bei den konventionellen Hochstromsupraleitern die Haftzentren durch metallurgische Kunstgriffe optimiert werden müssen, zeigen die neuen keramischen Hochtemperatursupraleiter bereits nach relativ einfacher Herstellung hervorragende Werte der kritischen Stromdichte j_c , die in Kristalliten und epitaktisch gewachsenen Schichten 10^{10} A/m^2 bei 77 K im Nullfeld erreichen. Diese Eigenschaft ist einer der Gründe, daß die neuen Supraleiter zur Zeit das For-

schungsprogramm im INFP und ITP prägen. Die durch die Kristallstruktur bedingte hohe Anisotropie und die extrem kleine supraleitende Kohärenzlänge bewirken jedoch in einer Sinterprobe eine nur schwache Kopplung zwischen den Kristalliten, so daß hier Transportstromdichten von 10^7 A/m^2 im Nullfeld bisher nicht wesentlich überschritten werden konnten. Ein starker Abfall von j_c um zwei Größenordnungen bereits in kleinen Feldern von $0,1 \text{ T}$ ist die Folge der schwachen Josephson-Kopplung zwischen den Kristalliten [5].

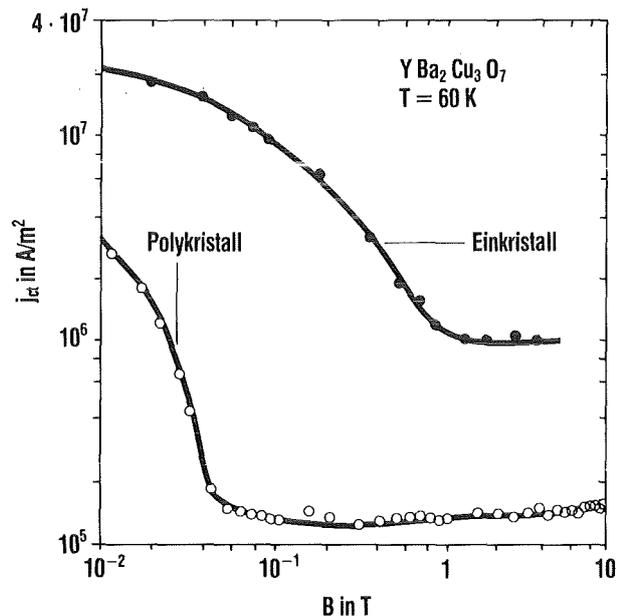


Abb. 66: Kritische Transportstromdichte j_{ct} in Abhängigkeit vom Magnetfeld für gesintertes polykristallines und aus der Schmelze durch langsames Abkühlen gezüchtetes einkristallines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Aber auch in Einkristallen konnten Josephson-Kopplungen, die möglicherweise auf die in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ vorliegende Zwillingsstruktur zurückzuführen sind, nachgewiesen werden. Abbildung 66 zeigt die für Josephson-Kopplungen typische Feldabhängigkeit des kritischen Stroms. Die im Vergleich mit einer polykristallinen Probe stärkere Kopplung von Subbereichen des Einkristalls kommt in einer höheren Stromtragfähigkeit im Nullfeld und einem Abfall bei höheren Feldern zum Ausdruck. In beiden Proben zeigt der kritische Strom nach dem ausgeprägten Abfall Perkolationscharakter, der hoffen läßt, daß durch metallurgische Maßnahmen die Schwachstellen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ behoben werden können und somit die hervorragende Stromtragfähigkeit dieser Verbindung voll genutzt werden kann. Durch Zerkleinern des Einkristalls konnte mittels einer induktiven Meßmethode demonstriert werden, daß in Subbereichen des Einkristalls eine um mindestens zwei Größenordnungen höhere Stromtragfähigkeit als im Gesamtkristall vorliegt.

3.1.3 Weitere Eigenschaften

Die Beispiele der Phononenanomalie und der elektronischen Instabilität im Zusammenhang mit dem Auftreten von Supraleitung bei hohen Übergangstemperaturen sowie die Untersuchungen zur Flußverankerung sind charakteristisch für die Grundlagenforschung, die im Bereich der Supraleitung im INFP und in geringerem Umfang auch im ITP durchgeführt werden. Diese Experimente werden durch eine Reihe weiterer Untersuchungen ergänzt: Die Elektronentunnelspektroskopie liefert wichtige Informationen zur Frequenzabhängigkeit der Energielücke und damit zum Kopplungsmechanismus eines Supraleiters (s. Beitrag 1.1). In Bestrahlungsexperimenten wird die Empfindlichkeit des Supraleiters gegenüber Strahlendefekten getestet (s. Beitrag 1.3). Strukturanalysen, auch unter hohem Druck, und Messungen magnetischer Eigenschaften und der spezifischen Wärme treten hinzu [6]. Diese Untersuchungen sind für ein Verständnis der neu entdeckten keramischen Supraleiter von erheblicher Bedeutung. Für diese Systeme wird angenommen, daß die zur Supraleitung erforderliche Paarbildung der Elektronen durch magnetische Kopplung zustande kommt, also nicht oder nur teilweise auf der klassischen Elektron-Phonon-Kopplung beruht. Eine experimentell nachprüfbar Konsequenz dieser Annahme wäre u. a. eine elektronische spezifische Wärme, die bei sehr tiefen Temperaturen ($T \ll T_c$) linear in T (und nicht exponentiell, wie bei klassischen Supraleitern) verschwindet. Entsprechende Experimente werden gegenwärtig durchgeführt.

Die experimentellen Untersuchungen werden von theoretischen Arbeiten begleitet, die sich vor allem mit der Berechnung der elektronischen Bänderstruktur, der Gitterdynamik und der Elektron-Phonon-Kopplung befassen. Mit der Gesamtheit der experimentellen Resultate liefern sie ein vertieftes Verständnis der zur Supraleitung führenden Mechanismen und schaffen damit bessere Voraussetzungen zur Optimierung technisch wichtiger Kenngrößen, wie Übergangstemperatur, kritische magnetische Felder oder kritische Stromdichten.

Literatur zu 3.1

- [1] P. Hochstuhl, B. Obst, Beta-phase instability and martensitic transformation in Ti-22at.%Nb alloy, *J. Physique* 43,C4 (1982) C4/133 - C4/138
- [2] F. Gompf, L. Pintschovius, W. Reichardt, B. Scheerer, Investigations on the lattice dynamics of the carbides and nitrides of niobium and titanium, in *Proc. Int. Conf. on Neutron Scatt.*, Herausg. R. M. Moon, Gatlinburg, 1976, S. 129 - 135
- [3] L. Pintschovius, J.-M. Bassat, P. Odier, F. Gervais, B. Hennion, W. Reichardt, Phonon anomalies in La_2NiO_4 , *Europhys. Lett.* 5 (1988) 247 - 252
- [4] N. Nücker, J. Fink, J. C. Fuggle, P. J. Durham, W. M. Temmerman, Evidence for holes on oxygen sites in the high- T_c superconductors $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 5158 - 5163
- [5] H. Küpfer, I. Apfelstedt, R. Flükiger, R. Meier-Hirmer, W. Schauer, T. Wolf, H. Wühl, The connective nature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bulk samples studied by inductive critical current measurements, *Physica C* 153 - 155 (1988) 367 - 368
- [6] H. Keiber, C. Geibel, B. Renker, H. Rietschel, H. Schmidt, H. Wühl, G. R. Stewart, Phase instability, spin fluctuations, and superconductivity in C15 compounds V_2Zr , *Phys. Rev. B* 30 (1984) 2542 - 2547

3.2 Amorphe Metalle

Amorphe Legierungen und insbesondere die durch rasches Abschrecken aus der Schmelze hergestellten metallischen Gläser vereinigen einige der metallischen und der Glaseigenschaften auf vorteilhafte Weise. Sie sind duktil, haben eine hohe Zugfestigkeit, eine gute elektrische Leitfähigkeit mit einem relativ hohen spezifischen Restwiderstand von 1 bis 3 Ωm bei $T \rightarrow 0$ und — im Gegensatz zu den ihnen entsprechenden kristallinen Legierungen — meistens einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstands. Sie sind hart mit Spitzenwerten, die z. Z. 2000 Vickers-Härten erreichen, und sie haben sehr vorteilhafte magnetische Eigenschaften, so daß metallische Gläser heute im Transformatorenbau, in der Herstellung von Tonköpfen und anderen technischen Anwendungen große Bedeutung gewonnen haben.

3.2.1 Herstellung

Im Institut für Nukleare Festkörperphysik (INFP) wurden die Herstellung, die atomare Struktur und die atomare Dynamik amorpher Festkörper untersucht. Diese neuen Materialien lassen sich nur unter speziellen experimentellen Bedingungen erzeugen, die für den Aufbau eines Kristallgitters ungünstig sind. Die z. Z. am häufigsten eingesetzte Methode ist das rasche Abschrecken aus der Schmelze oder der Gasphase. Dabei müssen die Abschreckraten zur Herstellung amorpher Legierungen in der Größenordnung $10^6 - 10^8$ K/s oder noch höher liegen. Zusätzlich muß in vielen Fällen das Konzentrationsverhältnis der Elemente so gewählt werden, daß es zwischen den Konzentrationen zweier kristalliner Phasen eines Systems liegt.

Zur Herstellung neuer metallischer Gläser wurden im INFP eine „splat cooling“-Einrichtung und eine Schmelzspin-Apparatur aufgebaut; letztere wurde im Rahmen des Technologie-Transferprogramms bis zur industriellen Reife entwickelt. Bei der ersten Methode wird ein fallender Tropfen der flüssigen Legierung zwischen zwei Metallplatten, die mit hoher Geschwindigkeit aufeinander prallen, rasch abgeschreckt. Bei der zweiten Methode wird ein dünner Strahl der flüssigen Legierung auf ein schnell umlaufendes (1000 - 3000 rpm) Cu- oder Fe-Rad gespritzt, an dessen Oberfläche er zu einer 30 bis 50 μm dicken Folie in Form von langen Bändern erstarrt. Meterbreite Bänder werden heute mit diesem Verfahren industriell für Transformatorbleche und andere Anwendungen produziert.

In den letzten Jahren wurden neue Verfahren zur Herstellung amorpher Legierungen entwickelt, die von kristallinen Schichten oder Pulvern der Elemente ausgehen. Die Amorphisierung wird durch einen Mischungsvorgang in atomaren Dimensionen, z. B.

durch Diffusion der Atome einer Schicht in die andere, durch Vermischen von Schichtpaketen durch Ionenbestrahlung (mixing) oder durch intensives mechanisches Durchmischen der Pulver in Kugelmöhlen (mechanische Legierungsbildung) erreicht. Dieses letztere Verfahren wurde zur Herstellung amorpher Legierungen angewendet, wie Ti-Pd- und Ti-Cu-Legierungen und amorphe Phasen der A15-Supraleiter, die z.T. mit anderen Methoden nicht oder nur sehr schwer herstellbar sind [1].

Im Rahmen der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente und der Beseitigung radioaktiven Abfalls wird die Lagerung radioaktiver Gase, wie z. B. Xenon, in amorphen Metallen untersucht. Hierzu werden verschiedene amorphe Legierungen, insbesondere FeZr, CuZr u. a. in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen in Hochleistungssputteranlagen erzeugt, die für diesen Zweck im Institut für Heiße Chemie aufgebaut wurden. Nach der Kathodenzerstäubung der kristallinen Ausgangsmaterialien werden bei der anschließenden Anlagerung amorpher Legierungen auf der zylindrisch um die Kathode angeordneten Anode sehr hohe Abschreckraten erzielt, so daß sich der Konzentrationsbereich, in dem sich amorphe Legierungen bilden, im Vergleich zum Existenzbereich metallischer Gläser wesentlich erweitern läßt. Diese Methode wird deshalb im INFP zur Herstellung amorpher Legierungen in größeren Mengen weiterverwandt werden.

Die verschiedenen Beschleuniger des INFP werden bei der Amorphisierung von Schichten durch Ionenimplantation und Bestrahlung eingesetzt. Bei der Implantation werden Ionen im Energiebereich zwischen 10^3 und 10^6 eV in die oberflächennahe Schicht eines Festkörpers geschossen. Die Verteilung der Ionen gehorcht zunächst nur statistischen Gesetzen und ist nicht an thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen gebunden, so daß die Implantation als Methode zur Herstellung metastabiler Materialien mit besonderen Eigenschaften angesehen werden kann. Hierher gehört z. B. die Herstellung übersättigter Legierungen mit Löslichkeiten weit oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts (s. Beitrag 1.3). Bei Erreichen einer kritischen Konzentration implantierter Ionen finden Ausscheidungsvorgänge oder Phasentransformationen statt, die bei geeignetem Ion-Target-System zu einer Umwandlung der Schichten in den amorphen Zustand führen können, wie nach Implantation von B-, P-, S- und Si- Ionen in Re-, Nb-, Mo- und Ni-Schichten beobachtet wurde. Materialien können auch durch Bestrahlung mit schweren Ionen durch die Bildung dichter Kaskaden (Spikes) und deren Abkühlung direkt amorphisiert werden. Dieses Verfahren entspricht den konventionellen Abschreckverfahren, jedoch mit extrem hoher Abschreckrate, so daß Systeme amorphisiert werden können, die sich mit anderen Methoden nicht oder nur sehr schwer herstellen lassen. Diese Methode wurde vor allem zur Herstellung

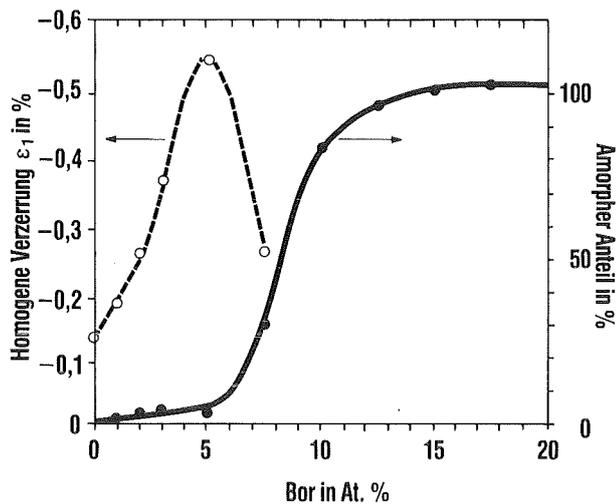


Abb. 67: Amorpher Anteil (●) und homogene Verzerrung (Kontraktion) (○) einer Molybdänschicht als Funktion der implantierten Borkonzentration. Die starke Amorphisierung der Probe und der gleichzeitige Abbau der homogenen Verzerrungen oberhalb einer kritischen Borkonzentration (hier 7.5 -At.%) sind deutlich zu erkennen.

supraleitender amorpher A15-Verbindungen, wie Nb_3Ge , V_3Si und Nb_3Ir benutzt.

Die Implantation eines Glasbildners in ein Target in Teilschritten erlaubt es, die Amorphisierung quasi-kontinuierlich zu untersuchen und damit Aufschluß über den Amorphisierungsprozeß zu gewinnen [2]. In Abbildung 67 wird gezeigt, daß der amorphe Anteil einer Molybdänschicht bis zu einer kritischen Konzentration des implantierten Bors sehr gering ist. Das Bor wird in diesem Bereich interstitiell weit oberhalb der Gleichgewichtslöslichkeit in das Molybdän eingebaut. Gleichzeitig steigen die homogenen Spannungen in der Probe an. Oberhalb einer kritischen Konzentration erfolgt die Amorphisierung in einem engen Konzentrationsbereich nahezu schlagartig, wobei die Spannungen in der Probe abgebaut werden. Dieses Beispiel gilt in Übereinstimmung mit theoretischen Vorstellungen als Beweis, daß Spannungen die treibende Kraft für die Amorphisierung sind. Neben diesen grundsätzlichen Untersuchungen wird die Amorphisierung durch Ionenimplantation in der Praxis zur Oberflächenvergütung ohne Änderungen der Abmessungen eines Werkstücks angewandt. Durch die Umwandlung in den amorphen Zustand werden Korngrenzen abgebaut, so daß Korrosionsvorgänge wesentlich langsamer ablaufen und damit die Lebensdauer erhöht wird.

3.2.2 Struktur

Für die atomare Struktur amorpher Metalle gibt es eine Reihe von Modellen, die sich voneinander primär im Symmetriecharakter der lokalen Umgebung einzelner Atome, d. h. in der topologischen Nahordnung

unterscheiden. Experimentelle Informationen über die Struktur amorpher Legierungen werden vor allem durch die mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenbeugung gemessenen totalen statischen Strukturfaktoren gewonnen. Diese liefern totale radiale Paarverteilungsfunktionen, die die mittlere Teilchendichte im Abstand von einem herausgegriffenen Teilchen beschreiben. Solche totalen statischen Strukturfaktoren werden im INFP durch eine sehr genaue Intensitätsanalyse der gestreuten Röntgenstrahlung und der Neutronenstrahlen bestimmt.

Will man über die eindimensionale Information der radialen, winkelunabhängigen Dichteverteilung hinausgehen, wie es auch für eine Entscheidung über die Gültigkeit des einen oder anderen der erwähnten Modelle notwendig ist, dann muß man Korrelationen höherer Art messen, um Informationen über die Bindungswinkel, also über die lokale Symmetrie eines Atoms zu erhalten. Der wesentliche Aspekt des Symmetriecharakters in der lokalen Umgebung der Atome legt hierfür Untersuchungen mit atomaren Sonden nahe. Eine Möglichkeit ist die Bestimmung der Verteilung der Kernenergieniveaus infolge der Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem entsprechenden Moment des elektrischen Potentials, das durch Ladungen in der Umgebung der Kerne erzeugt wird, mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie, der magnetischen Kernresonanz oder der Beobachtung gestörter Winkelkorrelationen [3].

Noch detailliertere Aussagen über die Symmetrie der Ladungsverteilung in der Umgebung und damit der topologischen Nahordnung sind für Ionen Seltener Erden möglich, deren 4f-Zustände auch durch höhere Multipolmomente des elektrischen Potentials beeinflusst werden. Alle von den 4f-Elektronen bestimmten Eigenschaften hängen somit von der lokalen Struktur ab, insbesondere die Hyperfeinwechselwirkungen der 4f-Elektronen mit den Kernen der Seltener-Erd-Ionen. Durch Mößbauer-Spektroskopie an solchen Kernen, wie z. B. an ^{174}Yb in amorphen Yb-Fe-Legierungen, können daher die 4f-Elektronen als empfindliche Struktursonden ausgenutzt werden.

3.2.3 Atomare Dynamik

Neben der Struktur eines Festkörpers ist vor allem die Kenntnis der Dynamik der Elektronen und der Atome eine Voraussetzung zum Verständnis der Materialeigenschaften kondensierter Materie. Während die Dynamik der Elektronen in amorphen Metallen im INFP bisher nur gelegentlich untersucht wurde, bilden die Arbeiten zur atomaren Dynamik amorpher Metalle mit Hilfe unelastischer Neutronenstreuung seit mehreren Jahren einen Schwerpunkt der Experimente. Die Energieanalyse der gestreuten Neutronen erlaubt die Bestimmung der verallgemeinerten Schwingungszustandsdichte $G(\omega)$ der Atome im Festkörper. Die zu-

sätzliche Analyse des Impulsübertrags der gestreuten Neutronen gestattet die Berechnung des totalen dynamischen Strukturfaktors $S(Q, \omega)$ und in seltenen Fällen auch der partiellen dynamischen Strukturfaktoren, s. Beitrag 1.2. Neben festkörperphysikalischen Fragen, die an zahlreichen Systemen, wie z. B. Cu-Zr, Fe-Zr, Ni-Zr, Mg-Zn, Ca-Mg, Zr-Rh und Mo-Ru-B untersucht wurden, interessiert hier die Bindung eingeschlossener Gase an die Atome der amorphen Legierung, die zur Lagerung radioaktiver Gase eingesetzt werden soll. Abbildung 68 zeigt, daß die Bindungskräfte zwischen den Gas- und Metall-Atomen wesentlich höher sind als zwischen den Atomen desselben Gases in seiner Festkörperphase [4].

Eine weitere aktuelle Frage betrifft den Zusammenhang zwischen den elastischen Eigenschaften amorpher Metalle und ihrer atomaren Dynamik. Da amorphe Festkörper eine höhere Energie besitzen als Kristalle, können sie durch Erwärmen ihre atomare Struktur ändern und relaxieren, um schließlich bei ausreichender Beweglichkeit der Atome in eine oder mehrere kristalline Phasen überzugehen. Diese strukturelle Relaxation ist mit einer Änderung der mechanischen Eigenschaften verbunden, die erhebliche technische Konsequenzen haben kann, wie z. B. die Haltbarkeit der Bleche nach Temperaturerhöhung in großen Transformatoren. Amorphe Festkörper besitzen eine deutlich erhöhte Zustandsdichte im niederenergetischen Bereich (1-2 THz), deren Intensität sich mit dem strukturellen Relaxationszustand des Festkör-

pers ändert. Relaxierte Gläser zeigen eine Abnahme der Duktilität und gleichzeitig der Intensität des niederenergetischen Teils der Zustandsdichte. Die quantitative Korrelation der Änderung der mechanischen Eigenschaften amorpher Metalle mit der Änderung ihrer atomaren Dynamik wird deshalb z. Z. intensiv untersucht.

Literatur zu 3.2

- [1] C. Politis, W. L. Johnson, Preparation of amorphous $Ti_{1-x}Cu_x$ ($0.1 < x < 0.87$) by mechanical alloying, J. Appl. Phys. 60 (1986) 1147 - 1151
- [2] A. Seidel, S. Massing, B. Strehlau, G. Linker, Amorphous phase formation in Mn-implanted Al films and single crystals, Phys. Rev. B 38 (1988) 2273 - 2282
- [3] G. Czjzek, J. Fink, F. Goetz, H. Schmidt, J. M. D. Coey, J. P. Rebouillat, A. Lienard, Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids, Phys. Rev. B 23 (1981) 2513 - 2530
- [4] F. Gompf, H. J. Schmidt, B. Renker, Inelastic neutron scattering from amorphous $Fe_{40}Zr_{60}$ doped with different concentrations of krypton (0, 1, 7 at. %), J. Physique 42, C6 (1981) C6/49 - C6/50

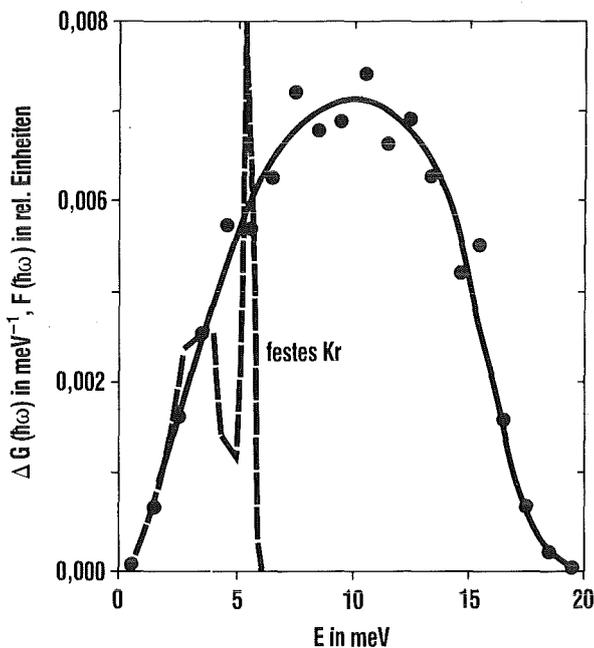


Abb. 68: Differenz $\Delta G(\omega)$ der verallgemeinerten Schwingungszustandsdichte des mit 7% Krypton beladenen und des unbeladenen amorphen Metalls $Fe_{40}Zr_{60}$. Die Schwingungszustandsdichte des Kryptons im amorphen $Fe_{40}Zr_{60}$ (—●—) erstreckt sich zu dreimal höheren Energien als die eines Kryptonkristalls (---) (letztere unnormiert) [4].

3.3 Kommerzielle hochlegierte Stähle und Entwicklungslegierungen

Kommerzielle austenitische Stähle und Nickellegierungen werden in den verschiedenen nuklearen Projekten insbesondere wegen der weit entwickelten Fertigungstechnik und der vorzüglichen Festigkeitseigenschaften bei hohen Temperaturen favorisiert. Ihre Eignung im Feld hoher Neutronendosen ist in den letzten 20 Jahren im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) intensiv erforscht worden und hat zur Identifikation von zwei sehr wichtigen Bestrahlungsphänomenen, der Versprödung und der Dimensionsinstabilität geführt. Beide Phänomene limitieren den nuklearen Einsatzbereich dieser kommerziellen Legierungsgruppen, so daß parallel dazu die Entwicklung austenitischer Sonderlegierungen begonnen und Modifikationen kommerzieller ferritisch-martensitischer 12% Cr-Stähle für die nukleare Anwendung in Angriff genommen wurden. In Abbildung 69 ist in dem sog. Schäffler-Diagramm die Lage der verschiedenen Legierungsgruppen als Funktion des Chrom- und Nickeläquivalents angedeutet, auf die sich die Arbeiten des IMF konzentrieren.

Im folgenden wird auf wichtige Forschungsergebnisse eingegangen, die den Kenntnisstand insbesondere im Hinblick auf die Strahlenschäden erweitert und zum

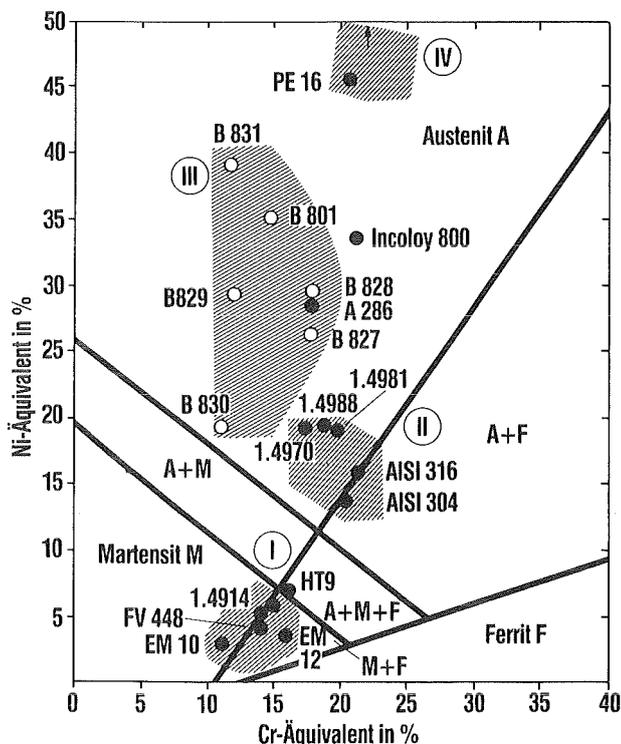


Abb. 69: Position verschiedener Legierungsgruppen im Schäffler-Diagramm;

- I: Ferritisch-martensitische Stähle;
- II: Kommerzielle austenitische Stähle;
- III: Austenitische Entwicklungslegierungen;
- IV: Kommerzielle Nickelbasislegierungen

Verständnis der physikalischen und metallkundlichen Vorgänge unter Bestrahlung beigetragen haben. Ebenso werden die Entwicklungsrichtungen zum Einsatz modifizierter Werkstoffe in der Nukleartechnik skizziert.

3.3.1 Austenitische Stähle und vergütbare martensitische 12%-Chromstähle

Mikrostrukturelle Charakterisierung der Werkstoffe

Die beiden Werkstoffgruppen, für die beispielhaft in Tabelle 6 einige untersuchte Legierungen und deren Zusammensetzung aufgeführt sind, unterscheiden sich in ihrem metallkundlichen Aufbau erheblich. Die kommerziellen Austenite vom Typ 1.4970 und 1.4988 verdanken ihre sehr guten Festigkeitseigenschaften bei hohen Temperaturen der Bildung feindispersiver intragranularer Metallkarbidausscheidungen (MC) und einer hohen Strukturstabilität (Abb. 70 a-c). Dies ermöglicht ihren Einsatz im kaltverformten Zustand, was sowohl hinsichtlich der Festigkeit als auch des reduzierten Schwellens Vorteile bringt.

Die martensitischen 12%-Chromstähle werden im sog. vergüteten Zustand eingesetzt, weil sie nur dann eine ausreichende Duktilität besitzen. Bei einer solchen Temperbehandlung wird die Martensithärtung durch diffusionsgesteuerte Ausscheidungsprozesse und durch massive Erholungsprozesse oberhalb etwa 500°C abgebaut. Die typische Substruktur innerhalb der ehemaligen Austenitkörner, die aus Latten- und lattenpaketartigen Strukturen bestehen, bleibt jedoch bis nahe dem α - γ -Umwandlungspunkt erhalten. Sie ist für das Bestrahlungsverhalten von Bedeutung.

Mikrostrukturelle Entwicklung unter Bestrahlung

Unter Neutronenbestrahlung werden durch elastische Stoßprozesse zwischen Neutronen und Gitteratomen sowohl Einzelverlagerungen von Atomen (displacements per atom, dpa) als auch kollektive Atomverlagerungen in Stoßkaskaden erzeugt. Diese Vorgänge, die in nuklearen Strukturmaterialien zu mehr als 100-fachen Platzwechsellern von Gitteratomen führen, verursachen neuartige Bestrahlungsphänomene und Defektstrukturen, wie sie unter normalen thermischen und Spannungsbelastungen nicht beobachtet werden. In Abbildung 70 d-f werden solche typischen Defektstrukturen im austenitischen Stahl 1.4970 nach Neutronenbestrahlung als Funktion der Bestrahlungstemperatur dargestellt. Ihre Entstehung ist eng mit der Beweglichkeit und Übersättigung der Einzeldefekte verknüpft. Bei Bestrahlung unterhalb 350 bis 400°C, was einer homologen Temperatur von $\leq 0,3 T_s$ (T_s = Schmelzpunkt in K) entspricht, dominieren kleine, auf (111)-Ebenen liegende planare Versetzungsringe, die vorwiegend durch den Kollaps von leerstellenreichen Kaskaden entstehen. In diesem Temperaturbereich

Tab. 6: Chemische Zusammensetzung einiger austenitischer und martensitischer Stähle in Gew.-%

Legierung	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Nb	B	N	P	S	Co	Cu
Austenit															
1.4981	0,04	0,30	≤1,5	15,5	15,5	1,6	—	—	> 10 x % C	—	—	—	—	—	—
X8Cr Ni Mo	-0,10	-0,60		-17,5	-17,5	-2,0			≤ 10 x % C + 0,4;						
Nb 16 16									höchstens 1,2 %						
Austenit															
1.4988	0,04	0,30	≤1,5	15,5	12,5	1,10	0,60	—	> 10 x % C	—	0,1	—	—	—	—
X8Cr Ni Mo	-0,10	-0,60		-17,5	-14,5	-1,50	-0,85		≤ 10 x % C + 0,4;						
V Nb 16 16									höchstens 1,2 %						
Austenit															
1.4970	0,08	0,30	1,5	14,5	14,5	1,0	—	0,30	—	0,004	—	< 0,015	< 0,015	< 0,02	< 0,05
1.4970	-0,12	-0,55	-2,0	-15,5	-15,5	-1,4		-0,55		-0,008					
Martensit															
1.4914	0,11	0,15	0,20	10	0,50	0,40	0,10	—	0,10	—	0,03	< 0,030	< 0,025	—	—
1.4914	-0,19	-0,65	-1,25	-12	-1,20	-1,0	-0,70		-0,60		-0,09				

sind Leerstellen praktisch unbeweglich. Hingegen können Zwischengitteratome und interstitiell gelöste Legierungselemente, wie z. B. Stickstoff oder Kohlenstoff an Reaktionen, wie der Rekombination, Agglomeration/Ausscheidung oder der Annihilation an Senken teilnehmen. Sie können mittels Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) beobachtet und ihrer Natur bzw. kristallographischen Orientierung nach identifiziert werden.

Zwischen 350 und 650°C sind neben den Zwischengitteratomen auch Leerstellen beweglich. Hier führt die Agglomeration von Zwischengitteratomen in Form von eingeschobenen {111}-Ebenen, genannt Loops, und von Leerstellen zu dreidimensionalen Hohlräumen und dadurch zu besonders spektakulären Änderungen der Mikrostruktur (Abb. 70 e). Auf die Ursachen der Separation von Leerstellen und Zwischengitteratomen wird weiter unten eingegangen, da sie mit dem technisch bedeutsamen Phänomen des Schwellens im Zusammenhang stehen.

Oberhalb etwa 550°C werden — abhängig von der Defekterzeugungsrate — die Übersättigung und damit die treibende Kraft für Agglomerationsprozesse, wie die Poren- und Loopbildung, immer geringer. Dagegen treten über lange Diffusionswege erhebliche Defektströme zu inneren Senken auf, wie Versetzungen und innere Grenzflächen, Subkorngrenzen und Korngrenzen. Dies gilt auch für Transmutationsprodukte, wie Helium, die durch die inelastische Wechselwirkung von Neutronen mit Gitteratomen entstehen, mit zunehmender Beweglichkeit an innere Grenzflächen diffundieren und dort zur Bildung von Heliumbläschen führen. Abbildung 70 f zeigt Heliumblasen an Korngrenzen und TiC-Ausscheidungen. Sie bilden die Ursache für die beobachtete Hochtemperaturversprödung austenitischer Stähle.

Die durch die Neutronenbestrahlung erzeugten Gitterdefekte führen zu erhöhten Defektkonzentrationen und zu erhöhter Diffusion. Es ist deshalb auch die Frage zu klären, wie dieser Sachverhalt das Ausscheidungsverhalten oder die Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge beeinflusst und damit veränderte makroskopische Eigenschaften zur Folge hat. Hierzu zwei interessante Untersuchungsergebnisse an dem austenitischen Stahl 1.4970: Das ZTU-Umwandlungsdiagramm zeigt unter thermischen Bedingungen oberhalb 550°C die Bildung einer intragranularen kohärenten MC-Phase der Zusammensetzung (Ti,Mo)C, die für die guten mechanischen Eigenschaften dieses Werkstoffs verantwortlich ist (Abb. 70 b u. c). Die Phase bildet sich nahezu ausschließlich über heterogene Keimbildung an Versetzungen und ist gegen thermische Überalterung sehr stabil. Dieses Umwandlungsverhalten wird für den lösungsgeglühten und den kaltverformten Materialzustand durch Neutronenbestrahlung oberhalb 550°C praktisch nicht geändert. Dies bedeutet auch, daß der Keimbildungsprozeß nicht durch Bestrahlung beeinflusst wird. Wird TiC durch thermische Vorauslagerung gebildet, so ergibt sich bei Bestrahlung oberhalb 550°C gegenüber nur thermisch ausgelagerten Proben eine leichte Beschleunigung der Vergrößerung von Ausscheidungen.

In dem darunterliegenden Temperaturbereich wird jedoch eine vollständige Auflösung der TiC-Phase durch Neutronenbestrahlung hervorgerufen. Hier überwiegt also der Auflösungsprozess durch Rückstoßprozesse vor der Rückdiffusion. Anstelle dessen treten zwei neue Phasen auf, die unter vergleichbaren thermischen Bedingungen nicht beobachtet werden: eine kohärente intermetallische γ' -Phase vom Ni_3Ti -Typ mit einer geordneten Matrixorientierung und der Zusammensetzung Ni_3Si , in der Aluminium und Titan das Silizium isotyp ersetzen können und die bis etwa

550°C stabil ist. In Konkurrenz hierzu tritt eine als G-Phase bezeichnete Ausscheidung auf, die weder ebene Grenzflächen, noch geregelte Orientierungsbeziehungen zur Matrix besitzt. Gittertyp und Gitterkonstante ähneln stark den Phasen $M_{23}C_6$ und M_6C mit kubisch flächenzentrierter Struktur. Die G-Phase ist häufig mit Poren vergesellschaftet (Abb. 70 e), was auf korrelierende Wanderung von Leerstellen mit Elementen der Ausscheidungen hinweist. Mit ähnlichen Untersuchungen zum Einfluß der Bestrahlung auf die Mikrostruktur und das Ausscheidungsverhalten im martensitischen Stahl 1.4914 ist begonnen worden.

