

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6864

Entwicklung des Werkstoffs X10CrNiMoTiB 15 15
als Strukturmaterial für Brennelemente

H.-J. Bergmann^{*}, W. Dietz^{*}, K. Ehrlich, G. Mühling, M. Schirra

Institut für Materialforschung
Programm Nukleare Sicherheitsforschung

^{*} Interatom / Siemens-KWU, Bergisch Gladbach

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2003

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

In Deutschland wurde 1993 nach 30 Jahren intensiver Forschung das Projekt des Schnellen natriumgekühlten Reaktors SNR 300 eingestellt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden sehr leistungsfähige Brennelemente mit erreichten Spitzenabbränden von bis zu 200 GWd/tU entwickelt. Eine wesentliche Voraussetzung hierfür war die Auswahl geeigneter Strukturmaterialien für die Brennelemente, insbesondere Brennstab-Hüllrohre und Brennelementkästen. Deren Verhalten unter den besonders herausfordernden Bedingungen hoher akkumulierter Neutronendosen, die zu einer Reihe neuartiger Bestrahlungsphänomene wie Schwellen, bestrahlungsinduziertem Kriechen und Versprödung führten, stellte sich dabei als standzeitbegrenzend heraus.

Von einem Konsortium bestehend aus der Firma Interatom/Siemens-KWU und dem Forschungszentrum Karlsruhe wurden, zeitweise verstärkt durch vertragliche Zusammenarbeit mit verschiedenen internationalen Partnern, eingehende technologische und grundlegende Arbeiten zur Entwicklung geeigneter Strukturmaterialien durchgeführt. Die Arbeiten konzentrierten sich dabei im Gegensatz zu anderen internationalen Schnellen Reaktorprojekten von Anfang an auf die Gruppe von stabilisierten hochwarmfesten austenitischen Stählen und im besonderen auf den Werkstoff X10CrNiMoTiB 15 15 (W.-Nr. 1.4970) als Hüllwerkstoff. In verschiedenen Bestrahlungsexperimenten wurden Neutronendosen bis zu 3×10^{23} n/cm², die durchschnittlich einer 130-maligen Verlagerung jedes Gitteratoms (dpa) während der Versuchszeit entspricht, erreicht. Damit konnten die Ergebnisse an Hüllwerkstoffen anderer Projekte, wie dem Stahl AISI 316 und seiner Ti-stabilisierten Variante 316 Ti, deutlich übertroffen werden. Inwieweit die aus den weiter optimierten Varianten des 1.4970 (1.4970 mod.) abgeleitete Spezifikation AIM 1 eines Ti-stabilisierten Hüllwerkstoffs für die angestrebte Neutronendosis von mehr als 4×10^{23} n/cm² oder 200 dpa in einer kommerziellen Anlage wie dem European Fast Reactor ausreicht, konnte wegen Beendigung des Projektes nicht geklärt werden.

Ziel des vorliegenden Berichtes war es, eine zusammenfassende Bewertung aller gewonnenen Ergebnisse bei der Entwicklung dieses Werkstoffes vorzunehmen. Sie umfasst eine Darstellung der Entwicklungsschritte, eine eingehende Dokumentation der untersuchten Eigenschaften, die wesentlichen Schwerpunkte bei der Entwicklung geeigneter Werkstofftechnologien und gibt eine Übersicht über die durchgeführten Bestrahlungsexperimente und Performancetests. Der Bericht soll im Sinne einer Kompetenzerhaltung eine Übersicht über das Werkstoffkonzept und die erreichten Forschungsergebnisse geben und ihre Anwendung sowohl im Bereich der allgemeinen Kraftwerkstechnik als auch bei möglichen zukünftigen Studien über fortgeschrittene Reaktorsysteme ermöglichen. Es ist auch vorgesehen, die Werkstoffdaten in einer Datenbank bereitzustellen.

The Development of material X10CrNiMoTiB 15 15 as structural material for fuel elements

Abstract

In Germany, the project of a sodium-cooled fast reactor (SNR 300) was stopped in 1993 after 30 years of intensive research and development. Up to that date efficient fuel elements were developed which reached burn-ups of about 200 GWd/t. An essential prerequisite for that was the selection of suitable structural materials for fuel elements and wrappers. The behaviour of these materials under the extreme conditions of high accumulated neutron dose, which resulted in some completely new irradiation phenomena, i.e. swelling, irradiation induced creep and embrittlement, turned out to be a life-time-limiting factor.

Fundamental scientific and technological work to develop, characterise and test appropriate materials for these components was carried out by a cooperation between the company Interatom/Siemens-KWU and Forschungszentrum Karlsruhe, temporarily supported by contracts with international partners. From the beginning, in contrast to some other international fast reactor projects, the work concentrated on the group of stabilised, heat resistant austenitic steels for fuel element claddings, mainly on the material X10CrNiMoTiB 15 15 (W.-Nr. 1.4970). In numerous irradiation experiments neutron doses up to 3×10^{23} n/cm² could be reached. Due to the abrupt stop of the German fast reactor programme it was not more possible to prove if the endeavoured goal of 4×10^{23} n/cm² for a commercial reactor unit could be reached with an improved modification of the Ti-stabilized steel (W. -Nr. 1.4970 mod.)

The following report will give a comprehensive assessment of all the results gained during the development of this material. It contains a description of the separate steps for the development, a rather extensive documentation of the examined properties and the most substantial items necessary for a technological application of the material. It also includes a summary of the irradiation experiments and performance tests.

With regard to knowledge preservation, the report also wants to give a survey of all the research work for this type of structural material, which might thus be used for general application in reactor technology and also for future studies for advanced reactor systems.

INHALTSVERZEICHNIS

I.	Einleitung / Übersicht	1
II.	Schritte bei der Entwicklung von W.-Nr. 1.4970	4
	Tabellen und Abbildungen zu II.	14
III.	Eigenschaften des Werkstoffs 1.4970	20
III.1	Metallkundlicher Aufbau und Mikrostruktur.....	20
III.1.1	Mikrostruktur und Ausscheidungsverhalten im unbestrahlten Zustand	21
III.1.2	Mikrostrukturelle Entwicklung unter Neutronenbestrahlung.....	22
	Tabellen und Abbildungen zu III.1	25
III.2.	Mechanische Eigenschaften	31
III.2.1	Eigenschaften von unbestrahltem Material.....	31
III.2.1.1	Allgemeines zum Einfluss der Kaltverformung auf die mechanischen Eigenschaften.....	31
III.2.1.2	Kurzzeitfestigkeitsverhalten	32
III.2.1.3	Zeitstandsfestigkeitsverhalten	33
III.2.2	Einfluss von Bestrahlung auf das Festigkeitsverhalten.....	35
III.2.2.1	Kurzzeitfestigkeit	35
III.2.2.2	Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten.....	36
	Tabellen und Abbildungen zu III.2	42
III.3	Schwellen und bestrahlungsinduziertes Kriechen	58
III.3.1	Schwellverhalten	58
III.3.2	Bestrahlungsinduziertes Kriechen	62
III.3.3	Folgerungen	64
	Tabellen und Abbildungen zu III.3	67
III.4	Beständigkeit des Werkstoffs 1.4970 in Natrium	73
III.4.1	Mechanismus der Natriumkorrosion.....	73
III.4.2	Experimentelle Untersuchungen.....	74
III.4.2.1	Untersuchungsbedingungen.....	74
III.4.2.2	Versuchsergebnisse	74
III.4.2.2.1	Massenverluste	74
III.4.2.2.2	Chemische Veränderungen	75
III.4.3	Diskussion	76
III.4.4	Folgerungen	78
	Tabellen und Abbildungen zu III.4	80
III.5	Verträglichkeit mit Kernbrennstoffen	82
III.5.1	Reaktion Brennstoff / Hüllmaterial	82
III.5.1.1	Allgemeine Grundlagen	82
III.5.1.2	Zum theoretischen Hintergrund	82
III.5.1.3	Out-of-pile Simulationsversuche.....	83
III.5.1.4	In-pile Experimente.....	84
III.5.2	Festigkeitseigenschaften unter kombiniertem Einfluss von Bestrahlung und Korrosion	85
	Tabellen und Abbildungen zu III.5	89

IV.	Arbeiten zur Werkstofftechnologie	95
IV.1	Hintergrundinformation und Zielsetzungen	95
IV.2	Aufgabenschwerpunkte	96
IV.3	Verfahren und Ergebnisse bei der Herstellung von Komponenten ...	97
IV.3.1	Hüllrohre und Rippenrohre	97
IV.3.2	Brennelementkästen und sonstige Strukturteile	98
IV.3.3	Schweißverbindungen	100
IV.4	Zusammenfassung der Ergebnisse und Folgerungen	100
V.	Performancetests	103
V.1	Allgemeines	103
V.2	Übersicht zum Bestrahlungsprogramm	106
V.3	Ergebnisse und Diskussion	108
V.4.	Folgerungen	111
	Tabellen und Abbildungen zu V.	113
VI.	Auslegungsformeln für Materialeigenschaften	119
VI.1	Materialkorrelationen	119
VI.2	Materialdatenbanken	120
VII.	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	121

I. Einleitung / Übersicht

Aus den abgeschlossenen deutschen Forschungs- und Entwicklungsprogrammen für die fortschrittlichen Reaktortypen Hochtemperaturreaktor (HTR) und Schneller Reaktor (SR) existieren noch zahlreiche Versuchs- und Materialdaten, die mit großem Aufwand und hohen Kosten generiert wurden.

Der Werkstoff X10CrNiMoTiB 15 15 (W.-Nr. 1.4970) wurde ab 1968 als Brennstabhüllrohr (und Brennelement-Kastenmaterial) in einem speziellen deutschen Programm von der Firma Interatom GmbH, Bergisch Gladbach (IA/Siemens-KWU) und dem Forschungszentrum Karlsruhe (früher Gesellschaft für Kernforschung bzw. Kernforschungszentrum Karlsruhe) im Rahmen der Arbeiten für den Forschungsreaktor KNK II untersucht [1]. Beim Kernkraftwerk Kalkar (SNR 300) als einem DeBeNe-Gemeinschaftsprojekt [2,3] waren außerdem die Firma Belgonucleaire, Brüssel und das Forschungszentrum SCK/CEN Mol (Belgien) sowie das RCN Petten und die Firma TNO, Apeldoorn, in Holland als Partner beteiligt. Anfang der 80er Jahre kam es zur europäischen Zusammenarbeit für den European Fast Reactor (EFR) mit Partnern aus Frankreich (CEA, NOVATOME) und aus England (UKAEA, NNC), sowie kurzzeitig mit Partnern aus Italien (ENEA, ANSALDO) [4]. Ziel der Kooperationen war eine Harmonisierung der Programme sowie ein genereller Erfahrungsaustausch. Weitere Kooperationen gab es mit USA und Japan.

Die Materialdaten aus diesen unterschiedlichen Aktivitäten sind in verschiedenen Unterlagen und Speichermedien, z.B. in Berichten, Veröffentlichungen, Datenbanken und Notizen sehr vereinzelt und verstreut dokumentiert (z.B. bei FZK und bei Framatome AP, Erlangen als Nachfolgeorganisation der IA) und liegen in der Mehrzahl noch ungewichtet vor. Während für den HTR ansatzweise eine systematische Zusammenstellung der Unterlagen und Bewertung der darin enthaltenen Daten bezogen auf bestimmte Themen vorhanden ist, fehlt dies bisher für den Schnellen Reaktor. Eine Bewertung der SR-Daten durch potentielle Neueinsteiger ist somit praktisch unmöglich.

Ziel des nachfolgenden Berichts ist die Bereitstellung der wesentlichen Literatur und eine zusammenfassende Bewertung der Daten zu diesem Werkstoff aus dem früheren von Deutschland durchgeführten F+E-Programm zum SR. Im Sinne einer Kompetenzerhaltung sollen einer nachfolgenden Generation von Materialforschern und Werkstofftechnologen damit eine Übersicht über das verfolgte Werkstoffkonzept und

die erreichten Forschungsergebnisse gegeben und ein leichter Einstieg in die möglicherweise in Aussicht genommene Weiterentwicklung dieses Werkstoffs ermöglicht werden. Damit soll vermieden werden, dass zukünftige Versuchsprogramme für Dinge erstellt werden, die bereits bekannt sind. Parallel zu diesem Bericht werden die aus Versuchen ermittelten Werkstoffdaten in einer Datenbank (Alloys-DB des Joint Research Centers in Petten) verdichtet zusammengestellt, so dass möglichst schnell auf vorhandenes Wissen und Datenbestände zugegriffen werden kann. Die Kenntnisse über diesen Werkstoff sind für die allgemeine Kraftwerkstechnik und neue Reaktorlinien weiterhin von Interesse.

Zur Durchführung dieser Aufgabe musste zunächst eine Bestandsaufnahme der bei FZK und bei der ehemaligen IA noch vorhandenen Unterlagen mit einer Gesamtliste der relevanten Dokumente als Arbeitsergebnis vorgenommen werden. Danach erfolgte eine Klassifizierung aller Unterlagen in Übersichtsberichte zur Strategie, Datenlisten und Auslegungsberichte. Diese Gesamtliste steht Interessenten bei Bedarf im Forschungszentrum Karlsruhe zur Einsichtnahme zur Verfügung. Hardcopies ausgewählter Berichte (gekennzeichnet durch einen * bei den entsprechenden Literaturreferenzen) wurden beschafft und in Ordnern archiviert, die ebenfalls bei FZK einzusehen sind.

Auf Basis dieser Dokumentation wurden in einem weiteren Schritt die Berichte bewertet und die Ergebnisse in dem zusammenfassenden folgenden Bericht zusammengestellt.

Der Bericht gliedert sich in nachfolgende Kapitel:

Kapitel II behandelt das Werkstoffkonzept für W.-Nr. 1.4970, die Schritte bei der Werkstoffentwicklung und -optimierung. Die entscheidenden Kriterien für einen optimalen Werkstoff sind dabei seine Resistenz gegen bestrahlungsinduziertes Schwellen bei hohen Neutronendosen und die durch Porenbildung und bestrahlungsinduziertes Kriechen hervorgerufenen Dimensionsänderungen in den Brennelementen.

Auf alle untersuchten Eigenschaften wird in Kapitel III ausführlicher eingegangen. Dabei handelt es sich

- in III.1 um den metallkundlichen Aufbau, die Mikrostruktur und physikalische Eigenschaften,

- in III.2 um mechanische Eigenschaften im unbestrahlten Zustand und deren Änderung durch Bestrahlung, wobei insbesondere auf die Hochtemperaturversprödung eingegangen wird,
- in III.3 um Schwellverhalten und bestrahlungsinduziertes Kriechen,
- in III.4 um das Korrosionsverhalten in dem Reaktorkühlmittel Natrium,
- in III.5 um das Verträglichkeitsproblem des Brennstoffs mit dem Brennstabhüllmaterial.