Auswirkungen der durch Bestrahlung induzierten mikrostrukturellen Änderungen auf mechanische Eigenschaften

Die Entwicklung der Mikrostruktur hängt zunächst von der Bestrahlungstemperatur ab; der Schlüssel zum Verständnis dieser Vorgänge liegt unter anderem in der Beweglichkeit der Defekte sowie deren Bindung an die im Gitter vorhandenen Fremdatome. Für die quantitative Beschreibung dieser Vorgänge ist außerdem die Neutronendosis wichtig. Die Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften ist besonders klar am

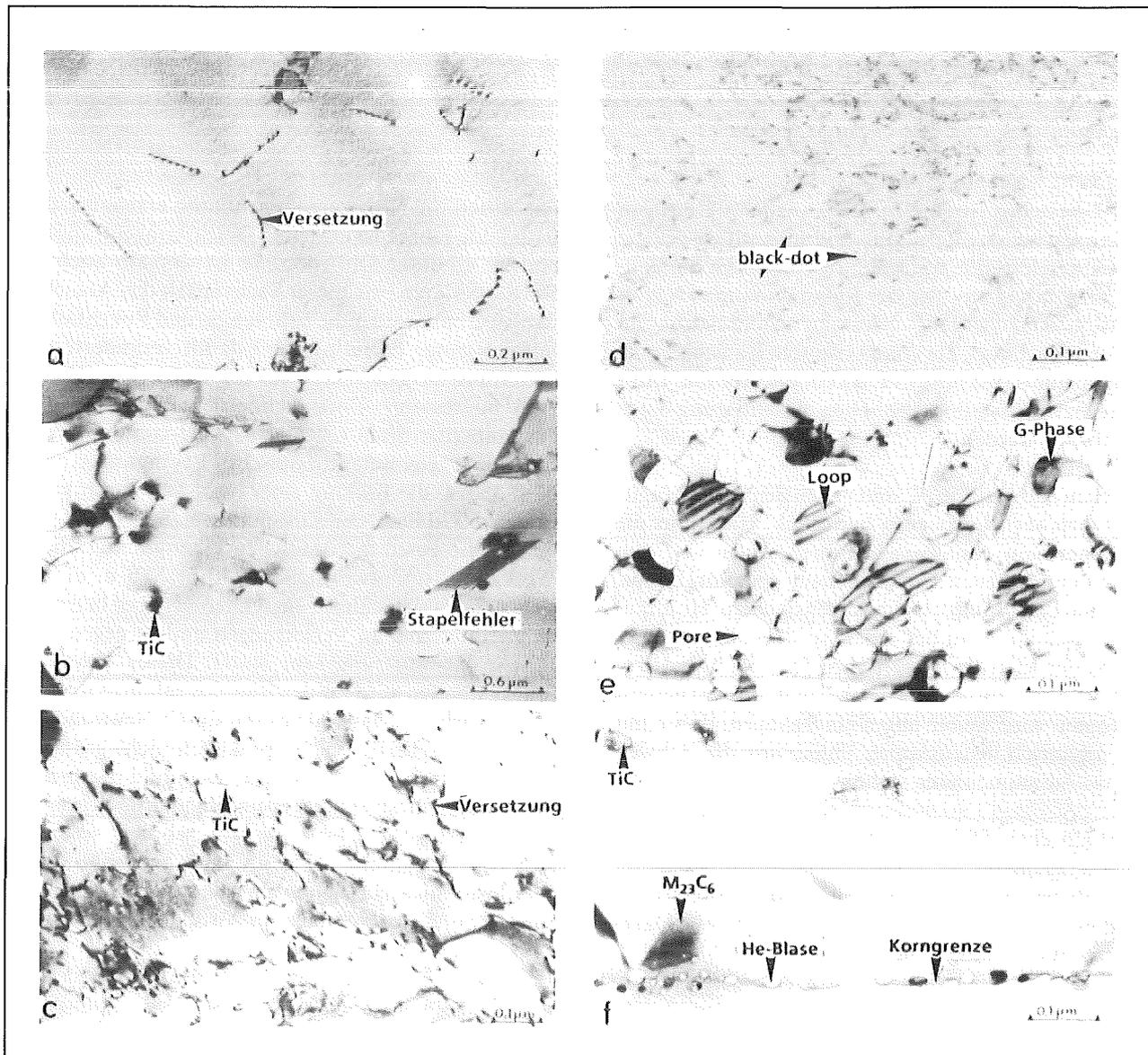


Abb. 70: Mikrostruktur des Austenits 1.4970 nach thermisch-mechanischen Vorbehandlungen und nach Neutronenbestrahlung;

- a) lg(1150°C/30 min)
- b) lg + a(1150°C/30 min + 800°C/23h)
- c) lg + kv + a(1150°C/30 min + 15 % kv + 800°C/23h)
- d) 4 dpa bei 50°C Bestrahlungstemperatur
- e) 30 dpa bei 464°C Bestrahlungstemperatur
- f) 5 dpa bei 650°C Bestrahlungstemperatur

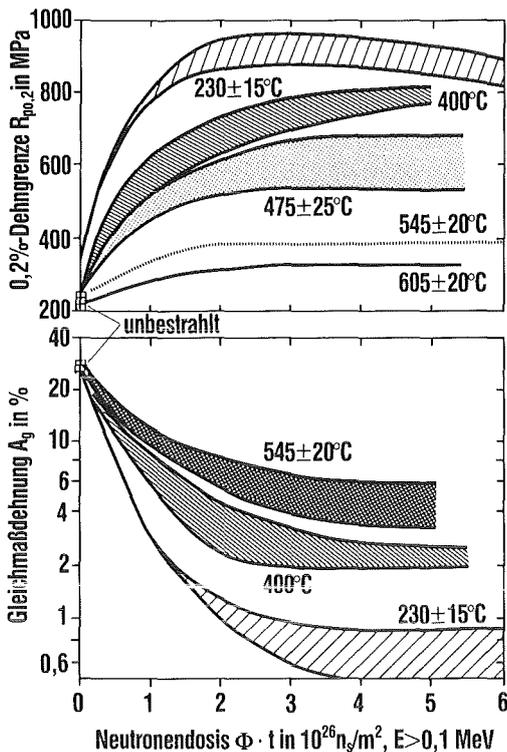


Abb. 71: Verfestigung und Versprödung des austenitischen Stahls 1.4988 durch Neutronenbestrahlung

lösungsgeglühten Austenit 1.4988 als Funktion von Temperatur und Bestrahlungsdosis in Abbildung 71 zu erkennen. Typisch sind gegenüber dem Ausgangswert eine von der Bestrahlungstemperatur stark abhängige Zunahme der Streckgrenze und eine parallel dazu beobachtete Abnahme der Gleichmaß- und Bruchdehnung. Außerdem tritt mit zunehmender Neutronendosis eine Art Sättigung beider Werte ein, die im allgemeinen im Bereich von 20 bis 30 dp_{NRT} erreicht wird und temperaturabhängig ist (NRT = Modell zur Berechnung der Verlagerungen pro Gitteratom nach Norgett, Robinson und Torrens). Trägt man diese Sättigungsstreckgrenze als Funktion der Bestrahlungstemperatur auf, so ergibt sich für unterschiedliche austenitische Stähle in Abbildung 72 ein sehr ähnlicher Verlauf. Die Variation der thermisch-mechanischen Vorbehandlung und die Unterschiede in der Zusammensetzung, z. B. Unterschiede im Cr/Ni-Verhältnis, Kohlenstoffgehalt oder Stabilisierungsgrad haben dabei keinen markanten Einfluß auf die Sättigungsstreckgrenze.

Der Schlüssel zum Verständnis dieses relativ einheitlichen Verfestigungsverhaltens von Austeniten nach Bestrahlung liegt nach unseren Untersuchungen in der oben beschriebenen, relativ gleichartigen Entwicklung der Defektstrukturen. Außerdem kann angenommen werden, daß die anfänglich unterschiedlichen Ausgangsstrukturen, wie die Kaltverformung spätestens nach Erreichen der Sättigungsdosis durch eine einheitliche bestrahlungsinduzierte Mikrostruktur abgelöst worden sind. Als wichtige praktische Konsequenz er-

gibt sich hieraus, daß eine Werkstoffoptimierung hinsichtlich der Tieftemperaturverfestigung und der sie begleitenden Tieftemperaturversprödung für die matrixhärtenden Austenite kaum möglich ist [1].

Unsere Untersuchungen zur verfestigenden Wirkung von Poren und Versetzungsringen lassen sich gut mit dem sog. Barrierenmodell in Einklang bringen. Demnach wirken diese relativ großen Defekte als Barrieren, die das Gleiten von Versetzungen erschweren. Das Barrierenmodell kann auch auf andere Defekte, wie Versetzungen und Ausscheidungen, angewendet werden, so daß eine zumindest qualitative Berechnung der Streckgrenzerhöhung erfolgen kann, soweit Konzentration und Größe der Defekte als Funktion der Bestrahlungsbedingungen bestimmt werden.

Bei den martensitischen 12%-Chromstählen liegen bisher erst vereinzelte Untersuchungen zum Einfluß der Bestrahlung auf die Kurzzeiteigenschaften und ihre Korrelation zur mikrostrukturellen Entwicklung vor. Unsere Ergebnisse lassen jedoch die folgenden Tendenzen erkennen: Gegenüber dem unbestrahlten Ausgangszustand wird bei Bestrahlung unterhalb etwa 400 bis 450°C ein deutlicher Anstieg der Streckgrenze beobachtet, darüber dominiert Entfestigung. Zum Vergleich wird bei austenitischen Stählen im lösungsgeglühten Zustand praktisch immer eine Verfestigung durch Bestrahlung erzielt, während bei kaltverformten Stählen mit hoher Ausgangsstreckgrenze eine entsprechende Entfestigung durch Erholungsprozesse möglich ist. Hauptursache für die beobachtete Verfestigung des Werkstoffs 1.4914 bei Bestrahlung

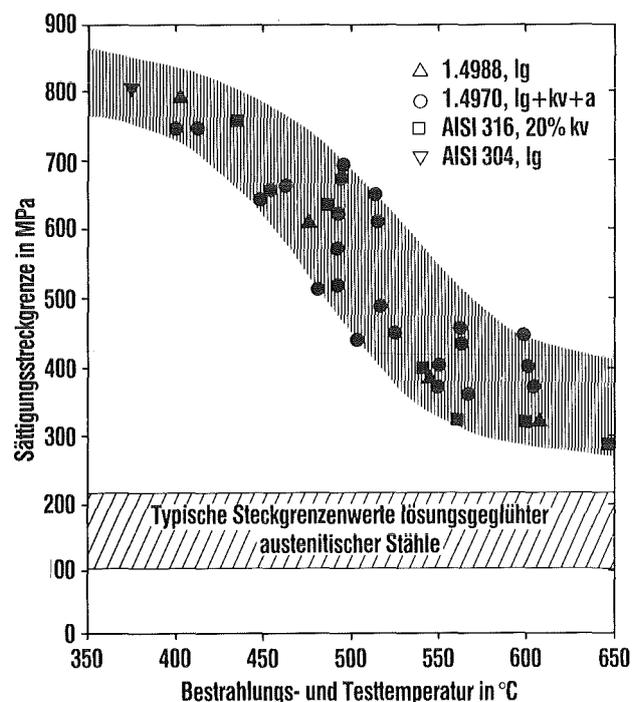


Abb. 72: Sättigungsstreckgrenze nach Neutronenbestrahlung in mehreren austenitischen Stählen unterschiedlicher Vorbehandlungszustände

unterhalb 400 bis 450°C sind bestrahlungsinduzierte Defektcluster, black-dot-artige planare Loops unterschiedlicher Gitterstruktur. Oberhalb 450°C wird durch Bestrahlung Entfestigung beobachtet. Sie wird im wesentlichen durch Erholungsvorgänge von Versetzungen innerhalb der Martensitlatten und zu einem geringeren Maß durch Koagulation der thermisch stabilen Ausscheidungen verursacht. Die Verfestigung hat eine besondere Bedeutung für den Einsatz martensitischer Stähle im nuklearen Bereich, so daß ihr Ausmaß quantitativ als Funktion der Bestrahlungsparameter zu bestimmen ist. Ähnlich wie bei den niedriglegierten Druckbehälterstählen von Leichtwasserreaktoren wird nämlich durch die Festigkeitserhöhung eine Verschiebung der Übergangstemperatur vom Spröd- zum Duktilbruch in Richtung höherer Einsatztemperaturen beobachtet; gleichzeitig wird die Zähigkeit des Materials in der duktilen Hochlage reduziert. Hierzu werden im Beitrag 2.3 nähere Ausführungen gemacht.

Schwellverhalten und bestrahlungsinduziertes Kriechen

Unter Bestrahlung tritt in Konkurrenz zur direkten Rekombination der bestrahlungsinduzierten Leerstellen und Eigenzwischengitteratome eine Separierung beider Spezies in Form von Loops und Poren auf. Hervorgerufen wird dies durch vorhandene nichtneutrale Senken, wie Stufenversetzungen, an denen die Aufnahme von Zwischengitteratomen leichter vonstatten geht als von Leerstellen. Zahlenmäßig ergibt sich diese Nichtneutralität — oder im Englischen Sprachgebrauch „Bias“ genannt — als der Unterschied in der Absorption von Zwischengitteratomen und Leerstellen bezogen auf die Absorption einer Leerstelle. Der Bias kann theoretisch abgeschätzt werden und liegt für austenitische Stähle bei ca. 0,01 bis 0,1 und für ferritische Stähle um eine Größenordnung niedriger. Die physikalische Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten von austenitischen Stählen mit kubisch flächenzentriertem Gitter und den ferritischen Stählen mit kubisch raumzentriertem Gitter liegt in dem kleineren Relaxationsvolumen von Eigenzwischengitteratomen in ferritischen Stählen. Es gibt auch die Möglichkeit, diesen Bias experimentell aus dem effektiven Schwellen und einer genauen Analyse der Versetzungsdichten zu bestimmen, wobei man zu ähnlichen Werten, wie oben angegeben, kommt. Allgemein kann man deshalb mit einer höheren Schwellresistenz der ferritischen Werkstoffe rechnen, was sich inzwischen durch eine Vielzahl von Untersuchungen bestätigt hat.

Für die von uns untersuchten austenitischen Stähle hat sich herausgestellt, daß das Schwellen sehr stark von der thermomechanischen Vorbehandlung und der Variation der Zusammensetzung abhängt. Hierzu wurde eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt, die zu zwei praktischen Schlußfolgerungen

fürten: Das ungünstigste Schwellen wird immer dann beobachtet, wenn eine thermische Auslagerungsvorbehandlung in der Weise erfolgt, daß Elemente wie Ti, Nb und C Ausscheidungen bilden. Das führte zu der plausiblen Annahme, daß diese Legierungselemente schwellreduzierend wirken können, solange sie in Lösung sind. Ebenso ergab sich, daß Kaltverformung zu einer Schwellminderung beitragen kann. Aufgrund der oben gemachten Aussagen über den durch Bestrahlung hervorgerufenen Abbau bzw. die Umstrukturierung der hohen Versetzungsdichte ist die Kaltverformung jedoch nur in einer Übergangsphase als Mittel zur Schwellreduzierung geeignet. Sie erhöht praktisch nur den „Threshold“, die minimale Neutronendosis, bei der Schwellen einsetzt. Obwohl durch Optimierung der thermisch-mechanischen Vorbehandlung bereits eine erhebliche Verbesserung im Schwellverhalten der austenitischen Stähle erzielt wurde, war es notwendig, durch gezielte Untersuchungen den Einfluß von Haupt- und Mikrolegierungselementen auf dieses Phänomen zu studieren. Einzelheiten hierzu werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

Zu dem Problemkreis des bestrahlungsinduzierten Kriechens wurde eine Reihe von Experimenten in verschiedenen Reaktoren durchgeführt, die sowohl sehr aufwendige instrumentierte einachsige Kriechversuche mit kontinuierlicher Messung der Verformung als auch Druckröhrchenexperimente beinhaltete, bei denen die bestrahlungsinduzierte Deformation durch Zwischenvermessungen der Durchmessererweiterung bestimmt wurde. Der dominante Verformungsmechanismus unter Bestrahlung ist für die kommerziellen austenitischen Stähle in einem noch näher zu definierenden Spannungs-Dosis-Temperaturbereich das sog. SIPA-Kriechen (SIPA = stress induced preferential absorption). Er basiert auf einer von der Orientierung zur äußeren Spannung abhängigen Absorption von Zwischengitteratomen an Versetzungen und führt zu einer linearen Abhängigkeit der Kriechdeformation von der Spannung. Zumindestens im Niederdosisbereich wird außerdem von einer linearen Neutronenfluß- und Dosisabhängigkeit ausgegangen [1]. Aus den auf gleiche Bedingungen normierten Kriechraten konnte für eine Reihe von austenitischen Stählen eine übereinstimmende Temperaturabhängigkeit der dominanten Kriechmechanismen unter Bestrahlung abgeleitet werden [2]. Nach Abbildung 73 beträgt die wahre Aktivierungsenergie unterhalb etwa 550°C 0,09 eV und darüber 1,63 eV. Der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist somit bei niedrigen Temperaturen die Wanderungsenergie der Eigenzwischengitteratome und bei hohen Temperaturen die Wanderungsenergie der Leerstellen [2]. Dieses Ergebnis deckt sich unterhalb $0,5 \cdot T_s$ mit den theoretischen Vorhersagen zum SIPA-Kriechen.

Im Bereich des SIPA-Kriechens wird generell mit steigender Neutronendosis eine Zunahme der Kriechrate

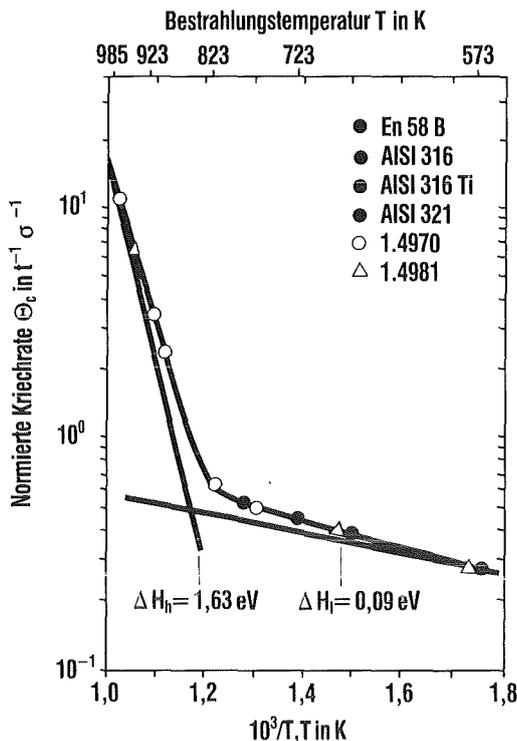


Abb. 73: Temperaturabhängigkeit des Bestrahlungskriechens in austenitischen Stählen, normierte Kriechrate $\dot{\epsilon}_c = a \cdot \exp(-\Delta H_i/kT) + b \cdot \exp(-\Delta H/kT)$.

beobachtet. Als Erklärung hierfür wurden teilweise die beobachteten Änderungen der Mikrostruktur, insbesondere der Versetzungsdichte herangezogen. Gegen diese Erklärung spricht allerdings die beobachtete Sättigung der Versetzungskonzentration bei bereits moderaten Neutronenfluenzen. Unsere umfangreichen Untersuchungen sprechen eher für eine Korrelation des Kriechens mit dem Schwellen, wobei die Kriechdeformation ϵ_{creep} aus dem SIPA-Term und einem Interkorrelationskoeffizienten besteht:

$$\epsilon_{creep} = S \cdot \Phi \cdot t \cdot \sigma + I \cdot \epsilon_{sw} \cdot \sigma$$

Dabei sind ϵ_{sw} die Schwelldeformation, $\Phi \cdot t$ die Neutronenfluenz, σ die Spannung, S und I der SIPA- und Interkorrelationskoeffizient. Diese Korrelation von Schwellen und Kriechen ist von uns experimentell abgesichert worden, wobei die beiden Koeffizienten S und I jeweils innerhalb einer Unsicherheitsgrenze von einem Faktor zwei für alle von uns untersuchten stabilisierten austenitischen Stähle und einige Modellegierungen übereinstimmen [3]. Physikalisch bedeutet diese Aussage, daß das Kriechen durch den SIPA-Mechanismus beherrscht wird, solange kein Schwellen beobachtet wird. Andernfalls wird der Kriechbetrag über das sog. I-Kriechen durch den Nettofluß an Zwischengitteratomen zu den Versetzungen kontrolliert. Die Frage, inwieweit konkurrierende Kriechmechanismen bei erhöhten Spannungen auftreten, ist erst teilweise aufgeklärt. Im Bereich des SIPA-Kriechens ist unterhalb $0,5 \cdot T_s$ für Spannungen bis zu 300 MPa eine Linearität in der Spannungsabhängigkeit beobachtet

worden. Offensichtliche Abweichungen können in vielen Fällen auf die Beobachtung zurückgeführt werden, daß das Schwellen selbst spannungsabhängig ist und damit der Interkorrelationskoeffizient in obiger Gleichung einen Spannungsexponenten > 1 annehmen kann [3]. Ein ausgeprägter Übergang von linearer Spannungsabhängigkeit zu Spannungsexponenten $n \gg 1$, wie sie für thermisches Kriechen austenitischer Stähle typisch sind, wurde von uns für eine Reihe stabilisierter austenitischer Stähle bei Bestrahlung um und oberhalb $0,5 \cdot T_s$ beobachtet [2]. Die Spannung, bei der ein solcher Übergang im Kriechmechanismus stattfindet, ist dabei vom Werkstoff, Werkstoffzustand und der Bestrahlungstemperatur abhängig.

Die Kenntnisse über die Mechanismen der Verformung martensitisch-ferritischer Stähle unter Bestrahlung sind demgegenüber noch begrenzt. Aus den Ergebnissen einachsiger Kriechexperimente kann man den Schluß ziehen, daß es sich zwar um ein durch Bestrahlung beschleunigtes, hinsichtlich der gemessenen Spannungsexponenten und der beobachteten Temperaturabhängigkeit aber um ein thermisches Kriechen, also um ein durch Bestrahlung beschleunigtes thermisches Kriechen handeln muß [4].

3.3.2 Optimierung des Schwell- und Kriechverhaltens der austenitischen Referenzlegierung 1.4970

Wie im Beitrag 2.2 ausgeführt wurde, gehören die durch Schwellen und bestrahlungsinduziertes Kriechen hervorgerufenen Dimensionsänderungen an Hüllen und Kästen zu den standzeitbestimmenden Phänomenen der Brennelemente schneller Reaktoren. Deshalb war es dringend erforderlich, eine Werkstoffweiterentwicklung mit dem Ziel in Gang zu setzen, die Ursachen für die große Variabilität im Schwellverhalten dieser Werkstoffe zu ergründen und gleichzeitig Verbesserungen zu erreichen [5].

Für diese Entwicklungsaufgabe wurden im IMF experimentelle Möglichkeiten geschaffen, die eine Simulation der Porenbildung in einer Art Zeiträffereffekt gestatten. Als besonders geeignet erwies sich die Bestrahlung mit Schwerionen, bei der erhöhte Defektraten in kleinen Volumeneinheiten erzielt werden können und bei der das Energiespektrum der beim Primärstoß mit Ionen verlagerten Gitteratome ziemlich genau dem bei Bestrahlung mit energiereichen Neutronen entspricht. Damit ist insbesondere die Zahl der frei beweglichen Einzeldefekte in Relation zur Zahl von Defekten in Clustern gut simulierbar. Für die Screening-Experimente wurden Ionenquellen mit niedriger Energie (100 - 400 keV) im Institut für Nukleare Festkörperphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe und der GSI Darmstadt in Zusammenarbeit mit der TH Darmstadt benutzt. Des Weiteren stand am Tandemlabor der Universität Bochum

eine Schwerionenquelle mit einer mittleren Energie von 10 MeV zur Verfügung. Außerdem wurden hochenergetische Schwerionen (50 MeV Ni^{6+} -Ionen) am Variable Energy Cyclotron (VEC) in Harwell eingesetzt. Mit diesen Bestrahlungseinrichtungen wurden zunächst die Auswirkungen der Mikrolegierungselemente C, Ti, Nb, Mo und Si auf das Schwellen der ternären Fe-15Cr-15Ni- und quaternären Fe-15Cr-15Ni-0,1 C-Legierungen studiert: Im wesentlichen sind die Ti-, C- und Si-Konzentrationen für die Schwellminderung bedeutsam [6]. Während die schwellmindernde Wirkung von Titan allein auch von anderen Experimentatoren gefunden wurde, zeigte sich in unseren Untersuchungen, daß seine Wirksamkeit mit dem Kohlenstoffgehalt, also dem C/Ti-Verhältnis gekoppelt ist. Als am günstigsten stellte sich ein leicht überstöchiometrisches C/Ti-Verhältnis heraus. Da in einem solchen Fall der gelöste Kohlenstoffgehalt am größten ist, erscheint es sinnvoll, das Trapping von Leerstellen an interstitiell gelösten Kohlenstoffatomen als Erklärung für die Schwellreduzierung heranzuziehen, zumal die Bindungsenergie des Komplexes Leerstelle-Kohlenstoff genügend hoch ist. Eine Schwellreduktion wird auch mit zunehmendem Gehalt an Silizium erreicht. Hier dürfte — unseren Vorstellungen entsprechend — dessen Eigenschaft als schnell diffundierendes Element zum Tragen kommen, die eine Reduzierung der bestrahlungsinduzierten Leerstellenübersättigung und damit eine verminderte Nukleations- und Wachstumsrate von Poren zur Folge hat. Molybdän, welches für die Matrixhärtung benutzt wird, hat keinen nennenswerten Einfluß auf das Schwellen, ist jedoch für die starke Inhomogenität in der Mikrostruktur verantwortlich.

Ausgehend von diesen ermutigenden Resultaten wurden mit den Basislegierungen Druckröhrchenexperimente unter Neutronenbestrahlung durchgeführt, deren erste Zwischenergebnisse wichtige Schlußfolgerungen aus Simulationsbestrahlungen zur schwellreduzierenden Wirksamkeit einzelner Elemente bestätigen (Abb. 74) So wird die vorhergesagte starke Abhängigkeit des Schwellens vom Stabilisierungsgrad C/Ti auch bei Neutronenbestrahlung von 420°C beobachtet. Bei 500°C ist eine solche Abhängigkeit jedoch nicht mehr gegeben. Dies bedeutet, daß der durch die Unterstabilisierung mit einem Überschuß an freiem Kohlenstoff wirksam werdende schwellreduzierende Trappingmechanismus zu hohen Temperaturen begrenzt ist. Zum Verständnis der Diskrepanz der Ergebnisse von Simulations- und Neutronenexperimenten muß hinzugefügt werden, daß einer VEC-Standardbestrahlungstemperatur von 575°C aufgrund der höheren Defektraten ($10^{-3} \text{ dpa s}^{-1}$ gegenüber $10^{-6} \text{ dpa s}^{-1}$) eine Neutronenbestrahlungstemperatur von ca. 450°C entspricht. Tendenziell in gleicher Weise wirkt Silizium unter Schwerionen- und Neutronenbestrahlung, wobei dessen relative Wirksamkeit unter Neutronenbestrahlung eher größer ist. Es ist noch nicht klar abzusehen, ob dieses Element auch bei hö-

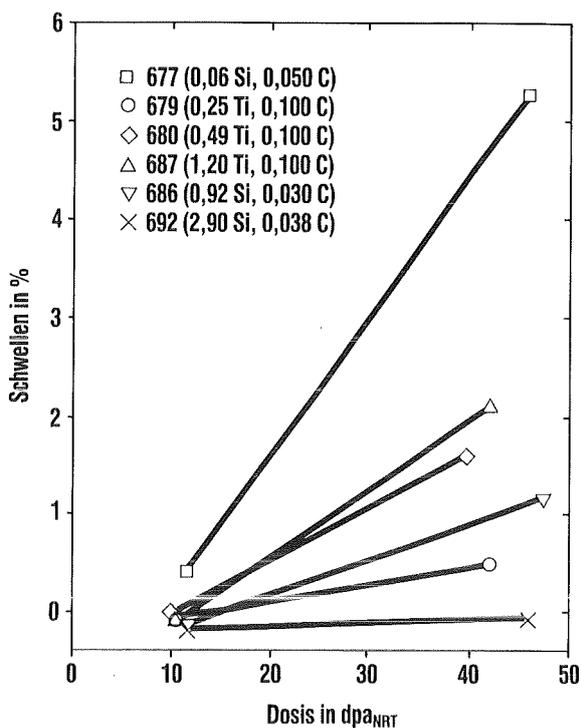


Abb. 74: Einfluß des Ti- und Si-Gehalts auf das Schwellverhalten von Fe-15Cr-15Ni-Modellegierungen bei Neutronenbestrahlung

heren Temperaturen schwellreduzierend ist, da bei 500°C der „Threshold“ für Porenbildung noch nicht erreicht wurde. Der beobachtete Trend gilt, soweit er die Schwellreduzierung durch einzelne Elemente betrifft, in praktisch derselben Weise auch für das bestrahlungsinduzierte Kriechen. Dies kann als eine weitere Bestätigung für die beschriebene Schwell-Kriech-Kopplung angesehen werden.

Diese Erkenntnisse haben zwischenzeitlich Eingang gefunden in die Weiterentwicklung der technischen Referenzlegierung 1.4970. In Zusammenarbeit mit der Firma INTERATOM wurden gezielte Variationen einzelner Elemente im Rahmen der vorgegebenen Spezifikationsgrenzen vorgenommen und ihr Schwellverhalten unter Schwerionenbestrahlung untersucht, praktisch mit demselben Ergebnis wie in den Basislegierungen. Insbesondere zeigen Legierungen mit Unterstabilisierung im C/Ti-Verhältnis und mit erhöhtem Si- und Mo-Gehalt eine erhebliche Schwellreduktion unter Simulations- und Neutronenbestrahlung. Ergebnisse aus Brennstabbestrahlungen mit hohem Abbrand deuten allerdings wiederum darauf hin, daß die Maßnahmen zur Schwellreduzierung durch geeignete Optimierung der Mikrolegierungselemente auf Temperaturen unterhalb 500°C begrenzt sind. Zumindest für das sog. Trappingmodell kann eine solche Begrenzung des Temperaturbereichs prinzipiell erwartet werden, quantitative Rechnungen hierzu stehen noch aus.

3.3.3 Entwicklungslegierungen mit höherem Nickelgehalt

Bereits Mitte der 70iger Jahre wurde aufgrund breit angelegter Untersuchungen deutlich, daß austenitische Stähle mit 15-20% Cr und 12-15% Ni besonders anfällig gegenüber dem bestrahlungsinduzierten Schwellen sind, während Nickelbasislegierungen und ferritische Stähle weniger zur Porenbildung neigen. Die eigentliche Ursache für das sehr unterschiedliche Schwellverhalten von austenitischen Stählen und Nickellegierungen ist trotz vieler Vorschläge und Interpretationsversuche bisher nicht hinreichend plausibel erklärt worden. Unsere Simulationsexperimente am VEC in Harwell an Legierungen, die im Nickelgehalt von 15-25% und im Chromgehalt von 9-15% variieren, sonst aber dieselben Legierungselemente enthalten wie der Referenzstahl 1.4970, führten zu den in Abbildung 75 dargestellten Ergebnissen [7]. Im Vergleich zum Stahl 1.4970 im lösungsgeglühten Zustand

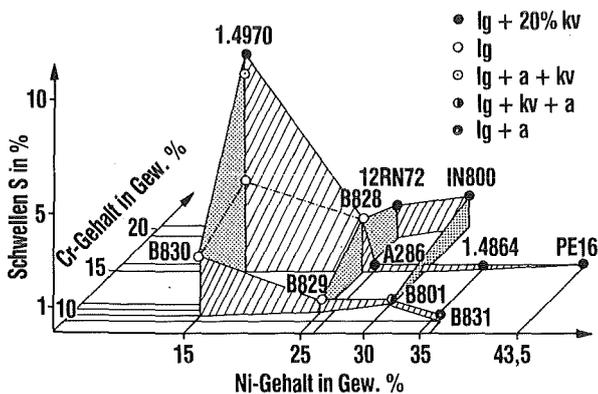


Abb. 75: Das Schwellen austenitischer Entwicklungslegierungen und kommerzieller Stähle nach Schwerionenbestrahlung bei 575°C und 64 dpa_{NRT}

hat eine Erhöhung des Nickelgehalts von 15 auf 25% denselben schwellreduzierenden Effekt wie eine Chromreduktion von 15 auf 10%. Eine Kombination beider Maßnahmen reduziert das Schwellen gegenüber dem Stahl 1.4970 um etwa eine Größenordnung. Die Verifikation dieser Ergebnisse mittels Neutronenbestrahlung ergab überraschenderweise, daß die obige Ni-Cr-Variation praktisch keinen Einfluß auf das Schwellen durch Bestrahlung bei 420°C hat. Dies deckt sich mit parallelen Untersuchungen von amerikanischer Seite, in denen an Modell-Legierungen unter Neutronenbestrahlung nachgewiesen wurde, daß die o. g. Nickel-Chrom-Variationen erst oberhalb etwa 500°C wirksam werden. Daraus ergibt sich die Konsequenz, daß auch für diese Entwicklungslegierungen eine Optimierung der Mikrolegierungselemente notwendig ist, um das Schwellverhalten im unteren Temperaturbereich zu minimieren.

Die Kenntnis der unter Bestrahlung ablaufenden mikrostrukturellen Vorgänge ist für die austenitischen Referenzlegierungen stark erweitert worden. Zumindest qualitativ können damit die Auswirkungen auf die mechanischen Kurzzeiteigenschaften verstanden werden. Entsprechende Untersuchungen an austenitischen Entwicklungslegierungen und ferritisch-martensitischen Stählen wurden begonnen. Besonders dringlich sind hierbei die mikrostrukturellen und mechanischen Untersuchungen zum Problem der Sprödbruchübergangstemperatur von martensitischen Stählen nach Bestrahlung.

In den Bemühungen um die Reduzierung des Schwellverhaltens in kommerziellen austenitischen Stählen und Entwicklungslegierungen vom Typ Fe-25Ni-10Cr ergibt sich zusammengefaßt die folgende Situation: Unterhalb 500°C kann offenbar eine Verbesserung durch Optimierung der Konzentration von Mikrolegierungselementen, wie C, Ti und Si, erfolgen. Die Mechanismen zur Unterdrückung des Schwellens werden zumindest qualitativ verstanden. Oberhalb dieser Temperatur spielt die Konzentration der Hauptlegierungselemente für das Schwellverhalten eine Rolle. Allerdings dürften hier zusätzlich die Bildung und die Stabilität kohärenter Ausscheidungen unter Bestrahlung zu berücksichtigen sein. Eine modellmäßige Beschreibung zur Quantifizierung der Aussagen ist nun notwendig. Das Verformungsverhalten unter Bestrahlung kann für die kommerziellen Austenite und austenitischen Entwicklungslegierungen mittels des SIPA-Mechanismus und der Schwell-Kriech-Kopplung gut beschrieben werden. Hingegen ist das Verständnis für das Kriechverhalten unter Bestrahlung bei martensitischen Stählen noch begrenzt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Literatur zu 3.3

- [1] K. Ehrlich, Deformation behaviour of austenitic stainless steels after and during neutron irradiation, J. Nucl. Mater. 133 & 134 (1985) 119 - 126
- [2] C. Wassilew, K. Ehrlich, H.-J. Bergmann, Analysis of the in-reactor creep and rupture life behaviour of stabilized austenitic stainless steels and the nickel-base alloy Hastelloy-X, ASTM-STP 956 (1987) 30 - 35
- [3] W. Schneider, K. Herschbach, K. Ehrlich, Interdependence of in-pile creep and void swelling in Ti and Nb-stabilized stainless steels, ASTM-STP 782 (1983) 30 - 38
- [4] K. Herschbach, In-pile creep of the martensite I.4914; some fundamental observations, J. Nucl. Mater. 127 (1985) 239 - 241
- [5] K. Ehrlich, K. Anderko, Werkstoffentwicklung für Schnellbrüter-Brennelemente hoher Abbrände, J. Nucl. Mater. 124 (1984) 229 - 241
- [6] K. Ehrlich, W. V. Vaidya, Porenbildung in Sonderlegierungen auf der Basis von Fe-15 % Cr-15 % Ni, Jahrestagung Kerntechnik, Bonn, 1982, Tagungsbericht S. 464 - 469
- [7] D. Gulden, K. Ehrlich, Void swelling and microstructural development in experimental austenitic alloys, Proc. BNES-Conf. on Dimensional Stability and Mechanical Behaviour of Irradiated Metals and Alloys, Brighton, UK, 1983, S. 13 - 20

3.4 Keramische Hochleistungswerkstoffe

Noch vor wenigen Jahrzehnten verbanden sich mit dem Begriff Keramik überwiegend Massenprodukte für Anwendungen im Bauwesen, Haushalt und Sanitärbereich; heute jedoch erschließen fortgeschrittene Keramiken Schritt für Schritt neue Anwendungsgebiete in Maschinenbau, Elektronik, Medizintechnik und anderen Bereichen. Als Hochleistungswerkstoffe werden sie häufig unter extremen Beanspruchungen eingesetzt. Grundlage dafür sind ihre materialspezifischen Eigenschaften. Weitere wichtige Voraussetzungen sind jedoch in der modernen Werkstofftechnik zu sehen, ohne die das Potential der „neuen“ Keramiken nicht zu verwirklichen wäre. Beispiele für diese Werkstoffgruppe sind unter den Nichtoxiden die Hochtemperaturwerkstoffe Si_3N_4 und SiC sowie AlN als elektrisch isolierender Werkstoff hoher thermischer Leitfähigkeit; bei den Oxiden wurden große Entwicklungserfolge vor allem mit ZrO_2 , Al_2O_3 und Werkstoffen mit diesen beiden oder weiteren Komponenten erzielt.