In Kapitel IV wird dann auf die Werkstofftechnologie näher eingegangen, wobei der Schwerpunkt auf Herstellbarkeit der Strukturen, auf der Verarbeitbarkeit, Schweißbarkeit und Prüfbarkeit liegt.

In Kapitel V werden die zahlreich durchgeführten Performancetests zur Prüfung der Eignung des Werkstoffs als Hüll- und Kastenmaterial aufgeführt und diskutiert.

Kapitel VI gibt eine Übersicht über die Arbeiten, die im Zusammenhang mit der Erstellung von Auslegungsdaten der Brennelemente bzw. zur Erstellung von Materialkorrelationen durchgeführt wurden.

In Kapitel VII sind die wesentlichen Ergebnisse dieses Berichts zusammengefasst und es werden allgemeine Schlussfolgerungen gezogen.

Referenzen

- [1] W. Marth; Die Geschichte von Bau und Betrieb des deutschen Schnellbrüter-Kernkraftwerks KNK II, KFK 5155, August 1993, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- [2] W. Marth; Der Schnelle Brüter SNR 300 im Auf und Ab seiner Geschichte, KFK 4666, März 1992, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- [3]* H. Overbeck; Der Schnelle Brüter in Kalkar, Planung, Bau, vornukleare Inbetriebnahme, Stilllegung; VDI Verlag, 1992
- [4] W. Marth; The Story of the European Fast Reactor Cooperation, KFK 5255, Dezember 1993, Kernforschungszentrum Karlsruhe

II. Schritte bei der Entwicklung von W.-Nr. 1.4970

Zu Beginn der Entwicklung von Brennelementen für fortgeschrittene Schnelle Reaktoren wurden mehrere Konzepte, basierend auf der Verwendung verschiedener Kühlmittel, eingehenden Studien unterzogen. Entsprechend den unterschiedlichen Temperatur- und Druckverhältnissen und den spezifischen Anforderungen zur Verträglichkeit mit dem gewählten Kühlmedium wurden sehr differenzierte Vorschläge für Hüll- und Kastenwerkstoffe von Brennelementen in dampf-, gas- und natriumgekühlten Reaktoren gemacht. So wurden in diesem Zeitraum von etwa 1960 – 1972 eine Vielzahl kommerzieller warmfester ferritischer und hochwarmfester austenitischer Stähle sowie Nickellegierungen in Betracht gezogen und Vanadiumlegierungen mit hoher Festigkeit neu entwickelt. Als wichtige Auswahlkriterien galten zunächst die Verfügbarkeit der Werkstoffe für die Brennelementkomponenten sowie deren Eigenschaften wie Hochtemperaturfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit gegen das Kühlmedium und Verträglichkeit mit dem Kernbrennstoff. Erste Hinweise auf die Veränderung dieser Eigenschaften durch intensive Neutronenbestrahlung, wie die beobachtete Versprödung sowohl im Tieftemperatur- als auch im Hochtemperaturbereich sowie die Entdeckung von Porenbildung und eines neuartigen bestrahlungsinduzierten Kriechmechanismus zeigten schnell, dass diese Phänomene einen entscheidenden Einfluss auf die Werkstoffauswahl haben würden. Eine Übersicht über die anfangs gestellten Mindestanforderungen an die Werkstoffe und die daraus folgende Auswahl geeigneter Legierungsgruppen für die Brennelemente in den einzelnen Konzepten ist in [1] zu finden. Einen guten Überblick über den Stand der Materialentwicklung in dieser Explorationsphase vermittelt Referenz [2].

Nach der eingehenden Evaluierung der drei Reaktorkonzepte [3,4,5,6] wurde 1971 beschlossen, nur den natriumgekühlten Schnellen Brutreaktor SNR weiter zu verfolgen [7]. In den nachfolgenden schematischen Abbildungen werden zur Veranschaulichung des Aufbaus eines Brüterkerns am Beispiel des SNR 300

- ein Tanklängsschnitt (Abb. II.1),
- ein Querschnitt des Reaktorkerns (Ausschnitt) mit in der Gitterplatte stehenden Brennelementen mit und ohne bestrahlungsbedingten Deformationen (Abb. II.2),
- ein Foto eines Mk II Brennelements (Abb. II.3)

gezeigt.

Die Festlegung des Reaktorkonzepts hatte auch eine Bereinigung des Materialprogramms zur Folge. Nickellegierungen wurden nicht weiter berücksichtigt, weil sie generell sehr stark zur Heliumversprödung unter Bestrahlung neigten, höhere Korrosionsraten in flüssigem Natrium aufwiesen und zur erhöhten Neutronenabsorption führten. Warmfeste ferritische Stähle wurden wegen ihrer niedrigen Zeitstandsfestigkeit eliminiert und bei den neu entwickelten Vanadiumlegierungen waren die fehlende technologische Basis und das Korrosionsverhalten in flüssigem Na für deren Ausschluss verantwortlich. Von der verbleibenden Gruppe der hochwarmfesten austenitischen Stähle wurden von Anbeginn an sog. stabilisierte Varianten, bei denen der Kohlenstoff durch die Zugabe von z.B. Nb in Form von Niobkarbiden abgebunden werden kann, bevorzugt. Hierdurch kann bei diesen Stählen die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion beim Einsatz und der Verarbeitung (z.B. Schweißen) vermindert werden. Außerdem kann die Kriechfestigkeit durch die ausscheidungs-härtende Wirkung bei der Bildung solcher Sekundärkarbide in der Matrix gesteigert werden. Diese Stähle wurden in Deutschland im konventionellen Anlagenbau für hochtemperaturbeanspruchte Bauteile erfolgreich verwendet. Nichtstabilisierte Stähle waren damals im betreffenden Regelwerk für höhere Temperaturen nicht zugelassen.

Neben den niobstabilisierten Stählen W.-Nr. 1.4988 und 1.4981 wurde der titanstabilisierte Stahl 12R72HV, eine Entwicklung der Fa. Sandvik/Schweden [8], wegen seiner hohen Kriechfestigkeit und Strukturstabilität sowie erster positiver Ergebnisse hinsichtlich der bestrahlungsinduzierten Heliumversprödung bereits 1968 mit in das F+E-Programm aufgenommen. Diese klare Bevorzugung der stabilisierten austenitischen Stähle im DeBeNe-Programm stand im Gegensatz zu den in allen anderen internationalen Entwicklungen zunächst favorisierten nichtstabilisierten Stählen vom Typ AISI 316.

Notwendig war in dieser Phase der Materialentwicklung der systematische Aufbau von Techniken, mit denen das Kriech- und Deformationsverhalten unter Bestrahlung im Reaktor z.B. mit innendruckbeaufschlagten Hüllrohren (Mol 2) oder mit Druckkapseln (RipceX, PFR M2 etc.) bestimmt werden konnte. Simulationstechniken, bei denen mit Hilfe der Implantation nieder- und hochenergetischer Ionen (He^{2+} , C^{2+} , Ni^{6+}) in Beschleunigern die Porenbildung und die durch Helium verursachte Hochtemperaturversprödung in einer Art Zeitraffereffekt studiert werden konnte, wurden

ebenfalls entwickelt. Auch die Techniken der konventionellen zerstörungsfreien und zerstörenden Materialprüfungen mussten in Heißen Zellen und Laboratorien für die Nachuntersuchung hoch bestrahlter Materialien entwickelt, angepasst und verfeinert werden.

An den o.g. Werkstoffen wurden umfangreiche Untersuchungen und Bestrahlungsexperimente, über die im Detail in den Kapiteln III, IV und V berichtet wird, durchgeführt. Sie zeigten in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der mechanisch-thermischen Vorbehandlung eine große Variation der mikrostrukturellen Entwicklung und damit der Eigenschaftsveränderungen unter Bestrahlung.

Für die mit der Planung und Abwicklung der Reaktorprojekte verbundenen werkstofftechnischen Arbeiten gab es unterschiedliche Kategorien:

F+E-Arbeiten zur Werkstoffauswahl, zur Verifikation der Auslegung und des grundsätzlichen Verständnisses des Materialverhaltens unter den betrieblichen Bedingungen eines schnellen Reaktors, sowie die Planung und Durchführung von Bestrahlungsexperimenten

Arbeiten zur Planung und Abwicklung der Brennelementfertigung für Reaktorkerne (SNR 300 Mk IA, Mk II, KNK II/1 und 2)

Engineering im Hinblick auf den Anlagenbetrieb mit Brennelementen. Hierzu gehören z.B. die betriebliche Überwachung des Brennelementverhaltens und seiner Werkstoffe wegen der Streuung des Schwellens und anderer Eigenschaften unter den tatsächlichen Bedingungen im Reaktorkern, Planung und Einsatz von Testelementen und Brennelementen sowie die Kontrolle der Handhabbarkeit der Elemente.

Da es sich bei der Werkstofftechnik der Brüterlinie um Neuland handelte, waren diese Arbeitsthemen eng miteinander verzahnt und zu koordinieren.

Im Jahre 1974 wurde, basierend auf bis dato vorliegenden Ergebnissen, die Werkstoffauswahl für den ersten Kern (Mk Ia) des SNR 300 mit einer Zieldosis von ca. 65 dpa getroffen [9,10]. Als Hüllmaterial für Brennstäbe wurde der titanstabilisierte Werkstoff 1.4970 im kaltverformten (ca. 15 % kv) und anschließend bei 800 °C/2h ausgelagerten Zustand ausgewählt. Dieser Zustand zeichnete sich durch hohe Strukturstabilität und Kriechfestigkeit aus und verhielt sich bezüglich des Schwellverhaltens günstiger als der niobstabilisierte Stahl 1.4988 im Zustand lösungsgeglüht

(lg) + ausgelagert (a). Als Kasten- bzw. Strukturwerkstoff für SNR 300 Mk Ia-Brennelemente wurde der niobstabilisierte Stahl 1.4981 im kaltverformten Zustand als einfache Variante der stabilisierten Austenite spezifiziert.

Die weitere Entwicklung und Qualifikation der Werkstoffe für den Einsatz orientierte sich an den technologischen Konzepten für die Brennelemente des SNR 300 und der Nachladungen für den Kern des SNR 300 bzw. für die geplanten Folgeprojekte (SNR 2 bzw. EFR). Eine Übersicht zu den Konzepten ist in Abb. II.4 dargestellt. Die Steigerung der Abbrandziele für Brennelemente zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit mit der Planung wird deutlich.

Für die Entwicklung und Qualifikation waren sowohl Grundlagenuntersuchungen zum Verständnis des Materialverhaltens unter Bestrahlung, als auch technologische Untersuchungen zur Konzepterprobung bei der Brennstab- und Brennelementfertigung bis zum Nachweis des Bestrahlungsverhaltens eines Bündels erforderlich. Die Aufgaben wurden zwischen Industrie und Forschungszentren mit unterschiedlichen Schwerpunkten koordiniert durchgeführt. Bei der Industrie lag der Schwerpunkt bei der Werkstofftechnologie und den Programmen zur Nachweisführung der festgelegten Auslegungsziele, bei den Forschungszentren die grundlegenden Arbeiten zum Verständnis des Materialverhaltens. Bestrahlungsprogramme wurden gemeinsam abgewickelt mit unterschiedlicher Federführung. Die Nachuntersuchung in den Heißen Zellen erfolgte bei den Forschungszentren.

In einem umfangreichen Grundlagenbestrahlungsprogramm am Variable Energy Cyclotron/Harwell wurde durch Beschuss mit hochenergetischen Nickelionen die Rolle der minoren Legierungselemente Kohlenstoff, Titan, Niob, Molybdän und Silizium auf das Schwellverhalten einer Fe-15%Cr-15%Ni-Modelllegierung studiert. Dabei stellte sich heraus, dass eine deutliche Schwellreduktion bei Zugabe von Titan und Silizium erreicht wird und ein unterstöchiometrisches Verhältnis von Ti zu C ebenfalls schwellmindernd wirkt [11]. Diese aus Untersuchungen an Modelllegierungen gewonnenen Ergebnisse, die auch durch entsprechende theoretische Überlegungen vorhergesagt worden waren, führten zu entsprechenden Modifizierungen der chemischen Zusammensetzung der kommerziellen 1.4970 Legierung. Ihr Verhalten unter Ionenbeschuss führte hinsichtlich des Einflusses der minoren Elemente auf das Schwellverhalten zu demselben positiven Ergebnis [12].

Für die technologische Entwicklung und die Nachweise zum Bestrahlungsverhalten der Werkstoffe im Reaktor wurde versucht, neue Erkenntnisse zum Werkstoffverhalten wie sie z.B. aus den oben angeführten Simulationsexperimenten zum Schwellen gefunden wurden, möglichst umgehend in Performancetests, z.B. in Stab- und Bündelbestrahlungen (s. Kap. V) umzusetzen. Stab- und Bündelbestrahlungen waren somit Bestandteil der Werkstoffentwicklung, da nur damit ein integraler Test hinsichtlich aller Lastkollektive möglich war.

Von Seiten der Firma Interatom wurden in Zusammenarbeit mit der Stahlindustrie zahlreiche Rohrvarianten mit Variationen der Herstellungsparameter und der chemischen Zusammensetzung beschafft. Dies erfolgte mit dem Ziel, das Verhalten des Werkstoffes in den spezifizierten Bandbreiten zu erfassen und auch, um Hinweise für eine Optimierung zu erhalten. Gemeinsam mit den Forschungszentren wurde auf dieser Basis in einem „Optimierungsprogramm“ eine sog. Hüllrohrmatrix zur Belegung der verschiedenen Experimente erstellt (s. Tab. V.2).

Wie bereits angedeutet, orientierten sich die Arbeiten zu den Brennelementkonzepten einschließlich der Auswahl geeigneter Hüll- und Kastenwerkstoffen an den technischen Bedingungen der einzelnen Reaktorprojekte (s. Abb. II.4). Die dadurch bedingten Änderungen in den F+E- Programmen sind eingehend in den Referenzen [13,14,15 und 16] beschrieben. Dazu wurden entsprechende Material-, Stab- und Bündelbestrahlungsexperimente als "Schlüsselversuche" durchgeführt (s. Abb. II.5), die in [17,18] beschrieben sind, ebenso wie technologische Arbeiten zur Verbesserung von Hüllrohren [19]. Die Ergebnisse sind in den Kap. III. - V dieses Berichtes eingehend dargestellt.

Bestrahlungsexperimente zur Bestätigung des Werkstoffkonzeptes für die Brennelemente des Mk Ia Kerns SNR 300.

Neben zahlreichen europäischen Reaktoren wurde auch der Versuchsreaktor KNK-II im FZK sowie die bereits oben genannten Simulationsexperimente mit geladenen Teilchen zur Qualifizierung des Bestrahlungsverhaltens eingesetzt. 1982 wurde der erreichte Stand der Werkstoff- und Brennelemententwicklung für den Mk Ia Kern analysiert und dargestellt [20]. Es stellte sich heraus, dass der hierfür festgelegte Referenzzustand des W.-Nr. 1.4970 (lg+kv+a) zwar das vorgegebene Limit der durch Schwellen und bestrahlungsinduziertes Kriechen hervorgerufenen Dimensionsänderung nicht überschritt, jedoch nach den vorliegenden Kenntnissen und

Extrapolationen für höhere Neutronendosen von 90 – 120 dpa, wie sie im Mk II Kern des SNR 300 zu erwarten waren, nicht genügend schwellresistent ist.

Qualifikation des Werkstoffs 1.4970 im kaltverformten Zustand für SNR 300 Mk II.

Auf Grund bereits vorliegender Erkenntnisse zum Einfluss der Kaltverformung auf die Verbesserung der Schwellresistenz wurde deshalb W.-Nr. 1.4970 im rein kaltverformten Zustand (15 – 25 %) spezifiziert.

Ziel war der Nachweis, dass Schäden der Brennstäbe mit höherer Strahlenbelastung (Mk II Kern SNR 300, 10 % Abbrand und 90 – 120 dpa) ausreichend sicher auszuschließen waren und die Brennelemente sicher zu handhaben waren. Bestandteil dieser Konzepte waren auch Planungen zu entsprechenden Überwachungsprogrammen für den Betrieb der Brennelemente (Materialtestelemente, Nachweise zur Handhabbarkeit der Elemente am Reaktor SNR 300).

Zur Qualifikation des W.-Nr 1.4970 kv wurden von 1970 – 1985 insbesondere die Druckkapselbestrahlung Ripcex II [21] im Rapsodie-Reaktor der CEA sowie die Bündelbestrahlungen im KNK II und im Phenix-Reaktor durchgeführt.

Optimierungsprogramm am Werkstoff 1.4970 für SNR 2 (ca. 150 dpa) bzw. später EFR (ca. 200 dpa).

Bei den Optimierungsarbeiten am Werkstoff 1.4970 sollte insbesondere herausgefunden werden, ob

- durch geeignete Variation von Herstellprozessen,
- durch Modifikation von Legierungselementen innerhalb der Bandbreiten der Spezifikation des kommerziellen W.-Nr 1.4970 (technologische Legierungen)

das Schwellen weiter reduziert werden kann.

In mehreren gemeinsamen Bündelbestrahlungen (Charlemagne, Oliphant) mit der CEA wurden spezielle Legierungsvarianten des W.-Nr 1.4970 im Phenix-Reaktor im Vergleich mit Standard-Zusammensetzungen des Typs AISI 316, AISI 316 Ti und W.-Nr. 1.4970 als Hüllmaterialien eingesetzt. Diese gegenüber der Standardspezifikation modifizierten Legierungen zeigten unter Neutronenbestrahlung die insgesamt niedrigsten Dimensionsänderungen [22]. In einer weiteren Materialbestrahlung im PFR (PFR M2) [23], in der neben den Modelllegierungen die kommerziellen und modifizierten Varianten des 1.4970 auf ihr Schwell- und Kriechverhalten eingehend

getestet wurden, konnte das günstigere Schwellverhalten der modifizierten Varianten des 1.4970 ebenfalls gefunden werden. Gleichzeitig wurde eine frühere Annahme bestätigt, dass mit dem Eintreten des Schwellens eine zusätzliche Beschleunigung der Kriechdeformation, das sog. I-Creep, auftritt.

SNR 2 / EFR – Alternativmaterialprogramm.

Zu dem Alternativmaterialprogramm gehörten als Werkstoffe die höher nickelhaltigen Austenite und auch ferritische ODS-Legierungen für Hüllrohre, sowie ferritisch-martensitische 9 – 12 % Chromstähle, insbesondere der Werkstoff X10CrMoVNb 11 1 (W-Nr. 1.4914) für die Kasten-anwendung [16]. Grund für diese Arbeiten war die Befürchtung, dass eventuell auch mit einem optimierten W.-Nr. 1.4970 die angestrebten Dosiswerte von ca. 200 dpa nicht erreicht werden könnten. Auf die Untersuchungen zu den Ni-Legierungen und ferritisch-martensitischen Stählen wird in diesem Bericht nicht eingegangen.

Der jeweils erreichte Stand der Werkstoff- und Brennelement-Entwicklung für den Erstkern des SNR 300 und Folgekerne sowie SNR 2/EFR wurde in regelmäßigen Abständen zusammenfassend dargestellt, z.B. [16,20]. Die Bewertung der erreichten Ergebnisse mussten mit Bezug auf die von der Auslegung gestellten Anforderungen erfolgen [24]. Tab. II-1 gibt am Beispiel eines Hochabbrandbrennelements eine zusammenfassende Übersicht zu den Anforderungen an das Hüllrohr- und Kastenmaterial hinsichtlich Festigkeit und Formstabilität unter Bestrahlung [25].

Am Ende dieser sehr erfolgreichen Entwicklung stand die im Rahmen des EFR-Konsortiums erarbeitete, gemeinsame Spezifikation einer Legierung, die als hochwarmfester Austenit AIM 1 (W.-Nr. 1.4970 mod.) für die Anwendung als Hüllmaterial in Brennelementen bis zu 20 % Abbrand als geeignet angenommen wurde [26]. Ein abschließender Performancetest zur Validierung dieses Brennstab-Konzepts in Verbindung mit der Verwendung eines ferritisch-martensitischen Brennelementkastenmaterials konnte wegen des Abbruchs der Arbeiten am Schnellbrüterprogramm nicht mehr durchgeführt werden.

Es zeigte sich im Laufe der Entwicklungsarbeiten, dass Schwellen und Bestrahlungskriechen einen großen Einfluss auf viele Details der Auslegung und des Betriebes eines Reaktorkerns hatten. Es gab nicht nur Auswirkungen auf die wirtschaftlichen Faktoren wie Brutrate oder Abbrand [24], sondern auch auf die Auslegung der Handhabung der verformten Brennelemente z.B. hinsichtlich der anzunehmenden

Ziehkräfte auf Grund der Verbiegungen und Ausbauchungen der Elemente (s. Abb. II.2 und Abb. V.1) aus dem Reaktorkern. Weiterhin musste das Sicherheits-Abschalt-system so ausgelegt werden, dass trotz der Verformungen der Absorberführungs-rohre die Abschaltstäbe sicher zu bewegen waren. Die Verformungen der Elemente hatten schließlich auch Auswirkungen auf die Bewegungen der Elemente im Kern-verband, die Gestaltung der Kernhalterung oder die Anforderung an Reibkoeffizien-ten im Bereich der Abstützung der Brennelemente untereinander durch Verwendung sogenannter „Pflaster“. Diese komplexen Beziehungen zeigen, dass der Erfolg einer Werkstoffentwicklung schließlich erst im Betrieb eines Reaktorkerns zu demonst-rieren war.

Voraussetzung für eine Auslegung war, dass das Materialverhalten von Beginn der Entwicklung an mit „werkstoffbeschreibenden“ Beziehungen quantifiziert wurde und Vertrauensgrenzen für die Eigenschaften definiert werden konnten (s. Kap. VI). Eine Verifikation dieser Annahmen erforderte entsprechende Überwachungsprogramme an der Reaktoranlage. Die Einbindung der Werkstofftechnik bei solch komplexen Systemen in den gesamten Lebenszyklus wird damit deutlich.

Referenzen

- [1] H. Beißwänger et al.; Die Entwicklung von Brennelementen schneller Brut-reaktoren, KFK 700, Dezember 1967
- [2]* H. Böhm, (Editor); Hüllwerkstoffe für schnelle Brutreaktoren, KFK 985, Juli 1969
- [3] P. Engelmann, F. Erbacher, G. Karsten und L. Ritz; Bericht über die im Kern-forschungszentrum Karlsruhe durchgeführten Forschungs- und Entwicklungs-arbeiten zum dampfgekühlten schnellen Brüter, KFK 1370, Dezember 1970
- [4] Gasbrüter – Memorandum; Ergebnisse einer Untersuchung über die Realisier-barkeit und Wirtschaftlichkeit eines gasgekühlten Schnellen Brüters, KFK 1375, Februar 1971
- [5] D. Smidt, A. Müller et al.; Referenzstudie für den 1000 MWe natriumgekühlten schnellen Brutreaktor (Na1), KFK 299, Dezember 1964
- [6] E. G. Schlechtendahl, M. Cramer et al. ; Safety features of a 300 MWe sodium-cooled fast breeder reactor (Na 2), KFK 611, Juni 1967
- [7] Wo steht die deutsche Schnellbrüterentwicklung?, Statusbericht 1971, Karlsruhe, Atomwirtschaft April 1971, 195-208
- [8] R. Lagneborg, L. Egnell; Canning Materials for Fast Reactor Fuel Rods, Nuclear Engineering International, March 1970, Vol. 15, No 166, 203 -207
- [9]* H. Böhm, W. Dienst und K. Kummerer; Arbeiten zur Brennelement-Entwicklung für den Schnellen Brutreaktor SNR 300, KFK 1999, September 1974

- [10]* W. Dietz, H.-J. Bergmann und W. Ohly; Hüllmaterialauswahl SNR, ITB-Bericht 74.63, September 1974
- [11] K. Ehrlich und W.V. Vaidya; Porenbildung von Sonderlegierungen auf der Basis von Fe-15%Cr-15%Ni, Jahrestagung Kerntechnik, Mannheim 1982, Tagungsbericht, 465-468
- [12] W.V. Vaidya, G. Knoblauch, K. Ehrlich; Void swelling and phase stability in different heats of cold-drawn type 1.4970 ss after heavy-ion irradiation, ASTM-Special Technical Publication 782, 1982, 824-840
- [13]* K. Ehrlich und W. Dietz; Stand und Tendenzen in der Entwicklung von Hüll- und Kernstrukturwerkstoffen, Atoomenergie en haar toepassingen 18 (1976) 189
- [14]* W. Dietz, K. Ehrlich and J.J Huet; Research and development programme in the DEBENE-area for fast breeder material development, International Conference on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale, Arizona, USA, 1977, 13
- [15]* K. Anderko; Zur Eignung warmfester Vergütungsstähle mit 9 – 12 % Chrom für Komponenten im Kern schneller Reaktoren – Ein Überblick, J. Nucl. Mat. 95 (1980) 31
- [16]* K. Ehrlich und K. Anderko; Werkstoffentwicklung für Schnellbrüter-Brennelemente hoher Abbrände, J. Nucl. Mater. 124 (1984) 229-241
- [17]* H.-J. Bergmann; Materialbestrahlungen an Referenz- und modifizierten Referenzwerkstoffen (Abschlußbericht); Interatom Technischer Bericht 55.10264.6, Februar 1991
- [18]* H.-J. Bergmann; Materialbestrahlungen an ferritischen 12%-Cr, austenitischen 10-20%Cr/30%-Ni- und an Ni-Legierungen (Abschlußbericht); Siemens Technischer Bericht KWU S541/92/0022, August 1992
- [19]* H.-J. Bergmann; Technologische Arbeiten zur Verbesserung des MK-II-Hüllrohrs (Abschlußbericht); Interatom Technischer Bericht 55.10250.5, Dezember 1990
- [20]* W. Schneider, K. Herschbach et al. ; Stand der Hüllmaterialentwicklung für das SNR-Referenzkonzept in: W. Marth und G. Mühling (Hsg.); Schnellbrüter-Brennelemententwicklung, KFK 3505, August 1983
- [21]* H.-J. Bergmann, M. Lippens; The in-pile deformation of austenitic stainless steel pressurized capsules after irradiation up to 35 dpa NRT; Paper presented on BNES International Conference on Dimensional Stability and Mechanical Behaviour of Irradiated Metals and Alloys, Brighton, April 11 – 14, 1983
- [22]* V. Levy, W. Dietz, K. Ehrlich et al.; Cold-worked 15Cr15NiTiMoB alloys for cladding application in fast breeder reactors, Internat. Conference on Fast Reactor Core and Fuel Structural Behaviour, Inverness, GB, June 4-6, 1990
- [23] K. Herschbach, W. Schneider and H-J. Bergmann; Swelling and in-pile creep behaviour of some 15Cr-15NiTi stainless steels in the temperature range of 400-600°C, ASTM Special Technical Publication 1046, 1990, 570- 587
- [24]* J. Heinecke, W. Dietz; Kernausslegung Schneller Natriumgekühlter Brutreaktoren mit verschiedenen Strukturmaterialien; Proceedings (Supplement) of

Intern. Conf. Irradiation Behaviour of Metallic Materials for Fast Reactor Core Components; Ajaccio, Corse, France, June 4 – 8, 1979

[25]* W. Ohly, H.-J. Bergmann; Beschaffung und Qualifizierung von Strukturmaterial mit SNR-2 spezifischen Eigenschaften (Abschlußbericht); Interatom Technischer Bericht 55.10255.4, Februar 1991

[26]* J. L. Seran and H.-J. Bergmann (Editors); Compilation of Material Data Sheets with Design Rules for the Material Properties of the Austenitic Steel AIM1 for EFR Fuel Pin Design Calculations, AGT1-SG2-92-02

Tabellen und Abbildungen

Tab. II.1: Auslegungsrandbedingungen für ein Hochabbrandbrennelement

	a) Position maximaler Temperaturen			
		Hüllrohr (Mittenwand)	Hüllkasten	
Auslegungs-Temperatur	°C	700	650	
Standzeit	Jahr	6	6	
Primärspannung	N/mm ²	70	25	
Sekundär- Spannung	N/mm ²	300	-	
Neutronendosis	dpa-NRT	75	75	
Störfalltemperatur	°C	850/750	nicht	
			relevant	
Zeitdauer	Minute	50/60	#	
Primär Spannung	N/mm ²	70/90	#	