Für viele Anwendungen der Keramiken, nicht nur für den Fall der keramischen Konstruktionswerkstoffe, stellt sich ihre inhärente Sprödigkeit als ein Hauptnachteil dieser Werkstoffgruppe dar. Obwohl gerade bei der Erhöhung der Festigkeit und Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften beträchtliche Erfolge erzielt wurden, ist das spröde Verhalten als eines der stärksten Hindernisse gegen eine erweiterte technische Nutzung der Keramik anzusehen. Die bisherigen Erfolge wurden besonders durch verbesserte Kontrolle der Pulveraufbereitungsprozesse und durch Realisierung der Umwandlungs- sowie Faser- und Whiskerverstärkung erarbeitet [1]. In Kombination mit der Verwendung gleichmäßiger, ultrafeiner Pulver ($\ll 1 \mu\text{m}$) bzw. extrem feinkörniger Gefüge wurden Spitzenwerte der Biegebruchfestigkeit um 2 GPa erreicht.

Nachfolgend werden einige im Institut für Werkstoffkunde II der Universität (WK II) bearbeitete Themen kurz dargestellt.

3.4.1 Entwicklung und Charakterisierung fortgeschrittener Keramiken

Die Umwandlungsverstärkung im ZrO_2 beruht auf der martensitischen, mit einer Volumenzunahme verbundenen Umwandlung der tetragonalen in die monokline Phase. Tetragonale ZrO_2 -Partikel können so in einer ZrO_2 - oder einer anderen Keramikmatrix Druckspannungszonen bewirken, die anlaufende Mikrorisse in ihrer Ausbreitung effektiv behindern. Dabei sind bevorzugt feine Partikel wirksam, die bis weit unter die Gleichgewichtstemperatur metastabil tetragonal bestehen bleiben und sich erst bei Einwirkung mechanischer Spannungen, d. h. bei Beanspruchung, in die monokline Phase umwandeln.

Richtungen der Werkstoffentwicklung

Das Festigkeitspotential dieser Werkstoffe ist jedoch nur dann vollständig zu nutzen, wenn bei der Herstellung die Technik des heißisostatischen Pressens (HIP) zum Einsatz kommt. In Abbildung 76 werden Daten aus einer zusammenfassenden Darstellung [2] gezeigt, die die Auswirkungen einer HIP-Nachverdichtung auf die Biegebruchfestigkeit von ZrO_2 -Werkstoffen belegen. Ein Grund für den enormen Festigkeitsgewinn ist in der Eliminierung der Restporosität zu sehen, die bei gleichzeitigem Einhalten der kritischen Korngröße, verbesserter „Qualität“ der Korn- bzw. Phasengrenzen sowie hohem tetragonalen Phasenanteil die heute erreichbaren Festigkeitsspitzenwerte ermöglicht. Dabei können durch Variationen des HIP-Verfahrens, wie in Abbildung 77 dargestellt, weitere Werkstoff- und Wirtschaftlichkeitsoptimierungen erreicht werden [2]. Vor allem kann durch Wegfall des Kapselungsschritts eine Verfahrensvereinfachung bei der Bauteilherstellung erzielt werden, wobei in modernen Anlagen die Sinter-HIP-Technik mit Sinterung und druckunterstützter Nachverdichtung im gleichen Verfahrensschritt eingesetzt werden kann. Zunächst ist dabei die Sinterung zu optimieren, die letztlich mit dem Ziel durchgeführt wird, die im Vorprodukt vorhandene offene Porosität zu eliminieren.

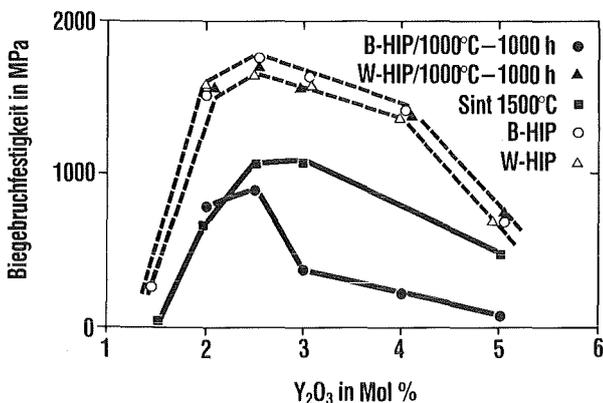


Abb. 76: Auswirkungen einer HIP-Nachverdichtung und Hochtemperaturauslagerung (1000°C, 1000 h) auf die Biegebruchfestigkeit von ZrO_2 -Werkstoffen: B-HIP = Nachverdichtung in graphitbeheizten Anlagen (Schwarzfärbung), W-HIP = Nachverdichtung in sauerstoffhaltigen Atmosphären

Eine Materialgruppe mit besonders großem Innovationspotential sind mit keramischen Fasern oder Whiskern verstärkte Keramiken, die in Tabelle 7 zusammengefasst sind. Diese stehen bei vielversprechenden Laboratoriumsergebnissen erst am Anfang ihrer Entwicklung. Die besondere Bedeutung der Fasern und Whisker liegt in ihrer hohen Eigenfestigkeit. Die Fasern oder Whisker werden in eine keramische Matrix eingebracht, die eine ähnliche oder von den Fasern verschiedene Zusammensetzung aufweisen

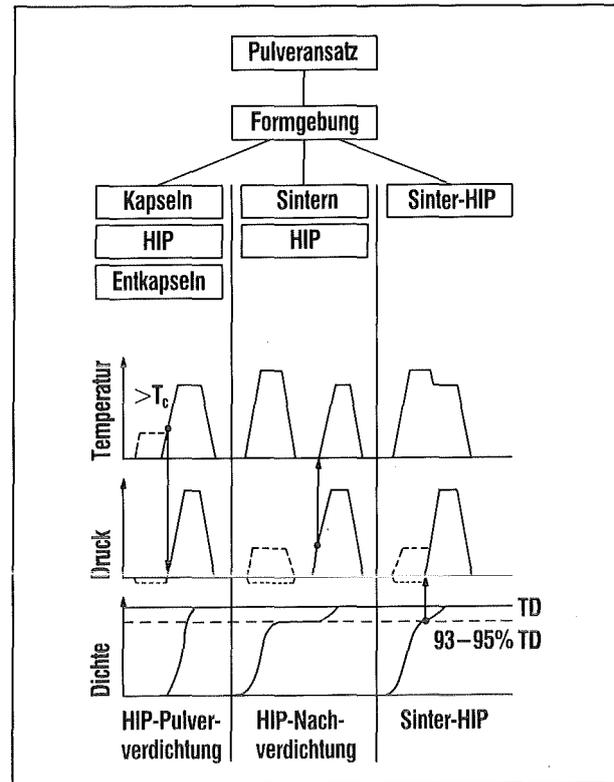


Abb. 77: Verfahrensschema und Prozeßparameter bei unterschiedlichen HIP-Verfahrensvarianten des heißisostatischen Pressens

kann. Bei faserverstärkten Keramiken tritt im Gegensatz zum „monolithischen“ Werkstoff auch nach Auftreten großer Rißlängen und bei Faserbrüchen kein katastrophaler Bruch auf. Voraussetzung ist, daß die Fasern eine Mindestlänge aufweisen und auch beim Bruch der Matrix rißüberspannend weiter Kraft übertragen, bis sie entsprechend ihrer Fehlverteilung lokal versagen und unter weiterer Energiedissipation infolge „Pullout“ aus der Matrix herausgezogen werden. Der sequentielle Ablauf der einzelnen Bruchereignisse im Verbundwerkstoff mit dem Erscheinungsbild des „Pullout“ ist für zukünftige Keramiken in Abhängigkeit von den relevanten Gefügeparametern zu verstehen und zu optimieren. Dabei spielt der Zustand der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix (chemische Zusammensetzung, Haftfestigkeit, Eigenstressungen) eine entscheidende Rolle.

Mikroanalytische Gefügeuntersuchungen

Innere Grenzflächen zwischen keramischer Matrix und den Verstärkungskomponenten, wie Fasern, Whisker oder dispergierte Teilchen, aber auch die Korngrenzen oder Phasengrenzen in ein- oder mehrphasigen Keramiken sind für zahlreiche Eigenschaften dieser Hochleistungswerkstoffe von ausschlaggebender Bedeutung. Die Mikroanalyse solcher Bereiche stellt infolgedessen eine zentrale Aufgabe bei der Entwicklung und für das Verständnis dieser Werkstoffe

Tab. 7: Keramikfaser- und Whisker-verstärkte Werkstoffe (Beispiele)

Matrix	Faser (f) oder Whisker (w)		Anteil in Vol.-%	Biegebruchfestigkeit in MPa (Richtwerte)	Bruchzähigkeit in MPa \sqrt{m} (Richtwerte)
Glas	C oder SiC (f)	(1d)	30 – 65	600 – 900	10 – 25
Glaskeramik	C oder SiC (f)	(1d)	30 – 50	550 – 700	10 – 17
Glaskeramik	C oder SiC (f)	(2d)	50	380	10
Al ₂ O ₃	SiC (w)		40	850	8,5
RB-Si ₃ N ₄	SiC (w)		30	450	—
HP-Si ₃ N ₄	C (f)	(1d)	30	450	15,6
HIP-Si ₃ N ₄	SiC (w)		30	975	6,4
SiC (CVD) ^a	SiC (f)	(2d)	45	580	12 – 18
CfC	C (f)	(1d)	30	1000	—
Al	SiC (f)	(1d)	40	1050	16 – 22

RB:	Reaktionsgebundenes Siliziumnitrid	CfC:	Kohlefaserverstärkter Kohlenstoff
HP:	Heißgepreßtes Siliziumnitrid	(1d) (2d):	Ein- bzw. zweidimensional verstärkt
HIP:	Heißisostatisch gepreßtes Siliziumnitrid	a:	10 % Porosität
CVI:	Chemical vapor impregnation		

dar. Ziel dieser Arbeiten ist zum einen die Analyse der herstellungsbedingten Gefügestände; zum anderen soll der Einfluß der entscheidenden Grenzflächenzustände auf die Eigenschaften geklärt werden. Aus der Reihe der mikroanalytischen Methoden wird neben den verschiedenen röntgenographischen Verfahren vor allem die Auger-Elektronenspektroskopie mit hoher lateraler Auflösung (HRAES) zur Elementanalyse eingesetzt. Für die Präparation der verschiedenen Werkstoffproben stehen Bruchvorrichtungen zur Verfügung, mit Hilfe derer Fasern, Verbundproben und monolithische Keramiken in der UHV-Analysenkammer gebrochen werden können, so daß jeweils in-situ erzeugte Bruchflächen ohne Kontamination für die Analyse verwendet werden können. Mit dieser Methode werden Analysen der heute verfügbaren Fasern und der in Entwicklung begriffenen keramischen Faserverbundwerkstoffe durchgeführt. Dem heutigen Entwicklungsstand entsprechende SiC-Fasern wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, auftretender Gradienten und Nichtstöchiometrie sowie Oberflächenschichten analysiert. In der Faseroberfläche, aber auch im Verbund der Fasern mit Glas-, Glaskeramik- oder SiC-Matrix zeigten sich dabei Anreicherungen von Kohlenstoff an Oberflächen- bzw. Grenzflächen, dessen Einfluß auf die Eigenschaften noch zu bewerten sein wird.

Auch für „monolithische“ Keramiken stellt die HRAES in Verbindung mit einer in-situ Bruchvorrichtung im UHV ein besonders leistungsfähiges Analysenverfahren dar. So konnten entscheidende Beiträge zur Klärung des Korngrenzenzustands verschiedener SiC-Werkstoffe erarbeitet werden [3]. AES-Spektren durch Bruch der im UHV offengeleg-

ten interkristallinen Bereiche zeigen bei (Al, C)-dotierten SiC-Werkstoffen Gehalte zwischen 3 und 6 At.-% der Elemente Aluminium und überraschenderweise auch Bor. Die integralen Borkonzentrationen wurden naßchemisch mit Gehalten kleiner 0,1 Gew.-% bestimmt. Der Korngrenzenzustand nach Abtrag einer Schicht < 1 μm zeigt ausschließlich die Matrixelemente Silizium und Kohlenstoff in wiederhergestellter Stöchiometrie und veranschaulicht so die äußerst geringe Tiefenausdehnung der Anreicherungsschichten. (B, C)-dotierte SiC-Werkstoffe zeigen im Gegensatz dazu keinerlei Korngrenzenbelegungen. Spuren von Bor oder Verunreinigungselementen werden in keinem Fall nachgewiesen, die Spektren inter- bzw. transkristalliner Bereiche sind grundsätzlich identisch. Stöchiometrieunterschiede zwischen Korngrenzen und Matrices werden hier ebenfalls nicht beobachtet.

Eigenschaften und Gefügestand

Die Bedeutung der mikrochemischen Befunde wird klar, wenn es gelingt, die Korrelation zu den makroskopischen Werkstoffeigenschaften aufzuzeigen. Bereits bei Raumtemperatur kann ein Einfluß der beschriebenen Korngrenzenbeschaffenheit auf den Bruchmodus von SiC-Werkstoffen ausgemacht werden. Insbesondere jedoch bei hohen Temperaturen, bei denen Kriechvorgänge und Prozesse des langsamen Rißwachstums auftreten, werden aufschlußreiche Zusammenhänge sichtbar. So wird bei (B, C)-dotierten SiC-Werkstoffen im Bereich des Bruchsprungs eine Zone unterkritischen Rißwachstums mit vorwiegend interkristallinem Bruchmodus beobachtet. Der katastrophale Rißfortschritt im Restquerschnitt der Probe erfolgt transkristallin. Während die (B, C)-do-

tierten SiC-Werkstoffe also eine klare Zuordnung unterkritischer Rißwachstumszonen zulassen, ist diese Unterscheidung für (Al, C)-enthaltende Sorten aufgrund ausschließlich interkristallinen Bruchverhaltens über dem gesamten Querschnitt nicht möglich. Eine Beeinflussung der Bruchvorgänge durch segregierte Grenzflächenanreicherungen ist demnach offensichtlich.

Im Gegensatz zu den SiC-Werkstoffen ist die Problematik der Hochtemperatureigenschaften der Si_3N_4 -Werkstoffe geprägt durch vergleichsweise hohe Anteile oxidischer intergranularer Fremdphasen, die während der Verdichtung benötigt werden, um Flüssigphasensintern zu erreichen. Diese Phasen sind häufig nur teilweise (z. B. in Tripelpunkten) kristallisiert, vor allem im Bereich enger Korngrenzen jedoch amorpher Natur. Es ergeben sich komplexe Fragestellungen nach der Struktur, der Zusammensetzung und dem Existenzbereich der im Verbund mit der Si_3N_4 -Matrix auftretenden Gleichgewichtsphasen. Die Natur dieser Korngrenzenphasen prägt die Hochtemperatureigenschaften dieser Werkstoffe in charakteristischer Weise. So sind ihr Widerstand gegenüber Oxidation, Kriechen und langsamem Rißwachstum und damit ihre Hochtemperaturbeständigkeit deutlich geringer als die der SiC-Werkstoffe. Innerhalb dieser Werkstoffklasse lassen sich korngrenzenbedingt starke Unterschiede im Hochtemperaturverhalten ausmachen, wie sie z. B. in Abbildung 78 an Hand der Temperaturabhängigkeit des primären Kriechparameters c im Biegekriechversuch zum Ausdruck kommen [4]. Alle betrachteten Werkstoffe zeigen auf unterschiedlichem Temperaturniveau einen ähnlichen Temperaturverlauf des Parameters und damit einen Übergang vom „reinen“ Übergangskriechen bei tieferen Temperaturen ($c = 1$) zu einer Kriechkinetik entsprechend $c = 0,5$.

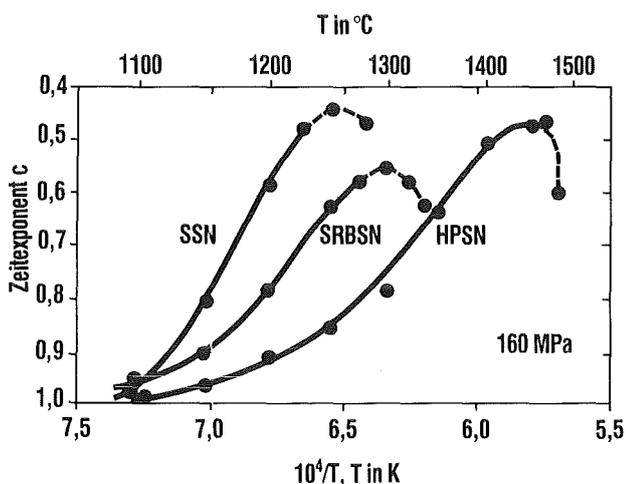


Abb. 78: Temperaturabhängigkeit des Kriechverhaltens unterschiedlicher Si_3N_4 -Werkstoffe ($c =$ Zeitexponent des transienten Kriechens mit $d\epsilon/dt = A \cdot t^{-c}$ bei $\sigma = 160 \text{ MPa}$). SSN, HPSN, SRBSN = gesintertes, heißgepreßtes bzw. nachgesintertes Si_3N_4

Das jeweilige Temperaturniveau kann mit den intergranularen Phasen der einzelnen Si_3N_4 -Werkstoffe korreliert werden.

Zwischen der Temperaturabhängigkeit des Kriechens und der Oxidation von Si_3N_4 -Werkstoffen besteht ein Zusammenhang, der auf die Zusammensetzung des Gefüges, insbesondere der Korngrenzenphasen, zurückzuführen ist. So zeigen mehrphasige Si_3N_4 -Werkstoffe ganz analog zu den Kriechergebnissen in Abbildung 78 einen temperaturabhängigen Oxidationsverlauf, dessen selbsthemmende Kinetik nur bis zu einem für das jeweilige Material charakteristischen Temperaturbereich erhalten bleibt. Bei höheren Temperaturen wird die Oxidation sehr stark beschleunigt, während im Kriechversuch der Bereich des reinen Primärkriechens verlassen und ein quasistationärer Kriechbereich erreicht wird. Danach werden häufig sehr schnell der tertiäre Kriechbereich und daraus folgend der Bruch eingeleitet. Beide Phänomene, Kriechen und Oxidation, werden entscheidend von den intergranularen Fremdphasen und insbesondere vom Temperaturbereich ihres Erweichens bestimmt.

Die bisherigen Untersuchungen zum Kriechen (bis max. 1600°C) wurden ausschließlich im 4-Punkt-Biegeversuch durchgeführt. Inzwischen wurde jedoch auch der wesentlich aufwendigere Zugkriechversuch zunächst bis 1250°C installiert, bei dem im Gegensatz zum Biegeversuch eine einheitliche Spannungsverteilung über dem Probenquerschnitt vorliegt.

3.4.2 Versagensverhalten keramischer Werkstoffe

Neben den bisher angesprochenen, mehr herstellungstechnischen und materialkundlichen Gesichtspunkten ist die Bewertung des Versagens unter Praxisbeanspruchung von großer Bedeutung für die Einsatzmöglichkeiten eines keramischen Materials. Die bedeutendsten Vorzüge keramischer Werkstoffe zeigen sich bekanntlich beim Hochtemperatureinsatz. Hier wird die Anwendbarkeit charakterisiert durch die Hochtemperaturrißzähigkeit, das unterkritische Rißwachstum, die zyklische Ermüdung sowie das Kriechverhalten. Diese Eigenschaften sind zu Lebensdauervorhersagen von Komponenten unter mechanischer und thermischer Belastung zu bestimmen.

Das Versagen keramischer Werkstoffe geht von Fehlern aus, die während der Herstellung oder bei der Oberflächenbearbeitung des Bauteils entstehen. Es kann sich dabei um Poren, Einschlüsse und Risse handeln. Das Festigkeitsverhalten der keramischen Werkstoffe ist durch Größe und Lage dieser Fehler im Bauteil und durch den Widerstand des Materials gegen Rißausbreitung bestimmt.

Mit den Methoden der Bruchmechanik ist es prinzipiell möglich, Vorhersagen über das Versagensverhalten

ten mechanisch belasteter, rißbehafteter Bauteile zu machen. Die Problematik solcher Vorhersagen liegt oft in der Übertragung der Ergebnisse, die an bruchmechanischen Versuchsproben mit Rissen in der Größenordnung mehrerer Millimeter gewonnen wurden, auf die im Material vorhandenen Fehler, die im Bereich von ca. 30-200 μm liegen. Zur Vorhersage der belastungsabhängigen Lebensdauer ist die Entwicklung von Meßmethoden erforderlich, mit denen das Verhalten natürlicher kleiner Risse unter mechanischen Beanspruchungen ermittelt werden kann.

Instabiles Versagen

Das Versagen durch instabile Rißausbreitung wird durch die Bruchzähigkeit K_{Ic} bestimmt. Die notwendigen Bruchzähigkeitsmessungen werden im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) an allen technisch bedeutsamen Keramiken durchgeführt. Dabei kommen unterschiedliche Methoden zur Anwendung. Als besonders geeignet erweisen sich Biegeversuche mit durchgehendem Sägeschnitt, mit Chevron-Kerbe oder mit Knoop-Anriß. Abbildung 79 zeigt als Beispiel Messungen an heißgepreßtem Siliziumkarbid mit 0,3% Al, bei denen alle genannten Probenformen verwendet wurden. Der Bruchwiderstand ist hier innerhalb der üblichen Streuungen unabhängig von der Probenform.

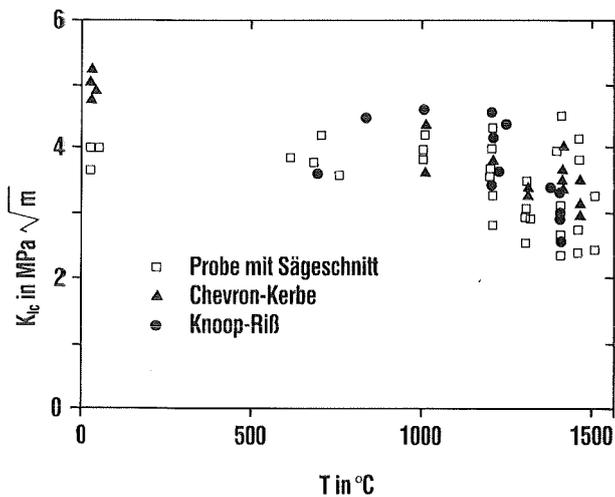


Abb. 79: Bruchzähigkeit K_{Ic} von heißgepreßtem Siliziumkarbid in Abhängigkeit von der Temperatur

Unterkritisches Rißwachstum

Bei vielen Keramiken geht dem Bruch ein unterkritisches Rißwachstum voraus, wodurch sich ein vorhandener Riß von seiner ursprünglichen Größe langsam bis zu der von der Belastung abhängigen kritischen Rißgröße ausdehnt, bei der dann katastrophaler Bruch eintritt. Es resultieren somit endliche Lebensdauern. Im Bereich der Gültigkeit der linear-elastischen Bruchmechanik wird die Rißwachstumsgeschwindigkeit eines Werkstoffs in einem bestimmten

Umgebungsmedium ausschließlich durch den Spannungsintensitätsfaktor K_I bestimmt, der die Spannungsverteilung vor der Rißspitze charakterisiert. Für die meisten Materialien tritt in einem großen Bereich der Rißwachstumsgeschwindigkeit v eine Gesetzmäßigkeit auf, die durch ein Potenzgesetz

$$v = A \cdot K_I^n$$

mit den temperaturabhängigen Materialkonstanten A und n beschrieben wird. In einigen Fällen wurde ein unterer Grenzwert des Spannungsintensitätsfaktors K_{I0} gemessen, unterhalb dieses Werts kein unterkritisches Rißwachstum auftritt.

Will man Aussagen über die Lebensdauer eines keramischen Bauteils für eine vorgegebene mechanische Beanspruchung machen, ist die Kenntnis der Rißwachstumsgeschwindigkeit von der Höhe der Beanspruchung zwingend erforderlich. Ein im IMF entwickeltes Verfahren zur Bestimmung der Gesetzmäßigkeiten des langsamen Rißwachstums aus Lebensdauerermessungen im statischen Biegeversuch wurde im Raumtemperaturbereich sowohl an Al_2O_3 in Wasser und konzentrierter Salzlösung, an gesintertem Siliziumnitrid, Zirkondioxid als auch an Glas in Wasser angewandt [5]. Es konnten Rißwachstumsgeschwindigkeiten bis unter 10^{-12} m/s bestimmt werden. Spezielle Annahmen über den Typ der v - K_I -Beziehung sind für die Auswertung nicht notwendig. Die Messungen an Glas in Wasser ergaben einen Schwellenwert des langsamen Rißwachstums von $K_{I0} = 0,35$ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Untersuchungen im Hochtemperaturbe-

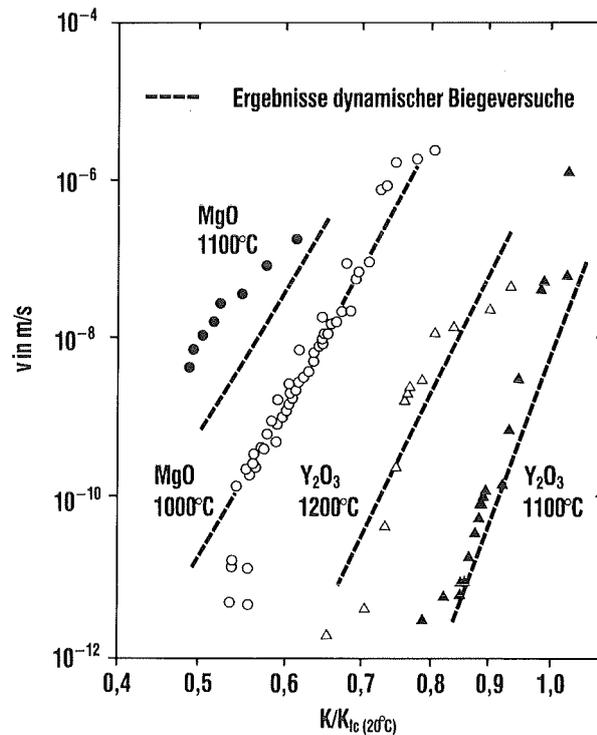


Abb. 80: Rißwachstumsgeschwindigkeit v von heißgepreßtem, mit MgO und Y_2O_3 dotiertem Siliziumnitrid zwischen 1000 und 1200°C in Abhängigkeit vom normierten Spannungsintensitätsfaktor K

reich an heißgepreßtem Siliziumnitrid HPSN (MgO-dotiert) und HPSN (Y₂O₃-dotiert) in Abbildung 80 und an gesintertem Siliziumkarbid ergaben in einem weiten Geschwindigkeitsbereich eine potenzförmige Abhängigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor K_I . Ein Schwellenwert konnte bei diesen Versuchen nicht gefunden werden.

Zyklische Beanspruchung

In den vergangenen Jahren standen rein statische Rißwachstumseffekte im Mittelpunkt der Untersuchungen zur Lebensdauervorhersage. Derzeit wird jedoch auch die Schädigung durch zyklische Belastung näher untersucht [6]. Abbildung 81 zeigt einen deutlich lebensdauerverkürzenden Effekt an Aluminiumoxid. Aus der Lebensdauer im statischen Versuch ist die im zyklischen Versuch zu erwartende Lebensdauer berechenbar, wobei angenommen wird, daß in beiden Versuchen derselbe Mechanismus (das unterkritische Rißwachstum) versagensverursachend ist. Aus der kürzeren Lebensdauer im realen Wechselbiegeversuch ist auf einen nicht zu vernachlässigenden Zykleneffekt zu schließen.

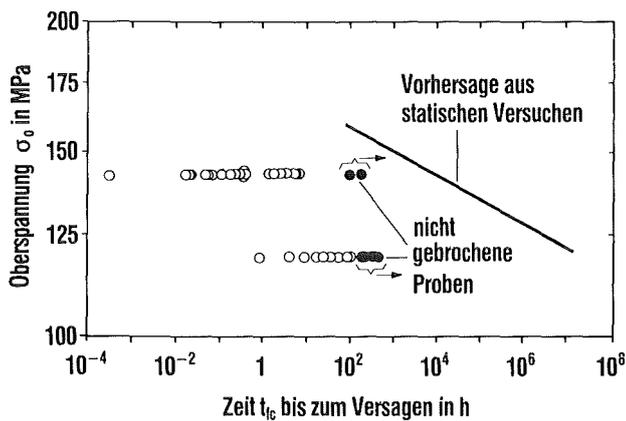


Abb. 81: Lebensdauer von Al₂O₃-Formkörpern im Biegeversuch bei zyklischer Beanspruchung σ im Vergleich mit der Vorhersage aus statischen Lebensdauerversuchen

Versagen durch Kriechen

Im Bereich extrem hoher Temperaturen versagen keramische Bauteile auch durch Kriechen. So kann z. B. die Unbrauchbarkeit eines Konstruktionsteils dann angenommen werden, wenn die Kriechverformungen untolerierbar groß werden, so daß die Funktionstüchtigkeit der Komponente nicht mehr gewährleistet ist. Hierbei erfolgt nicht notwendigerweise ein Bruch des Keramikleils.

Bei hohen Temperaturen tritt ein weiteres, die Lebensdauer begrenzendes Versagen auf, das wegen der ursächlichen Kriechverformungen als Kriechbruch bezeichnet wird. Der Bruch ist die Folge einer zuneh-

menden inneren Schädigung und geht mit der Bildung und Vergrößerung von Poren einher. Dieser Effekt findet sich sowohl bei Metallen als auch bei Keramiken. Der experimentelle Befund des Kriechbruchs wird durch die Monkman-Grant-Beziehung beschrieben, die besagt, daß das Produkt aus minimaler Kriechgeschwindigkeit und der Lebensdauer eine Konstante ist.

Neben der überwiegend durch Porenbildung bedingten Kriechschädigung ist auch ein Wachstum vorhandener oder während des Kriechversuchs z. B. durch Zusammenlagerung von Poren gebildeter Risse — das Kriechrißwachstum — zu berücksichtigen, das mit bruchmechanischen Methoden betrachtet werden kann. Ist im Bereich des mit den Mitteln der linearelastischen Bruchmechanik beschreibbaren unterkritischen Rißwachstums K_I die rißtreibende Beanspruchungsgröße, so sind es im Bereich ausgeprägten Kriechens die Kriechrißwachstumsparameter C_h^* für das primäre Kriechen und C^* für das sekundäre Kriechen. Die Prüfung der Eignung des C^* -Konzepts für keramische Werkstoffe ist z. Z. einer der Schwerpunkte der Hochtemperaturuntersuchungen. Die Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten des Kriechens keramischer Materialien ist von besonderem Interesse für die Beschreibung des zeitabhängigen Spannungszustands in Probekörpern, der die Basis für bruchmechanische Analysen ist. Andererseits müssen zur Berechnung der Belastungsparameter C^* und C_h^* Daten des primären und sekundären Kriechens bekannt sein.

Es wurde eine Methode entwickelt, mit der die Parameter des primären und sekundären Kriechens aus Biegeversuchen bestimmt werden können [7]. Die Unsymmetrie des stationären Kriechens (unter Zugspannungen kriecht glasphasenhaltiges Material deutlich schneller als unter gleich großen Druckspannungen) konnte sowohl durch Messung der Probenverlängerung als auch aus den nach Abkühlung unter Last eingefrorenen Eigenspannungen mittels Neutronenspektrometrie bestimmt werden. Als „Modellmaterialien“ für Kriechuntersuchungen bei relativ geringen Temperaturen um 1100°C erwiesen sich Al₂O₃ mit ca. 3% SiO₂-Anteil sowie heißgepreßtes Si₃N₄ mit ca. 2-3% MgO. Für die Ermittlung der Kriechparameter ist die Bestimmung der zeitabhängigen Randfaserdehnungen ausschließlich im Bereich konstanten Biegemoments erforderlich.

Literatur zu 3.4

- [1] G. Grathwohl, F. Thümmeler, Fortschritte mit neuen Werkstoffen: Keramik für den Maschinenbau, *Keram. Z.* 40 (1988) 157 - 164
- [2] R. Oberacker, A. Kühne, F. Thümmeler, Einsatzmöglichkeiten für die Sinter-HIP-Technik bei der Herstellung keramischer Hochleistungswerkstoffe, *Powder Met. Intern.* 19 (1987) 43 - 50
- [3] R. Hamminger, G. Grathwohl, F. Thümmeler, Microanalytical investigation of sintered SiC. Part I: Bulk material and inclusions, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 353-364; Part II: Study of the grain boundaries of sintered SiC by high resolution Auger electron spectroscopy, *ibid.* S. 3154 - 3160
- [4] U. Ernstberger, G. Grathwohl, F. Thümmeler, High temperature durability and limits of sintered and hot-pressed silicon nitride materials, *Int. J. High Tech. Ceram.* 3 (1987) 43 - 61
- [5] T. Fett, K. Keller, D. Munz, Bestimmung der v-K-Kurven des unterkritischen Rißwachstums an Proben mit natürlichen Rissen, *cer. forum int./Ber. DKG* 64 (1987) 433 - 439
- [6] G. Grathwohl, Ermüdung von Keramik unter Schwingbeanspruchung, *Materialw. Werkstofftech.* 19 (1988) 113 - 124
- [7] T. Fett, K. Keller, D. Munz, An analytical description of creep behaviour of hot-pressed silicon nitride, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 467 - 474

3.5 Hartstoffe und Verbundwerkstoffe

Die Verbundwerkstoffe gewinnen ständig an Bedeutung, weil höhere Festigkeiten bei gleichzeitig steigender Einsatztemperatur, eine verbesserte Duktilität oder andere spezielle Kombinationen von Eigenschaften erreicht werden sollen, die herkömmliche einphasige Werkstoffe allein nicht aufweisen. Im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) wurde bereits in frühen Jahren mit der Entwicklung von Cermet- und anderen Dispersionskernbrennstoffen begonnen, in denen der Kernbrennstoff im Verbund einer metallischen Matrix hoher Wärmeleitfähigkeit eingebettet ist. Ein weiteres, neueres Arbeitsgebiet ist die Entwicklung von mehrphasigen Hartstoffen und Hartmetallen, die durch eine hohe Verschleißfestigkeit, Härte und Biegebruchfestigkeit charakterisiert sind. Beide Verbundwerkstoffgruppen werden im folgenden näher behandelt. Auf die faserverstärkten Polymerwerkstoffe wird im Beitrag 3.9 eingegangen.