Anforderungen	(b) Position maximaler Neutronendosis			
		Hüllrohr		Hüllkasten
Neutronendosis	dpa-NRT	180	180	
Betriebstemperatur	°C	500 - 600	450 - 525	
Primärspannung		60	30	
Sekundärspannung	N/mm ²	300	-	
Störfalltemperatur	°C	600-700		
0,2-Dehngrenze Rp0,2	700 °C	250MPa	650 °C	50 MPa
	850 °C	125 MPa	nicht def.	
Zugfestigkeit Rm	700 °C	350 MPa	650 °C	75 MPa
	850 °C	175 MPa		
Zeitstandfestigkeit	700 °C	60 MPa/4a	650 °C	30 MPa/4a
	850 °C	90 MPa/5min.		
Schwellen dV/Vo (>180 dpa)		< 10%		< 5%
Bestrahlungskriechen (>180 dpa)	50 N/mm ²	<2%		<1%
Zulässige Kriechverformung*	%	0,2		0,2
Zulässige plastische Verformung bei kurzzeitigen Belastungen	%	0,5		0,5

*) gilt nicht für Bestrahlungskriechen

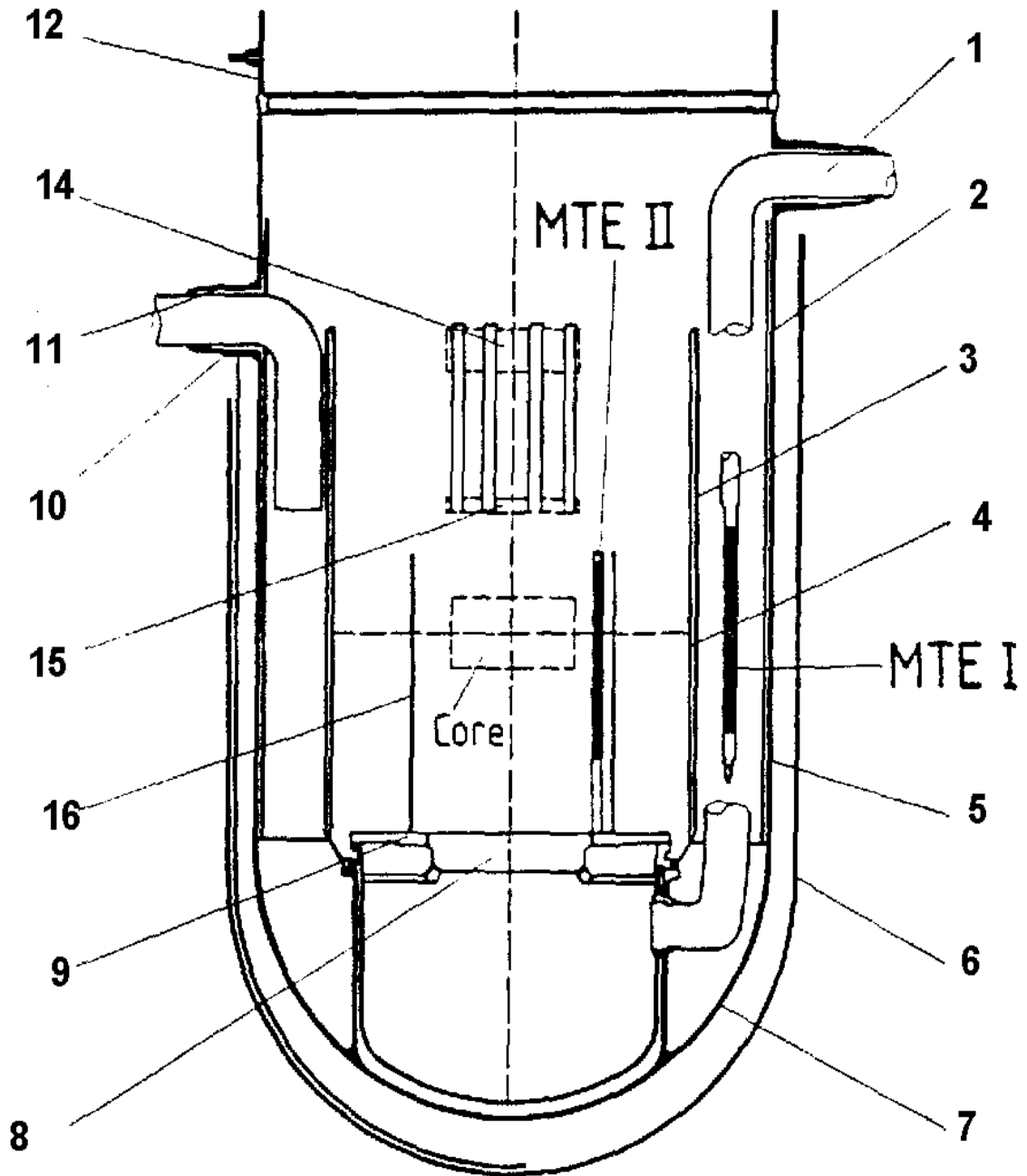


Abb. II.1 Tanklängsschnitt SNR 300 (schematisch)
 Na-Einlassrohr (1); Reaktortank (2, 5, 7, 11); Abschirmtank (3, 4);
 Flanschverbindungen (10, 12); Instrumentierungsplatte (14, 15);
 Kerntagestruktur (16); Schutztank (6)

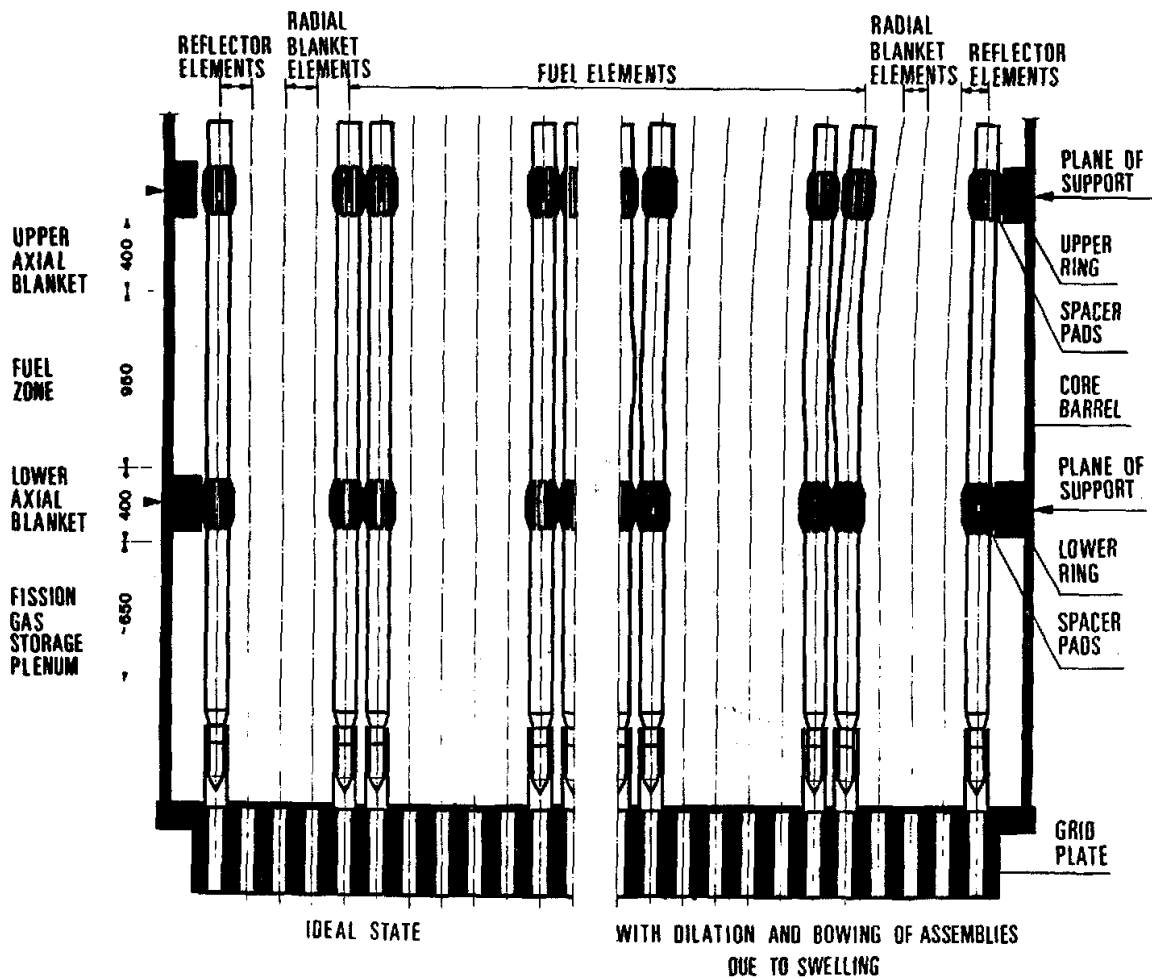


Abb. II.2 Querschnitt des Reaktorkerns (Ausschnitt) mit in der Gitterplatte stehenden Brennelementen mit und ohne bestrahlungsbedingte Deformationen (schematisch)

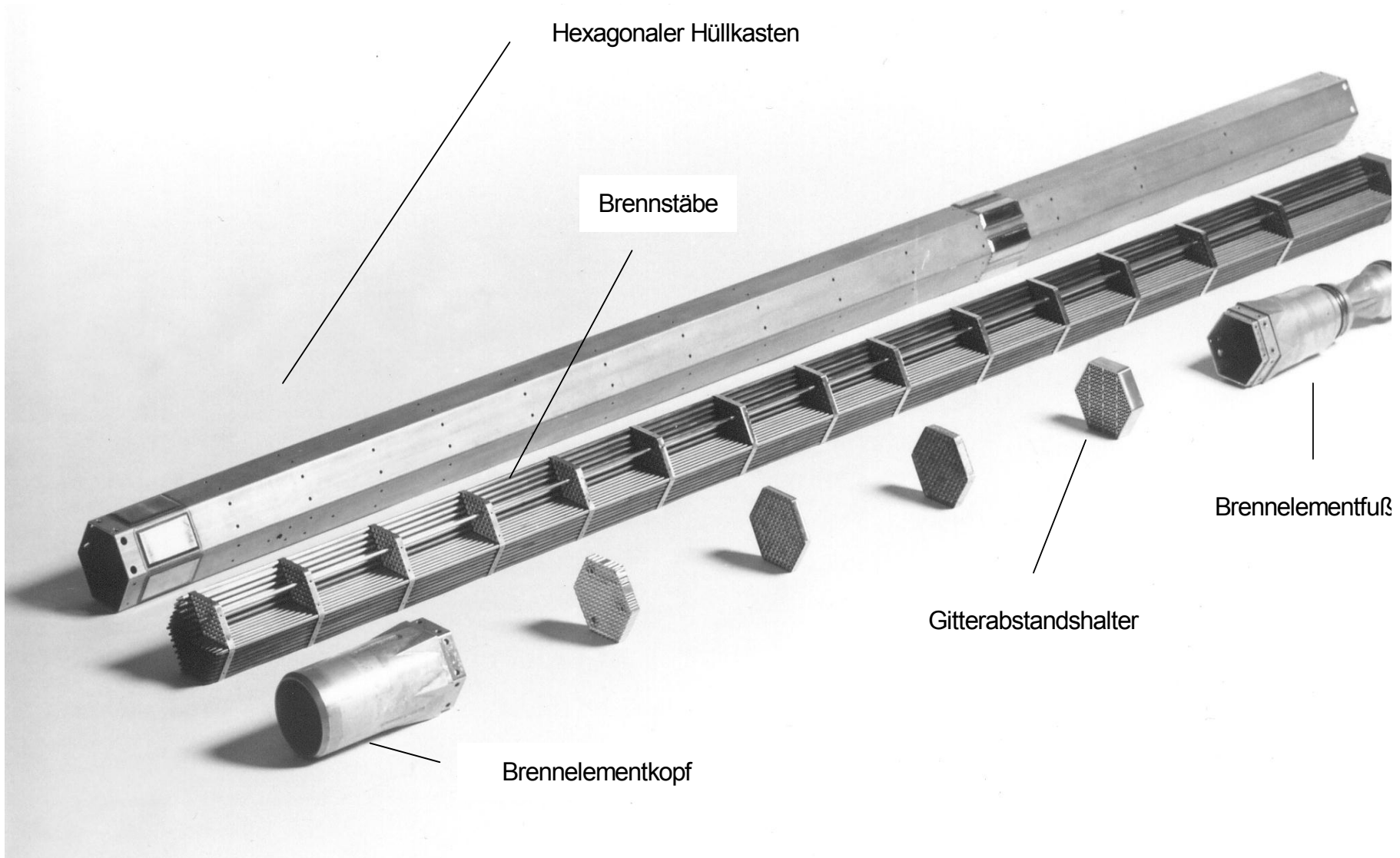


Abb. II.3: Brennelement mit Gitterabstandshalter

Brennelementkonzept	SNR 300/Mk IA	→	SNR 300/Mk II	→	EFR
Stabdurchmesser (mm)	6,0	→	7,6	→	8,2-8,5
Brennstoffdichte (%)	86,5	→	94	→	95
Stabkonzept	(Pu,U)O ₂ Tabletten			→	(Pu,U)O ₂ Lochtabletten
Stabzahl/Element	166	→	127	→	331
Abstandshalterkonzept	Gitterabstandshalter mit Strukturstäben	→	Gitterabstandshalter mit Schürzen	→	Gitterabstandshalter mit Federn u. Schürzen
Hüllrohrwerkstoff	W.-Nr. 1.4970 kv+a	→	W.-Nr. 1.4970 opt.	→	W.-Nr. 1.4970 / AIM 1
Hüllkastenwerkstoff	W.-Nr. 1.4981 kv	→	W.-Nr. 1.4970 opt.	→	1.4914/Euralloy
Abbrandziel					
MWd/TME	80.000	→	120.000	→	190.000
dpa-NRT	67	→	120	→	190

Abb. II.4 Entwicklung vom SNR 300 Prototypenelement zum Hochabbrandelement für einen SNR2/EFR

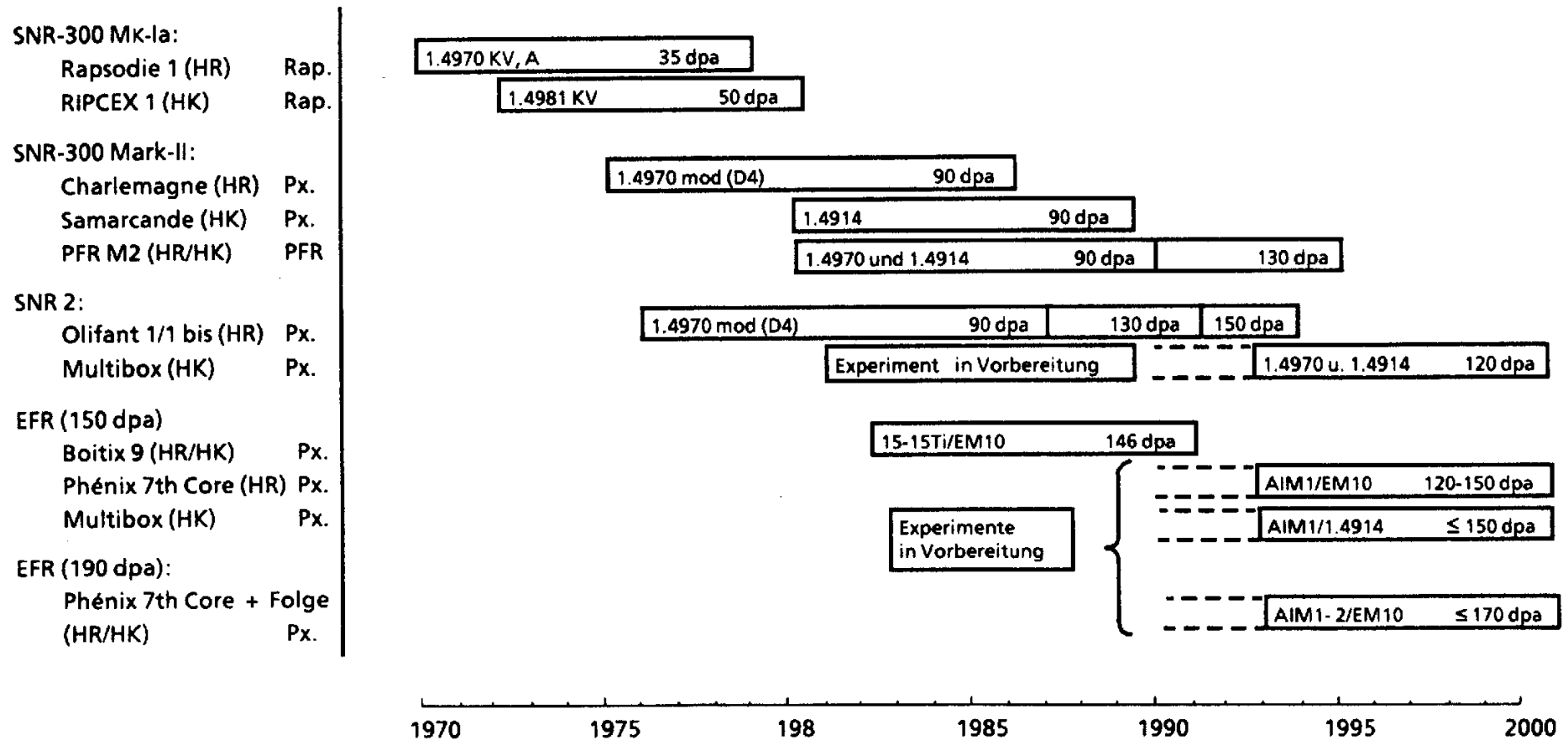


Abb. II.5: Zeitlicher Ablauf von Schlüsselexperimenten für die Hüllrohr-/Hüllkasten-Werkstoffentwicklung der Austenit-Martensit-Linie (Stand: 09/1991)

III. Eigenschaften des Werkstoffs 1.4970

III.1 Metallkundlicher Aufbau und Mikrostruktur

Der Stahl 1.4970 oder X10CrNiMoTiB 15 15, dessen ursprüngliche Spezifikation in Tab. III.1.1 zu finden ist und die 1993 entsprechend den aus umfangreichen Bestrahlungsexperimenten gewonnenen Erkenntnissen geändert wurde, gehört zu der Gruppe der hochwarmfesten stabilisierten Stähle, bei denen der Kohlenstoff durch eine geeignete thermische Vorbehandlung vollständig durch das Legierungselement Titan abgebunden werden kann. Im Gegensatz zu den üblichen nicht stabilisierten austenitischen Stählen wie W.-Nr. 1.4301 (AISI 304) liegt er vollständig im Austenitbereich des Schöffler-Diagramms (Abb. III.1.1) und weist praktisch keine δ -Ferritbildung auf. Er besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle der Kantenlänge $a_0 = 0,359$ nm. Verglichen mit unstabilisierten Stählen wie dem Standardwerkstoff AISI 316, fällt die leicht erhöhte Gitterkonstante für das lösungsgeglühte Material auf, die offensichtlich von dem substitutionell gelösten Legierungselement Titan herrührt, und nach Ausscheidung von Titankarbid entsprechend reduziert wird. Als Folge der Titanzugabe ist auch das spezifische Gewicht etwas niedriger und liegt bei $7,976$ g/cm³ (andere physikalische Daten, s. Referenz [1]).

Im Gegensatz zu unstabilisierten Stählen besteht bei Nb-, Ti- und Ta-stabilisierten Varianten generell die Möglichkeit, durch eine geeignete thermo-mechanische Behandlung feinverteilte Karbide vom Typ MC (M steht für die Elemente Nb, Ti oder Ta) in der Matrix zu erzeugen, die zu einer Festigkeitserhöhung führen können und gleichzeitig die Sensibilisierung von Korngrenzen, hervorgerufen durch Bildung von chromreichen Karbiden ($M_{23}C_6$), unterbinden. Hierzu ist eine Lösungsglühung oberhalb 1230 °C erforderlich, um gebildete Primärausscheidungen vom Typ TiC, TiN und Ti_2S weitgehend aufzulösen und damit das Ausscheidungspotential für die Bildung von MC zu schaffen. Restliche Primärkarbide sind auch dann noch vorhanden. Die abschließende Lösungsglühung und Glühdauer bei der Herstellung von Halbzeugen wie Hüllrohren wird allerdings so gewählt, dass die mittlere Korngröße im Bereich von $\leq 50\mu\text{m}$ liegt, d.h. eine Lösungsglühung wird zwischen 1050 und 1120 °C vorgenommen (s. Kap. IV). Die nachfolgende Abkühlgeschwindigkeit soll in dem für die Ausscheidung wichtigen Temperaturbereich von ca. 900 bis herunter zu 500 °C größer als 100 °C/min sein, um unkontrollierte Karbidausscheidungen an den Korngrenzen zu vermeiden.

III.1.1 Mikrostruktur und Ausscheidungsverhalten im unbestrahlten Zustand

Der lösungsgeglühte Zustand des 1.4970 besitzt wie andere Austenite eine sehr niedrige Versetzungsdichte ($\sim 10^{10}/\text{cm}^2$) und daher eine niedrige Raumtemperatur- und Warmstreckgrenze und Zugfestigkeit (siehe Kap. III.2).

In Abb. III.1.2 ist das isotherme Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm (ZTA-Diagramm) des Werkstoffs 1.4970 nach Padilha et. al. [2] angeführt. Danach werden Phasen vom Typ MC, $M_{23}C_6$ und M_2B in unterschiedlichen Temperaturbereichen des ZTA-Diagramms beobachtet. Durch eine Kaltverformung wird danach die Ausscheidung von $M_{23}C_6$ zu tieferen Temperaturen verschoben. Die identifizierte Struktur dieser Gleichgewichtsphasen ist in Tab. III.1.2 zusammengestellt [3,4].

Die für die Festigkeitseigenschaften und das Bestrahlungsverhalten gleichermaßen wichtige TiC - Phase ist wegen ihrer relativ großen Fehlanpassung von etwa 20 % zur Matrix auf Hilfe bei der Keimbildung angewiesen. Heterogene Keime bilden sich vornehmlich dort, wo Fehlanpassungen durch Gitterdehnungen der Matrix ausgeglichen werden, vorzugsweise also im Spannungsfeld von Versetzungen, die durch eine der thermischen Auslagerung vorangehende Kaltverformung erzeugt werden. Nur dann erfolgt eine sehr feinverteilte quasihomogene Ausscheidung von Titankarbiden an Versetzungen, wie sie für die Festigkeitserhöhung und die teilweise Unterdrückung der die Korngrenzen sensibilisierenden Chromkarbid-Ausscheidung erforderlich ist. Abb. III.1.3 a-d zeigt den Einfluss einer vorangegangenen Kaltverformung auf die Ausbildung von Titankarbiden.

Als konkurrierendes Karbid tritt nach Abb. III.1.2 in metastabiler Ausbildung das kubisch flächenzentriert kristallisierende Chromkarbid $Cr_{23}C_6$ auf. Diese Ausscheidung bildet sich bevorzugt semikohärent an Korngrenzen, wobei sie epitaktisch auf einem Korn auf- und inkohärent in das benachbarte Korn hineinwächst. Es bildet sich damit eine kammförmige Verzahnung der Kristallkörner, was einen stabilisierenden Einfluss auf die Korngrenzen ausübt und Kriechverformung an Korngrenzen bei hohen Temperaturen stark reduziert. Die dem Werkstoff zulegierte Bormenge vergesellschaftet sich nach den vorliegenden Untersuchungen überwiegend mit dem Chromkarbid zu $(Cr;Fe,Mo)_{23}(C,B)_6$ und führt zu einer erheblichen Verbesserung der Zeitstandfestigkeit. Mindestwerte von 20 Gew.-ppm Bor sind erforderlich.

Bei intensiver Ausbildung von sekundären TiC-Ausscheidungen, die die Bildung von Chromkarbiden erschweren, werden an den Korngrenzen auch Metallboride vom Typ $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ gefunden, die eine sehr komplizierte orthorhombische Struktur aufweisen. Nähere Einzelheiten die Intensität und Verteilung der diversen Phasen bei unterschiedlichen thermisch-mechanischen Vorbehandlungen betreffend, sind in [5] enthalten.

III.1.2 Mikrostrukturelle Entwicklung unter Neutronenbestrahlung

Die Basis für das Verständnis des Werkstoffverhaltens unter Bestrahlung wird durch die beobachteten Veränderungen in der Mikrostruktur gelegt. In Abb. III.1.4 a-f sind für diesen Werkstoff die typischen Elemente wie Versetzungen, Stapelfehler und Ausscheidungen im Vergleich von unbestrahlten mit bestrahlten Zuständen dargestellt. Man kann aufgrund der umfangreichen Untersuchungen im wesentlichen drei Temperaturbereiche (s. Tab. III.1.3) mit dort typischen Mikrostrukturen beobachten [6]. Ihre Entstehung wird bei der Diskussion der einzelnen Bestrahlungsphänomene in den nachfolgenden Kapiteln III.2 und III.3 näher erläutert und lässt sich über die stark temperaturabhängigen Parameter der Beweglichkeit und Übersättigung von durch Bestrahlung hervorgerufenen Defekten wie Leerstellen, Eigenzwischengitteratomen und Transmutationsprodukten wie Helium und Wasserstoff begründen und erklären.

Unterhalb von etwa 250 – 300 °C werden sog. „Black dots“ beobachtet, die als planare Defektcluster identifiziert werden können und überwiegend durch den Kollaps von „verdünnten Zonen“ im Kristallgitter entstehen. Sie sind insbesondere für die Änderungen des mechanischen Verhaltens unter oder nach Bestrahlung verantwortlich

Ab etwa 350 °C entstehen bei hoher Neutronenbestrahlung dreidimensionale Leerstellenagglomerate, also Poren, die das Schwellverhalten hervorrufen sowie große planare Loops, bestehend aus eingeschobenen Ebenen von Zwischengitteratomen, die eine plausible Erklärung für das beobachtete bestrahlungsinduzierte Kriechen liefern. In diesem für die Anwendung besonders wichtigen Temperaturbereich findet auch eine starke Änderung der durch thermisch-mechanische Vorbehandlung erzeugten Ausscheidungen statt. Abb. III.1.5 zeigt die Ausscheidungsentwicklung unter Bestrahlung als Funktion von Bestrahlungsdosis und -temperatur. Demnach werden

etwa unterhalb 550 °C die feinverteilten TiC-Karbide durch Bestrahlung aufgelöst und es treten neue, unter Bestrahlung stabile Phasen wie die γ' - und die G-Phase auf, die erheblichen Einfluss auf die Schwellresistenz des Werkstoffs haben [7], (siehe Kap. III.3).

Ab etwa 550 °C ist wegen der hohen Beweglichkeit von bestrahlungsinduzierten Leerstellen und Zwischengitteratomen das Ausheilen dieser Effekte an inneren Senken wie Korngrenzen, Grenzflächen von Ausscheidungen zur Matrix und an Versetzungen dominant. Bei dieser Temperatur wird auch aufgrund der extrem niedrigen Löslichkeit des Transmutationsproduktes Helium die Bildung von heliumstabilisierten Bläschen an den Korngrenzen, aber auch an den Grenzflächen von Titankarbid mit der Matrix beobachtet. Sie spielen, wie in Kap. III.2 beschrieben wird, eine große Rolle bei der Erklärung der heliuminduzierten Hochtemperaturversprödung bei der Verformung unter Kriechbelastung.

Tabelle III.1.3 fasst die mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen gefundenen Ergebnisse zur bestrahlungsinduzierten Mikrostruktur im Stahl 1.4970 kurz zusammen.

Referenzen

- [1]* M. Lippens, H.-J.Bergmann; Properties of W.-Nr.1.4970 – 15 / 15 Ti to be used for EFR fuel pin design. Document prepared for the EFR meeting, Lyon, June 10, 1988, EFR Note C/1.02/2/009/0
- [2] A.F. Padilha; Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austenitischen rostfreien 15%Cr-15%Ni-1.2% Mo-Stahles (DIN 1.4970), KFK 3151 (Mai 1981). Dissertation, Universität Karlsruhe 1981
- [3] W. Schneider, T. Stober; Bestrahlungsinduzierte Ausscheidungen im titanstabilisierten austenitischen Stahl DIN 1.4970; Jahrestagung Kerntechnik 1984. Frankfurt, 22.-24. Mai 1984. Kerntechnische Ges. e.V.; Deutsches Atomforum e.V., Eggenstein- Leopoldshafen: Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik 1984, S. 435-38
- [4] R. Hübner; Das Bestrahlungsverhalten des austenitischen Stahls DIN 1.4970. Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6372 (Juni 2000)
- [5] W. Schneider, C. Wassilew, K. Ehrlich; Beeinflussung der bestrahlungsinduzierten Heliumverteilung durch thermo-mechanische Vorbehandlungen und ihre Auswirkung auf das Versprödungsverhalten in titanstabilisiertem austenitischem Stahl. Zeitschrift für Metallkunde, 77(1986) S. 611-19
- [6] K. Ehrlich; Die Untersuchung mikrostruktureller Änderungen in bestrahlten Stählen mittels Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie. Bauteilprüfung im Mikro- und Nanobereich: 19. Tagung des DVM Arbeitskreises MNP,

Mülheim, 28.-29. November 2000. Berlin: Deutscher Verband für Materialforschung und -prüfung e.V., 2000, S. 9-18 (DVM-Berichte; 519)

- [7] K. Ehrlich; Auswirkungen von Ausscheidungen auf das bestrahlungsinduzierte Schwellverhalten und die Hochtemperaturversprödung in dem austenitischen Stahl X10 CrNiMoTiB 15 15; Z. Metallkd. 94 (2003) 5.