3.5.1 Cermet- und Dispersionskernbrennstoffe

Cermetbrennstoffe

Die Entwicklung von Cermetkernbrennstoffen mit idealisiertem Gefüge erfolgte bereits zwischen 1965 und 1970 in dem damals neu gegründeten IMF. Die Zielrichtung waren die Erhöhung der Festigkeit der UO_2 -Keramik durch Einbau eines Metallnetzes und die Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit und der Spaltgasrückhaltung im Cermet unter Bestrahlung [1]. Die Bildung einer zusammenhängenden metallischen Matrix (V, Cr, Mo) in den Cermets mit überwiegend keramischem Anteil wurde durch CVD-Abscheidungen auf den UO_2 -Partikeln ermöglicht. Diese Pulver wurden anschließend in einem im IMF entwick-

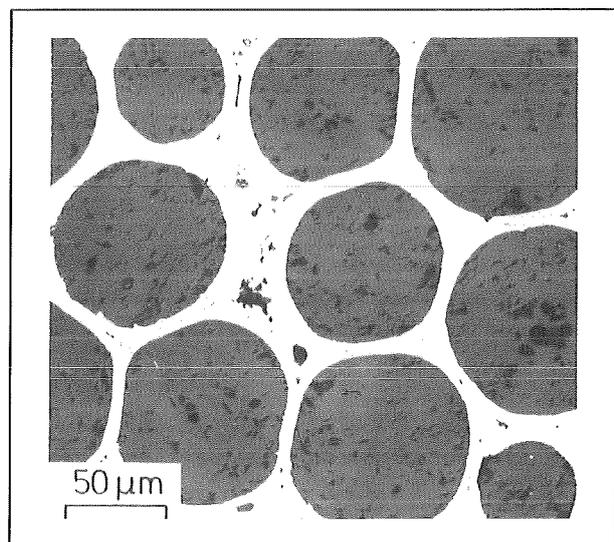


Abb. 82: Gefüge eines UO_2 -20 Vol.-% Molybdän Cermet-Brennstoffs mit 95 % th.D.

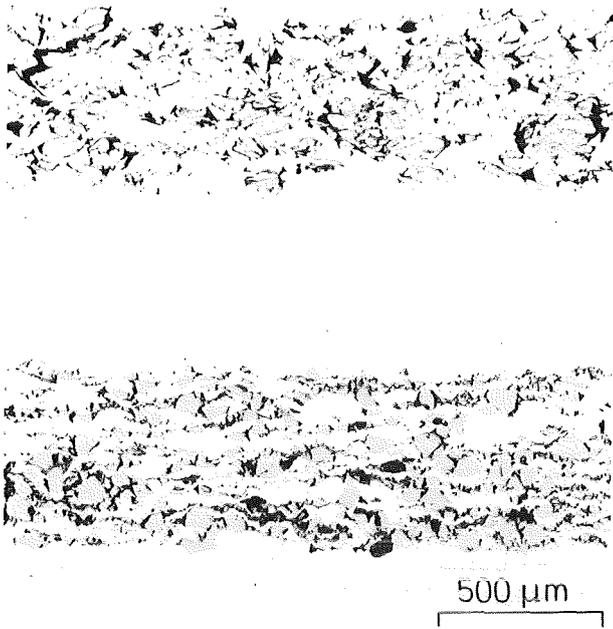


Abb. 83: Gefüge von Brennelementplatten aus U_3Si -Al-Brennstoff mit $6,0 \text{ Mg U/m}^3$ (oben) und U_3Si_2 -Al-Brennstoff mit $4,5 \text{ Mg U/m}^3$ (unten). U_3Si/U_3Si_2 : grau; Al-Matrix und -Hülle: weiß

kelten Gasdruckautoklaven isostatisch heißgepreßt (s. Abb. 82). Das Gefüge zeigt keine Preßtextur; die Eigenschaften sind isotrop. Reaktorbestrahlungen von UO_2 -20 Vol.-% Cr-Brennstabprüflingen mit Hastelloy-X-Hülle bis zu 6 % Abbrand verliefen ohne Hüllschäden. Bei Hülltemperaturen oberhalb $700^\circ C$ und Stableistungen von etwa 60 kW/m wurde eine Umverteilung der Metallphase im Zentrum der Prüflinge beobachtet, die zur Bildung eines porösen Oxidgefüges und eines Zentralkanals führte. Mit der Entscheidung für die Natrium-Kühlung des Schnellen Brütters wurde die Entwicklung von Cermethochleistungsbrennstoffen aufgegeben. Die damalige Entwicklung der Technik des heißisostatischen Pressens hat jedoch den neueren pulvermetallurgischen Arbeiten des IMF nachhaltige Impulse verliehen.

Dispersionsbrennstoffe

Der Bau des Hochflußreaktors in Grenoble gab den Anstoß zur Entwicklung pulvermetallurgisch hergestellter Dispersionskernbrennstoffe auf der Basis von Uranaluminiden. Durch die Anwendung pulvertechnologischer Verfahren sollten — im Vergleich zu den bis dahin verwendeten U-Al-Legierungen — ein höherer Urananteil und eine bessere Uranhomogenität erzielt werden. In einem breit angelegten Forschungsprogramm wurde die Herstellungstechnik der intermetallischen Phasen UAl_2 , UAl_3 und UAl_4 im Labormaßstab entwickelt und optimiert. Mittels Bilderrahmentchnik wurden Miniaturbrennelementplatten mit Al- bzw. $AlMg_2$ -Hüllen hergestellt. Bestrahlungsnachuntersuchungen an diesen Platten mit UAl_2 und

UAl_3 bei Oberflächentemperaturen zwischen 70 und $180^\circ C$ zeigten die hohe Dimensionsstabilität bis zu Uranabbränden von 72 %. Der UAl_x -Al-Brennstoff wird inzwischen weltweit als Standardbrennstoff für Forschungsreaktoren eingesetzt.

Bedenken über das Proliferationsrisiko führten in neuerer Zeit zur Wiederaufnahme der Untersuchungen von Dispersionskernbrennstoffen, nunmehr auf der Basis von Uransiliziden (U_3Si und U_3Si_2). Der hohe Urananteil in diesen Verbindungen gestattet eine Umstellung der Forschungsreaktoren von hoch (93 % U-235) auf niedrig (20 % U-235) angereichertes Uran. Die Basisuntersuchungen zum Aufbau, den Eigenschaften und zur Herstellung dieser Brennstoffkombinationen [2] bildeten die Grundlage für den Fabrikationsprozeß durch den Industriepartner. Abbildung 83 zeigt die Gefügestruktur von U_3Si - und U_3Si_2 -Brennelementplatten. Bestrahlungen, die hauptsächlich im Oak Ridge Research Reactor durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß insbesondere U_3Si_2 -Al-Dispersionen mit Urandichten bis $4,7 \text{ Mg U/m}^3$ für den Reaktorbetrieb qualifiziert sind.

3.5.2 Hartstoffe und Hartmetalle

Werkstoffe, die einer starken Beanspruchung ausgesetzt sind oder ihr entgegenwirken müssen, zeichnen sich durch Phasen mit starken gerichteten Bindungen zwischen den Atomen aus, was sich in einer hohen Härte äußert, die möglichst auch bei hoher Temperatur, wie sie bei starker Beanspruchung auftreten kann,

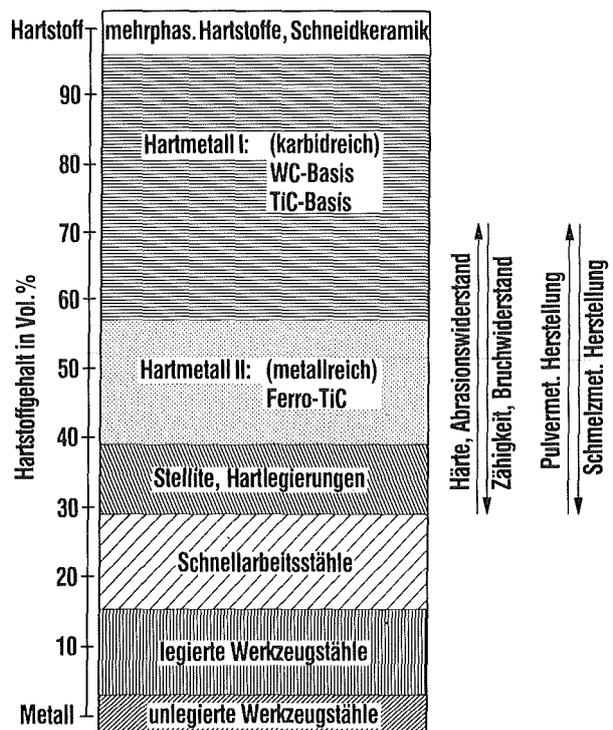


Abb. 84: Verschiedene Gruppen verschleißfester (Verbund-)Werkstoffe in Abhängigkeit vom Hartstoffgehalt

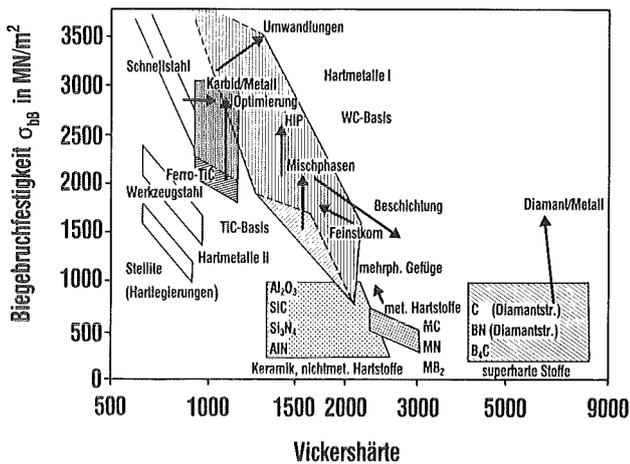


Abb. 85: Entwicklungsrichtungen auf dem Gebiet von Werkstoffen hoher Verschleißfestigkeit

erhalten bleiben soll und in den sogenannten Hartstoffen realisiert wird. Die Werkstoffe sind andererseits aber auch durch Phasen charakterisiert, die in der Lage sind, Kräften von außen in der Weise zu begegnen, daß ein erhebliches Maß an Verformungsenergie aufgenommen werden kann, bevor Bruch eintritt, was durch eine bestimmte Zähigkeit und durch Bindemetalle mit Möglichkeiten einer plastischen Verformung erreicht wird. Die meisten verschleißfesten Werkstoffe sind daher Verbundwerkstoffe, die aus einem oder mehreren Hartstoffen und einem Metall oder einer Metallegierung zusammengesetzt sind [3]. Je nach Menge der einzelnen Bestandteile ergeben sich verschiedene Gruppen verschleißfester Werkstoffe, wie in Abbildung 84 dargestellt ist. Vom Hersteller und Anwender werden die hier betrachteten Werkstoffe meist primär durch die Härte und Biegebruchfestigkeit charakterisiert. Im Übersichtsbild der Abbildung 85 sind die verschiedenen Werkstoffgruppen in einem logarithmischen Härte-Biegebruchfestigkeit-Diagramm angeordnet. Im IMF werden besonders die hartstoffreichen Materialgruppen (reine Hartstoffsysteme und Hartmetalle) behandelt.

Hartstoffe

Die Hartstoffe, die gemäß Tabelle 8 in drei Gruppen eingeteilt werden können, haben als Härte-träger in fast allen verschleißfesten Werkstoffen eine zentrale Bedeutung. Die Phasendiagramme der Hartstoffsysteme und der Systeme von Hartstoffen mit Metallen (die sogenannten Landkarten der Werkstoffe) sind Grundlage für das Verständnis des Aufbaus und für die Weiterentwicklung dieser wichtigen Stoffgruppen [4].

Die Eigenschaften von mehrkomponentigen Hartstoffen kann man durch Änderungen im Phasenaufbau, z. B. durch Mischkristallbildung, maßschneidern. Die Phasengleichgewichte sind gekennzeichnet durch vollkommene Mischbarkeit der isotypen Hartstoffphasen im festen Zustand. Zusätzlich kann bei den metal-

Tab. 8: Unterschiedliche Hartstoffgruppen

metallische Hartstoffe	kovalente Hartstoffe	heteropolare Hartstoffe
Boride, Karbide und Nitride der Übergangsmetalle	Boride, Karbide und Nitride des Al, Si, B; Diamant	Oxide des Al, Zr, Ti, Be
TiB ₂ , TiC, TiN, VC, WC	B ₄ C, SiC, BN	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , BeO

lischen Hartstoffen eine zum Teil beträchtliche Zahl der Nichtmetallplätze im Kristallgitter der Mischphasen unbesetzt bleiben; man spricht hier von Unterstöchiometrie. Der Metallaustausch und die Stöchiometrieverschiebung führen häufig zu starken Eigenschaftsänderungen, für die Änderungen im Bindungscharakter und eine Mischkristallverfestigung verantwortlich sind. Oft treten in Mischkristallen Mischungslücken bei tiefen Temperaturen auf, die zu Ungleichgewichtszuständen, beginnendem Mischphasenzerfall oder Ausscheidungen im Anfangsstadium führen und dadurch eine zusätzliche Härtesteigerung bedingen können. Weitere Möglichkeiten einer Einstellung bestimmter Eigenschaften in Hartstoffsystemen bieten sich durch Ordnungserscheinungen bei tiefen Temperaturen, durch Ausscheidungen an temperaturabhängigen Phasengrenzen oder durch eutektische Umwandlungen. Alle genannten Möglichkeiten wurden bei den experimentellen Arbeiten zur Optimierung der Hartstoffeigenschaften genutzt.

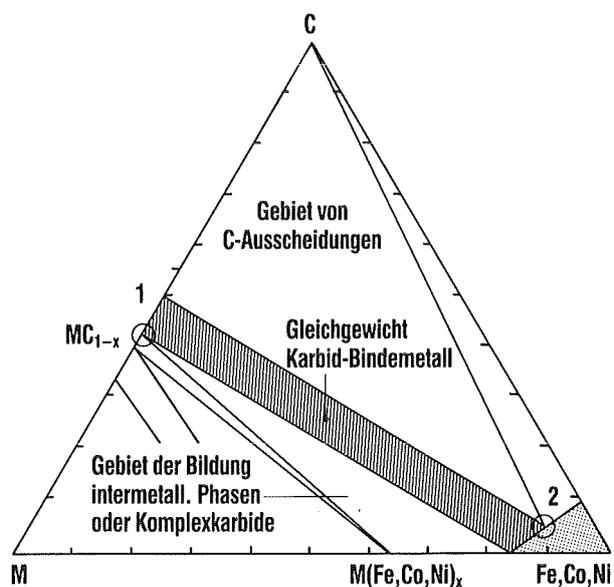


Abb. 86: Schematische Darstellung der Hartstoff-Bindemetal-Phasengleichgewichte in Hartmetallen als isothermer Schnitt in einem Dreistoffsystem

Hartmetalle

Hartmetalle sind ein Verbundwerkstoff aus einer Hartstoffphase, dem Träger der Härte, und einer Bindemetallphase, die dem Werkstoff Zähigkeit verleihen und die pulvermetallurgische Herstellung erleichtern soll. In der Praxis haben sich nur Hartmetalle auf WC- und TiC-Basis durchgesetzt. Abbildung 86 zeigt die Hartstoff-Bindemetall-Phasengleichgewichte in Hartmetallen in einer schematischen Darstellung als isothermen Schnitt. Optimale Eigenschaften lassen sich nur innerhalb des gestrichelten Zweiphasenbereichs erzielen.

Die Entwicklungsarbeiten im IMF hatten zum Ziel, Ersatzmöglichkeiten für knappe und teure Rohstoffe zu finden, insbesondere kostengünstige und langfristig verfügbare Materialien zu nutzen, Eigenschaften in Hinblick auf deren Anwendung zu optimieren sowie rohstoff- und energiesparende Konzeptionen von Werkstoffen zu fördern. In diesem Zusammenhang wurden Hartmetalle auf Molybdänkarbid- und Titankarbidbasis, Hartmetalle mit Eisenbasisbindern sowie metallreiche Hartmetalle entwickelt. Das Ziel ist der vollkommene oder partielle Ersatz des Wolframs durch Molybdän, ohne dabei die Charakteristik der Hartmetalle grundlegend zu verändern. Es lag nahe, das zu Wolfram homologe Element Molybdän als Ersatzmöglichkeit in Hartmetallen auf WC-Basis zu prüfen. Molybdän hat eine halb so hohe Dichte und kommt als Rohstoff vorwiegend in der westlichen Hemisphäre vor, im Gegensatz zu Wolfram, welches zum größten Teil in östlichen Ländern zu finden ist. Zwei Richtungen wurden verfolgt: der partielle Ersatz durch Mischkristallbildung in der hexagonalen WC-Phase und der vollkommene Ersatz durch Heranziehung einer kubischen Hochtemperaturkarbidphase, die durch Zusatzmetalle und geringe Borgehalte zu tieferen Temperaturen hin stabilisiert ist. Man erhält Hartstoffe, die zum Teil typische Ausscheidungsstrukturen mit besonders hohen Warmhärten aufweisen, und Hartmetalle mit einer günstigen Gefügeausbildung, die für Hartmetalle auf WC-Basis charakteristisch ist.

Bei Ersatz des Kobalts im Hartmetall durch eine Eisenbasislegierung werden zwei Ziele gleichzeitig erreicht, einmal die Unabhängigkeit vom teuren und bezüglich Verfügbarkeit kritischen Kobalt, zum anderen eine merkbare Verbesserung der Eigenschaften. Dies beruht auf den temperaturabhängigen Phasengleichgewichten des Bindemetallsystems Fe-Co-Ni-C, als deren Folge man eine typisch martensitische Bindemetallstruktur mit einem im Vergleich zu WC-Co-Hartmetall verbesserten Verschleißwiderstand und günstigeren Eigenschaften erhält.

Der Versuch, den vom Preis des Ausgangsmaterials her attraktiven Hartmetallen auf TiC-Basis — die Dichte liegt unter der Hälfte derjenigen der WC-Basis-

Hartmetalle — ein weiteres Anwendungsfeld zu eröffnen, war Grundlage vieler Arbeiten innerhalb dieser Werkstoffgruppe. Auch hier bieten die Phasengleichgewichte viele Möglichkeiten, z. B. Mischkristallbildung in der Karbidphase oder der Bindemetallphase oder Mischphasenbildung in beiden Bestandteilen des Hartmetalls, verbunden mit Umwandlungen im Binder. In allen Fällen wird Molybdän entweder als Karbid dem Hartstoff oder als Metall dem Binder zugegeben. Die Gründe hierfür sind das dadurch erreichbare günstigere Benetzungsverhalten zwischen Hartstoff und Binder sowie eine Verfestigung durch Lösung von Molybdän im Bindemetall.

Nach Abbildung 84 bildet der Bereich, der mit Hartmetall II bezeichnet ist, den Übergang von den karbidreichen Hartmetallen I zu den Schnellarbeitsstählen. Diese Hartmetalle II enthalten höhere Metallgehalte mit mehr als 50 Vol.-%; Hartstoff und aushärtbarer metallischer Binder tragen zur hohen Verschleißfestigkeit bei. Vom Gesichtspunkt der Rohstoffeinsparung ist diese Entwicklungsrichtung attraktiv, wenn man Werkstoffe ähnlicher Leistungsfähigkeit erhält wie die Hartmetalle I, denn man tauscht teure, teilweise spezifisch schwere Übergangsmetalle durch spezifisch leichte und billigere Eisenbasis- oder Nickelbasislegierungen aus. Für die Weiterentwicklung dieser Hartmetalle II ist interessant festzustellen, daß beim Übergang vom TiC zum WC, wie bei den reinen Hartstoffen und karbidreichen Hartmetallen, Werkstoffe höherer Biegebruchfestigkeit entstehen. Das Gebiet ist noch relativ neu, und es bedarf sicherlich einiger Anstrengungen, die Werkstoffe (abgesehen von Ferro-TiC) zu optimieren und ihnen den „Markt zu bereiten“. Hier liegt eine Entwicklungsrichtung, die in Hinblick auf die zukünftige Rohstoffsituation Bedeutung erlangen kann, da hauptsächlich aushärtbare Eisen- und Nickellegierungen verwendet werden.

Mehrphasig zusammengesetzte Hartstoffmaterialien

Werkstoffe für hohe Beanspruchungen bei erhöhten Temperaturen müssen meist neben hoher Festigkeit auch eine mehr oder weniger große Zähigkeit aufweisen. Bindemetallfreie Hartstoffmaterialien bieten sich hier an, wenn es gelingt, die Zähigkeit in genügendem Umfang zu verbessern und günstige Herstellungsbedingungen zu gewährleisten. Mehrphasige Gefüge metallischer, kovalenter und heteropolarer Hartstoffe wurden in Hinblick auf eine gezielte Optimierung der Eigenschaften geprüft [5]. Für die Optimierung von Festigkeit und Zähigkeit sowie für ein gutes Sinterverhalten haben Menge und Natur der Phasengrenzen im mehrphasigen Gefüge maßgeblichen Anteil. Die Konstitution der Systeme sowie die Bindungsverhältnisse und Strukturbeziehungen in den Phasen sind Einflußgrößen für den Aufbau der Phasengrenzen. Abbildung 87 zeigt die bisher betrachteten Kombinationen mehrphasiger Hartstoffmaterialien. Im IMF wurden insbesondere Kombinationen metallischer Hartstoffe, wie

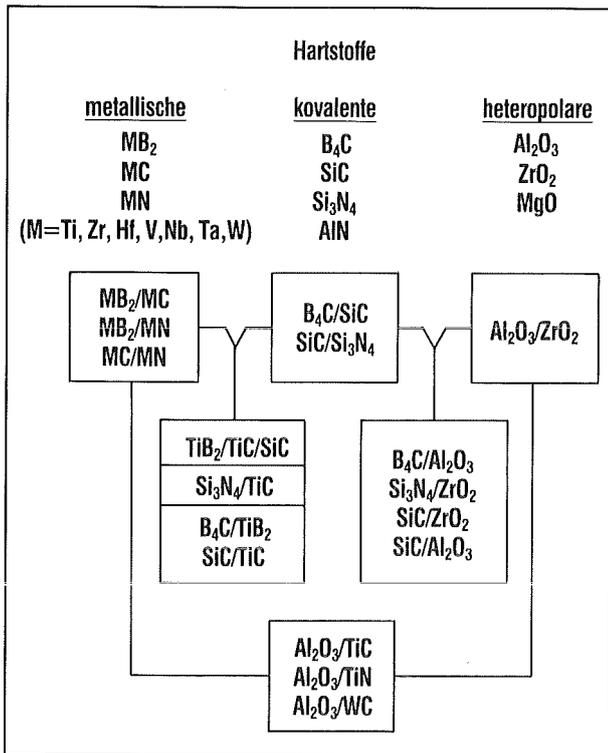


Abb. 87: Beispiele mehrphasig zusammengesetzter Hartstoffmaterialien; hell: kommerzielle Schneidkeramikzusammensetzungen, dunkel: im Labormaßstab geprüfte Kombinationen

z. B. Karbid/Borid-Werkstoffe, eingehend untersucht und weiterentwickelt. Diese Werkstoffe haben ein erhebliches Potential in Hinblick auf Schneidstoffe, Verschleißteile oder andere Werkstücke für extreme Belastungen, z. B. Ziegel für den Schutz der ersten Wand in Fusionsreaktoren.

3.5.3 Eigenschaften zweiphasiger Werkstoffe

Die Entwicklung der Dispersionskernbrennstoffe U₃O₈-Al und UAl_x-Al für den Hochflußreaktor in Grenoble bildete die Grundlage der Arbeiten zu den physikalischen Eigenschaften zweiphasiger Werkstoffe im IMF. Trotz des hohen Neutronenflusses und der hohen Spaltungsdichte sollte die Brennstofftemperatur niedrig bleiben. Damit trat die Frage nach der Wärmeleitfähigkeit eines zweiphasigen Werkstoffs in den Vordergrund. Zu deren modellmäßiger Behandlung wurden die beiden möglichen räumlichen Strukturen, aus denen ein zweiphasiger Werkstoff aufgebaut werden kann, nämlich die Matrix- und die Durchdringungsstruktur, in Betracht gezogen. Die räumlichen Teilbereiche wurden ohne Beschränkung auf den Anteil der beiden Phasen durch Rotationsellipsoide angenähert. Durch Auswertung ebener Schlißbilder der Gefüge zweiphasiger Werkstoffe mit der quantitativen Bildanalyse gelang die Approximation realer Phasenbestandteile an Rotationsellipsoide,

deren Form und Orientierung durch den physikalisch begründeten Form- und Orientierungsfaktor Berücksichtigung finden. Der mathematische Formalismus gibt den Einfluß von zwei Phasen auf die Wärmeleitfähigkeit eines Verbundwerkstoffs richtig wieder, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen [6]. Dieser Zusammenhang konnte auch für analoge Felleigenschaften, wie den elektrischen Widerstand von UO₂-Cermets (Abb. 88) und die Dielektrizitätskonstante bestätigt werden.

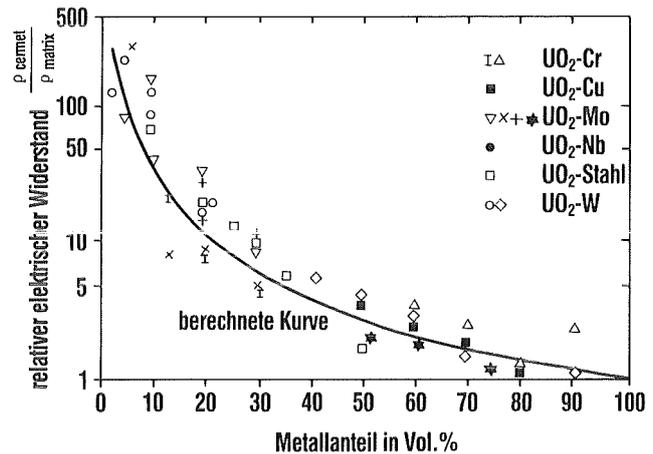


Abb. 88: Relativer elektrischer Widerstand von UO₂-Cermets bei Raumtemperatur als Funktion des Metallanteils; das Metall bildet die Matrixstruktur

Keramische Kernbrennstoffe mit einer Porosität um 20% wurden in den Mark Ia-Kernen Schneller Brutreaktoren eingesetzt. Der Einfluß der Porosität als zweite „Phase“ auf die Wärmeleitfähigkeit wurde mit dem entwickelten Modell berechnet, das die experimentellen Werte bis zu sehr hoher Porosität bestätigt.

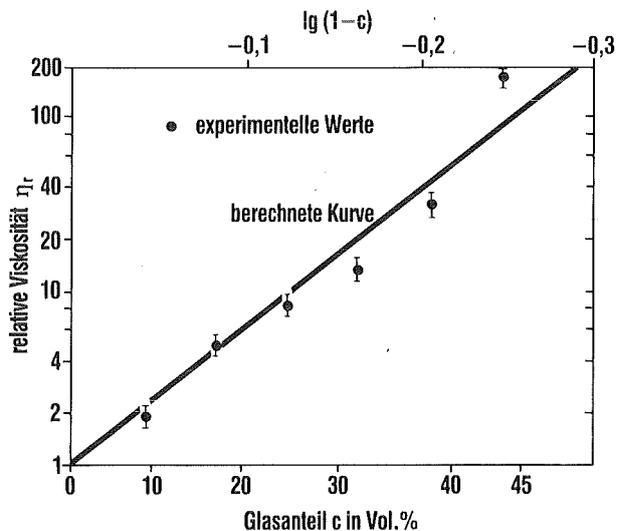


Abb. 89: Vergleich zwischen gemessener und berechneter relativer dynamischer Viskosität des Systems Salzschnmelze - Glas; Bezugswert ist die Viskosität der reinen Schmelze

Bei der Beschreibung hypothetischer Kernschmelzen stellte sich die Frage nach der Viskosität einer Suspension, die von Brennstoffpartikeln in flüssigem Stahl oder Natrium gebildet wird. Auch die Viskosität ist eine Transporteigenschaft, bei der der Impuls zwischen den Schichten einer laminaren Strömung übertragen wird. Das Modell konnte für das zweiphasige Flüssig-Fest-System Salzschnmelze – Glas die relative dynamische Viskosität der Suspension richtig voraussagen (Abb. 89).

Das Modell zur Berechnung von Feldeigenschaften zweiphasiger Werkstoffe wurde auf andere Eigenschaften, wie den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und mechanische Größen erweitert [7]. Wegen der Komplexität dieser Eigenschaften ist die Theorie von der Geschlossenheit jedoch noch weit entfernt, wie sie für die Transporteigenschaften entwickelt wurde. Dennoch konnte für den Thermoschockparameter zweiphasiger Werkstoffe gezeigt werden, daß dessen Berechnung aus der Wärmeleitfähigkeit, der Zugfestigkeit und dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zweiphasiger Werkstoffe zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen für den Thermoschockparameter führt.

Das bisherige Ziel waren die Berechnung und die Voraussage quantitativer Werte bestimmter Eigenschaften zweiphasiger Werkstoffe. Die Theorie gestattet es ferner, Grenzkurven von Eigenschaftswerten im gesamten Konzentrationsbereich eines zweiphasigen Systems anzugeben. Hierdurch können Wertebereiche für die Werkstoffeigenschaften vorausgesagt werden, die die Basis für eine gezielte Entwicklung durch Optimierung der Parameter Konzentration, Form und Orientierung der beteiligten Phasen bilden.

Literatur zu 3.5

- [1] S. Nazaré, F. Thümmeler, H. Bumm, UO_2 -cermets with idealized structure by particle coating and isostatic hot pressing, *J. Nucl. Mater.* 31 (1969) 215 - 225
- [2] S. Nazaré, Low enrichment dispersion fuels for research and test reactors, *J. Nucl. Mater.* 124 (1984) 14 - 24
- [3] H. Holleck, Die Bedeutung von Phasengleichgewichten bei der Entwicklung verschleißfester Werkstoffe, *KfK-Nachr.* 14 (1982) 3 - 18 und *Chemikerzeitung* 106 (1982) 213 - 223
- [4] H. Holleck, Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle, Gebrüder Borntraeger Verlag, Berlin, Stuttgart, 1984
- [5] H. Holleck, H. Leiste, W. Schneider, Significance of phase boundaries in wear resistant TiC/TiB_2 materials, in *High Tech Ceramics*, Hrsg. P. Vincenzini, Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1987, S. 2609 - 2622
- [6] B. Schulz, Thermal conductivity of composites, in *Proc. 5th Int. Conf. on Composite Mat.*, Hrsg. W.C. Harrigan, San Diego, USA, 1985, Bd. 2, S. 578 - 602
- [7] G. Ondracek, Zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur mehrphasiger Werkstoffe, *Z. Werkstofftechnik* 9 (1978) 31 - 36, 140 - 147

3.6 Keramische Kernbrennstoffe für Schnelle Brüter

Die Entwicklungsarbeiten an keramischen Kernbrennstoffen im Kernforschungszentrum Karlsruhe orientieren sich ganz überwiegend an der technischen Bedeutung für das Betriebsverhalten von Schnellbrüterbrennstäben, s. Beitrag 2.1. Insofern spielten bestrahlungsinduzierte Vorgänge und Eigenschaftsänderungen im Brennstoff bis zu beträchtlichem Uran- und/oder Plutoniumabbau (bis über 10 %) eine entscheidende Rolle. Die betreffenden experimentellen Untersuchungen des physikalischen Verhaltens wurden überwiegend an einzelnen Brennstofftabletten oder kleinen Tablettenstapeln in zahlreichen eigens konstruierten, speziell instrumentierten Bestrahlungskapseln durchgeführt. Die Beobachtung der Vorgänge im Brennstoff wurde in angemessener Weise durch theoretische Betrachtungen der wirksamen Mechanismen und durch grundlegende Arbeiten über bestrahlungsinduzierte Kristalldefekte begleitet.

Untersuchungen zum chemischen Zustand der Kernbrennstoffe und der im Verlauf des Abbaus erzeugten Spaltprodukte wurden an Brennstäben in den verschiedenen Stadien des Brennstoffkreislaufs durchgeführt. Sie dienten insbesondere zur Optimierung der Herstellungsprozesse der Schnellbrüter- und Leichtwasserreaktorbrennstoffe und zur Bewertung der Beobachtungen in bestrahlten Brennstäben und der Zusammensetzung der festen Rückstände bei der Wiederaufarbeitung.

3.6.1 Kriechen von Oxidbrennstoff

Die Temperatur des keramischen Brennstoffs in Schnellbrüterbrennstäben reicht weit in den Bereich hinein, in dem bestrahlungsbedingte Kristallgitter-

defekte wegen sehr schneller thermischer Ausheilung keine wesentliche Rolle mehr spielen. Insofern besteht auch ein beträchtliches Interesse an der Messung von Hochtemperatureigenschaften in Laborversuchen ohne den Einfluß der Neutronenbestrahlung. Dem Kriechverformungsverhalten von Oxidbrennstoff wurde besondere Bedeutung beigemessen, und zwar im Hinblick auf die mechanische Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hüllrohr in den Brennstäben [1]. Abbildung 90 zeigt ein typisches Ergebnis aus der umfangreichen Serie der Druckkriechversuche. Man findet einen deutlich ausgeprägten Bereich, in dem instationäre Kriechvorgänge stattfinden. Erst im Bereich von etwa 15 bis 25 % Verformung beobachtet man den Übergang zum stationären Kriechen.

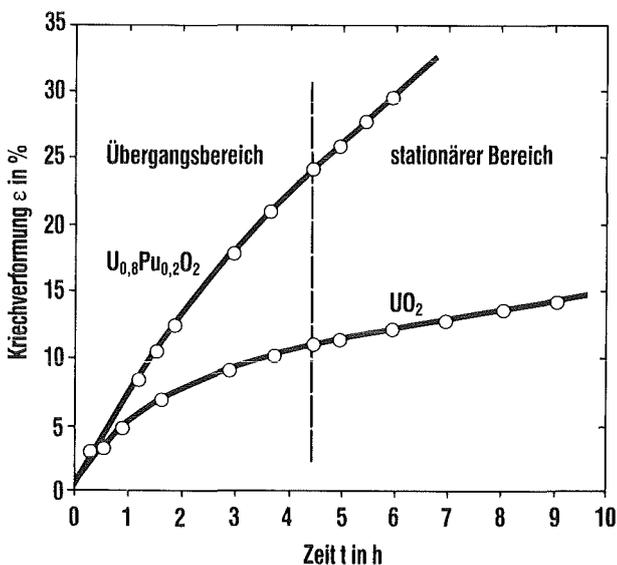


Abb. 90: Kriechkurven für UO_2 und $\text{UO}_2\text{-}20\% \text{PuO}_2$ bei 1600°C und einer Druckspannung von 32 MN/m^2

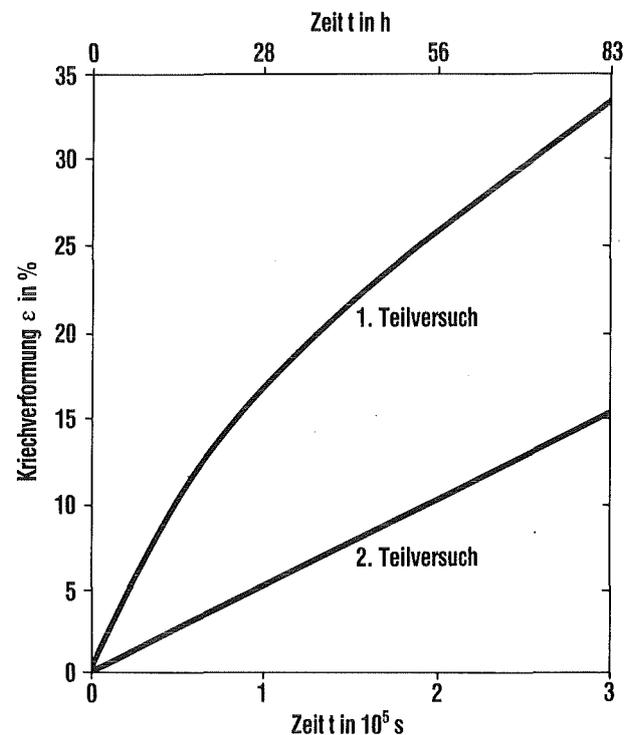


Abb. 91: Übergangskriechen von $\text{UO}_2\text{-}20\% \text{PuO}_2$ bei 1600°C und einer Druckspannung von 10 MN/m^2 mit Wiederholung des Versuchs nach 12 Stunden Erholungsglühung ohne Belastung

Um einen Einblick in die Vorgänge im primären (instationären) Kriechbereich zu bekommen, wurden Kriechversuche mit längeren Vorglühungen oder Zwischenglühungen (Erholungsglühungen, s. Abb. 91) ohne Belastung durchgeführt. Diese ließen in erster Linie Kornwachstumseffekte mit verschiedenen Ursachen erkennbar werden. Die Ergebnisanalyse wies auf folgende Vorgänge hin:

- Echtes primäres Kriechen während des Aufbaus eines Versetzungsnetzwerks
- Verzögerung des Kriechens durch spannungsinduziertes Kornwachstum

- Verzögerung des Kriechens infolge thermischen Kornwachstums; dieser Mechanismus kann jedoch durch entsprechende Langzeitglühung ausgeschaltet werden

Die Annahme eines Kornwachstums während des Kriechversuchs wurde keramographisch belegt. Da beim Kriechen von oxidischen Kernbrennstoffen ein Verformungsmechanismus mitwirkt, der stark von der Korngröße abhängt, hat ein Kornwachstum eine verzögernde Wirkung auf das Kriechen. Zur quantitativen Auswertung der Kriechexperimente wurde ein Potenzansatz für die Spannungsabhängigkeit angenommen. Wertet man die Kriechversuche mit dem Kriechgesetz $\dot{\epsilon} = A\sigma^n e^{-Q/RT}$ aus, so erhält man „mittlere“ Spannungsexponenten n und Aktivierungsenergien Q , die während eines Versuchs vorlagen. Abbildung 92 gibt einige mittlere Spannungsexponenten und Aktivierungsenergien wieder. Die Aktivierungsenergie steigt mit zunehmendem Spannungsexponenten an. Man erkennt deutlich einen Übergang zwischen zwei Kriechmechanismen, von denen einer bei hohen und einer bei niedrigen Spannungen wirksam ist. Auf hohe Spannungen und hohe Temperaturen bzw. niedrige Spannungen und niedrige Temperaturen extrapoliert erhält man im Mittel die folgenden Spannungsexponenten und Aktivierungsenergien: 4,54 und 736 kJ/mol sowie 0,87 und 490 kJ/mol. In Zusammenfassung aller Versuchsergebnisse wurde die folgende Kriechformel vorgeschlagen:

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^1 e^{-Q_1/RT} + B\sigma^{4,5} e^{-Q_2/RT}$$

mit $Q_1 = 490 \pm 25$ kJ/mol und $Q_2 = 736 \pm 33$ kJ/mol.

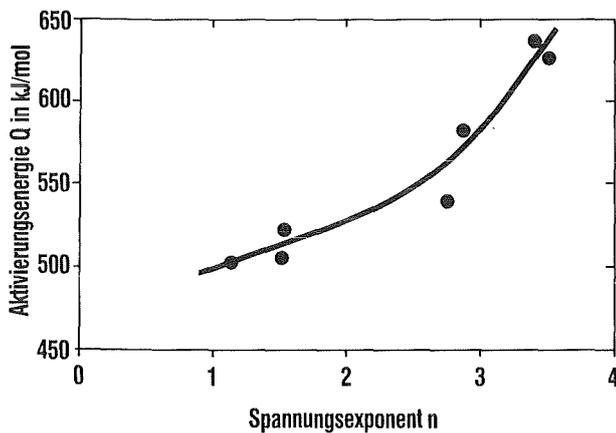


Abb. 92: Mittlere Aktivierungsenergien und Spannungsexponenten für Kriechversuche an $UO_2-20\%$ PuO_2

Zur vertieften Interpretation der Ergebnisse aus den Kriechversuchen wurde die Wanderungsenergie von Punktdefekten in UO_{2+x} bestimmt, und zwar durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit an abgeschreckten und bestrahlten Proben. Eine Zusammenstellung aller Erholungsstufen sowie deren Interpretation und die zugeordneten Aktivierungsenergien gibt Tabelle 9.

Tab. 9: Wanderungsenergien E von Gitterdefekten in Urandioxid UO_{2+x} mit Angabe des Temperaturbereichs der Erholungsstufen

Defektmechanismus	Temperaturbereich in °C
1. Wanderung der Sauerstoffzwischen-gitteratome	150 - 250
$x > 0,01$: $E = 0,9$ bis $1,0$ eV	
$0 < x < 0,001$: $E = 0,9$ bis $1,1$ eV	
$x = 0$: $E = 1,4$ eV	
2. Ausheilen von Sauerstoff-Frenkel-paaren	350 - 450
$x \approx 0$: $E = 1,7$ eV	
3. Wanderung von Sauerstoffleerstellen	600 - 800
$x < 0$: $E = 2,7$ eV	
4. Wachstum von U_4O_9 -Ausscheidungen	
$x < 0$: $E = 3,3$ eV	
5. Ausheilen von Uran-Frenkelpaaren	
$x \approx 0$: $E = 2,4$ eV	

3.6.2 Schwellen , Nachsintern und Kriechen unter Bestrahlung

Die Schwellung des Brennstoffs durch die Einlagerung von Spaltprodukten aus der U-Pu-Spaltung könnte zu unzulässigen Hüllverformungen führen, deren Grenze in schnellen Reaktoren in erster Linie durch die niedrige Bruchdehnung der bestrahlten Hüllrohre gegeben ist. Es sind aber auch gegenläufige Vorgänge zu erwägen, die die Volumenzunahme des schwellenden Brennstoffs verzögern oder den Kontaktdruck vermindern, den er auf die Hülle ausübt. Es handelt sich dabei um das bestrahlungsbedingte Nachsintern von porösem Brennstoff und um das bestrahlungsbedingte Kriechen in der Zone niedrigerer Brennstofftemperatur, in der thermisches Sintern und Kriechen noch keinen nennenswerten Einfluß haben. Abbildung 93 zeigt den temperatur- und abbrandabhängigen Verlauf der Schwellung ohne mechanischen Widerstand einer Umhüllung [2]. Die Abnahme der Schwellrate mit steigendem Abbrand ergibt sich durch die Freisetzung von Spaltgas aus den Brennstoffkorn Grenzen, die zur Verminderung des Anteils der Spaltgasblasen an der Schwellung führt. Die sehr starke Schwellung bei Temperaturen oberhalb etwa $1300^\circ C$ ist technisch von geringerer Bedeutung, weil sie in Brennstäben durch mechanischen Widerstand der Hülle oder kälterer Brennstoffzonen behindert wird. Für den integralen Leervolumenverbrauch in Brennstäben wurde daher die folgende temperaturunabhängige Beziehung zwischen Schwellung S (in Vol.-%) und Abbrand A (in At.-% U + Pu) ermittelt:

$$S = 5 \text{ Vol.-%} + 0,65 \text{ Vol.-%} \cdot A, \text{ für } A \geq 4 \text{ \%}$$

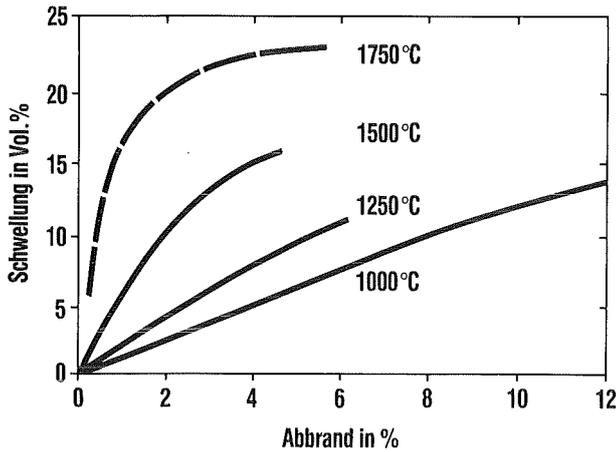


Abb. 93: Unbehinderte („freie“) Schwellung von UO_2 in Abhängigkeit vom Abbrand

Die Schwellrate bei höherem Abbrand ($> 4\%$) beträgt $0,65 \text{ Vol.-% je \% Abbrand}$ und stimmt recht gut mit einer theoretischen Berechnung des Leervolumenbedarfs der festen Spaltprodukte überein. Im Rahmen der deutsch-französischen Zusammenarbeit bei der Schnellbrüter-Entwicklung wurde diese Formulierung auch zur Adaption der entsprechenden CEA-Beziehung herangezogen.

Die Schwellung des Karbidbrennstoffs (U, Pu)C wurde mit ähnlichem Aufwand gemessen wie für Oxidbrennstoff, wobei sich der im internationalen Vergleich am besten konsistente Datenbestand ergab [3]. Die freie Schwellrate ist hier vergleichbar mit Oxidbrennstoff bei gleichen Spaltungsraten (Spaltungen/ $\text{m}^3 \cdot \text{s}$), die in Karbidbrennstoff bei gleichem Abbrand gemäß der größeren U+Pu-Dichte um einen Faktor 1,35 höher liegen. Sättigungseffekte entwickeln sich jedoch langsamer als in Oxidbrennstoff (s. Abb. 93), wahrscheinlich wegen der trägeren Spaltgasfreigabe. Die technisch wichtige Schwellrate unter dem mechanischen Widerstand des Brennstabhüllrohrs, zu der der plastische Hochtemperaturbereich des Brennstoffs nicht beiträgt, wurde zu $(1,4 \pm 0,3) \text{ Vol.-% je \% (U + Pu)-Abbrand}$ bestimmt [3].

In porösen Oxid- und Karbid-Brennstoffen kann die Schwellung anfänglich durch die bestrahlungsbedingte Nachsinterung überkompensiert werden. Diese beruht auf Materialverlagerungsprozessen, die durch die örtlich hohe Energieabgabe der Spaltfragmente längs ihrer Bahn im Brennstoff ausgelöst werden, und folgt einem anderen Zeitgesetz als die Schwellung durch die Einlagerung der Spaltproduktatome. Für die abbrandabhängige Volumenabnahme δV durch Nachsinterung von Oxidbrennstoffen wurde die folgende Beziehung ermittelt:

$$\delta V = -0,5 P_0 [1 - \exp(-3,3 \cdot A)]$$

P_0 ist die ursprüngliche Porosität, A ist der (U+Pu)-Abbrand in At.-%. Diese quantitative Beschreibung

der bestrahlungsbedingten Nachsinterung wurde auch in Computercodes zur Modellierung des Schnellbrüterbrennstabverhaltens aufgenommen, wie in IAMBUS der Fa. INTERATOM.

Theoretische Vorbetrachtungen über das bestrahlungsbedingte Kriechen bezogen sich in erster Linie auf den effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten unter Bestrahlung. Abbildung 94 zeigt eine Zusammenfassung der entsprechenden theoretischen Abschätzungen. Der Bezug zur Kriechgeschwindigkeit wurde

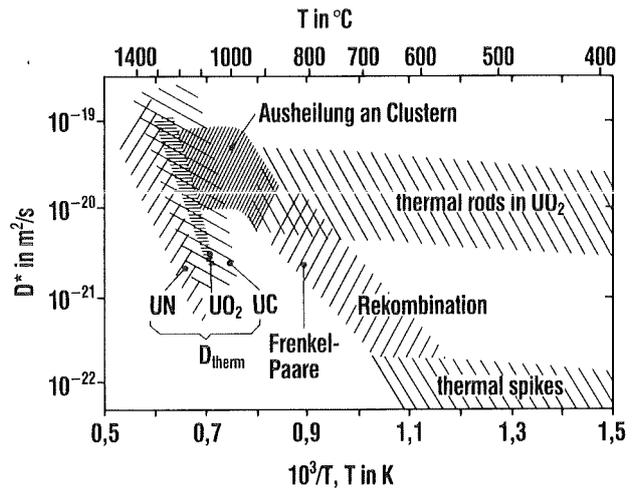


Abb. 94: Effektiver Selbstdiffusionskoeffizient D^* des Urans in keramischen Kernbrennstoffen, hauptsächlich in UO_2 , unter Bestrahlung bei einer Spaltungsrate von $2,5 \cdot 10^{20}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$

durch formale Anwendung der Nabarro-Herring-Beziehung für das Diffusionskriechen bei hohen Temperaturen hergestellt. Der Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Kriechgeschwindigkeiten unter Bestrahlung [4] führte zu der Folgerung, daß im Oxidbrennstoff die sehr kurzzeitige, starke Erhitzung der engeren Umgebung der Spaltfragmentbahnen durch Ionisierungsprozesse („thermal rods“) für das bestrahlungsbedingte Kriechen verantwortlich ist. Eine weitere Folgerung war, daß dieser Effekt in Karbid- und Nitridbrennstoffen wegen ihrer elektronischen Leitfähigkeit viel weniger wirksam sein müßte, weil die Leitungselektronen eine viel schnellere Energiedissipation von den ionisierten Kanälen entlang der Spaltfragmentbahnen verursachen. Abbildung 95 zeigt die an (U, Pu) O_2 und an (U, Pu) C [3] gemessenen Kriechgeschwindigkeiten. Aus theoretischen Gründen war die fast verschwindende Temperaturabhängigkeit des bestrahlungsbedingten Kriechens (im Vergleich zum thermischen Kriechen) zu erwarten, außerdem eine experimentell im wesentlichen bestätigte Proportionalität der Kriechgeschwindigkeit mit der (U, Pu)-Spaltungsrate und mit der Druckspannung. Während bei (U, Pu)C die Streubänder der Messung für zwei verschiedene Porositäten angegeben sind, handelt es sich bei (U, Pu) O_2 bereits um die Aussagen einer aus den

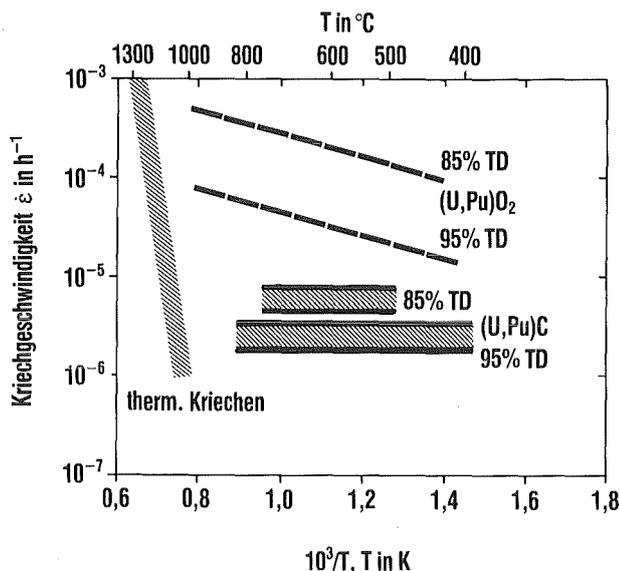


Abb. 95: Bestrahlungsbedingte Kriechgeschwindigkeit von $(U,Pu)O_2$ und $U_{0,85}Pu_{0,15}C$ unter einem Druck von 20 MPa bei einer Spaltungsrate von $1 \cdot 10^{20}/m^3 \cdot s$

Meßergebnissen entwickelten Modellformel für die bestrahlungsbedingte Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{\text{Bestr}}$:

$$\dot{\epsilon}_{\text{Bestr}} = 0,56 \cdot \sigma \cdot \dot{s} (1 + 1250 \cdot P^2) \cdot \exp(-Q/RT)$$

mit $Q = 22 \text{ kJ/mol}$. σ ist die mechanische Spannung in N/mm^2 , \dot{s} die Spaltungsrate in Spaltungen je $(U+Pu)$ -Atom und Zeiteinheit, P der relative Porositätsvolumenanteil. Auch diese wichtige Beziehung wurde in Computercodes zur Modellierung des Schnellbrüterbrennstabverhaltens aufgenommen, wie in SATURN des KfK und IAMBUS der Fa. INTERATOM.

3.6.3 Spaltgasfreigabe

Die technische Bedeutung der Spaltgasfreigabe aus dem Brennstoff liegt vor allem in der mechanischen Belastung des Brennstabhüllrohrs begründet, die sich

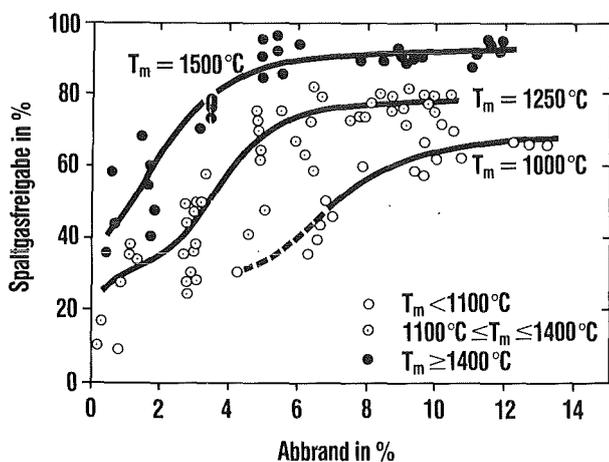


Abb. 96: Spaltgasfreigabe in Schnellbrüter-Oxidbrennstäben (T_m = mittlere Brennstofftemperatur)

durch den allmählichen Aufbau eines hohen Gasdrucks im Brennstab ergeben kann. Die Untersuchung der Spaltgasfreigabe stand in engem Zusammenhang mit derjenigen des Brennstoffschwellverhaltens [2], das durch die Ausscheidung des rückgehaltenen Spaltgases in Gasblasen beträchtlich beeinflusst wird. Die Analyse der Ergebnisse betraf vor allem die Temperatur- und Abbrandabhängigkeit und bezog den Vergleich mit theoretischen Betrachtungen ein. Die maximale Sättigungskonzentration im Brennstoff bei niedrigen Temperaturen ($< 1000^\circ C$) betrug $1,5 \cdot 10^{-2}$ Spaltgasatome je U-Atom.

Ähnliche Untersuchungen wurden an $(U,Pu)O_2$ -Brennstoff aus bestrahlten Brennstäben durchgeführt [5]. Abbildung 96 zeigt das Ergebnis der umfangreichen Auswertung für die Spaltgasfreigabe. Solche Daten [2, 5] wurden häufig, auch international, als besonders gut konsistente Basis für die Eichung oder Prüfung theoretischer Modelle zur Berechnung der Spaltgasfreigabe herangezogen. Sie dienen unter anderem zur Festlegung der temperatur- und abbrandabhängigen Lage der 50 %-Freigabegrenze im IAMBUS-Code der Fa. INTERATOM.

3.6.4 Mechanische Wechselwirkung zwischen Oxidbrennstoff und Hülle

Die modelltheoretische Analyse der mechanischen Wechselwirkung des schwellenden Oxidbrennstoffs mit dem Brennstabhüllrohr ergab, daß die relativ hohe bestrahlungsbedingte Kriechplastizität des Brennstoffs in Oxidbrennstäben die Entwicklung schadensträchtiger plastischer Hülldehnungen verhindert. Die Schwellung kann im inneren Leervolumen des Brennstabs (Spalt zwischen Brennstoff und Hülle, Brennstoffporosität) aufgenommen werden. Daher wendete sich das Hauptinteresse der kombinierten Wirkung von Brennstoffschwellung und von differentieller thermischer Ausdehnung zwischen Brennstoff und Hülle zu. Die Möglichkeit einer entsprechenden plastischen Hülldehnung wurde in speziellen Leistungszyklerversuchen an kleinen Brennstäben sowie in modelltheoretischen Rechnungen untersucht.

Bald nach Beginn des vertragsgemäßen deutsch-französischen Erfahrungsaustauschs im Rahmen der Schnellbrüterentwicklung zeigte sich, daß die beiderseitigen Ergebnisse zu weitgehend übereinstimmenden Folgerungen geführt hatten [6]: Bei Stabileistungserhöhungen unter Reaktorbetriebsbedingungen, d. h. mit relativ geringer Änderung der Hülltemperatur, ist die thermische Ausdehnung des Brennstoffs beträchtlich größer als diejenige der Hülle. Es kann dadurch zu plastischer Hülldehnung kommen, wenn ein fester Kontakt zwischen Brennstoff und Hülle besteht, wenn die resultierende Hüllspannung nicht nennenswert durch das Bestrahlungskriechen des Brennstoffs abgebaut wird und wenn die Hüllstreckgrenze erreicht

wird. Durch Brennstabmodellrechnungen wurde der Bereich kritischer Bedingungen von Stableistungserhöhungen ermittelt, bei denen mit plastischer Hülldehnung zu rechnen ist. Kritisch erscheinen demnach Stableistungserhöhungen oberhalb etwa 8 kW/m mit Geschwindigkeiten oberhalb 0,1 kW/m · min.

3.6.5 Der chemische Zustand von Kernbrennstoffen

Der chemische Zustand des vielkomponentigen Brennstoff-Spaltprodukt-Systems hat eine hohe technische Bedeutung u. a. für das Festkörperschwellen des Brennstoffs, das thermische Verhalten (Schmelztemperatur, Wärmeleitfähigkeit), die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks des Brennstoffs während des Abbrands und das Korrosionsverhalten mit der Hülle. Die zahlreichen Nachuntersuchungen an bestrahlten Oxid- und Karbidbrennstoffen haben andererseits zu grundlegenden Arbeiten zum Phasenaufbau und zur Thermodynamik in den Brennstoff-Spaltprodukt-Systemen angeregt, deren Ergebnisse die Deutung der Phasenbildung und der vielfältigen Reaktionen in den Brennstäben erst ermöglicht haben. Hier sind insbesondere zu nennen die Konstitutionsarbeiten in den ternären Systemen Actinide-Übergangsmetalle-Kohlenstoff und den polynären Systemen der Spaltproduktplatinmetalle und der Spaltproduktoxide sowie die thermodynamischen Untersuchungen mit galvanischen Festkörperketten in den Systemen der Platinmetalle mit den Actiniden und anderen Übergangsmetallen.

Wesentliche Ergebnisse der Nachuntersuchungen werden nachfolgend exemplarisch für drei Teilgebiete dargestellt.

Phänomene der Brennstoffumverteilung

In Schnellbrüterbrennstäben wird unter dem Einfluß des Temperaturgradienten eine radiale und axiale Umverteilung der Brennstoffkomponenten Uran, Plutonium und Sauerstoff beobachtet, die i. a. zu einer Anreicherung des Plutoniums und einer Abnahme des O/M-Verhältnisses ($M = U + Pu$) des Mischoxids am Zentralkanal führt. Die technische Bedeutung dieses Phänomens liegt in einer Erhöhung der Zentraltemperatur des Brennstoffs bei einer Verschiebung der Spaltungsdichteverteilung durch den höheren Plutoniumspaltungsquerschnitt, ferner in einer Erniedrigung der Schmelztemperatur und in einer Verschlechterung der Auflösbarkeit des Mischoxids in Salpetersäure.

Für die Entmischungsvorgänge ist der Transport von Brennstoffkomponenten über die Gasphase entlang Rissen und zusammenhängender Hohlräume sowie in überwiegendem Maße durch wandernde Poren verantwortlich. Diese Kurzzeitprozesse sind im wesentlichen bereits unterhalb 1 % Abbrand abgeschlossen.

Ihnen überlagert ist die Thermodiffusion des Plutoniums im Mischoxidgitter in Richtung des Temperaturgradienten, die nur bei sehr hohen Brennstofftemperaturen als Langzeitprozeß wirksam wird. Der entscheidende Parameter ist neben der Stableistung (Brennstofftemperatur) und der Brennstoffdichte das O/M-Verhältnis. Die dominierenden Spezies in der Gasphase sind die Moleküle UO_3 , UO_2 , PuO_2 und PuO , deren brennstoffstöchiometrieabhängige Partialdrucke die lokale Konzentration der Komponenten in der festen Phase regeln. Mit zunehmendem mittleren O/M-Verhältnis des Brennstoffs tritt am Zentralkanal eine Erhöhung der Plutoniumkonzentration auf, die im wesentlichen auf der starken Abnahme des PuO -Partialdrucks, also der zunehmenden Verdampfung uranhaltiger Moleküle beruht. Es wurden Bestrahlungsexperimente mit hinreichend genau bekanntem Ausgangs-O/M-Verhältnis von 1,94 bis 1,97 und 1,98 bis 1,99 ausgewertet. Die sich gerade in diesem oberen O/M-Bereich deutlich ändernden Partialdrucke sind für die stärkere Uran-Plutonium-Entmischung im Brennstoff mit dem höheren O/M-Verhältnis von 1,98 bis 1,99 verantwortlich. Oberhalb dieses Werts wird jedoch keine starke Änderung mehr beobachtet. Liegt das O/M-Verhältnis mit 30 % PuO_2 im Mischoxid bei 1,96, so werden die Entmischungsercheinungen minimiert, liegt er jedoch unter 1,96, so führt der Gasphasentransport zu einer Erniedrigung der Plutoniumkonzentration am Zentralkanal. Die radiale Uran-Plutonium-Entmischung tritt erst oberhalb einer Stableistung von 20 kW/m auf. Bei Stableistungen oberhalb 45 kW/m wird das Bild der Entmischungen komplexer durch die Überlagerung eines axialen Brennstofftransports entlang des Zentralkanals.

Das Verhalten der Spaltprodukte Cäsium und Xenon bei stationärer und transientser Bestrahlung

Über den chemischen Zustand der Spaltprodukte in bestrahltem Mischoxidbrennstoff ist in [7] zusammenfassend berichtet worden (s. Abb. 97). Die Aufmerksamkeit in jüngeren Untersuchungen konzentrierte sich auf das Verhalten der flüchtigen Spaltprodukte, und hier standen Fragen des Ausscheidungs- und Freisetzungsverhaltens von Cäsium und Xenon in stationär und transient bestrahlten Brennstäben im Vordergrund. Cäsium löst sich im Zehntelprozentbereich im Brennstoff, bildet Uranate und liegt gasförmig in sehr kleinen Blasen vor. Dabei steigt die (über μm -Bereiche gemittelte) Konzentration im kälteren Brennstoffbereich durch Gasphasentransport aus dem Brennstoffzentrum an. Erst bei mittleren Abbränden beginnt eine nachweisbare Phasenneubildung im Bereich der Brennstoffoberfläche, im Spalt und im Brutstoff. Die vielkomponentigen Phasen enthalten in höheren Konzentrationen auch Barium, Tellur, Molybdän und Seltene Erden. Cäsium bleibt auch in geschmolzenem Brennstoff zu geringem Teil gelöst. Xenon liegt als übersättigte feste Lösung im Gitter, in intrakristal-

Ia		IIa										IIIa										IVa	Va	VIIa	VIIIa	VIIIa														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																							
Na	Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	IXb	Xb	XIb	XIIb	Al	Si	P	S	Cl	Ar																							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																							
Fr	Ra	Ac																																						
																	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu										
																	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr										

	flüchtige Spaltprodukte
	metallische Ausscheidungen (Legierungen)
	oxidische Ausscheidungen
	Oxide gelöst im Brennstoff

Abb. 97: Der chemische Zustand der Spaltprodukte in Oxidbrennstoffen

linen Blasen und in Korngrenzen des bestrahlten Mischoxids vor. Die Freisetzung ist bereits im stationären Betrieb sehr stark von der Temperatur, also vom Brennstoffradius abhängig. Bei Transientenversuchen mit auftretender Brennstoffschmelze ist dieses Spaltprodukt ein empfindlicher Indikator für die Lage der Solidustemperatur im Brennstab, da die Schmelze sämtliches Xenon freisetzt.

Der chemische Zustand defekter Brennstäbe

Fragen zum stationären Betriebsverhalten defekter Brennstäbe standen im Vordergrund bei der Nachuntersuchung vorbestrahlter und danach absichtlich vorgeschädigter Stäbe innerhalb eines gemeinsamen deutsch-französischen Bestrahlungsprogramms. Nach der Primärrißbildung reagiert das eindringende Kühlmittel Natrium mit dem oberflächennahen Bereich des Mischoxids unter Bildung eines Natriumuranoplutonats in der Zusammensetzung $\text{Na}_3(\text{U,Pu})\text{O}_4$ und der Reduzierung des verbleibenden Brennstoffs zu einem sehr niedrigen O/M-Verhältnis des Mischoxids innerhalb seines Homogenitätsbereichs. Das U/Pu-Verhältnis in der Reaktionsschicht steigt mit zunehmender Temperatur an. Sekundärrisse können im Bereich maximaler Stabileistung auftreten durch verstärktes Brennstoffschwellen infolge einer Temperaturerhöhung, die auf der niedrigen Wärmeleitfähigkeit der Reaktionszone und des O/M-erniedrigten Brennstoffs beruht.

Das im Brennstoff oxidisch vorliegende Cäsium wird durch die Erniedrigung des chemischen Potentials des Sauerstoffs reduziert, löst sich im Natrium und gelangt somit in den Kreislauf. Eine besondere Bedeu-

tung besitzt die Reaktion der Spaltplatinmetalle mit dem Brennstoff in defekten Stäben. Es werden thermodynamisch sehr stabile Ordnungsphasen der Zusammensetzung (U, Pu) (Rh, Pd)₃ beobachtet, die in Salpetersäure nur sehr schwer auflösbar sind und somit dem Brennstoffkreislauf verloren gehen.

Literatur zur 3.6

- [1] D. Vollath, Strukturänderungen in $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ während des Kriechens, J. Nucl. Mater. 55 (1975) 335 - 344
- [2] H. Zimmermann, Investigations on swelling and fission gas behaviour in uranium dioxide, J. Nucl. Mater. 75 (1978) 154 - 161
- [3] W. Dienst, Swelling, densification and creep of (U,Pu)C fuel under irradiation, J. Nucl. Mater. 124 (1984) 153 - 158
- [4] D. Brucklacher, W. Dienst, Creep behaviour of ceramic nuclear fuels under neutron irradiation, J. Nucl. Mater. 42 (1972) 285 - 296
- [5] H. Zimmermann, Fission gas behaviour in oxide fuel elements of fast breeder reactors, Nucl. Technol. 28 (1976) 127 - 133
- [6] W. Dienst, Y. Guerin, J. P. Gatesoupe, I. Müller-Lyda, Fuel-cladding mechanical interaction in fast breeder fuel pins; observations and analysis, J. Nucl. Mater. 91 (1980) 73 - 84
- [7] H. Kleykamp, The chemical state of the fission products in oxide fuels, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 221 - 245; The chemical state of fission products in oxide fuels at different stages of the nuclear fuel cycle, Nucl. Technol. 80 (1988) 412 - 422

3.7 Keramische Brutstoffe für Kernfusionsanlagen

In Kernfusionsreaktoren wird für die energieliefernde Reaktion $^2\text{H} + ^3\text{H} \rightarrow ^4\text{He} + \text{n}$ kontinuierlich Tritium benötigt. Im Reaktorbetrieb soll der erforderliche Tritium-Nachschub mit der Kernreaktion $^6\text{Li} + \text{n} \rightarrow ^4\text{He} + ^3\text{H} + 4,7 \text{ MeV}$ aus Lithium erbrütet werden. Da ihr makroskopischer Wirkungsquerschnitt von der Li-Dichte im Brutstoff abhängt, wären unter dem Gesichtspunkt der Brutrate Li_2O (Li-Dichte $0,93 \text{ Mg/m}^3$) und flüssiges Li-Metall (bei 400°C ca. $0,50 \text{ Mg/m}^3$) als erste Wahl anzusehen. Li-Metall weist gewisse Nachteile auf, wie korrosives Verhalten gegenüber Behältern und Leitungen, Brandgefahr bei Undichtigkeiten und Schäden des Systems, elektromagnetische Wechselwirkungen mit den hohen Magnetfeldern im Fusionsreaktor und eine relativ hohe Tritiumlöslichkeit, die zu einem entsprechend großen Tritiuminventar im Fusionsreaktorblanket führt. Das Bestreben, das Tritiuminventar aus Sicherheitsgründen möglichst weit herabzusetzen, war der ursprüngliche Hauptantrieb dafür, den Einsatz von festen Brutstoffen in Erwägung zu ziehen. Man erwartete davon eine Verringerung der Tritiumrückhaltung mindestens um den Faktor 10, und zwar aufgrund der viel geringeren Tritiumlöslichkeit im Vergleich zu flüssigem Li-Metall. In Tabelle 10 sind die in Betracht gezogenen und näher untersuchten oxidischen Verbindungen zusammengestellt.

3.7.1 Herstellung

Im Vordergrund der Arbeiten an keramischen Brutstoffen stand zunächst die Entwicklung geeigneter

Tab. 10: Oxidische Brutstoffe für Fusionsreaktoren

Brutstoff	Schmelzpunkt in $^\circ\text{C}$	Dichte in Mg/m^3	Li-Dichte in Mg/m^3
Li_2O	1430	2,01	0,93
LiAlO_2	1750	2,61	0,275
Li_2SiO_3	1205	2,53	0,39
Li_4SiO_4	1250	2,35	0,545
Li_2ZrO_3	1690	4,15	0,375

Syntheseverfahren für gut sinterfähige Pulver, aus denen Brutstoffkörper (überwiegend Tabletten) mit günstigen und reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt werden können. Dabei konzentrierten sich die Arbeiten im Kernforschungszentrum auf die beiden Lithiumsilikate; zeitweise wurde auch das Lithiumaluminat einbezogen. Üblicherweise werden diese Verbindungen durch Vermischen und Verpressen von Lithiumkarbonat mit Aluminiumoxid bzw. Siliziumdioxid und anschließende Reaktionsglühung hergestellt. Das Reaktionsprodukt muß vor der Weiterverarbeitung aufgemahlen werden. Dieser Prozeß führt jedoch nicht immer zu phasenreinen Produkten. Ein anderer, im Kernforschungszentrum favorisierter Weg ergibt sich durch Fällung der gewünschten Verbindungen aus flüssigen Phasen.