Tabellen und Abbildungen

Tabelle III.1.1 Typische Zusammensetzung/Spezifikation des Werkstoffs 1.4970

Element (Gew.-%)	C	Si	Mn	P	S	Al
Spez. W. Nr. 1.4970	0,08-0,12	0,25-0,40	1,60-2,00	≤ 0,030	≤ 0,015	-----
1.4970 mod.	0,08-0,10	0,70-0,90	1,00-2,00	0,03-0,05	≤ 0,015	≤ 0,015
Element (Gew.-%)	Cr	Cu	Mo	Ni	Ti	V
Spez. W. Nr. 1.4970	15,0-16,0	-----	1,05-1,25	14,5-15,5	0,35-0,55	-----
1.4970 mod	14,0-16,0	≤ 0,03	1,3-1,7	14,0-16,0	0,3-0,5	≤ 0,03
Element (Gew.-%)	B	Zr	W	Nb/Ta	Co	Ca
Spez. W. Nr. 1.4970	0,003-0,006	-----	-----	-----	-----	-----
1.4970 mod	0,004-0,008	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03

Tabelle III.1.2 Ausscheidungsphasen im Stahl 1.4970 im thermischen Gleichgewicht und nach Bestrahlung

Gleichgewichtsphasen	MC	(Ti,Mo)C	kubisch	a = 0,432 nm
	M ₂₃ C ₆	(Cr,Fe) ₂₃ (C,B) ₆	kubisch	a = 1,065 nm
	M ₂ B	(Cr,Fe) ₂ B	ortho-rhombisch	a = 1,458 nm b = 0,738 nm c = 0,425 nm
Bestrahlungsinduzierte Phasen	γ'-Phase	Ni ₃ Si	kubisch	a = 0,359 nm
	G-Phase	NiSi	kubisch	a = 1,083 nm

Tabelle III.1.3 Bestrahlungsinduzierte Mikrostruktur im Stahl 1.4970

Bestrahlungsinduzierte Mikrostruktur im Stahl 1.4970	
\geq RT (0,15 T_s)	<ul style="list-style-type: none"> - Beobachtung von "black-dot"-Defekten Planare Defektcluster auf {111}-Ebenen <li style="padding-left: 40px;">mit $\vec{b} = \mathbf{a} / 3 < 111 >$ Leerstellencluster durch Kollaps verdünnter Zonen ZGA-Cluster durch Agglomeration ($E_{ZGA}^W \sim 0,15$ eV)
\geq 350°C (0,35 T_s)	<ul style="list-style-type: none"> - Beobachtung von dreidimensionalen L-Clustern Begrenzungsflächen: {111}- und {100}-Ebenen <li style="padding-left: 40px;">$E_L^W \sim 1,4$ eV) - Beobachtung von planaren ZGA-Clustern Nukleation auf : {111}-Ebenen mit $\vec{b} = \mathbf{a} / 3 < 111 >$ - Beobachtung von bestr. induzierten Ausscheidungen Intermetallische γ'-Phase - kohärent G-Phase - inkohärent; <li style="padding-left: 40px;">mit Nukleation an Poren
\geq 550°C (0,5 T_s)	<ul style="list-style-type: none"> - Beobachtung von He-Blasen an Korngrenzen, an kohärenten Ausscheidungen (TiC) Versetzungen und in der Matrix <li style="padding-left: 40px;">($E_{He}^W \sim 2,5$ eV)

T_s = Schmelztemperatur in K; a = Gitterkonstante;

b = Burgersvektor; E^W = Wanderungsenergie;

L = Leerstelle, ZGA = Zwischengitteratom;

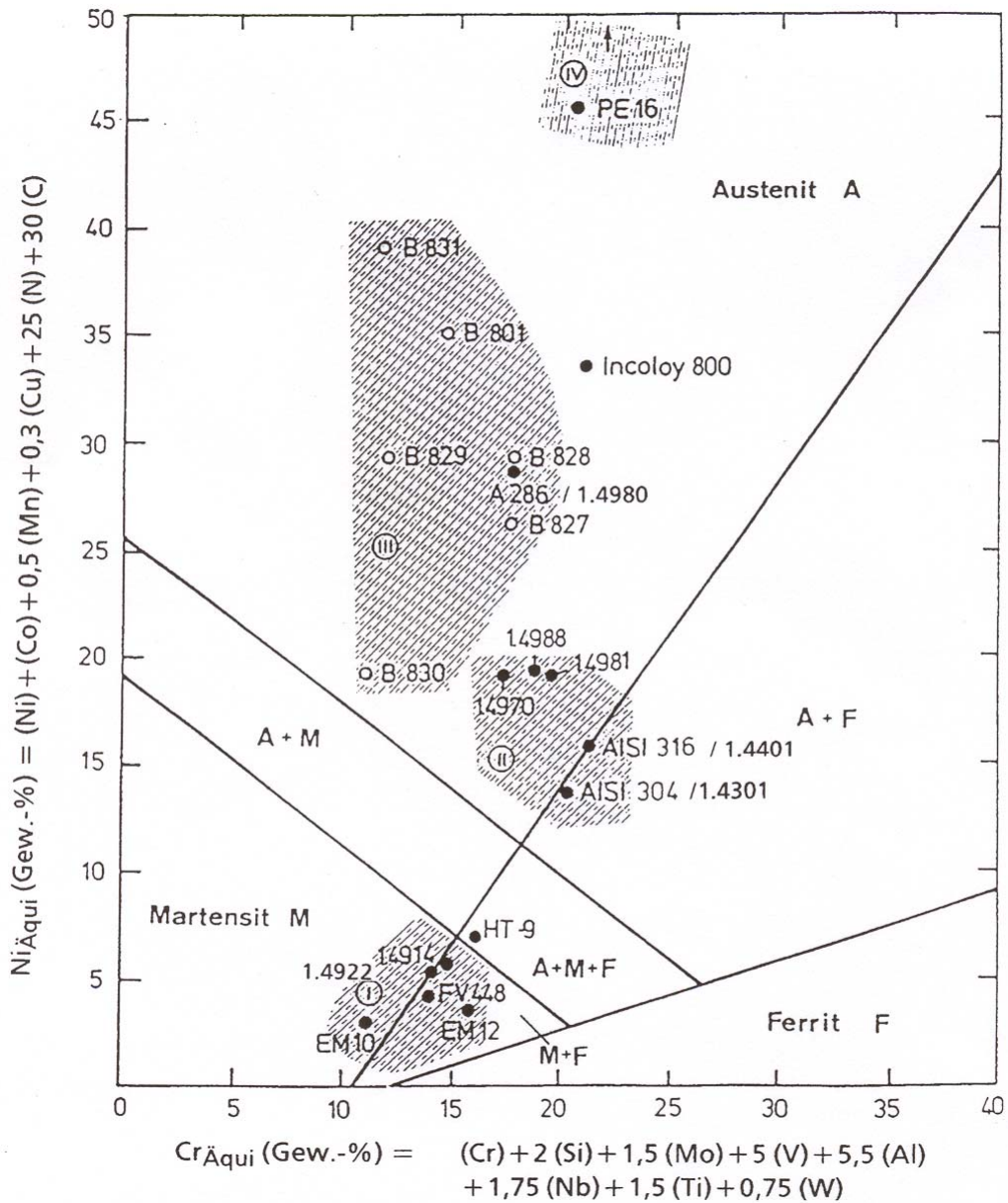


Abb. III.1.1 Position von kommerziellen austenitischen Stählen und austenitischen Entwicklungslegierungen im Schäffler-Diagramm

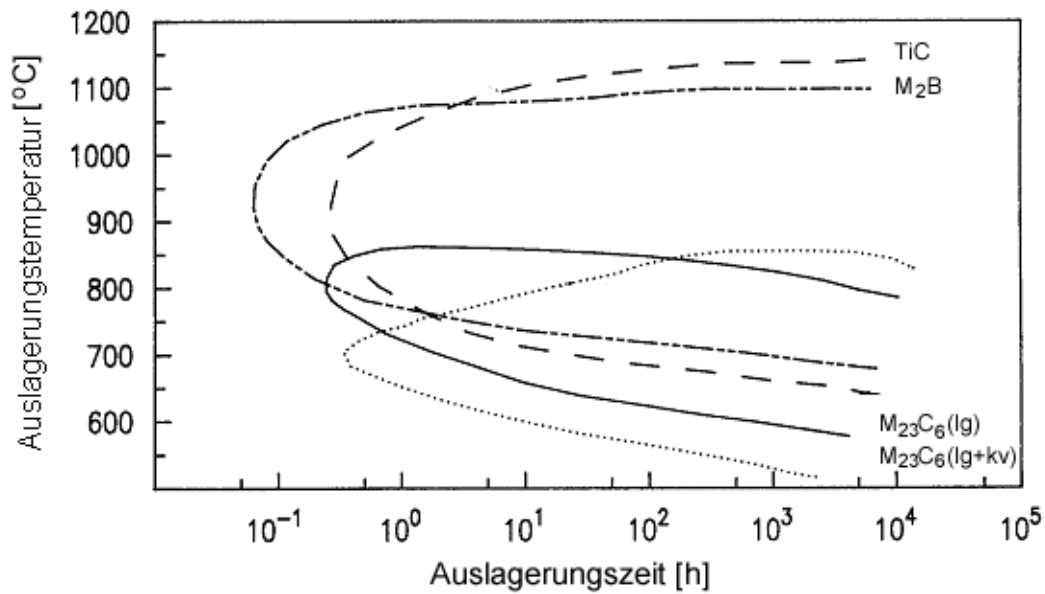


Abb.III.1.2 Das isotherme Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm des Werkstoffs 1.4970

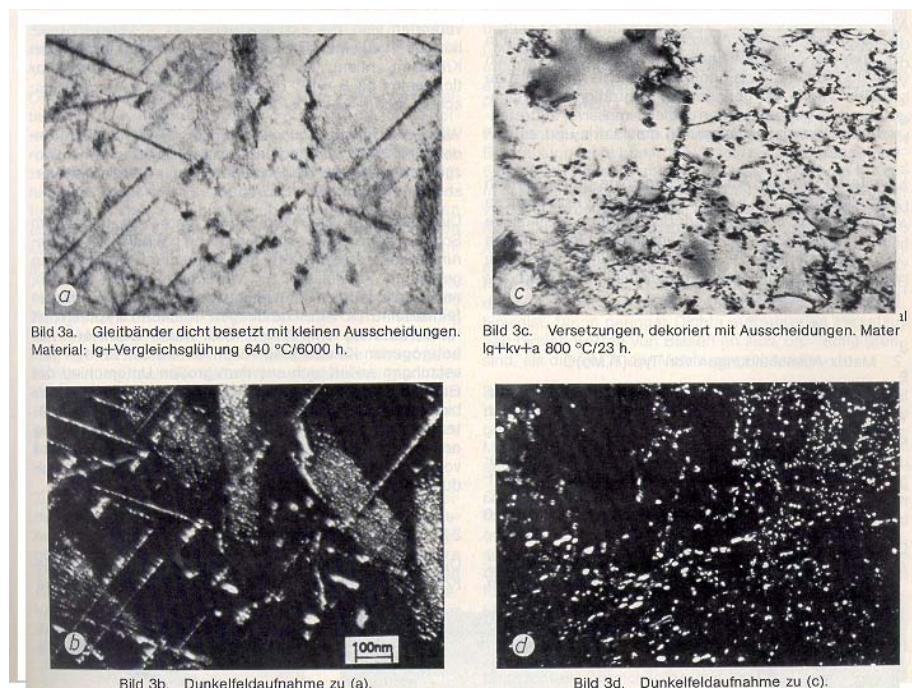


Abb.III.1.3 Typische MC-Ausscheidungsstruktur des Werkstoffs 1.4970 nach thermischer Auslagerung ohne (a+b) und mit vorangehender (c+d) Kaltverformung (Elektronenmikroskopische Hell- und Dunkelfeldbilder)

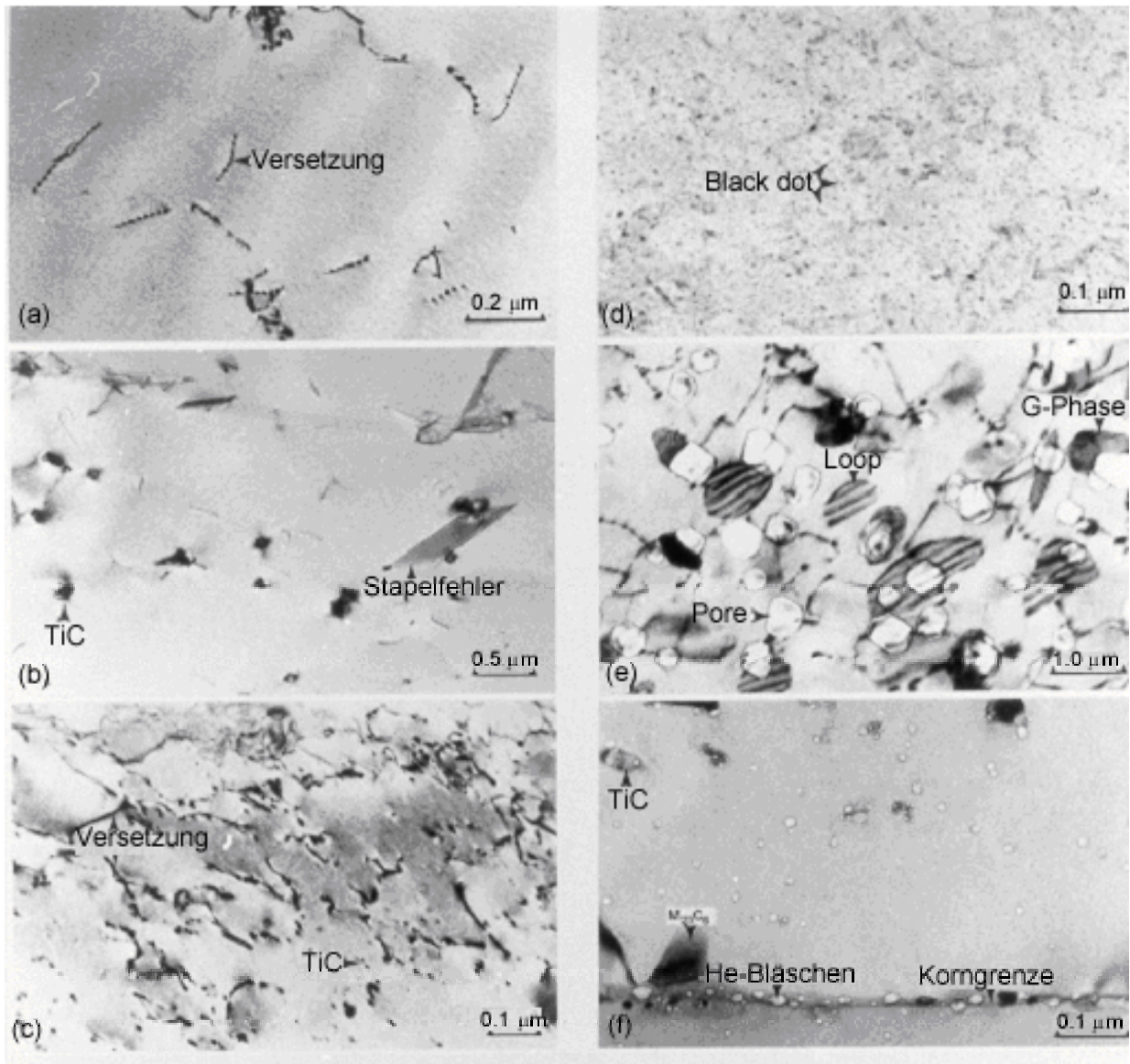


Abb. III.1.4

Typische Mikrostrukturen des 1.4970 nach unterschiedlichen thermisch-mechanischen Vorbehandlungen bzw. nach Bestrahlung.

(1dpa entspricht $2 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$) ; (a) Lösungsgeglüht (Lg) (1150°C/30 min), (b) Lg + ausgelagert (bei 800°C/23h), (c) Lg + kaltverformt (15%) + ausgelagert, (d) bei 50°C bestrahlt, 5dpa, (e) bei 465°C bestrahlt, 30dpa, (f) bei 650°C bestrahlt, 5dpa

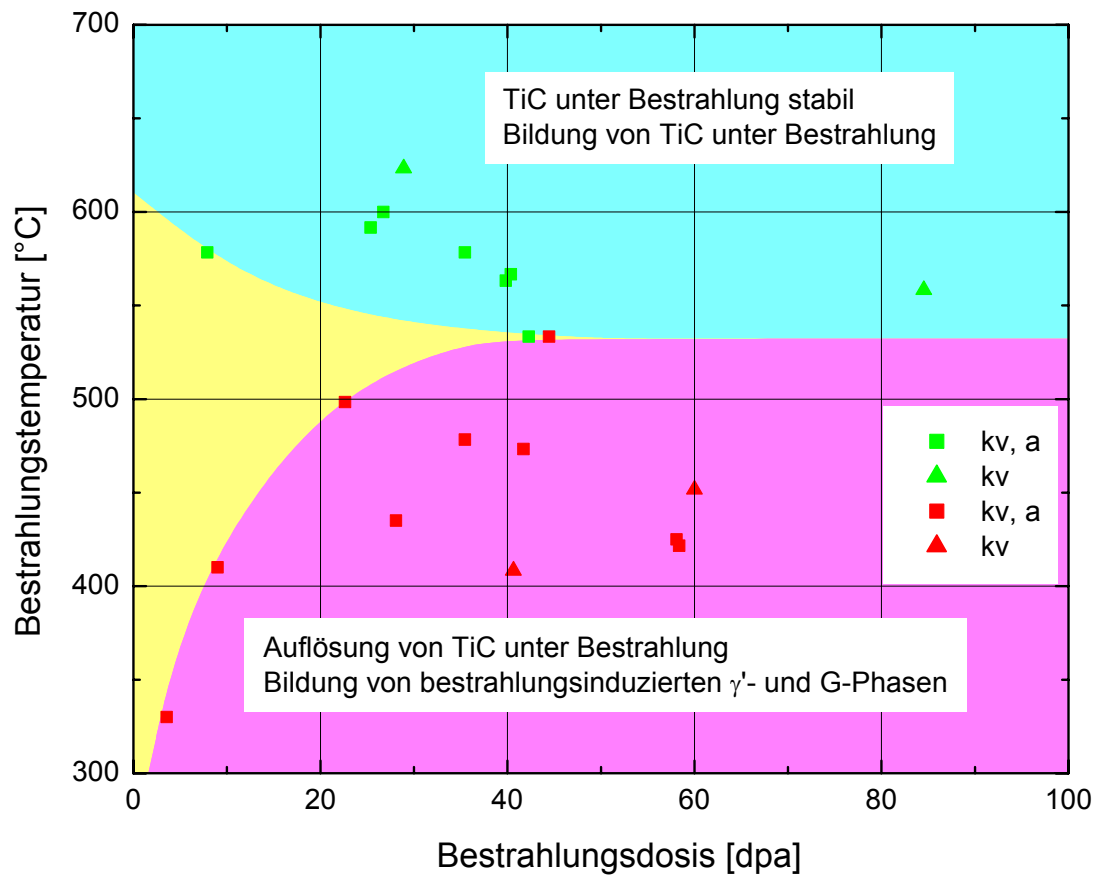


Abb.III.1.5 Die Entwicklung von Ausscheidungen im Stahl 1.4970 unter Neutronenbestrahlung zwischen 300 und 650°C

III.2 Mechanische Eigenschaften

III.2.1 Eigenschaften von unbestrahltem Material

III.2.1.1 Allgemeines zum Einfluss der Kaltverformung auf die mechanischen Eigenschaften

Austenitische Stähle und damit auch Werkstoff 1.4970 besitzen im Vergleich zu einfachen ferritischen Stählen im allgemeinen im lösungsgeglühten Zustand eine relativ hohe Zug- und Zeitstandfestigkeit, jedoch über den gesamten Temperaturbereich von RT bis 600 °C eine vergleichsweise niedrige Streckgrenze. Um im Belastungsfall bei der Handhabung der Komponenten und im Betrieb bei transienten Belastungen unzulässig hohe plastische Verformungen zu vermeiden, kann durch gezielte Kaltverformung eine Erhöhung der Streckgrenze erreicht werden. Bei der Herstellung der Komponenten im lösungsgeglühten Zustand wird beim Richtvorgang i.a. eine Kaltverformung von ca. 5 % eingebracht. Die Einstellung einer gezielten, möglichst homogenen Kaltverformung ist abhängig von der Produktform und der Wanddicke einer Komponente. So wird für dünnwandige Teile ein Umformungsgrad von 15 – 25 % erforderlich. Als Möglichkeiten zum Aufbringen einer Kaltverformung wurden u.a. Walzen, Ziehen, Recken und Explosionsumformen eingesetzt. Mit zunehmendem Grad der Kaltverformung sind eine Verfestigung und damit ein entsprechender Duktilitätsverlust sowie bei höherer Einsatztemperatur gegebenenfalls eine Erholung und/oder Rekristallisation verbunden. Abb. III.2.1a zeigt die Verfestigungskurve von W.-Nr. 1.4970 durch Kaltverformung am Beispiel der Härtezunahme als Funktion des Verformungsgrades.

Hinsichtlich der Zeitstandfestigkeit ist ein solcher Kaltverformungsgrad ebenfalls zweckmäßig. Arbeiten im IMF zeigten, dass, gestützt auf Ergebnisse aus Langzeitversuchen an Incoloy 800, der einer optimalen Zeitstandfestigkeit zuzuordnende Verformungsgrad mit zunehmender Standzeit geringer wird und sich asymptotisch einem Wert von 10 – 20 % annähert. Dieses Ergebnis wurde in der Folgezeit durch Untersuchungen auch an den Stählen 1.4970 und 1.4981 verifiziert und ist in Abb. III.2.1b dargestellt [1,2]. Auslagerungsglühungen am Werkstoff 1.4970 im Bereich von 600 – 850 °C zeigen in Abb. III.2.2 im Vergleich zu nichtstabilisierten austenitischen Stählen bis ca. 700 °C eine geringe Erholung und erst ab 750 °C einen deutlichen Festigkeitsabfall durch Erholung bzw. Rekristallisation [3].

Ab Ende der 60iger Jahre zeigte sich, dass eine Kaltverformung nicht nur aus Gründen der Formstabilität und Festigkeit von Interesse ist, sondern unter Bestrahlung insbesondere die Schwellresistenz verbessert. Bereits ab 1968 wurde der Werkstoff 1.4970 daher systematisch mit Proben aus Stab-, Blech- und Rohrmaterial in unterschiedlichen Vorbehandlungszuständen auf das Zug- und Zeitstandsfestigkeitsverhalten untersucht. Die Breite des Programms wird z.B. schon aus der Vielfalt der von FZK untersuchten Chargen, Materialzuständen und Produktgeometrien wie in Tab. III.2.1 zusammengefasst, deutlich. Weitere Informationen zu den von Industrieseite her durchgeführten Versuchsprogrammen sind z.B. aus den Referenzen [3,4] ersichtlich. Sie führten zunächst, wie bereits in Kap. II angeführt, zur Festlegung der Brennstabhüllrohrspezifikation für den 1. Kern des SNR 300 (Mk Ia-Kern), d.h. des Referenzzustandes Mk Ia ($Ig+kv+a$) und später zu der von Mk II ($Ig+kv$) für die Kernnachladungen des SNR 300. Die Kaltverformung variierte im Bereich von 10 – 25 %. Die in der Mk Ia Spezifikation auf die Kaltverformung folgende Auslagerung bei etwa 800 °C war ursprünglich auch zur Verbesserung der Duktilität spezifiziert worden. Auf sie wurde später wegen der beobachteten geringen Schwellresistenz des Werkstoffs in diesem Zustand verzichtet (s.a. Kap.III.3).

III.2.1.2 Kurzzeitfestigkeitsverhalten

Abb. III.2.3 zeigt quantitativ, wie Kaltverformung allein, bzw. kombiniert mit einer anschließenden Auslagerungsbehandlung im gesamten Temperaturbereich von RT bis 850 °C eine deutliche Erhöhung der Streckgrenze bewirkt. Die Erhöhung der Zugfestigkeit fällt dagegen weitaus geringer aus und ist für das nur kaltverformte Material am höchsten. In dem Temperaturbereich von 600 – 750 °C wird die Bruchdehnung und auch die Brucheinschnürung, wenn überhaupt, nur unwesentlich durch Kaltverformung reduziert. Höhere Kaltverformungsgrade als 25 % führen allerdings zu einer deutlichen Reduzierung dieser Werte. Weitere Informationen, die auch andere Vorbehandlungszustände umfassen, sind den Veröffentlichungen [1,3,4,5,6] zu entnehmen.

Der Einfluss vorheriger thermischer Auslagerung auf die Zugeigenschaften von kaltverformtem Material wurde bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt. Dieser Effekt ist durch einen Abschlag auf die minimale Streckgrenze in den entsprechenden Auslegungformeln für eine Komponente quantitativ hinsichtlich Betriebstemperaturen und maximaler Komponentenstandzeit zu berücksichtigen [7]. Bei dieser Vor-

gehensweise sind auch Transienten, wie sie z. B. bei Auslegungsstörfällen auftreten können, mit einzuschließen [8] .

III.2.1.3 Zeitstandfestigkeitsverhalten

Hinsichtlich des Zeitstandverhaltens wurde für den Stahl 1.4970 ebenfalls eine breite Palette von Vorbehandlungen wie bei den Kurzzeitversuchen untersucht. Dabei wurde schwerpunktmäßig der Temperaturbereich von 600 – 750 °C bis zu Standzeiten von etwa 40.000 h abgedeckt. Soweit es sich um Vergleichsversuche zu Bestrahlungsexperimenten handelte, wurden den Bestrahlungsbedingungen entsprechende zusätzliche Vergleichsglühungen vorgenommen.

In Abb. III.2.4 sind beispielhaft für eine Stabmaterialcharge im Zustand kv+a die im Temperaturbereich 600 – 750 °C ermittelten Standzeiten t_R und die 0,2- bzw. 1 %-Zeit-Dehngrenzen in Abhängigkeit von der Versuchsspannung im einaxialen Versuch dargestellt. Da die Duktilität durch Bestrahlung auf Werte von 0,2 – 1 % reduziert wird, sind auch die Zeit-Dehngrenzen von unbestrahltem Material für Vergleiche bestrahlt/unbestraahlt von Interesse. Informationen zur Kriechgeschwindigkeit (minimale oder mittlere Werte, z.B. bis 0,2 % Dehnung) werden benötigt , wenn daraus über Beziehungen wie dem Norton'schen Ansatz $d\varepsilon/dt \cong f(T) \times \sigma^n$ nachzuweisen ist, dass o.g. Duktilitätsgrenzen nicht überschritten werden dürfen. Abb. III.2.5 zeigt, dass für die o.g. Materialcharge eine starke Änderung des Spannungsexponenten n zur Beschreibung der minimalen Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Versuchsspannung im Temperaturbereich 700 – 750 °C beobachtet wird. So fällt dieser bei 700 °C von einem Wert um 20 für hohe Einsatzspannungen auf etwa 3 ab, wenn Spannungen unterhalb 150 MPa angelegt werden. Ein solches Verhalten wird nicht selten in Stählen beobachtet. Detaillierte Untersuchungen an kaltverformten Hüllrohren des 1.4970 zeigen ebenfalls dieses Verhalten (s. Abb. III.2.6), was in den entsprechenden Auslegungskorrelationen berücksichtigt wurde [7]. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass in diesem Einsatzbereich eine Veränderung des Verformungsmechanismus, möglicherweise verursacht auch durch Änderungen der Mikrostruktur, stattfindet. In diesem Falle würden also die üblichen Extrapolationsmethoden von hohen auf niedrigere Spannungsniveaus unter Beibehaltung eines unverändert hohen Spannungsexponenten der Kriechgeschwindigkeit zu nicht konservativen Daten, d.h. zu vergleichsweise zu niedrigen Kriechraten führen.

Es hat sich im allgemeinen herausgestellt, dass Bruchdehnung A_u und Bruch einschnürung Z_u weitgehend unabhängig von der Spannung sind und bei Versuchen unter einachsiger Belastung für den technisch wichtigen Temperaturbereich von 600 – 750 °C zwischen 10 – 25 % (A_u) beziehungsweise 55 – 75 % (Z_u) liegen. Bei unter Innendruck durchgeführten Hüllrohrkriechversuchen lagen die Werte für die Tangentialdehnung deutlich niedriger, z.B. im Bereich 1 – 10 % je nach Charge und Lastkollektiv [9,10], Abb. III.2.7.