Lithiumsilikate aus wäßriger Lösung

Zur Herstellung des Lithiummetasilikats Li_2SiO_3 wurde einer wäßrigen Suspension von amorphem SiO_2 die benötigte Menge Lithium durch Eintropfen einer wäßrigen LiOH -Lösung zugegeben [1]. Dabei geht ein Teil

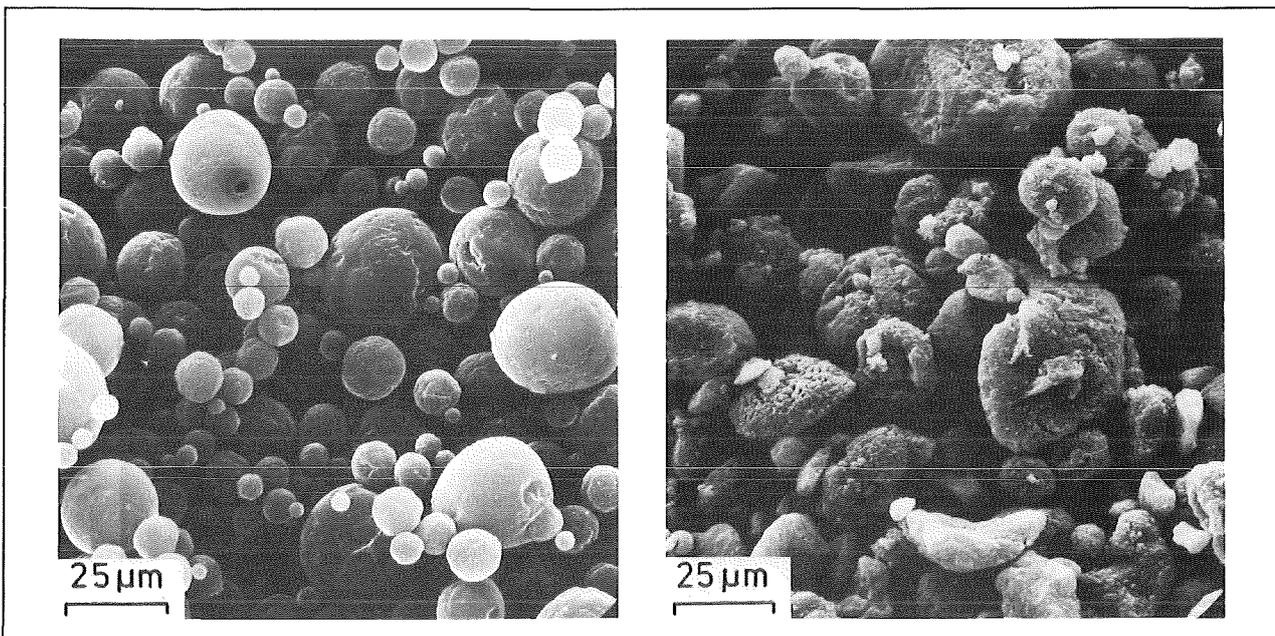


Abb. 98: Li_2SiO_3 - (links) und Li_4SiO_4 -Pulverteilchen (rechts) nach dem Sprühtrocknen. Li_4SiO_4 -Herstellung aus alkoholischer Suspension

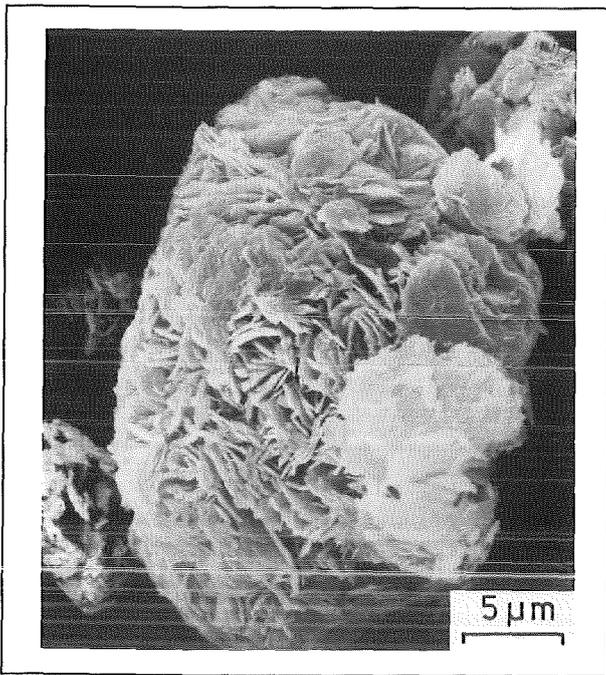


Abb. 99: γ - LiAlO_2 -Pulverteilchen nach dem Sprühtrocknen und Kalzinieren

des SiO_2 in Lösung, und schließlich fällt röntgenamorphes $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus. Durch Sprühtrocknen gewinnt man ein Pulver, das aus hohlen, kugelförmigen Teilchen mit Durchmessern zwischen 5 und 20 μm besteht (Abb. 98). Durch Kalzinieren oberhalb 250°C entsteht ein kristallines, sinterfähiges Pulver aus Li_2SiO_3 . Bei geeignet gewählter Verdichtung und Sintern bei 1100°C erhält man Formkörper mit Dichten bis zu 95 % th. D.

Wenn der bei der Li_2SiO_3 -Herstellung anfallenden Suspension aus $\text{LiSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einer wässrigen LiOH -Lösung vor dem Versprühen H_2O_2 zugesetzt wird, fällt beim Sprühtrocknen Li_2O_2 aus [1]. Bei einer Kalzination um 600°C reagiert Li_2O (aus dem Zerfall von Li_2O_2) mit Li_2SiO_3 zu Li_4SiO_4 . Diese Reaktion führt zu Pulvern, aus denen Sinterkörper mit Dichten über 90 % th. D. hergestellt werden können. Bei der Präparation größerer Pulvermengen kommt es jedoch zu Störungen durch Bildung von LiOH - oder Li_2CO_3 -Verunreinigungen.

Lithiumsilikate aus alkoholischer Lösung

Eine weitere Herstellungsmöglichkeit besteht darin, amorphes SiO_2 in einem primären Alkohol zu suspendieren und LiOH zuzugeben. Das Reaktionsprodukt wird oberhalb 500°C kalziniert. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann man die Silikate Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , Li_6SiO_5 gewinnen [2]. Für die Herstellung von Li_4SiO_4 ist das Verfahren besonders günstig, weil bis zur Bildung dieses Orthosilikats keine schmelzflüssigen Phasen (besonders LiOH) auftreten. Die Reaktion findet in siedendem Methanol statt, das anschließend bei

gleichzeitiger Zugabe von Wasser vorsichtig abdestilliert wird. Es bildet sich eine wässrige LiOH -Lösung, in der eine organische Siliziumverbindung fein suspendiert ist. Durch Sprühtrocknen erhält man ein fließfähiges Pulver, das oberhalb 250°C zum Lithiumorthosilikat reagiert. Abbildung 98 zeigt das so gewonnene Pulver, das im wesentlichen aus Hohlkugeln mit Durchmessern zwischen 5 und 30 μm besteht und die Herstellung von Sinterkörpern mit relativen Dichten bis zu 93 % th. D. gestattet.

In Zusammenarbeit mit der Industrie wurde die Herstellung einer 70 kg-Charge in Angriff genommen. Das Sprühtrocknen erfolgte mit Hilfe eines Zentrifugalzerstäubers. Als günstigste technische Lösung für das Kalzinieren wurde die Verwendung eines Wirbelbettkalzinators (Vortex-Calcinator) gewählt. Durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases wurden die ursprünglich hohlkugeiförmigen Pulverteilchen beim Aufprall auf die Kalzinatorwand fragmentiert. Trotzdem wurde das Fließ- und Verdichtungsverhalten des Li_4SiO_4 -Pulvers nur geringfügig verändert.

Lithiumaluminat

Aus einer wässrigen Lösung, in der das dem Lithiumaluminat LiAlO_2 entsprechende Li/Al -Verhältnis eingestellt wird, fällt das Hydrat des Hydroxodialuminats $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aus. Diese Suspension wurde als Ausgangsmaterial eingesetzt. Das sprühtrocknete Produkt enthält neben dem Hydroxodialuminat noch gut kristallisiertes LiOH . Durch eine Kalzinationsglühung bei 900°C bildet sich dann das γ - LiAlO_2 (Abb. 99). Ohne weitere Behandlung des Pulvers sind Sinterdichten bis zu 85 % th. D. erreichbar.

3.7.2 Eigenschaften

In umfangreichen Untersuchungen zum Phasenaufbau der für Brutstoffe in Betracht gezogenen Oxidsysteme (s. Tab. 10) wurden die in der Literatur vorliegenden Phasendiagramme überprüft und ergänzt bzw. korrigiert. Das gilt auch für die in dieser Tabelle angegebenen Schmelzpunkte, die für LiAlO_2 und Li_2ZrO_3 beträchtlich erhöhte Werte aufwiesen. In Abbildung 100 ist das revidierte Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ dargestellt; die in der Literatur vorliegende Version zeigte auf der Li_2O -reichen Seite nur ein Peritektikum $\text{Li}_2\text{O} + \text{Schmelze} = \text{Li}_4\text{SiO}_4$. Thermochemische Kenngrößen der quasiternären Systeme aus Li_2O , SiO_2 und weiteren Oxiden wurden berechnet.

Dampfdruckmessungen wurden durch Massenspektrometrie mit Knudsenzelle an Li_2SiO_3 und Li_4SiO_4 durchgeführt [3] (s. Abb. 101). Die Verdampfung von festem Li_2SiO_3 wird durch den Zersetzungsprozeß $\text{Li}_2\text{SiO}_3(\text{cr}) = 2 \text{Li}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) + \text{SiO}_2(\text{cr})$ beschrieben. Die den beobachteten Partialdrücken über

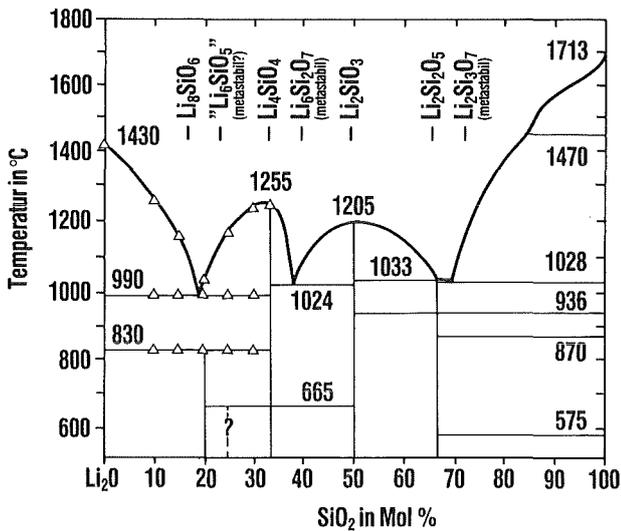


Abb. 100: Revidiertes Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

festem Li_4SiO_4 zugrundeliegenden Verdampfungsreaktionen sind $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr}) = 2 \text{Li}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) + \text{Li}_2\text{SiO}_3(\text{cr})$ und $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr}) = \text{Li}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Li}_2\text{SiO}_3(\text{cr})$.

Der Sauerstoffpartialdruck ist ein für das Verständnis von Blanketsystemen entscheidender Parameter, der die T_2O -, Li- und LiOT-Partialdrücke bestimmt sowie die Tritiumrückhaltung, die Löslichkeit und den chemischen Zustand der Wasserstoffisotope in der Brutkeramik steuert — Fragen, denen in künftigen Arbeiten schwerpunktmäßig nachgegangen werden soll.

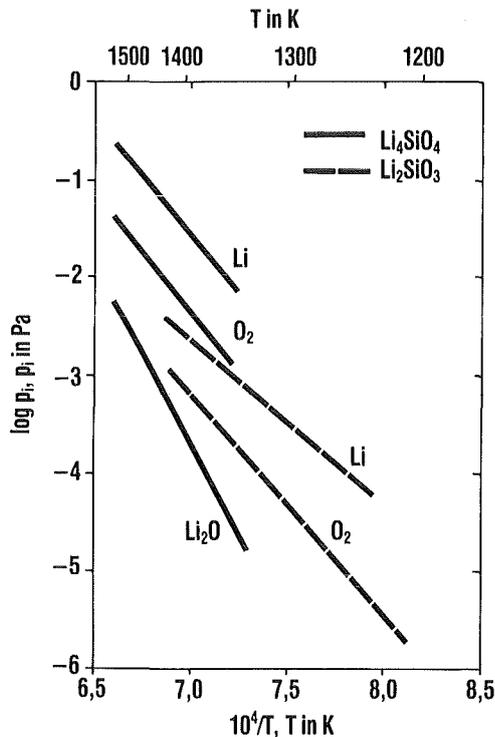


Abb. 101: Partialdrücke von Li, O_2 und Li_2O über festem Li_4SiO_4 und Li_2SiO_3 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur

Nach den Ergebnissen der Sauerstoffpartialdrücke und den daraus berechneten $\text{T}_2\text{O}/\text{T}_2$ -Verhältnissen ist zu erwarten, daß im Betriebstemperaturbereich eines Reaktorblankets das erbrütete Tritium vornehmlich als T_2O freigesetzt werden wird.

Bei der Untersuchung physikalischer Eigenschaften stand die Messung der Wärmeleitfähigkeit der Silikate, Aluminate und Zirkonate des Lithiums im Vordergrund. Eine detaillierte Ergebnisanalyse zum Einfluß von Herstellungsverfahren und Porosität der Proben erfolgte für LiAlO_2 . Die Darstellung des Widerstands $1/\lambda$ (Wärmeleitfähigkeit λ) in Abbildung 102 zeigt, daß in einem großen Temperaturbereich eine einheitliche, stoffspezifische Beziehung $\lambda = 1/(a+b \cdot T)$ gilt, die physikalisch durch den vorherrschenden Einfluß der Phononenstreuung begründet ist.

Bei der Untersuchung von physikalischen und mechanischen Eigenschaften unter technischen Gesichtspunkten stand die Vermeidung von thermischen Rissen in den keramischen Brutstoffkörpern im Vordergrund. Für die Beurteilung des Widerstands gegen thermische Risse wird im allgemeinen der sogenannte Thermoschockparameter $R'' = \sigma_f \cdot \lambda \cdot (1-\nu)/E \cdot \alpha$ mit der Zugfestigkeit σ_f , der Wärmeleitfähigkeit λ , der Poissonschen Zahl ν , dem Elastizitätsmodul E und dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α herangezogen. In Tabelle 11 sind relevante Meßwerte mit einem reduzierten Thermoschockparameter $\lambda/E \cdot \alpha$ zusammengestellt. Diese Reduktion wurde

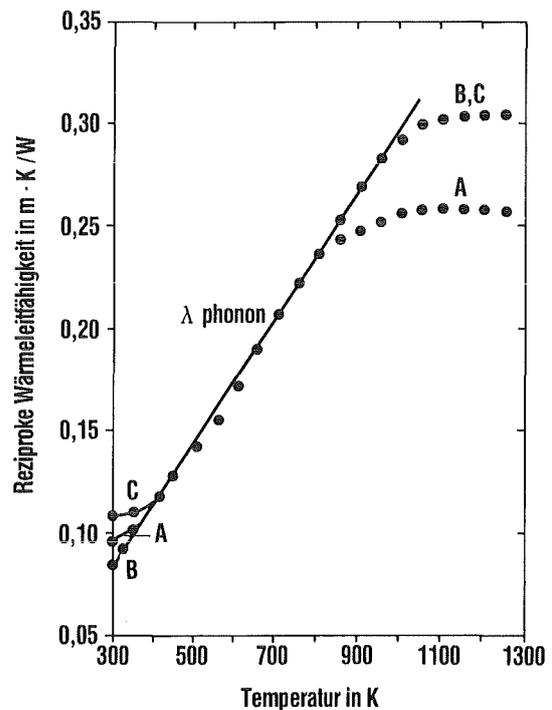


Abb. 102: Wärmewiderstand von $\gamma\text{-LiAlO}_2$ als Funktion der Temperatur. $\gamma\text{-LiAlO}_2$ wurde aus Li-Al-Hydroxid (Kurve A), Li_2O_2 (B) und Li_2CO_3 (C) hergestellt

Tab. 11: Für die thermische Ribbildung relevante Eigenschaften von keramischen Brutstoffen mit 80 % th.D.

Brutstoff	λ (600°C) in W/m·K	α (600°C) in 10^{-5} K^{-1}	E(25°C) in GPa	$\lambda/E \cdot \alpha$ in $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Li ₂ O	3,5	3,3	70	1,5
LiAlO ₂	2,6	1,2	80	2,7
Li ₂ SiO ₃	2,0	2,1	55	1,7
Li ₄ SiO ₄	1,9	3,6	50	1,1
Li ₂ ZrO ₃	1,4	1,1	70	1,8

deshalb vorgenommen, weil die Messungen der Festigkeit bisher mit großen Unsicherheiten behaftet sind, die keine deutlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Brutstoffen erkennen lassen.

Abbildung 103 zeigt Druckfestigkeitsmessungen an Li₂SiO₃ im Vergleich mit dem Streuband für LiAlO₂, das unter Bezugnahme auf den ermittelten Korngrößeneinfluß angegeben wurde, sowie mit anderen Ergebnissen aus Einzelmessungen an Li₂O, Li₄SiO₄ und Li₂ZrO₃. Offenbar lassen sich bestimmte typische Festigkeitsniveaus, die einer unterscheidenden Bewertung der verschiedenen Brutstoffe dienen können, kaum festlegen. Die Festigkeitswerte sind stark von der Gefügestruktur und damit von der Art und der Qualität des jeweiligen Herstellungsverfahrens für die Brutstoffe abhängig.

Kriechversuche zur Untersuchung der Langzeitfestigkeit bei hohen Temperaturen zeigten, daß Li₂O eine

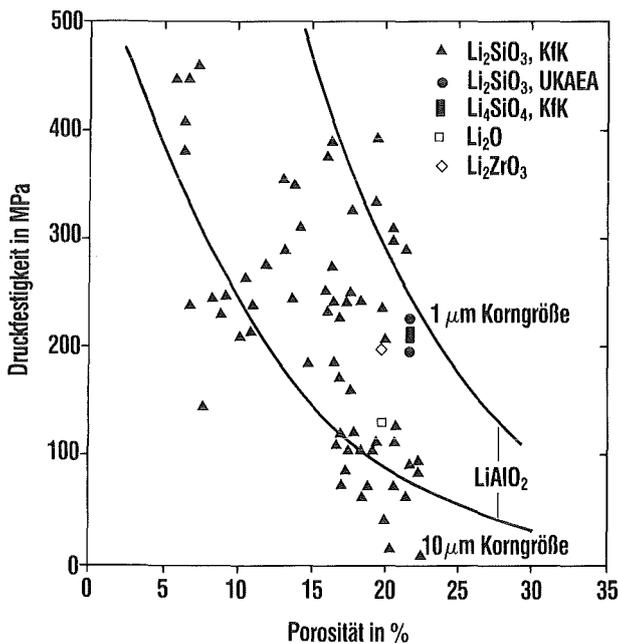


Abb. 103: Druckfestigkeit keramischer Brutstoffe in Abhängigkeit von der Porosität

Sonderstellung einnimmt [4]. Hier ist u. U. sogar unterhalb 600°C noch mit einer hohen Kriechplastizität zu rechnen, deren Ursache auch die Stabilität der Gefügestruktur in Frage stellen könnte. Diese Sonderstellung bestätigte sich auch bei Untersuchungen des chemischen Verhaltens der Brutstoffe. In umfangreichen Versuchsreihen zur Reaktion mit potentiellen Hüllmaterialien, vor allem Cr-Ni-Stahl, erwies sich nur Li₂O als beträchtlich aggressiv [5].

3.7.3 Tritium-Freisetzung

Das Ziel der Untersuchungen zur Tritiumfreisetzung ist es, die Tritiumtransportprozesse im Brutstoff so weit aufzuklären, daß das Verhalten eines Fusionsreaktorblankets unter typischen Bedingungen beschrieben werden kann. Die Tritiumfreisetzung wird sowohl „in-pile“ als auch in Ausheizexperimenten nach Neutronenbestrahlung „out-of-pile“ untersucht. In den in-pile Tests am Siloe-Reaktor in Grenoble werden die Proben temperatur, der Neutronenfluß sowie der Strom und die chemische Zusammensetzung des Heliumspülgases durch Zusätze von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf variiert. Wenn Gleichgewichtsbedingungen erreicht sind, können Verweilzeiten des Tritiums im Brutstoff gemäß $\tau_I = I/p$ (Inventar I, Produktionsrate p) berechnet werden. Die so ermittelten Verweilzeiten sollten — gleiche Randbedingungen vorausgesetzt — direkt auf Fusionsreaktorblankets übertragbar sein. Die Ausheizexperimente nach Bestrahlung dienen dagegen dazu, den Einfluß verschiedener Parameter festzustellen, um auf diese Weise die wichtigen Transportprozesse zu identifizieren.

Insgesamt wurden bisher zwei in-pile Tests und einige hundert Ausheizexperimente an unterschiedlichen Li₂SiO₃- und vor allem Li₄SiO₄-Proben durchgeführt [6, 7]. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- Die Tritiumfreisetzung aus dem Orthosilikat Li₄SiO₄ ist wesentlich schneller als die aus dem Metasilikat Li₂SiO₃. Damit die Freisetzung aus Metasilikat vergleichbar schnell wird wie aus Orthosilikat, muß die Temperatur etwa 200°C höher liegen.

- Die Tritiumverweilzeiten verschiedener Orthosilikatproben differieren um bis zu zwei Größenordnungen. Das zeigt Abbildung 104, in der die unterschiedlich ermittelten Verweilzeiten (τ_I und aus dem zeitlichen Verlauf der Freigabegeschwindigkeit ermitteltes τ_s) für die Probe P6 des in-pile Experiments LISA-2 im Vergleich mit τ_I -Daten der übrigen Proben dargestellt sind. Ergänzend sind einige durch frühere Ausheizexperimente an Orthosilikatkugeln gewonnene, durch Diffusion kontrollierte Verweilzeiten eingetragen (KFA Jülich), die insbesondere bei niedrigen Temperaturen deutlich kleiner sind. Die kürzesten Verweilzeiten in den Orthosilikatproben P6 und P4 (s. Abb. 104) sind jedoch noch ausreichend klein für Fusionsreaktorblankets.

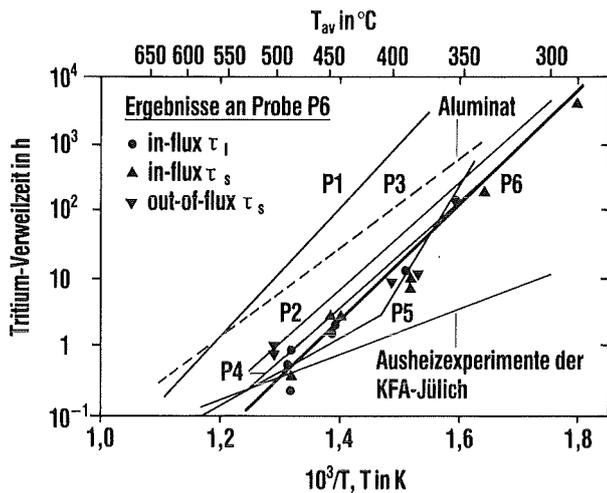


Abb. 104: Tritiumverweilzeiten in fünf verschiedenen Li_4SiO_4 -Proben und einer LiAlO_2 -Probe im in-pile Experiment LISA-2 des Siloe-Reaktors: P1 = 0,5 mm \varnothing -Granulat, P2 = 0,5 mm \varnothing -Kugeln, P3 = Aluminat mit 8,0 mm \varnothing -Pellets, P4 = 1,25 mm \varnothing -Kugeln, P5 = 8 mm \varnothing -Pellets, P6 = 0,5 mm \varnothing -Kugeln

• Die an Orthosilikat durchgeführten Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Tritiumfreisetzung nicht durch Diffusion, sondern durch langsamere Desorptionsprozesse bestimmt wird.

Die laufenden Untersuchungen konzentrieren sich darauf, die wichtigsten Transportprozesse im Orthosilikat zu identifizieren und sie theoretisch so weit zu modellieren, daß das Verhalten von Blankets beschrieben werden kann. Neben Orthosilikat wird zunehmend auch Metazirkonat Li_2ZrO_3 , das in ersten Tests eine relativ schnelle Tritiumfreisetzung gezeigt hat, in die Untersuchungen einbezogen.

Literatur zu 3.7

- [1] D. Vollath, H. Wedemeyer, E. Günther, Improved methods for fabrication of lithium silicates, *J. Nucl. Mater.* 133 - 134 (1985) 221 - 225
- [2] D. Vollath, H. Wedemeyer, On the preparation of the lithium silicates series from Li_2SiO_3 to Li_8SiO_6 , *J. Nucl. Mater.* 141 - 143 (1986) 334 - 338
- [3] R.-D. Penzhorn, H.R. Ihle, P. Schuster, K. Zmbov, The evaporation process of solid lithium metasilicate, *J. Nucl. Mater.* 155 - 157 (1988) 471 - 475
- [4] W. Dienst, H. Zimmermann, Investigation of the mechanical properties of ceramic breeder materials, *J. Nucl. Mater.* 155 - 157 (1988) 476 - 479
- [5] P. Hofmann, W. Dienst, Compatibility studies of metallic materials with lithium-based oxides, *J. Nucl. Mater.* 155 - 157 (1988) 485 - 490
- [6] W. Breitung, H. Elbel, J. Lebkücher, G. Schumacher, H. Werle, Out-of-pile tritium extraction from lithium silicate, *J. Nucl. Mater.* 155 - 157 (1988) 507 - 512
- [7] H. Werle, W. Breitung, M. Briec, R. G. Clemmer, H. Elbel, H. E. Häfner, M. Masson, G. Schumacher, H. Wedemeyer, The LISA-2 experiment: In-situ tritium release from lithium orthosilicate (Li_4SiO_4), *J. Nucl. Mater.* 155 - 157 (1988) 538 - 543

3.8 Glaswerkstoffe für die Behandlung radioaktiver Abfälle

Schon zu Beginn der 50er Jahre, als die Entsorgungsstrategien für hochradioaktive Abfälle Konturen annahmen, hat man Alkaliborosilikat-Glaswerkstoffe als Abfallform vorgeschlagen und die Entwicklung geeigneter Rezepturen bis heute weltweit konsequent durchgeführt. Das Prinzip dieser Abfallform besteht in der Auflösung der Oxide des Abfallstroms, der der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente entstammt, in einer speziellen Glasschmelze, die nach dem Abkühlen das feste Glasprodukt bildet. Die Abfalloxide sind durch den Auflösenvorgang zu Bestandteilen der Glasstruktur geworden und dadurch homogen im Produkt verteilt.

Für die industrielle Herstellung dieser Abfallform sind in verschiedenen Ländern unterschiedliche Schmelzersysteme zur technischen Reife entwickelt und als kerntechnische Anlagen gebaut worden. Der Betrieb erfordert ein geeignetes Grundglas, dessen Rezeptur auf die jeweilige Abfallzusammensetzung abgestimmt sein muß. Die Referenzdaten der salpetersauren Abfalllösung HAWC (high active waste concentrate) sind in Abbildung 105 zusammengefaßt. Man unterscheidet die Spaltprodukte, Transuranelemente und Korrosionsprodukte. Bis auf die Platinmetalle Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh) und Palladium (Pd) sowie Jod (I) und Selen (Se) sind alle anderen Elemente prinzipiell in Borosilikatglasschmelzen löslich. Die Platinmetalle bilden im wesentlichen zwei schwerlösliche Verbindungen, RuO₂ und Legierungen (Pd, Rh)_xTe_y. Eine geringe Löslichkeit weisen die Oxide des Molybdäns und des Chroms auf, so daß Molybdän wegen seiner höheren Konzentration im Abfall auch den Beladungsgrad des Glasproduktes mitbestimmt. Eine Überladung würde zur Bildung wasserlöslicher Molybdate (sog. Gelbe Phase) führen.

Für Simulationsexperimente, die den aktiven Versuchen vorausgehen, werden alle inaktiv verfügbaren Elemente eingesetzt. Das bedeutet, man verzichtet auf die Transurane und Technetium. Da die Löslichkeit einiger Elemente zum Teil stark von ihrem Oxidationszustand abhängt, ist es wichtig, über die Sauerstoffverfügbarkeit in der Glasschmelze und damit über die Ausbeuten von Redoxpaaren genaue Informationen zu haben.

3.8.1 Die Verglasungstechniken

Hochradioaktive Abfälle können durch verschiedene Schmelzertechniken im Sinne einer Auflösung verglast werden. Drei Möglichkeiten seien genannt: Das Pot-Verfahren, der AVM-Prozeß (Atelier Vitrification Marcoule) und der flüssiggepeiste Schmelzer LFCM (liquid-fed ceramic melter). Beim Pot-Verfahren wird ein metallischer Schmelzer chargenweise mit Grundglasbestandteilen und dem HAWC befüllt, das Gemisch getrocknet, kalziniert und aufgeschmolzen. Am Ende des Einschmelzprozesses wird die Produktschmelze über einen Bodenauslauf entnommen. Beim AVM-Verfahren werden Grundglas und HAWC-Kalzinat kontinuierlich in einen metallischen Schmelzer gegeben. Die Glasproduktschmelze wird diskontinuierlich entnommen. Charakteristisch für die beiden sehr unterschiedlichen Verfahren ist ein begrenzter Durchsatz. Demgegenüber arbeitet das LFCM-Verfahren einstufig und kontinuierlich [1]. Die Einzelschritte Verdampfen, Kalzinieren und Verglasen erfolgen simultan in einem Apparat, und der erzielbare Durchsatz liegt erheblich über dem der anderen Verfahren. Die Produktschmelzen werden ebenfalls diskontinuierlich abgefüllt. Abbildung 106 zeigt das Schema eines solchen einstufigen Schmelzersystems, LFCM, wie es u. a. im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) entwickelt wurde. Der Schmelzofen wird kontinuierlich mit HAWC und diskontinuierlich mit Grundglaskugeln (etwa 1,2 mm Ø) beschickt. Auf der heißen Schmelzbadoberfläche verdampfen Wasser und Salpetersäure, wodurch die Temperaturen im Oberofen niedrig gehalten werden. Auf dem Schmelzbad bildet sich eine „Kalte Kappe“ aus, in der die wesentlichen chemisch-physikalischen Vorgänge der Verglasung gleichzeitig ablaufen. Der Wärmeeintrag in die Schmelze erfolgt durch elektrische Direktbeheizung über eingetauchte Elektroden aus Inconel 690. Deshalb muß die Glasschmelze eine bestimmte elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Konvektionsströmungen im Glasbad, ermöglicht durch

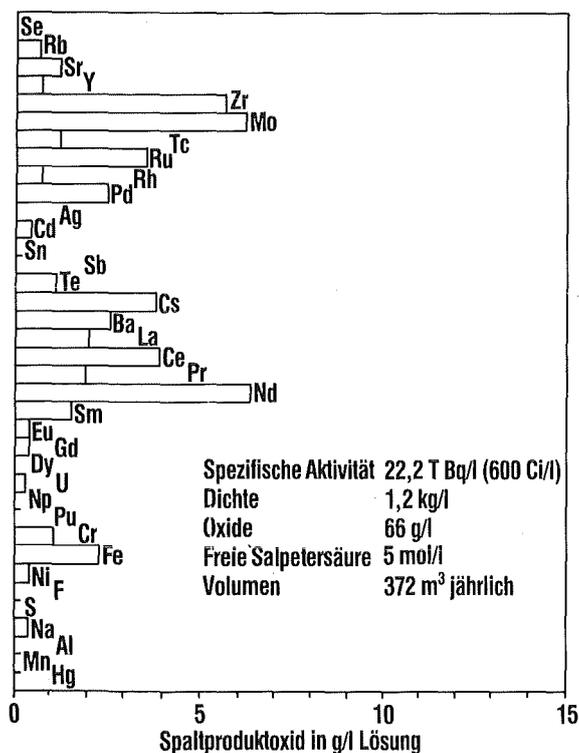


Abb. 105: Hochradioaktives Abfallkonzentrat HAWC (Planungsdaten)

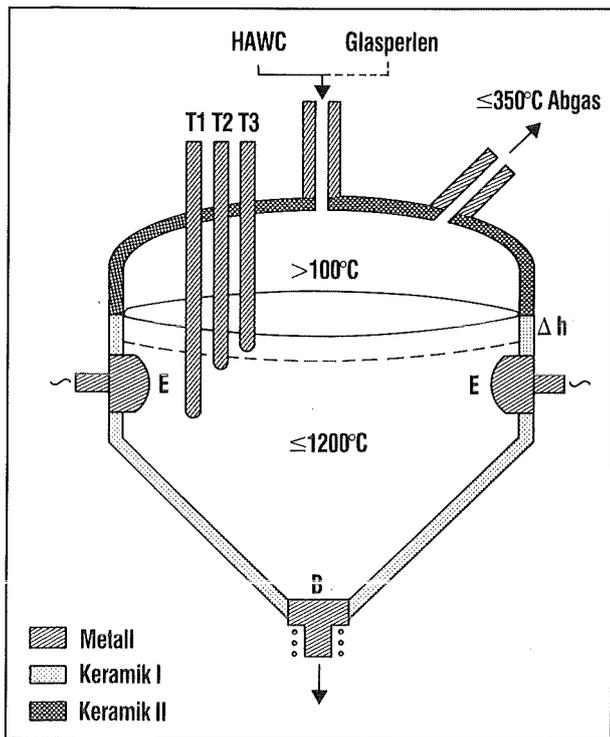


Abb. 106: Schema des einstufigen Schmelzersystems LFCM (Liquid-fed ceramic melter); Δh = Füllstandhöhe, T = Thermoelemente, E = Elektroden, B = Bodenauslauf

entsprechend geringe Zähigkeit der Schmelze, tragen kontinuierlich Material von der Unterseite der Prozeßzone ab und fördern die vollständige Auflösung der Abfalloxide und Verteilung von unlöslichen Platinmetallphasen. Agglomerationen solcher Phasen im unteren Teil des Schmelzersystems sollen über geneigte Flächen zum Bodenauslauf fließen.

Neben den beschriebenen Schmelzglasprodukten sind auch Glasprodukte durch Drucksintern herstellbar. Diese enthalten aber nur einen begrenzten Teil der Abfalloxide in gelöster Form, während der größte Teil in kristalliner Form vom Glas umschlossen ist. Solche inaktiven Sinterglasprodukte sind im Rahmen eines Pilotprojekts im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) hergestellt worden [2]. Das zugehörige Verfahrensschema zeigt Abbildung 107. Die Herstellung ist mehrstufig. Abweichend von der Schmelzertechnik wird die salpetersaure Abfalllösung zunächst mit Formaldehyd denitriert und anschließend mit einer Grundglasfritte in einem Mischer bei etwa 150°C gemischt und getrocknet. Die agglomeratfreie Pulvermischung wird in einem mit Graphitfasern ausgekleideten Edelstahlbehälter abgelassen. Diese Behälter sind stufenförmig ausgebildet (Abb. 107) und könnten daher unmittelbar als gestapelte Einheiten zur Endlagerung verwendet werden. Bei einer „in-can Kalzinierung“ der Gläser VG 98/12-15 LWR bzw. SG 7-15 über mindestens 24 h bei 580 bzw. 680°C werden die restlichen Nitrate zersetzt, und

oberflächlich noch adsorbiertes Wasser wird entfernt. Das Gemisch wird anschließend bei 650 bzw. 750°C für 4 bis 6 h druckgesintert. Viskoses Fließen des Glases ist der Sintermechanismus, somit kann der erforderliche Druck von 0,4 bis 1 MPa gering sein. Das Verfahren wurde an Proben mit 30 cm Durchmesser demonstriert. Eine kerntechnisch ausgelegte Verfahrensentwicklung zur Verfestigung von HAWC ist gegenwärtig nicht absehbar, da weder die notwendigen Durchsätze erreichbar sind noch eine einfache Verfahrensführung möglich erscheint. Für die Konditionierung spezieller Abfälle besitzt das Drucksinterverfahren ein gewisses Potential.

3.8.2 Das Grundglas für das LFCM-System

Für die Entwicklung der Glasrezepturen bestand die allgemeine Forderung nach möglichst niedrigen Einschmelztemperaturen, um den Radionuklidaustrag beim technischen Prozeß gering zu halten und die Standzeit des Schmelzersystems zu vergrößern, sowie nach guter hydrolytischer Beständigkeit, um die mögliche Freisetzung von Radionukliden über den Wasserpfad aus einem Endlager zu begrenzen. Daher hat man sich früh für Natriumborosilikatgläser entschieden, da sie beide Anforderungen gut vertretbar erfüllen. Heute ist in allen Ländern, die eine HAWC-Verglasung betreiben bzw. betreiben werden, ein geeignetes Borosilikatglas verfügbar. Die Entwicklungsarbeiten zu den in der Zusammensetzung recht ähnlichen Gläsern wurden empirisch geführt. Dazu ging man von einem bestimmten Glas mit bekannten Eigenschaften aus und modifizierte sie durch Variation der Zusammensetzung sowohl im Verhältnis der Grundoxide Na_2O , SiO_2 und B_2O_3 als auch durch Zugaben von bis zu fünf weiteren Oxiden, wie Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , CaO und MgO . Bei relativ kleinen Veränderungen in der Zusammensetzung kann man lineare Zusammenhänge bei den Eigenschaftsänderungen erwarten, wobei in der Regel die Richtung der Änderung

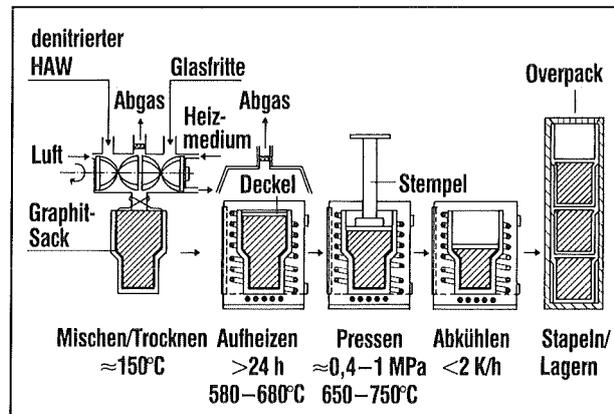


Abb. 107: Schema des Verfahrens zur Herstellung von HAWC-Sinterglasprodukten durch einaxiales (in-can) Drucksintern

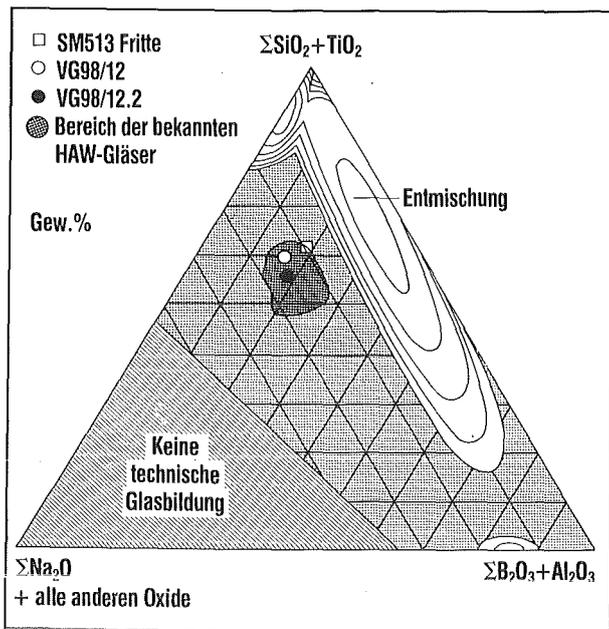


Abb. 108: Bildung einphasiger Borosilikatgläser im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ und Zusammensetzungsbereich einiger Grundgläser für den HAWC-Verglasungsprozeß

aus eigenen Erfahrungen und den Informationen aus der Literatur voraussagbar ist.

Für das LFCM-System müssen Grundgläser verfügbar sein, deren Viskosität und elektrische Leitfähigkeit bestimmten Werten, aber auch bestimmten Temperaturabhängigkeiten genügen. In Abbildung 108 ist in einem Konzentrationsdreieck der Bildungsbereich einphasiger Gläser im Grundsystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ eingezeichnet. Mit der angegebenen Normierung können die weiteren Oxide einbezogen werden. Der einphasige Bereich wird jedoch sehr stark eingeengt, und Entmischung herrscht vor, wenn man zum System $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ übergeht. Soll also Li_2O zur Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit in eine Glasrezeptur aufgenommen werden, dann muß sorgfältig geprüft werden, ob die neue Grundglasschmelze einphasig ist. Der Zusammensetzungsbereich der bisher vorgeschlagenen Grundgläser und Glasprodukte ist hervorgehoben. Einige in der Bundesrepublik bereits im technischen Maßstab im INE mit simuliertem bzw. mit echtem Abfall in der PAMELA-Anlage in Mol (Belgien) erprobten Grundgläser (VG 98/12, VG 98/12.2 bzw. SM 513) sind in Abbildung 108 eingetragen.

Es ist wichtig, daß die Grundgläser in ihrer Zusammensetzung außerhalb des Entmischungsbereichs liegen, damit während ihrer Verarbeitung makroskopische flüssig-flüssig-Entmischungen mit deren Folgen für Fließverhalten und Entglasung ausgeschlossen sind. Zur individuellen Ausbildung ihrer wichtigen Eigenschaften Viskosität und elektrische Leitfähigkeit sind die erwähnten weiteren Oxide in unterschiedlichen Verhältnissen beigemischt. Ihre gleichzeitige An-

wesenheit hat eine starke Wirkung auf Kristallwachstumsvorgänge in der Schmelze, so daß die durch heterogene Keimbildung gesteuerten Entglasungsvorgänge unterdrückt bzw. stark verlangsamt werden.

Die erste Entwicklung für das Grundglas VG 98/12 orientierte sich bezüglich Viskosität und elektrischer Leitfähigkeit an den Bedürfnissen eines frühen keramischen Schmelzersystems. Im Lauf der technischen Erprobung weiter entwickelter Schmelzer mit Prozeßtemperaturen $< 1150^\circ\text{C}$ und verschiedener Abfallsimulate hat sich herausgestellt, daß Produktschmelzen mit niedrigerer Viskosität und elektrischer Leitfähigkeit den Verglasungsbetrieb erleichtern. Geringfügige Rezepturänderungen führten zum neuen Grundglas VG 98/12.2. Beide Zusammensetzungen sind in Abbildung 109 als Histogramm dargestellt. Diese Grundgläser zeichnen sich besonders durch ihre Stabilität gegenüber Phasenumwandlungen aus, sie zeigen keine flüssig-flüssig-Entmischungen und sie entglasen außerordentlich langsam. Die Entwicklung von Borosilikatgläsern für die HAWC-Verfestigung ist ausgereift und abgeschlossen. Anpassungen an wechselnde Erfordernisse der Verfahrenstechnik sind jederzeit durch geringfügige Änderungen der Zusammensetzung möglich, ohne daß sich die optimierten Produkteigenschaften signifikant ändern.

3.8.3 Schmelzglas- und Sinterglasprodukte

Die technischen Glasprodukte (GP) als Abfallform für den HAWC müssen die an Laborproben optimier-

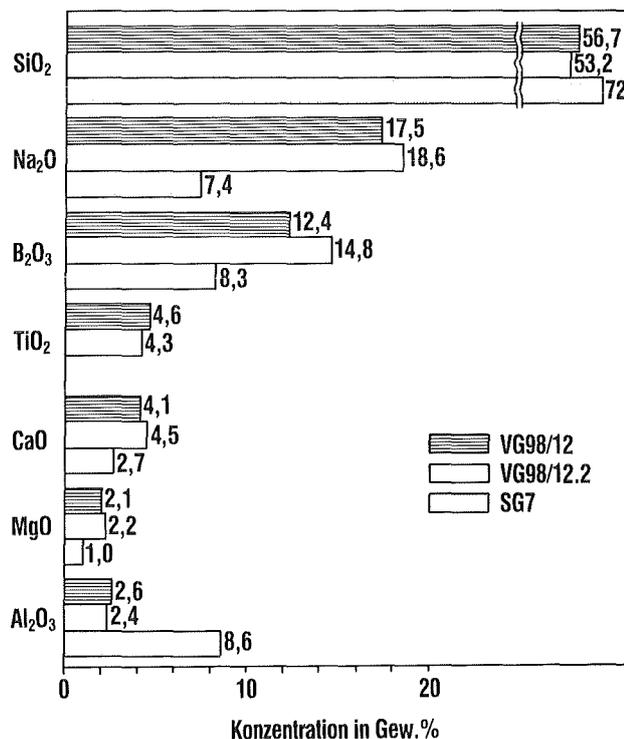


Abb. 109: Zusammensetzung der Grundgläser VG 98/12, VG 98/12.2 und SG 7

Tab. 12: Eigenschaften der HAW-simulierten Borosilikatglasprodukte GP 98/12.2 und SG 7-15

Eigenschaft	GP 98/12.2	SG 7-15
HAW-Oxidanteil in Gew.-%	15	15
Dichte in Mg/m ³	2,77	2,56
Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient bei 100–400°C in 10 ⁻⁶ K ⁻¹	8,8	6,8
Viskosität bei 900°C in Pa·s	300	—
Viskosität bei 1150°C in Pa·s	5,5	—
Spezifische Wärmekapazität bei 30–500°C in J/g·K	1,1	1,1
Wärmeleitfähigkeit bei 200°C in W/m·K	1,2	1,6
Elektrische Leitfähigkeit bei 1150°C in Ω ⁻¹ m ⁻¹	20	—
Charakteristische Temperaturen:		
Transformationspunkt in °C	543	840
Deformationspunkt in °C	590	—
Erweichungspunkt in °C	600	—
Auslaugrate in kg m ⁻² ·d ⁻¹ (200°C, 100 bar, 30 Tage, Laborprobe)	Dest. Wasser 5,8·10 ⁻⁷ 7 M NaCl-Lsg. 3,7·10 ⁻⁷ Q-Lauge 1,8·10 ⁻⁷	— — —

ten Eigenschaften aufweisen, d. h. die Produkte müssen in der Glasmatrix homogen sein und die unlöslichen Bestandteile dispergiert enthalten. In Tabelle 12 ist ein Satz wichtiger Produktdaten für ein GP 98/12.2 mit 15 Gew.-% HAW-Oxiden aufgeführt. Der Homogenität kommt ein hoher Stellenwert zu, sie ist Maß für die Produktqualität. Sie wird sichergestellt durch die Wahl der Rezeptur des Grundglases und die Prozeßkontrolle, wobei die Körnung des Grundglases, die Dosieraten von HAWC und die Schmelzbadbedeckung entscheidende Faktoren sind. Die Verweilzeit im Schmelzofen muß zur Homogenisierung ausreichend sein. Die Glasproduktschmelzen werden in Edelstahlkanister („Kokillen“) abgefüllt und anschließend gasdicht verschweißt. In diesen Gebinden gelingt es, durch geeignete thermische Behandlung Rißbildungen im Glasprodukt gering zu halten.

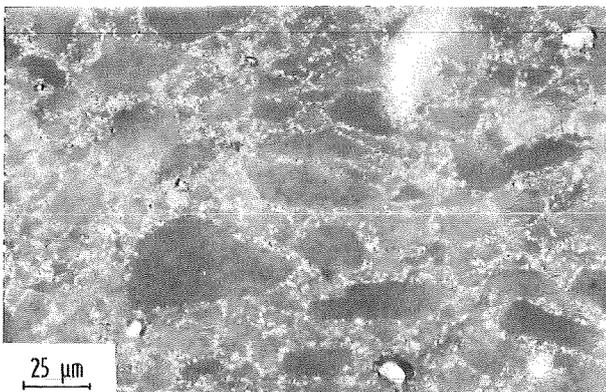


Abb. 110: Gefüge eines SG 7-Sinterglasprodukts mit 15 Gew.-% HAWC-Oxidbeladung

Die Sinterglasprodukte sind dicht (>95 % th. D.) und makroskopisch homogen. Im Gegensatz zu erschmolzenen Glasprodukten sind in den druckgesinterten Mischungen aus z. B. HAWC-Oxiden und Grundglas die meisten Abfalloxide jedoch nicht in der Glasmatrix gelöst. Sie sind mikroskopisch heterogen in der Glasmatrix eingeschlossen, und über ihren chemischen Zustand ist wenig bekannt. Besonders Cäsium diffundiert bei den niedrigen Prozeßtemperaturen von 750°C in die Glasmatrix. Abbildung 110 zeigt ein typisches Gefüge mit Platinmetalleinschlüssen und fein verteilten Abfalloxiden zwischen größeren Glasvolumina. Grundsätzlich unterscheiden sich die makroskopischen Eigenschaften der Sintergläser (Tab. 12) kaum von denen der Schmelzgläser. Beim Sintern muß der flüssige Zustand nicht erreicht werden. Höher schmelzende Gläser, wie SG 7 mit reduziertem Alkali- und erhöhtem SiO₂- und Al₂O₃-Anteil können eingesetzt werden. Dieses Glas und das Sinterprodukt besitzen eine höhere Auslaugbeständigkeit als alkalreichere Borosilikatgläser. Während das Sinterglas VG 98/12-15 LWR und das Schmelzglasprodukt GP 98/12.2 im gleichen Bereich liegen, weist das Sinterglas SG 7-15 erwartungsgemäß eine bessere Auslaugbeständigkeit auf.

3.8.4 Hydrolytische Beständigkeit von Glasprodukten

Die viel zitierten Auslaugraten liegen zwischen 10⁻⁶ und 10⁻⁷ (kg m⁻²·d⁻¹), und sie tragen allein als Qualitätsmerkmal von glasartigen Abfallformen lediglich den Charakter einer Klassifizierung. Diese Raten relativieren sich in ihrer Aussagekraft, wenn man sie im

Zusammenhang mit dem Szenario des geplanten salinaren Endlagers betrachtet. Beim vorgesehenen Bohrlochkonzept mit dünnwandigen Behältern werden nach der Konvergenz des Salzes auf die Kokillensäule im ungünstigsten Falle wenige Liter Salzlake pro einzelner Kokille innerhalb eines langen Zeitraums zu erwarten sein. Aus dem gegebenen Oberflächen- zu Volumenverhältnis für die hydrolytischen Wechselwirkungen kann eine rasche Sättigung mit sehr starker Rückwirkung auf den weiteren Angriff hergeleitet werden. Dadurch werden auch Unterschiede in den Korrosionsraten, die anfänglich sehr ausgeprägt sein können, letztlich wenig ins Gewicht fallen.

Literatur zu 3.8

- [1] H. Pentinghaus, Zur Chemie der Verglasung von HAWC, in KfK-Bericht 4177 (1987) 148 - 185
- [2] S. Gahlert, Pulvertechnologische Verglasung von simuliertem, hochradioaktivem Abfall, KfK-Bericht 4361 (1988)

3.9 Polymere

Die Arbeiten auf dem Gebiet der Polymere sind im Kernforschungszentrum schwerpunktmäßig auf zwei unterschiedlichen Ebenen, der Materialforschung und der Festkörperphysik angeordnet. Polymere werden neben ihrer Verwendung als einphasige Werkstoffe auch als Matrix für Faser- und Teilchenverbunde eingesetzt. Die Bestimmung von Eigenschaften und — darauf aufbauend — Materialverbesserungen in dieser Werkstoffklasse erfolgen im Institut für Material- und Festkörperforschung. Neben diesem Anwendungsbe- reich sind die Polymere von grundlegendem Interesse in der Festkörperphysik; und hier sind die leitenden Polymere — mit der elektrischen Leitfähigkeit des Kupfers vergleichbar — von besonderer Bedeutung. Untersuchungen zur Elektronenstruktur dieser undotierten und dotierten Polymere werden im Institut für Nukleare Festkörperphysik durchgeführt.

3.9.1 Polymere Werkstoffe

Polymere haben neben ihrer eigenständigen Verwendung eine große Bedeutung als Matrix für Faser- oder Teilchenverbunde erlangt. Für eine Reihe von Anwendungen sind Polymere und deren Faserverbunde eine geeignete oder notwendige Materialklasse. Ihr Einsatzgebiet liegt unterhalb eines Temperaturbereichs von ca. 300° C und reicht bis zu tiefsten Temperaturen. Die Anwendungen im Flug- und Fahrzeugbau steigen wegen der hohen Werte für die Festigkeit und den Elastizitätsmodul (mit Kohlefaserverbunden bis zu sieben mal höher als bei Stahl) stetig an. Bei tiefen Temperaturen werden polymere Werkstoffe in der Welt- raumforschung oder im Zusammenhang mit der Su- praleitung und für Kryostate eingesetzt (s. Beitrag 2.4). Die hohe thermische und elektrische Isolierfähig- keit spielt dabei eine wichtige Rolle [1, 2, 3].

Es ist ein enormer Vorteil von Faserverbunden, daß man je nach Anwendung eine optimale Faseranord- nung wählen und so „maßgeschneiderte“ Bauteile er- stellen kann. Prinzipiell ist es möglich, die Eigenschaf- ten von polymeren Verbundstoffen aus den Eigen- schaften der Polymermatrix und des Füllers zu berech- nen. Dabei sind die Art und Menge des Füllers und bei Fasern deren Anordnung von entscheidender Bedeu- tung. Die statische und dynamische Bruchfestigkeit hängt darüber hinaus wesentlich von der Produktions- methode und der Homogenität der gewünschten Fa- seranordnung ab. Entsprechende Prüfverfahren zur Eigenschaftsbestimmung sind erforderlich. Der hete- rogene Aufbau von Verbundmaterialien führt zu fol- genden speziellen Problemen:

- Bond von Matrix und Füllmaterial
- innere thermische Spannungen bei Temperaturän- derung aufgrund der durchweg unterschiedlichen thermischen Ausdehnung der Komponenten

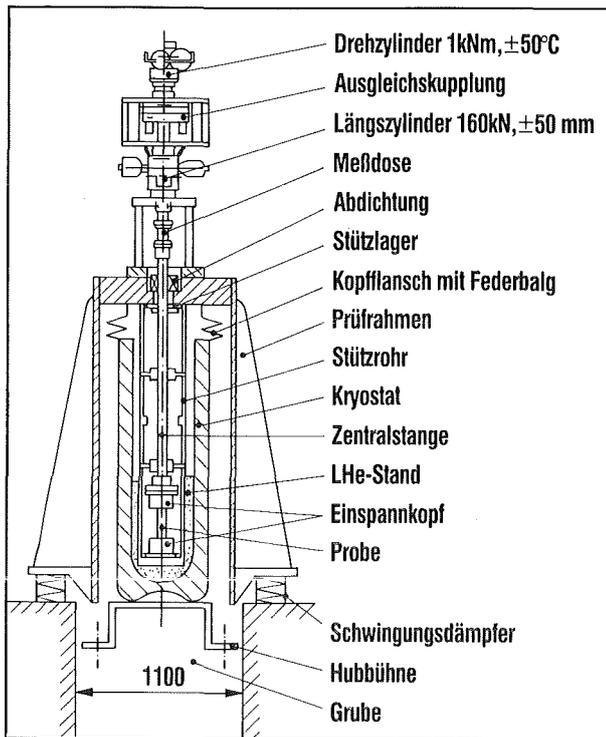


Abb. 111: Zug/Druck-Torsionsprüfmaschine mit Tieftemperatureinrichtung

Bei höheren Temperaturen sind das Langzeitkriechverhalten, bei tiefen Temperaturen die Sprödigkeit der Polymere ein Problem. Bei manchen Anwendungen spielt die Beständigkeit gegen radioaktive Bestrahlung eine Rolle. Für einige Produktionsverfahren von Polymerverbunden ist die Nachverformbarkeit erwünscht. Dazu eignen sich thermoplastische Polymere, die während des Erwärms erweichen. In anderen Fällen sind Duroplaste (z. B. Epoxidharze) anwendbar, die beim Aushärten aus zwei Komponenten vernetzt werden.

Die Selektion einer für den jeweiligen Anwendungsfall geeigneten Polymermatrix ist ein weites Forschungsgebiet und bedarf vielseitiger Untersuchungen. Die Bestimmung der mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften von Polymeren und deren Verbunden ist dazu eine wesentliche Voraussetzung. Aus diesem Grund wurde im Institut für Material- und Festkörperforschung eine Reihe von Prüfapparaturen entwickelt, deren Einsatz von Raumtemperatur bis zu der des flüssigen Heliums reicht. Als Beispiel ist in Abbildung 111 eine Zug/Druck-Torsionsprüfmaschine dargestellt, die es gestattet, mehrachsige Spannungszustände statisch und dynamisch bis herab zu sehr tiefen Temperaturen zu untersuchen. Die dynamische Dauerfestigkeit unter einachsigen Belastungen kann in Prüfmaschinen mit einer Prüffrequenz bis zu 150 Hz bestimmt werden. Der Einsatz dieser hohen Frequenz ist bei tiefen Temperaturen ohne störende Eigenerwärmung möglich, da dort die mechanischen Verlustfaktoren klein sind. Eine Dauerfestigkeit bis zu

85% der statischen Festigkeit wurde bei unidirektionalen Kohlefaserverbunden mit Epoxidmatrix gefunden.

Die Messung der mechanischen und dielektrischen Verlustfaktoren ist insbesondere bei tiefen Temperaturen wichtig. Selbst eine geringe Erwärmung bei dynamischer Belastung ist dann teuer, wenn die Kühlung mit flüssigem Helium erfolgen muß.

Die thermische Ausdehnung von Faserverbunden ist in sehr großen Grenzen durch Faseranteil und Faseranordnung variierbar. Mit organischen Fasern (Kohle, Kevlar) ist in Faserrichtung sogar ein negativer Ausdehnungskoeffizient möglich. Damit ist die Erzeugung von praktisch ausdehnungslosen Platten gegeben, die für verschiedene Anwendungen erforderlich sind ($\alpha < 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Die Bestimmung der linearen thermischen Ausdehnung erfolgt an niederkontraktiven Materialien mit einem hochauflösenden Laser-Interferenzdilatometer. Eine gute thermische Isolation gewinnt man bereits mit ungefüllten Polymeren. Bei tiefen Temperaturen kann man jedoch mit geeigneten Füllern eine wesentliche Steigerung der Isolationsfähigkeit erreichen. Gerade bei sehr tiefen Temperaturen ist oft eine besonders geringe Wärmeleitfähigkeit erforderlich. Dies kann durch Einbetten von sehr feinen Partikeln mit hoher spezifischer Oberfläche in eine Polymermatrix erzielt werden. Bei sehr tiefen Temperaturen liefert die Grenzflächenstreuung zwischen Füller und Matrix (Kapitza-Effekt) einen sehr hohen Wärmewiderstand; z. B. verringern 60 Vol.-%

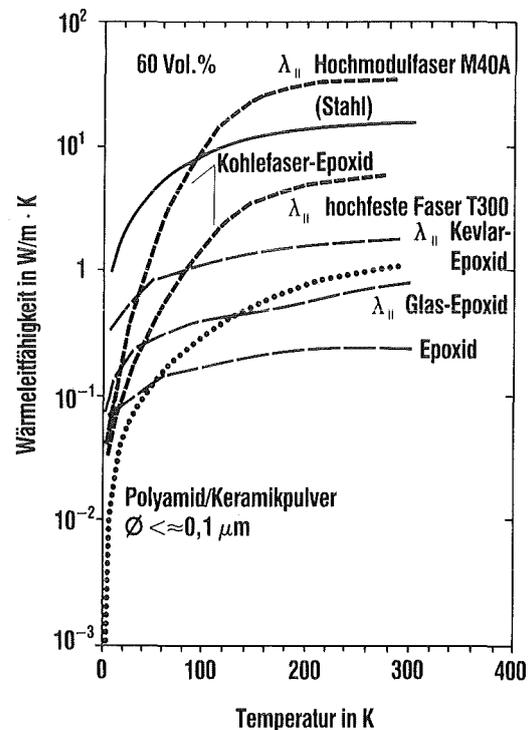


Abb. 112: Wärmeleitfähigkeit von Kohle-Glas- und Kevlar-Faserverbunden (unidirektional) und eines Pulververbundes als Funktion der Temperatur

Pulverfüller mit einem Durchmesser $< 0,1 \mu\text{m}$ bei 2 K die Wärmeleitfähigkeit um den Faktor 50 relativ zu der reinen Polymermatrix. Jedoch auch Kohlefaser-verbunde besitzen unterhalb etwa 20 K geringere Werte als die Polymermatrix. Die Wärmeleitfähigkeit einiger polymerer Werkstoffe ist in Abbildung 112 dargestellt. Die elektrische Durchschlagfestigkeit von polymeren Werkstoffen kann je nach Materialqualität 30 bis 60 kV/mm erreichen.

Wegen der ungeordneten, losen Kettenstruktur von Polymeren treten meist mehrere sekundäre Glasübergänge unterhalb Raumtemperatur auf, die zu Relaxationseffekten führen. Diese wirken sich dominant auf fast alle mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften aus. Dadurch bedingte Eigenschaftskorrelationen erfordern Untersuchungsreihen zur Verifikation oder zur Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten. Wegen ihres Relaxationsverhaltens zeigen Polymereigenschaften eine starke Temperatur- und Zeitabhängigkeit. Dies äußert sich z. B. im Fließverhalten und in der Abhängigkeit der Moduln von der Frequenz oder Belastungsgeschwindigkeit. Die dafür maßgeblichen Relaxationszeiten sind materialspezifisch und hängen deshalb von der chemischen Struktur ab. Nur bei sehr tiefen Temperaturen zeigte sich, daß die Eigenschaften ziemlich unabhängig von der chemischen Struktur sind. Generell besteht jedoch eine Korrelation mit dem Kristallanteil der Polymere, da kristalline Domänen wegen ihrer dichteren und geordneteren Packung wenig relaxationsbehaftet sind. Die Erforschung der relaxationsbehafteten Moleküldynamik liefert Anhaltspunkte zur Verbesserung des Fließverhaltens bei höheren Temperaturen und zur Flexibilisierung im Tieftemperaturbereich.

Eine weitere Variante der Polymerflexibilisierung bei tiefen Temperaturen liegt in der adiabatischen Erwärmung bei schnellen Deformationen begründet. Üblicherweise würde man annehmen, daß sich ein Material gegenüber schnelleren Belastungen steifer verhält. Wegen der geringen spezifischen Wärme und niedrigen Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen tritt jedoch ab einer materialspezifischen Belastungsgeschwindigkeit eine starke lokale Erwärmung an immer vorhandenen Rißspitzen auf, die zu einer Plastifizierung und damit zu einer Hemmung der Rißausbreitung führt. Dies bewirkt einen starken Anstieg der Bruchdehnung und Bruchspannung, wie in Abbildung 113 dargestellt ist. Auch hier zeigt sich wiederum eine materialspezifische Abhängigkeit vom Relaxationsverhalten. Bei Polyethylen (PE) liegt z. B. das für die Plastifizierung verantwortliche sekundäre Relaxationsmaximum bei wesentlich tieferer Temperatur als für Epoxidharze (EP). Folglich genügt bei PE eine geringere Dehnungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$, um durch innere Reibung die notwendige Temperaturerhöhung an den Rißspitzen zu erzeugen. Polycarbonat (PC) liegt in seinem Deformationsverhalten dazwischen.

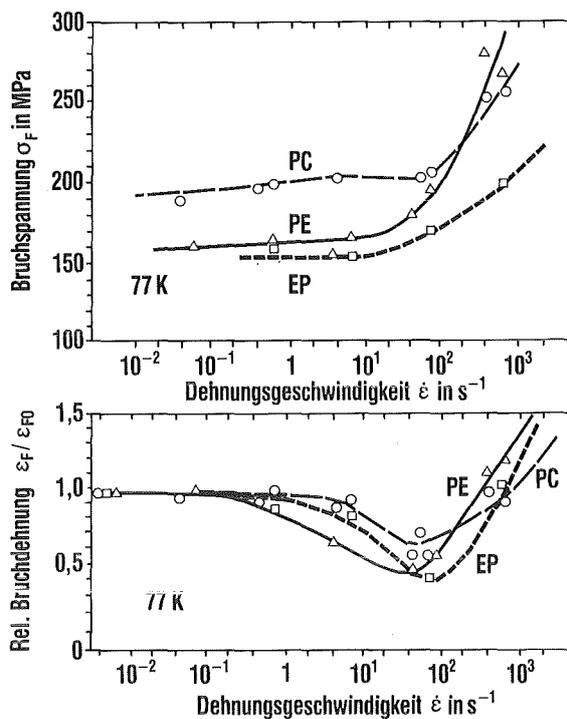


Abb. 113: Abhängigkeit der Bruchspannung σ_F und der Bruchdehnung ϵ_F von der Dehnungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ im Tieftemperaturbereich bei 77 K (ϵ_{F0} ist die statische Bruchdehnung)

Eine Reihe von Materialverbesserungen ist derzeit absehbar. Eine weitere Optimierung kann man durch Polymermischungen und bei Faserverbunden durch Hybridverbunde erreichen, bei denen die spezifischen Eigenschaften unterschiedlicher Fasern kombiniert werden. Dieses weite Feld ist derzeit noch wenig ausgeschöpft.

3.9.2 Grundlagenuntersuchungen zu elektrisch leitenden Polymeren

Polymere sind normalerweise äußerst gute Isolatoren und werden daher als solche häufig in der Elektrotechnik eingesetzt. Im Jahre 1977 wurde in der Arbeitsgruppe von Heeger an der Universität Philadelphia erstmals gezeigt, daß die elektrische Leitfähigkeit des Polymers Polyazetylen um 13 Größenordnungen zunimmt, wenn man es mit Akzeptoren (AsF_6^- , I_3^- , ClO_4^-) oder Donatoren (Li^+ , Na^+ , NH_3^+) dotiert. Dabei wird eine Leitfähigkeit erreicht, die auch in Metallen beobachtet wird. Der höchste berichtete Wert für Polyazetylen ist zur Zeit $1,5 \cdot 10^7 \text{ S/m}$, der sehr nahe bei dem von Kupfer bei Raumtemperatur ($6 \cdot 10^7 \text{ S/m}$) liegt. Dividiert man durch die Dichte, so übertrifft dieses joddotierte Polyazetylen sogar Kupfer bei Raumtemperatur. Viele technische Anwendungen der leitenden Polymere wurden bisher diskutiert: elektrische Abschirmung, antistatische Materialien, wiederaufladbare Batterien, photovoltaische Zellen und — vielleicht für das nächste Jahrtausend — elektronische Bauteile.

ne auf der Basis von leitenden Polymeren und molekularen Kristallen.

Neben dem Anwendungsbereich sind die leitenden Polymere von grundlegender Bedeutung für die Festkörperphysik, da sie quasieindimensionale Systeme darstellen, an denen viele Phänomene relativ einfach zu untersuchen sind. Die Polymere, die sich dotieren lassen, sind die sogenannten konjugierten Polymere. In ihnen sind die Kohlenstoffatome in der sp^2 -Konfiguration hybridisiert, bei der neben den drei in einer Ebene liegenden starken σ -Bindungen senkrecht dazu schwächere π -Bindungen auftreten, die in Strukturformeln durch eine Doppelbindung angedeutet werden. Die Energielücke für die stark gebundenen σ -Elektronen ist etwa 7 eV, während sie für die π -Elektronen nur etwa 1 bis 4 eV groß ist. Die π -Elektronen sind somit leicht transportierbar und daher für die Leitfähigkeit verantwortlich. Ziel der Untersuchungen im Institut für Nukleare Festkörperphysik ist die Bestimmung der Elektronenstruktur der undotierten Polymere, insbesondere die Elektronenstruktur der π -Elektronensysteme. Außerdem steht deren Änderung durch die Dotierung im Vordergrund, da derartige Untersuchungen die Grundlagen zum Verständnis des Leitungsmechanismus liefern. Als Untersuchungsmethode wurde die Elektronenenergieverlustspektroskopie verwendet, bei der hochenergetische Elektronen (170 keV) durch etwa 100 nm dicke Proben transmittiert werden und der Energieverlust als Funktion des Streuwinkels gemessen wird. Daraus können Aussagen über die Frequenz und die Wellenlänge von möglichen Anregungen im Festkörper gewonnen werden. Die Wellenlänge ist verknüpft mit dem reziproken Impulsübertrag. Daher sind Aussagen über die Dispersion von Energiebändern im reziproken Impulsraum, d. h. über die Delokalisierung der Elektronen möglich.

In Abbildung 114 sind die gemessenen Anregungen des Elektronensystems von hochorientiertem, undotiertem Polyazetylen in Richtung der Polymerketten dargestellt. Die geschlossenen Symbole zeigen Anregungen der π -Elektronen, die offenen Anregungen der σ -Elektronen. Die Ergebnisse der Anregungsenergien als Funktion der Wellenlänge λ oder des Impulsübertrags $q = 2\pi/\lambda$ sind die ersten dieser Art für einen eindimensionalen Halbleiter [4]. Für die π -Elektronen wurden ausführliche theoretische Arbeiten durch Neumann und von Baltz an der Universität Karlsruhe durchgeführt. Ein Vergleich von Theorie und Experiment ergab eine Energielücke von 1,8 eV und zum ersten Mal auch eine Bandbreite von 11 eV. Die Experimente an dem Prototyp der leitenden Polymere, dem Polyazetylen, zeigen, daß die π -Elektronenzustände eine Bandbreite besitzen, also stark delokalisiert sind. Ähnliche Untersuchungen wurden auch an anderen konjugierten Polymeren, wie z. B. Polyparaphenylen, Polypyrrol, Polythiophen und Polyphenylenvinylen durchgeführt.

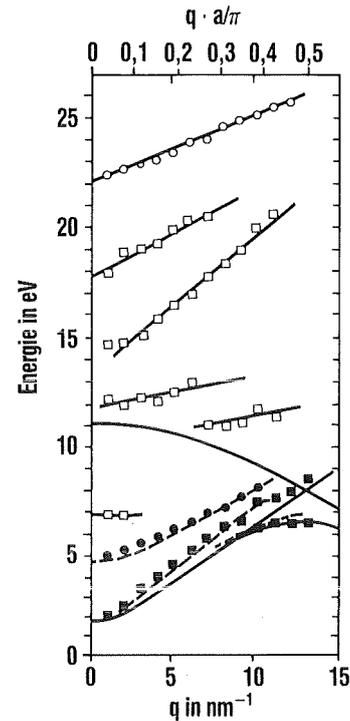


Abb. 114: Anregungsenergien als Funktion des Wellenzahlvektors q oder $q \cdot a/2\pi$ für hochorientiertes Polyazetylen parallel zu den Ketten mit der Gitterkonstante a in Kettenrichtung. Kreise: Kollektive Anregungen, Plasmonen. Quadrate: Einteilchenanregungen, Interbandübergänge. Volle Symbole: Anregungen der π -Elektronen. Offene Symbole: Anregungen der σ -Elektronen. Strichpunktierte Kurven: theoretische Ergebnisse von Neumann und von Baltz (1987)

Bei der Dotierung werden lokale Defekte erzeugt, die zu Defektzuständen in der Energielücke führen. Beim Polyazetylen sind die Defekte die sogenannten Solitonen, die ein Energieniveau in der Mitte der Energielücke (Midgapzustand) bilden. Mit zunehmender Dotierung verbreitert sich der Midgapzustand mehr und mehr, bis ein Überlapp mit den π -Bändern (Valenz- und Leitungselektronenbänder) eintritt. Damit wird der metallische Zustand erreicht. Diese von Mele und Rice entwickelten Vorstellungen konnten durch unsere Messungen voll bestätigt werden. Andere Modelle, die von einem Übergang in ein Polaronmetall ausgehen, stehen in Widerspruch mit unseren Ergebnissen.

Polyazetylen bildet unter den leitenden Polymeren eine Ausnahme. Es zeigt den Solitonenzustand, während für nahezu alle anderen dotierten Polymere Polaronen und Bipolaronen vorhergesagt wurden, die zu zwei Energieniveaus in der Energielücke führen. Experimentell konnten wir die Existenz dieser Defektzustände durch Messungen mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie erstmals bestätigen [5]. In Abbildung 115 sind für kaliumdotiertes Polyparaphenylen typische Anregungsspektren aus den bei der n -Dotierung besetzten Bipolaronenzuständen in das unterste unbesetzte π^* -Band dargestellt. Man sieht deutlich die

beiden Übergänge in der Energielücke von etwa 2,8 eV. Die Form und die Intensitäten stimmen gut mit theoretischen Rechnungen überein. Untersuchungen als Funktion der Dotierkonzentration zeigen wiederum den Überlapp der verbreiterten Defektniveaus mit den π -Bändern. Damit konnte auch hier die Natur des Isolator-Metall-Übergangs experimentell aufgeklärt werden.

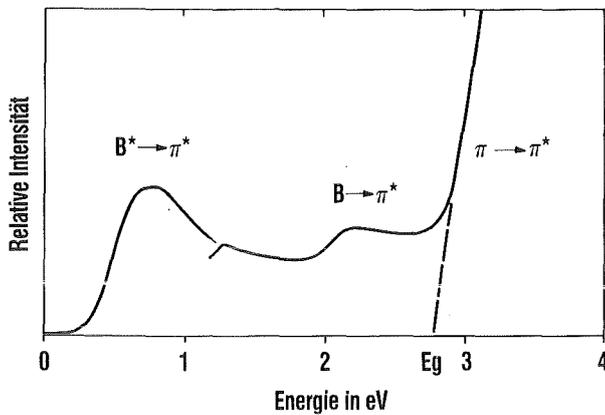


Abb. 115: Übergänge aus den besetzten Bipolaronen-zuständen B und B* in das unterste unbesetzte π^* -Band des kaliumdotierten Polyparaphenylen. Daraus kann auf die durch Bipolaronen verursachten Defektzustände in der Energielücke (2,8 eV) zwischen π - und π^* -Band geschlossen werden. Die hier beispielhaft dargestellten Übergänge treten nahezu bei allen leitenden Polymeren auf

Zur Zeit stehen Untersuchungen der Elektronenstruktur der leitenden Polymere im voll dotierten Zustand im Vordergrund. Von besonderem Interesse ist das System Polyanilin, bei dem nicht nur durch Elektronentransfer von oder zur Kette, sondern auch durch Protonen dotiert werden kann. Dieses System scheint auch für die Anwendung, z. B. für Batterien, ein besonders großes Potential zu besitzen. Von immer größerer Wichtigkeit werden auch die Fragen der Stabilität der leitenden Polymere, da gerade diese den Einsatz der leitenden Polymere begrenzt. Auch hierzu wurden in Zusammenarbeit mit der BASF Untersuchungen durchgeführt. Insbesondere konnte die Anlagerung von Sauerstoff in den Polymerketten nachgewiesen werden.

Literatur zu 3.9

- [1] G. Hartwig, D. Evans (Hrsg.), Proc. nonmetallic materials and composites at low temperatures, 2nd conf., Genf, 1980, Plenum Press 1982; Proc. 3rd conf., Heidelberg, 1984, Plenum Press 1986
- [2] G. Hartwig, Cryogenic properties, in Encyclop. of Polymer Science and Eng. 4 (1986) 450 - 482
- [3] G. Hartwig (Hrsg.), Proc. nonmetallic materials and composites at low temperatures, 4th conf., Heidelberg, 1986, Cryogenics 28 (1988) 213 - 300
- [4] J. Fink, G. Leising, Momentum-dependent dielectric functions of oriented trans-polyacetylene, Phys. Rev. B34 (1986) 5320 - 5328
- [5] G. Creceius, M. Stamm, J. Fink, J. J. Ritsko, AsF₅-doped polyparaphenylene: Evidence for polaron and bipolaron formation, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1498 - 1500

4 Drei Jahrzehnte Materialforschung – ein Rückblick

In allen Bereichen technischer Entwicklung sind Beiträge aus Werkstoffkunde und Materialforschung unverzichtbar. Mit der Gründung der „Kernreaktorbau- und Betriebsgesellschaft“ im Jahr 1956 und dem Aufbau der „Reaktorstation Leopoldshafen“ ab 1957 entstanden sofort vielfältige Anforderungen auf diesen Forschungsgebieten. In den drei Jahrzehnten seither haben sich die überwiegend anwendungsorientierten Aufgabenstellungen geändert und weiterentwickelt, entsprechend den sich nach und nach ausformenden Großprojekten und Arbeitsschwerpunkten. In dem aus der Reaktorstation entstandenen „Kernforschungszentrum Karlsruhe“ (KfK) wird in mehreren Instituten Materialforschung betrieben, und die Spannweite reicht heute von der Grundlagenforschung auf einzelnen Gebieten bis hin zur industrienahe Materialentwicklung. Der engere Rahmen der klassischen Kerntechnik ist längst überschritten. Seit etwa zehn Jahren kommen Materialforschungsaufgaben der Fusionstechnik und eine Reihe Problemstellungen aus dem nichtnuklearen Bereich hinzu, z. B. über Supraleitung, Biomechanik und über Hochleistungswerkstoffe. Auch die eigentliche Festkörperphysik hat einen erheblichen Stellenwert bekommen. Wenn man einmal das gegenwärtige Arbeitsprogramm des KfK nach fachspezifischen Gesichtspunkten aufteilt, fallen auf „Werkstoffe und Materialien“ nicht weniger als 16% des Gesamtaufwands (s. Abb. 116). In Forschungspersonal ausgedrückt sind dies — ohne Infrastrukturleistungen — ca. 200 Mannjahre pro Jahr.

Dieser Beitrag soll die wesentlichen Linien der historischen Entwicklung der Materialforschung seit 1957 nachzeichnen. Es gibt aus der Feder von KfK-Mitarbeitern Hunderte von Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften und auf nationalen und internationalen Tagungen, es gibt Tausende von internen Berichten über die verschiedenen Bereiche und Themen der Materialforschung im KfK. Daraus ließe sich mit großer Sorgfalt und noch größerer Mühe ein sauberes Mosaikbild — räumlich und zeitlich — zusammenfügen. Kurze Übersichten sind die Festschrift „10 Jahre KfK“ [1] sowie ein Sonderheft der KfK-Nachrichten anlässlich „25 Jahre Kernforschungszentrum Karlsruhe 1956–1981“ [2]. Der Forschungsreaktor FR 2 und seine experimentelle Nutzung, auch für die Materialforschung, wurden ebenfalls in einem speziellen Heft der KfK-Nachrichten beschrieben [3]. Für die Materialforschung im KfK stark stimulierende Projekt Schneller Brüter ist ein ausgezeichnete historischer Überblick von W. Marth erschienen [4]. In einem Sonderband des „Journal of Nuclear Materials“ [5] anlässlich des 60. Geburtstags von F. Thümmler geben mehrere Beiträge von KfK-Materialforschern einen Einblick in die vielfältigen Arbeitsgebiete.

Der erste deutsche Eigenbau-Forschungsreaktor FR 2, der 1961 erstmals kritisch wurde, stellt die Keimzelle des späteren Kernforschungszentrums dar, s. Abb. 117. Mit Beginn der Planung im Jahr 1956 setzte auch die intensive Bearbeitung spezifischer Materialfragen besonders für das Brennelement, für das Schwere Wasser als Moderator material, für den Reaktortank aus Aluminium und für die Abschirmung ein. Eine vielfältige Zusammenarbeit mit deutschen Industriefirmen und mit ausländischen Forschungsgruppen, besonders in USA und Kanada, führte in sehr kurzer Zeit zu einer hinreichenden Wissensbasis der damals noch recht wenigen „Materialforscher“ in Karlsruhe. Im Vordergrund standen streng anwendungsbezogene Fragestellungen, wie Bestrahlungsverhalten des vorgesehenen Uranmetallbrennstoffs, Verträglichkeit des Urans mit der Aluminiumhülle in den 32 mm dicken Brennstäben, Aluminiumkorrosion im Wasser des Moderator- und Kühlkreislaufs, Eigenschaften und Handhabung des Schweren Wassers. Man hatte es vielfach mit Tagesproblemen zu tun. Besonders die eigentlichen Reaktormaterialien — für die also im konventionellen Maschinen- und Apparatebau keine Anwendungsvorbilder bestanden — verlangten großen innovativen Einsatz. Die Entwicklung und Bereitstellung von Uranmetallbrennelementen für die Erstcorebeladung des FR 2, die in Abbildung 118 dargestellt sind, erfolgte in Zusammenarbeit mit der Nukleargruppe der DEGUSSA bzw. mit der im Jahr 1960 daraus hervorgegangenen Nuklearfirma NUKEM. Bei dem neuartigen Reaktormaterial Schweres Wasser aber konnte man nicht auf eine hier-

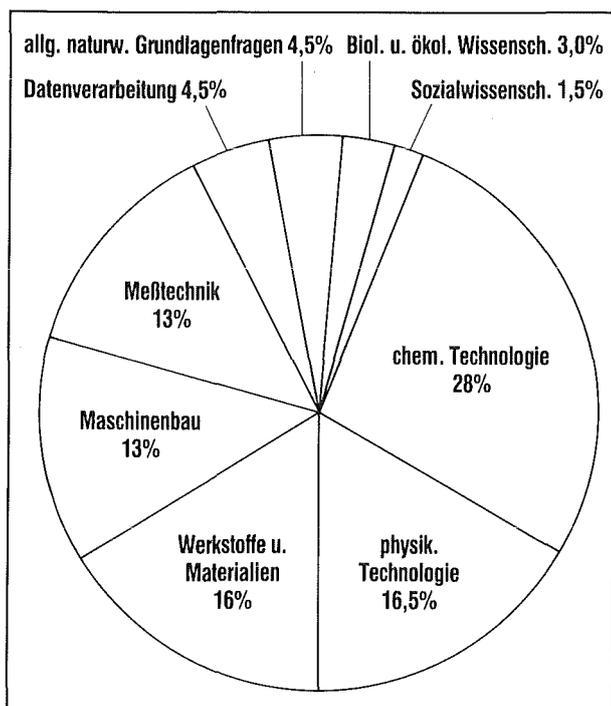


Abb. 116: Arbeitsprogramm des KfK für das Jahr 1988 nach fachspezifischen Gesichtspunkten

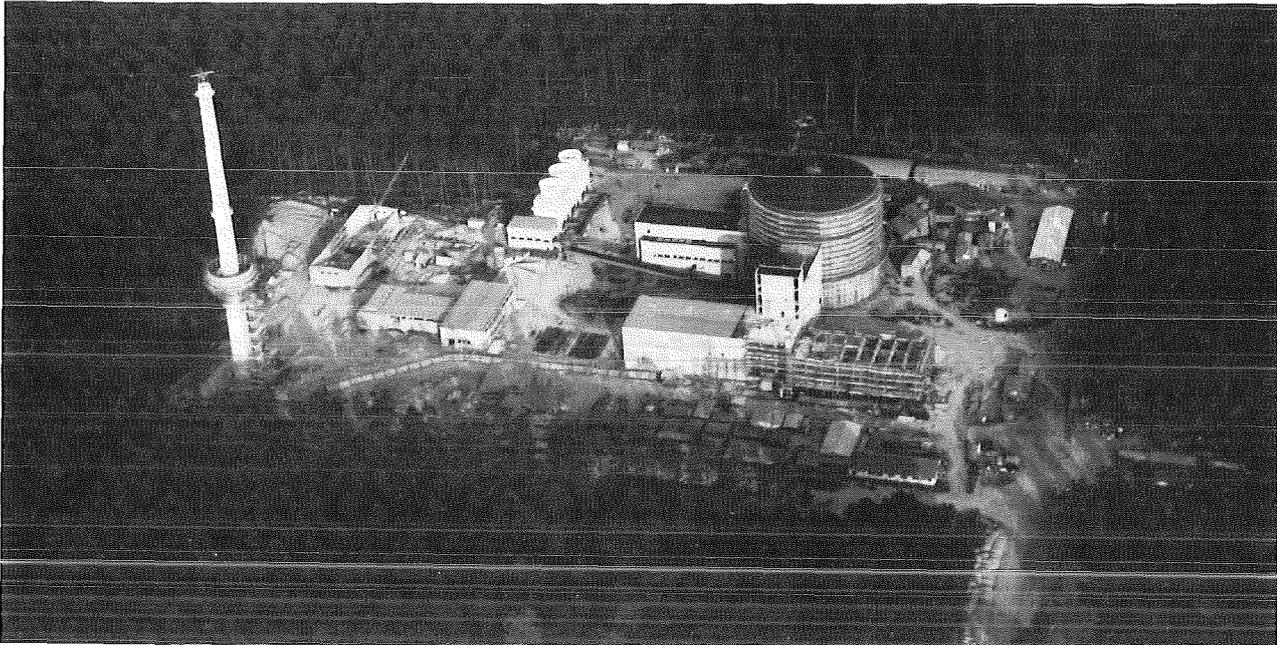


Abb. 117: Baustelle des Forschungsreaktors FR 2 im Hardtwald nördlich von Karlsruhe, Stand 1959

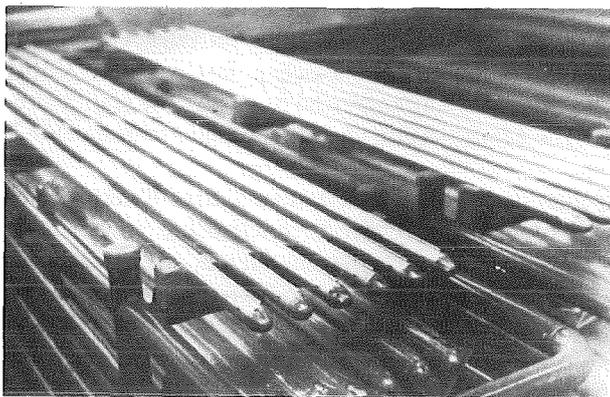


Abb. 118: Brennelemente für die Erstcore-Beladung des FR 2 im Jahr 1961: Uranmetall in Aluminiumhülle; Länge des Brennstabs 216 cm, Stabdurchmesser 3,2 cm



Abb. 119: Verladung der Schwerwasserfässer in Holzverschlägen im Hafen von New York auf die „Bremen“ (1959)

für prädestinierte Industriefirma zurückgreifen. Es mußten im Schnellverfahren Bestimmungsmethoden etabliert werden, damit die Beschaffung, Abnahme und Kontrolle des Schweren Wassers möglich wurden. Das 1958 gegründete erste wissenschaftliche Institut der Reaktorstation — das „Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik“ — hat diese Aufgabe in wenigen Monaten gelöst und nach einem apparativ einfachen Verfahren mit transportablem Gerät die Abnahme und Qualitätskontrolle großer — und sehr kostspieliger — Mengen an Schwerwasser in den USA durchgeführt. Abbildung 119 zeigt die Verladung von Schwerwasserfässern im Jahr 1959 im Hafen von New York.

Die thematische Ausweitung von Kerntechnik und Kernforschung in Karlsruhe führte zur Gründung großer kerntechnischer Projekte, allen voran das Projekt Schneller Brüter im Jahr 1960. Mit dieser neuen Dimension ging eine erhebliche Intensivierung der Materialforschung einher, die 1962 durch Gründung einer Metallurgiegruppe im „Institut für Reaktorbauelemente“ eingeleitet wurde. Ab 1. 1. 1965 schließlich wurde ein Großteil aller Materialforschungsaktivitäten im neuen „Institut für Material- und Festkörperforschung“ konzentriert. Zusammen mit den Bestrahlungsmöglichkeiten im FR 2 und der Nachuntersuchung in dem Großkomplex „Heiße Zellen“ waren dann umfassende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten an Brennelementen möglich geworden.

Eine erste Phase des Projekts Schneller Brüter befaßte sich vornehmlich mit großen physikalischen Experimenten im Feld schneller Neutronen. Für die unterkritischen Experimente STARK und SUAK sowie vor allem für den Schnellen Nullenergiereaktor SNEAK

waren Kernbausteine nach dem Baukastenprinzip bereitzustellen, s. Abb. 120. In Zusammenarbeit mit deutschen und belgischen Nuklearfirmen wurden zahlreiche Typen von Plättchen und Blöcken aus verschieden angereichertem Uran, aus Stahl, mit Natriuminhalt und nicht zuletzt mit Plutoniuminhalt spezifiziert, beschafft und geprüft. Die Herstellung der SNEAK-Plättchen mit UO_2 - PuO_2 -Mischoxid war dann auch der Ausgangspunkt der Handhabung und Verarbeitung von Plutonium in Deutschland, eine Aufgabe, welche die im Kernforschungszentrum im Jahr 1963 gegründete Firma ALKEM später nach Hanau in den Bereich der dortigen Nuklearfirmen übertrug. Der innovative Ansatz bei den Plutoniumarbeiten wurde besonders auch durch das 1965 in Betrieb gegangene „Europäische Institut für Transurane“ auf dem Gelände des Kernforschungszentrums gefördert. Zu diesem Institut in räumlich enger Nachbarschaft bestehen viele wissenschaftliche Kontakte, die bis zu formal etablierter Zusammenarbeit bei einzelnen Forschungsvorhaben, z. B. bei der Entwicklung eines Mischkarbidbrennelements, reichen.

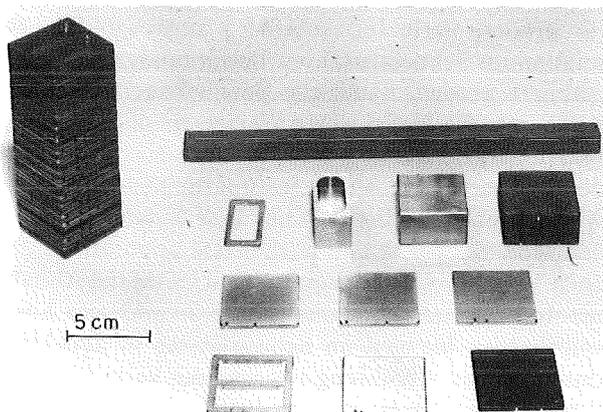


Abb. 120: Brennstoffplättchen und -blöcke für die Schnelle Nullenergieanlage SNEAK

Der Materialforschung auf dem Gebiet der Schnellbrüterbrennelemente und der Hüll- und Strukturmaterialien sind bis heute erhebliche Anstrengungen gewidmet. Bei den plutoniumhaltigen Brennstoffen wurden — in Abstimmung mit der Industrie — einzelne Herstellungs- und Qualitätsprobleme, wie z. B. Sinterbedingungen, Mikrostruktur, Homogenität und Auflösbarkeit in Salpetersäure, behandelt. Nur ausgewählte austenitische Edelstähle eignen sich im Schnellen Neutronenfluß als Brennstabhülle und als Bündelstruktur. Die Phänomene des neutroneninduzierten Schwellens und Kriechens dieser Stähle wurden in zahlreichen Bestrahlungsversuchen quantitativ erfaßt. Die materialkundliche und festkörperphysikalische Deutung ist der Ausgangspunkt für die Optimierung dieser austenitischen Legierungen hinsichtlich Zusammensetzung und Vorbehandlungszustand. Parallel zu

dieser mechanisch-thermischen Problematik stand die Frage nach dem Korrosionseinfluß des Kühlungsmediums Natrium und nach der Innenkorrosion durch die Spaltprodukte im Brennstab. Teststrecken für statische Korrosionsversuche sowie ganze Korrosionskreisläufe mit ihren experimentell steuerbaren dynamischen Zuständen brachten technisch relevante Ergebnisse als Voraussetzung für den Bau der natriumgekühlten Reaktoren KNK II im Kernforschungszentrum Karlsruhe und SNR 300 in Kalkar am Niederrhein.

Die technische Entwicklung und Verifizierung der Brennelementkonzepte für Schnelle Brüter mit Mischoxidbrennstoff war begleitet durch zahlreiche Bestrahlungsexperimente zuerst im FR 2, später dann in ausländischen Reaktoren (BR 2 in Belgien, DFR in Großbritannien, Rapsodie und Phénix in Frankreich, HFR Petten in den Niederlanden) und bis heute in der Karlsruher Anlage KNK II. Während die Serie dieser Großexperimente der Erkundung des stationären Betriebsverhaltens diente, kam in einem weiteren sehr umfangreichen Entwicklungsabschnitt das Verhalten unter Betriebstransienten und Störfallbedingungen hinzu. Hierfür bildeten Versuchsserien in europäischer Zusammenarbeit im BR 2, im HFR Petten und besonders in den französischen Testreaktoren Cabri und Siloe eine umfangreiche Basis für eine realitätsbezogene Modellierung vielfältiger Sicherheitsaspekte.

Neben dem globalen Verhalten ganzer Reaktorkomponenten, wie z. B. der Brennelemente gingen auch viele Forschungsarbeiten ins Detail, so z. B. bei der Untersuchung der Spaltprodukte in abgebrannten Brennstäben, bei der mechanischen und chemischen Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle, bei Entmischungserscheinungen innerhalb des Brennstoffs. Auch die Großexperimente zum Kernschmelzen erforderten mit ihren sehr vielfältigen Erscheinungen eine ausgeprägt analytische Vorgehensweise bei der materialkundlichen Erfassung und Anwendung der Ergebnisse.

Der deutsch-französische Hochflußreaktor HFR in Grenoble, dessen Errichtung in den Jahren 1967 bis 1971 erfolgte, erforderte eine wesentliche Verbesserung der damals üblichen Plattenbrennelemente für Testreaktoren, eine Aufgabe, an der KfK maßgeblich beteiligt war. Es gelang in relativ kurzer Zeit, einen hochdichten Cermetbrennstoff auf Uran-Aluminium-Basis mit hohem Urananteil nach einem pulvermetallurgischen Verfahren zu entwickeln und in Bestrahlungsexperimenten zu qualifizieren, der den extrem hohen Neutronenfluß im HFR-Kern dann ermöglichte. Dieser Brennstofftyp kommt mit geringfügigen Variationen bis heute zum Einsatz.

Auf dem Gebiet der Leichtwasserreaktoren mit ihrer frühen kommerziellen Markteinführung kamen Materialprobleme unter Störfallbedingungen ab 1972 im

Fusionsbrennstoffs Tritium ist als Flüssigmetall oder als feste keramische Verbindung in den „Brutmodul“, das ist eine Großkomponente am Rande des Fusionsplasmas, einzusetzen (s. Abb. 122). In europaweiter Zusammenarbeit mit dem KfK als deutschem Partner der Fusionstechnik sind seit Jahren Untersuchungen über Herstellbarkeit, Materialeigenschaften und Bestrahlungsverhalten im Gange. Die erforderliche Zusatzheizung einer Tokamak-Anlage soll u. a. über Hochfrequenzleistung im Megawattbereich in den Torus eingebracht werden, wofür die Entwicklung und die Erprobung entsprechender Hochfrequenzfenster eingeleitet wurden. Neben den unmittelbaren Erfordernissen des NET-Projekts („Next European Torus“) sind bereits jetzt Vorarbeiten für neuartige Materialien, z. B. mit dem Ziel niedriger Aktivierung im Neutronenfluß, im Gange.

Neben den Materialforschungsaufgaben im Rahmen von Großprojekten stehen Einzelforschungsbereiche mit stark innovativem Charakter. Oftmals existiert ein innerer Zusammenhang mit Fragestellungen der Großprojekte: Entweder bereiten derartige Einzelarbeiten die wissenschaftliche und materialkundliche Basis für die Behandlung von Anwendungsproblemen oder sie sind — umgekehrt — aus anwendungsrelevanter Materialforschung hervorgegangen und führen zu einer innovativen Entwicklung auf ganz anderem Gebiet. In beiden so angedeuteten Richtungen wirken Forschungsarbeiten über keramische Materialien und metallische Hochleistungswerkstoffe. Untersuchungen zur Pulvermetallurgie und zu Verdichtungstechniken führten zum tieferen Verständnis auch und gerade von keramischen Strukturen, wie sie — einerseits — im metallkeramischen oder rein keramischen Kernbrennstoff und — andererseits — in technischer Ingenieurkeramik vorliegen. Keramische und metallische Hartstoffe sowie verschleißfeste Verbundwerkstoffe haben sich bereits im kommerziellen Einsatz bewährt. In diesem Zusammenhang hat sich besonders auch die mannigfache Zusammenarbeit mit Lehrstühlen und Forschungsgruppen der Universität Karlsruhe und weiterer Hochschulen sehr günstig ausgewirkt. Es kamen viele junge Mitarbeiter so in die wohl etablierten Institute des Kernforschungszentrums, wo sie neue Ideen einbrachten und in gut strukturierten und hervorragend ausgestatteten Forschungsgruppen tätig werden konnten.

Die besonderen Sicherheitsanforderungen der Kerntechnik haben zu großen Anstrengungen bei der Qualitätskontrolle und -sicherung der dort eingesetzten Werkstoffe und Materialien geführt. Moderne Verfahren der chemischen und physikalischen Analytik, der Isotopenbestimmung, der Charakterisierung von Oberflächen werden angewandt und weiterentwickelt. Die Herstellung dotierter Substanzen sowie die Mikromechanik sind weitere „Abfallprodukte“, ebenso wie die Untersuchung dünner Schichten und Überzüge.

Die Eigenschaftsuntersuchungen und die intensive Beschäftigung mit Schwerem Wasser in den 60iger Jahren führten — als weiteres Nebenergebnis — zu einem technischen Verfahren zur Anreicherung der natürlichen Sauerstoffisotope O-17 und O-18, und KfK war für einige Zeit ein Hauptlieferant dieses zur Herstellung von D₂O-Standards und für Spurenanalyse und medizinische Diagnostik sehr gefragten Materials.

Aus den Anforderungen der Tieftemperaturtechnik heraus entwickelten sich Anwendungsgebiete und Untersuchungsthemen für neuartige polymere Werkstoffe. Dabei steht neben dem mehr vordergründigen Anwendungsziel immer auch das Suchen nach tieferem Verständnis jedweder Materialgruppe.

Seit mehr als einem Jahrzehnt befinden sich die „klassischen“ Supraleiter mit ihren maximalen Sprungpunkten um 20 K in materialtechnischer Entwicklung. Ein großer Aufwand zur serienreifen Fertigung von Drähten und Einbettungen führte schließlich zu der bereits erwähnten supraleitenden Großspule. Bei den neuen Hochtemperatursupraleitern kommt es uns dabei weniger auf spektakuläre Einzelfortschritte an, z. B. bei der Anhebung der Sprungtemperatur, sondern auf genaue Charakterisierung und reproduzierbare Herstellung von Formkörpern, Drähten und Schichten aus diesen neuartigen keramischen supraleitenden Verbindungen.

Eine Domäne der Materialforschung bei KfK ist seit jeher die Untersuchung und Deutung des Verhaltens von Werkstoffen und Komponenten unter Neutronenbestrahlung. Im Kernbrennstoff sind es in erster Linie die hierbei entstehenden Spaltprodukte in ihrer vielfältigen Zusammensetzung, die unter meist sich kompliziert überlagernden mechanischen und thermischen Beanspruchungen das Verhalten eines Brennstabs maßgeblich beeinflussen. In metallischen Werkstoffen haben wir die schädigende Wirkung der energiereichen schnellen Neutronen, wobei unter Zuhilfenahme festkörperphysikalischer Vorstellungen und Modelle die Einzelvorgänge bis zu atomaren Dimensionen hin verfolgt und gedeutet werden. Gezielte Bestrahlungsversuche in thermischen und schnellen Reaktoren sowie auch in Partikelbeschleunigern geben Aufschluß und Bestätigung bezüglich der theoretisch geforderten Schädigungsmechanismen. Dieses Arbeitsgebiet mit seinen vorwiegend praktisch ausgerichteten Entwicklungszielen betritt die Brücke zur grundlagenorientierten Festkörperforschung.

Die Arbeiten auf dem Gebiet der Festkörperphysik selbst begannen bereits im Jahr 1962 im damaligen „Institut für Angewandte Kernphysik“, aus dem 1982 das „Institut für Nukleare Festkörperphysik“ hervorging. Die Grundlagenforschung stützte sich vornehmlich auf kernphysikalische Meßmethoden unter Ausnutzung der Großbestrahlungsquellen im KfK und im Hochflußreaktor in Grenoble. Seit langem wird u. a.

an metallischen Supraleitern gearbeitet; neuerdings konzentriert sich das Interesse auf die neuentdeckten oxidischen Supraleiter. Darüber hinaus werden hochkorrelierte Elektronensysteme, leitende Polymere sowie amorphe Stoffe intensiv untersucht, wobei experimentelle Methoden, wie Neutronenstreuung, Mößbauer-Spektroskopie, Elektronenenergieverlustspektroskopie und Röntgendiffraktometrie, zur Anwendung kommen.

Die Materialforschung — selbst vielfach eine Hilfswissenschaft für große technische Entwicklungen — erzeugt immer wieder neue experimentelle und theoretische Fähigkeiten. Der notwendige Umgang mit radioaktivem Material erfordert eine ausgeklügelte Heißzellentechnik für bestrahlte Proben (s. Abb. 123) sowie die Handschuhkastentechnik für plutoniumhaltigen Kernbrennstoff. Auf dem neuen Gebiet der Fusionstechnik wird der Umgang mit tritiumhaltigem Material etabliert. Immer mehr wird ein Grenzgebiet zwischen Materialkunde und Ingenieurkunst bedeutsam, nämlich die Bruchmechanik und die Schadensanalyse an Bauteilen. Vielfältige und komplizierte Parameterkonstellationen bei komplexen Experimenten können hinsichtlich der Ergebnisse nur durch theoretisch-numerische Ansätze anhand von Simulationsmodellen quantitativ erfaßt werden. Das Verhalten beim Abbrand eines Brennelements z. B. wird in aufeinanderfolgenden Zeitschritten mit Hilfe mathematischer Beziehungen beschrieben, wobei alle geometrischen und mechanisch-thermischen Veränderungen sowie die ihnen zugrunde liegenden physikalischen und chemischen Vorgänge zu berücksichtigen sind. Die Entwicklung einer passenden und theoretisch fundierten Modelltheorie ist so ein unverzichtbarer Seitenzweig der Materialforschung geworden.

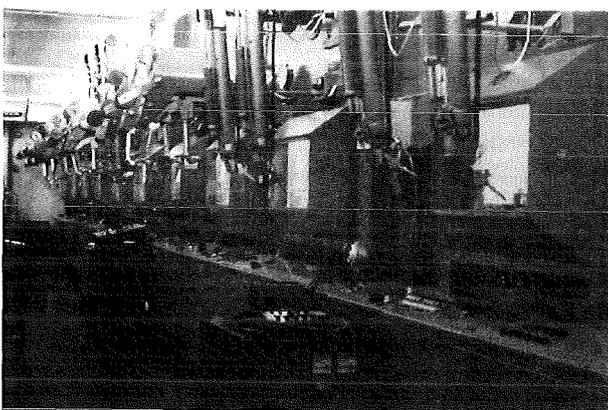


Abb. 123: Heiße Zellen zur Nachuntersuchung bestrahlter Brennstäbe

Drei Jahrzehnte Materialforschung im Kernforschungszentrum sind eingebettet in mehrere Institute und Anlagen (s. Tab. 13). Hauptsächlich geht es dabei um Aufgaben im Rahmen von Großforschungsvor-

Tab. 13: Die an der Materialforschung beteiligten Institute und Anlagen des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF)
 Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE)
 Institut für Nukleare Festkörperphysik (INFP)
 Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik (INR)
 Institut für Reaktorbauelemente (IRB)
 Institut für Technische Physik (ITP)

Schwerwassermoderierter Forschungsreaktor FR 2
 Schnelle Nullenergieanlage Karlsruhe SNEAK
 Kompakte Natriumgekühlte Kernenergieanlage KNK II
 Heiße Zellen der Hauptabteilung Versuchstechnik (HVT)
 Zyklotron mit Zweistrahlanlage im Institut für Kernphysik (IK)

haben der Nukleartechnik. Von Beginn an bestand eine zwar begrenzte, aber jeweils materiell gut ausgestattete Möglichkeit, auf anderen Gebieten bis hin zur Grundlagenforschung zu arbeiten. Das wurde auch reichlich wahrgenommen und hat oftmals zum Ansatzpunkt für neue größere technische Vorhaben geführt. Früher hatte man vielfach — auch im KfK — angenommen, daß sich zu zukunftsweisenden Entwicklungen die hierfür erforderlichen Werkstoffe und Materialien so ganz nebenbei rechtzeitig beschaffen lassen würden. Heutzutage ist die Materialforschung mit an die vordere Front der Entwicklungsanstrengungen gerückt, was auch durch die Bildung eines eigenen, von Großprojekten unabhängigen Forschungsschwerpunkts zum Ausdruck kommt. Der jetzt allgemeine Ruf nach Hochleistungswerkstoffen und Ingenieurkeramik, nach technischen Supraleitern und gezielt dotierten Mikrostrukturen trifft auf die im Lauf einer ganzen Forschergeneration konsolidierte Fähigkeit und Bereitschaft, sich neuen technischen Herausforderungen zu stellen und diese in interdisziplinärer Zusammenarbeit — intern und extern — aufzunehmen.

Literatur zu 4

- [1] F. Thümmeler, Material- und Festkörperforschung, in Festschrift 10 Jahre Kernforschungszentrum Karlsruhe (1966) 151 – 158
- [2] K. Anderko, K. Kummerer, F. Thümmeler, Materialforschung im Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-Nachr. 13, Heft 1 – 2 (1981) 23-37
- [3] KfK-Nachr. 4, Heft 2 (1973)
- [4] W. Marth, Zur Geschichte des Projekts Schneller Brüter, KfK-Bericht 3111 (1981)
- [5] Journal of Nuclear Materials, Band 124 (1984)

Sachwortverzeichnis

	Seite		Seite
Abschrecken von Metallen (splat cooling)	69	Kathodenzerstäubung	21, 22, 69
Aluminiumnitrid	24, 53	Keramische Brutstoffe	98
Aluminiumoxid	14, 53, 81, 85	Kernbrennstoffe	28, 39, 86, 90, 92, 93, 96
Amorphe Metalle	69	Kohlenstoff	9, 82
Amorphisierung	69	Komposit-Supraleiter	61
Auger-Elektronenmikrosonde	16, 82	Konstitution	24, 88, 96, 99, 105
Auger-Elektronenspektroskopie	17	Korrosion	25
Auslaugbeständigkeit von Gläsern	106	Kriechverhalten	47, 74, 77, 83, 85, 92, 93
		Kritische Stromdichte	21, 57, 67
Bandstruktur	68, 110		
Bestrahlungseffekte	20, 46, 55, 59, 62, 72, 93	Lebensdaueranteilregel	35, 48
Bestrahlungsexperimente	41, 46, 52, 55, 86	Lithiumoxide	98, 99, 101
Biomechanik	63		
Brennelemente und Brennstäbe	38, 43, 86, 96	Magnete für Fusionsreaktoren	60, 115
Bruchmechanik	32, 63, 83	Metastabile Materialien	24, 69
Bruchverhalten	24, 49, 55, 81	Mikrowellenfenster	53
Brutmodul für Fusionsreaktoren	115	Modelltheorie	43
Brutstoffe	26, 98	Mößbauer-Spektroskopie	10
Channelling-Spektroskopie	12	Natriumborosilikatglas	104
		Nb ₃ Ge- und Nb ₃ Sn-Supraleiter	57, 65
Dampfdruck	99	NbTi-Supraleiter	60, 65
Diamantähnlicher Kohlenstoff	9	Neutronenspektrometrie	19
Dielektrischer Verlustfaktor	52	Neutronenstreuung	13
Dünne Schichten	11, 12, 21, 22		
		Oberflächenanalyse	12, 17
Edelgase in Metallen	9, 71		
Eigenspannungen	13, 54, 70	Permanentmagnete	11
Elektronenenergieverlustspektroskopie	9, 66, 110	Phononenzustandsdichte	12, 65, 68, 70
Ermüdungsschädigung	49, 52, 55	Photoelektronenspektroskopie	17
Erste-Wand-Belastung	51	Physical-Vapour-Deposition	21, 22
		Plastische Verformung	36
Faserverstärkte Werkstoffe	62, 81, 107	Polyazetylen	109
Festigkeit	53, 63, 80, 83, 88, 95, 101, 107	Polymere Werkstoffe	62, 107
Flüssigmetallkorrosion	25	Polyparaphenylen	110
Fusionsreaktor	51, 60, 98, 115	Probabilistik	36
		Pulverherstellung und -verarbeitung	80, 98
Gitterdefekte	20, 36, 72, 93		
Gläser	103, 105	Rißprobleme	32, 63, 83, 100
		Rißzähigkeit	23, 53
Hartmetalle	89	Röntgen-Beugung	11, 70
Hartstoffbeschichtungen	22	Röntgen-Mikrosonde	16
Hartstoffe	88	Rückstreuspektroskopie	12
Heiße Zellen	117		
Heißisostatisches Pressen	81, 86	Schäffler-Diagramm	72
Hochtemperatursupraleiter	11, 21, 58, 66	Schneller Brüter	39, 40, 46, 92, 113
Hochtemperaturversagen	35	Schwellverhalten	46, 72, 77, 79, 93
Hüllwerkstoffe für Schnelle Brüter	46, 72, 77	Sekundärionenmassenspektrometrie	17
Hyperfeinfelder	10, 70	Sekundärneutralteilchen-Massen- spektrometrie	18
		Siliziumkarbid	53, 80, 82, 84
Ionenimplantation	20, 55, 69	Siliziumnitrid	80, 83, 84
Ionenmikrosonde	17		

Seite

Spaltgase	9, 42, 95
Spaltprodukte	9, 28, 42, 95, 96, 103
Stähle	25, 27, 29, 34, 46, 49, 52, 61, 72, 77, 79
Strahlenschädigung	46, 56, 59, 72, 77, 79
Strukturelle Defekte	20, 36, 70, 72
Strukturwerkstoffe für Schnelle Brüter	49, 72
Supraleiterdrähte	57, 59
Tiefemperatursupraleiter	13, 57, 65
Titanborid, -karbid, -nitrid	23, 66, 78, 88
Transmissionselektronenmikroskopie	15, 65, 74
Tritium	101
Tunnelspektroskopie	12, 68
Verbundwerkstoffe	86, 87, 90
Verfestigung	72
Verglasung von Abfällen	103, 105
Verschleiß	87
Viskosität	91, 105
Wärmeleitfähigkeit	90, 100, 108
Wasserdampfkorrosion	26
Wolframkarbid	88
Zeitstandfestigkeit	47, 48, 50, 52
Zircaloy	27, 30, 35
Zirkondioxid	80
Zirkonnitrid	13
Zweistrahlanlage	55
Zyklische Beanspruchung	48, 50, 56, 85