In Abb. III.2.8 sind für den Zustand Ig+kv die Zeitstandswerte von Proben aus drei Chargen, die unterschiedliche Kaltverformungsgrade (10 – 30 %) und Borgehalte aufweisen, dargestellt. Sie belegen u.a., dass der Vorteil einer 30 %-igen Kaltverformung bei langen Standzeiten verloren geht. Bor trägt durch die Bildung von Korngrenzenausscheidungen zur verbesserten Zeitstandfestigkeit dieses Werkstoffs bei, wobei erfahrungsgemäß ein Mindestgehalt von 20 Gew.-ppm erforderlich ist. In der Hüllrohrspezifikation wurde der obere Wert auf 80 Gew.-ppm limitiert, um Probleme beim Schweißen zu reduzieren. Im Vergleich zu den Standzeiten des Mk Ia- Zustandes (kv+a) in Abb.III.2.4 ergibt sich generell, dass der nur kaltverformte Zustand im oberen Streubereich der Daten liegt.

Zum Vergleich von Zeitstandversuchen unter Innendruckbelastung mit einachsigen Versuchen muss eine geeignete Vergleichsspannungshypothese verwendet werden. Üblicherweise wird die von Mises'sche Hypothese benutzt. Es zeigt sich, dass die Standzeiten bei Rohrversuchen geringer sind, da der tertiäre Bereich bei diesen weniger ausgeprägt ist (Abblasen des Druckes). Grundsätzlich ist bei der Analyse zum Einfluss verschiedener metallurgischer Parameter auf das Langzeitverhalten zu beachten, dass auch schon innerhalb einer Charge und Produktform die Datenstreuung erheblich sein kann, s. Abb. III.2.9 [9-12].

Die metallographischen Nachuntersuchungen der im Zeitstandversuch geprüften Proben ergaben durchweg ein transkristallines Bruchverhalten. Erst ab 700 °C Prüftemperatur und sehr langen Standzeiten werden am Ende des Versuches in der Messlänge interkristalline Anrisse beobachtet, die z.T. im Zusammenhang mit den vorhandenen Primärkarbiden stehen. Abb. III.2.10 zeigt ein solches Beispiel. Bei Untersuchungen an bestrahlten gebrochenen Zeitstandproben tritt der interkristalline Bruch allerdings früher ein. Weiterführende Darstellungen der Ergebnisse zum Kriech- und Zeitstandfestigkeitsverhalten sind in [1,4,5,6,13,14] zu finden. Ergeb-

nisse aus Rohriinnendruckversuchen, die vergleichend zu Experimenten von Brennstäben in Bündelbestrahlungen wie DFR 455, Rapsodie-Bündel und Charlemagne sowie an Druckröhrchenexperimenten wie Mol 2 und PFR-M2 durchgeführt wurden, sind in [15-17] zusammengefasst. Im Vergleich zu einer Reihe anderer austenitischer Stähle zeichnet sich in diesen Untersuchungen bei Prüftemperaturen von 600 bis 750 °C der Stahl 1.4970 generell durch die höchste Festigkeit aus [10], Abb. III.2.11.

III.2.2 Einfluss von Bestrahlung auf das Festigkeitsverhalten

In diesem Kapitel werden die mechanischen Eigenschaften des Stahls 1.4970 nach Bestrahlung in darauf folgenden Prüftests in Heißen Zellen dargestellt. Berücksichtigt man, dass während des Prüfvorgangs insbesondere bei höheren Temperaturen Ausheilvorgänge von bestrahlungsinduzierten Defekten auftreten können, so sind diese Ergebnisse insbesondere bei Zeitstanduntersuchungen mit einer gewissen Einschränkung zu verwenden. Ihre uneingeschränkte Bedeutung haben sie jedoch bei kurzzeitigen mechanischen oder thermischen Belastungen.

III.2.2.1 Kurzzeitfestigkeit

Die nach Neutronenbestrahlung gemessenen Werte der Streckgrenze zeigen im Temperaturbereich von etwa 350 bis etwa 600 °C für den Werkstoff 1.4970 gegenüber dem unbestrahlten Zustand einen deutlichen Anstieg der Streckgrenze. Damit verbunden ist ein Abfall der Gleichmaßdehnung/Bruchdehnung der sich bei niedrigen Neutronendosen ($\leq 5\text{dpa}$) oberhalb 600 °C den unbestrahlten Werten annähert, bei höherer Neutronenbelastung jedoch ein Maximum bei etwa 550 °C ausbildet und sowohl unterhalb als auch oberhalb dieser Temperatur weiter abfällt. Abb. III.2.12 zeigt dies für die Materialzustände Ig+kv+a und Ig+a+kv [18]. Die Wirkung der Bestrahlung auch auf andere Behandlungszustände kann einer Reihe weiterer Arbeiten entnommen werden [19-25]. Die Erhöhung der Streckgrenze unterhalb etwa 600 °C wird auch in einer Reihe anderer Stähle, die zu der Klasse der hochwarmfesten Austenite mit typischen Zusammensetzungen von 15 – 18 % Cr und 10 – 15 % Ni gehören, beobachtet. Abb. III.2.13 zeigt für mehrere Stähle in vergleichender Darstellung die sogenannte Sättigungsstreckgrenze als Funktion der Bestrahlungs- und Testtemperatur nach Bestrahlung in Reaktoren mit unterschiedlichen Neutronenspektren [26,27]. Die maximale oder Sättigungsstreckgrenze wird, abhängig von Material und Bestrahlungstemperatur, nach einer Dosis zwischen 5 und 20 dpa erreicht [18,20].

Dabei gleichen sich die im unbestrahlten Zustand für unterschiedliche Materialzustände zunächst sehr unterschiedlichen Streckgrenzen mit zunehmender Neutronenbelastung einander an, so dass die Sättigungsstreckgrenze weitgehend unabhängig von dem Materialzustand und auch der spezifischen Zusammensetzung der einzelnen Legierungen ist. Der Schlüssel zum Verständnis für diese relativ einheitliche Bestrahlungsverfestigung, die mit einer Tieftemperaturversprödung verknüpft ist, liegt in der beobachteten Entwicklung einer sehr ähnlichen bestrahlungsinduzierten Mikrostruktur dieser Werkstoffgruppe, wie sie in Kap. III.1 für den Werkstoff 1.4970 eingehend beschrieben ist.

Die mit der Verfestigung einhergehende Bestrahlungsversprödung hängt damit zusammen, dass die Verformbarkeit mit ansteigender Streckgrenze und nahezu unveränderter Zugfestigkeit entsprechend abnimmt. Während für unbestrahlte austenitische Stähle das Verhältnis von Zugfestigkeit zu Streckgrenze je nach Materialzustand bei 2 – 3,5 liegt, beträgt es nach Erreichen der Sättigungsstreckgrenze Werte im Bereich von 1 – 1,2. Das Material verhält sich nach Bestrahlung also ähnlich wie nach starker Kaltverformung. Abb. III.2.9 zeigt für den Werkstoff 1.4970 ein solches Verhalten von Zugfestigkeit zu Streckgrenze und eine entsprechende Annäherung der Bruchdehnung an die Gleichmaßdehnung. Aus diesem Grunde kann bei auslegungsrelevanten Fragen nur mit der Gleichmaßdehnung des bestrahlten Werkstoffs gerechnet werden. Es wird jedoch angenommen, dass mit Erreichen der Sättigungsstreckgrenze keine weitere Abnahme der Gleichmaßdehnung bei noch höheren Neutronendosen zu erwarten ist. In den Festigkeitsnachweisen für Brennstäbe bzw. Brennelementstrukturteile wurden daher plastische Verformungen (Gleichmaßdehnungen) bis max. 0,5 % für schnell ablaufende Verformungsvorgänge bei Transienten zugelassen [7].

Abb. III.2.14 zeigt schließlich eine weitere, sehr typische Beobachtung für austenitische Stähle, nämlich eine deutliche Abnahme der Dehnwerte, falls Verformungsgeschwindigkeiten von 10^{-2} min^{-1} unterschritten werden, d.h. wenn Kriechvorgänge dominieren [18,28].

III.2.2.2 Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten

Bereits in Zugversuchen von Proben, die etwa oberhalb 550 °C bestrahlt wurden, zeigte sich eine deutliche Verminderung der Duktilität nach Neutronenbestrahlung, die nicht mit einer Verfestigung des Werkstoffs verbunden ist, siehe Abb. III.2.12.

Dieses seit den 60iger Jahren bekannte Phänomen ist als heliuminduzierte Hochtemperaturversprödung bekannt und tritt auch im Werkstoff 1.4970 auf. Abb. III.2.15 zeigt die auf den unbestrahlten Zustand bezogene Änderung der Bruchdehnung im Zeitstandversuch als Funktion des durch (n,α) -Prozesse erzeugten Heliums. Die Ergebnisse beruhen auf Bestrahlungsexperimenten im Materialtestreaktor BR 2 und im Schnellen Versuchsreaktor Rapsodie [20,23,28] und zeigen einen relativ starken Anstieg der Versprödung bereits nach verhältnismäßig geringen Heliummengen mit einer Tendenz zur Sättigung des Effektes. Unter den gegebenen Bestrahlungsbedingungen wird Helium in diesem Werkstoff vornehmlich durch den Abbrand des B-10 Isotops erzeugt, der zeitlich sehr rasch stattfindet. Mit abnehmender Verformungsgeschwindigkeit und zunehmender Bestrahlungstemperatur verstärkt sich der Versprödungseffekt in Einklang mit theoretischen Vorstellungen.

Die Auswirkungen von Bestrahlung auf die Zeitstandfestigkeit in nachfolgenden Zeitstandsuntersuchungen ist für W.-Nr. 1.4970 kv+a beim Vergleich mit dem unbestrahlten Material in Abb. III.2.16 deutlich zu erkennen [24]. Dabei tritt eine Reduktion der Standzeit auf etwa 50 – 70 % des unbestrahlten Materials auf. Gleichzeitig ist eine Tendenz zu einem verbesserten Verhalten gegenüber dem Standardwerkstoff AISI 316 zu erkennen. Weitere Daten finden sich in den Arbeiten [29-31]. Für das unterschiedliche Verhalten beider Werkstoffe spielt die Frage nach einer möglichen Rückhaltefähigkeit des erzeugten Heliums in der Matrix durch die Titankarbide und durch Kaltverformung eine Rolle. Aus diesem Grunde wurden systematische Untersuchungen unterschiedlicher Werkstoffzustände des 1.4970 zur Heliumverteilung in Form von Bläschen an den Korngrenzen und in der Matrix durchgeführt [32]. Dabei stellte sich heraus, dass inkohärente Titankarbide und eine hohe Versetzungsdichte gleichermaßen zur Rückhaltung von Helium in der Matrix beitragen. Allerdings ist für diesen Werkstoff die Bildung B-reicher Karbide direkt an den Korngrenzen sehr bedeutsam, so dass von Beginn an genügend Helium für instabiles Wachstum und Koaleszenz von Heliumblasen an den Korngrenzen zur Verfügung steht. Abb. III.2.17 zeigt, in welchem Umfang Helium in Form von Heliumagglomeraten/Bläschen auch in der Matrix an Titankarbid und Versetzungen festgehalten werden kann.

Die Frage ist berechtigt, inwieweit die Experimente mit vorbestrahlten Proben im nachfolgenden Zeitstandversuch als konservativ anzusehen sind. Zu diesem Zweck wurden Kriech- und Kriechberstexperimente am Reaktor BR 2 (Mol 2-Experimente)

und das Monix-Experiment an der Fast Flux Irradiation Test Facility (FFTF) im Temperaturbereich von 615 – 720 °C für eine Reihe von austenitischen Stählen durchgeführt [27,29,33,34,35]. Vom FZK durchgeführte Untersuchungen ergaben, dass eine weitere Standzeitreduktion im In-pile Versuch gegenüber Nachbestrahlungsversuchen auftritt, die umso stärker ist, je niedriger die angelegte Spannung oder die Dauer der Exposition ist. Abb. III.2.18 zeigt diesen Vergleich aus den Mol-Experimenten. Darüber hinaus wurde postuliert, dass unterhalb einer Äquivalenzspannung von etwa 130 MPa der Spannungsexponent für die Beschreibung der Abhängigkeit der Standzeit vom Spannungsniveau unter Bestrahlung kleiner ist, als für das unbestrahlte oder vorbestrahlte Material [35]. Alle Befunde weisen darauf hin, dass unterhalb dieser Spannung ein Kriechmechanismus auch bei diesen hohen Temperaturen mit den selben Merkmalen auftritt, wie er in Kap. III.3 als bestrahlungsinduziertes Kriechen näher beschrieben wird. Unter Einbeziehung der Monix-Daten, bei denen der Werkstoff 1.4970 eine sehr viel höhere Strahlenschädigung (bis zu 50 dpa) bei gleichzeitig sehr viel niedrigerer Heliumproduktion als bei den BR2 Bestrahlungen in Mol erfahren hat, kann eventuell darauf geschlossen werden, dass bei Hochdosisbestrahlungen das Neutronenspektrum und die He/dpa Relation keinen signifikanten Einfluss auf die Standzeit unter Bestrahlung haben [20]. Ein Erklärungsversuch zu diesem überraschenden Ergebnis ist in [27] zu finden.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass für die Auslegung der Zeitstandfestigkeit bei hohen Temperaturen je nach Belastung die Ergebnisse aus Nachbestrahlungsexperimenten oder aus den In-pile Versuchen anzuwenden sind. Nachbestrahlungsdaten sind in einem solchen Spannungsbereich zugelassen, bei dem das thermische Kriechen als Deformationsmechanismus dominiert, also für den Werkstoff 1.4970 etwa oberhalb 120 – 130 MPa. Für Spannungen unterhalb dieses Wertes dominiert trotz der hohen Einsatztemperaturen um 600 °C und darüber eine Art In-pile Kriechen mit weiter reduzierter Standzeit.

Solche Betrachtungen wurden für die Auslegung von Brennstäben noch nicht mit einbezogen, da unter Berücksichtigung der Streuung der Daten bei den durchgeführten Rohrrinnendruckversuchen schon an unbestrahltem Material bei niedrigen Spannungen bis 700 °C die vorliegenden Ergebnisse der Mol 2 Versuche sich auch als rein thermische Krieeffekte erklären ließen. Zur Interpretation s. Abb. III.2.6 [7],

mit deren Hilfe aus den Kriechraten bei Vorgabe von Duktilitätslimits (z.B. 0,2 %) die Mol 2-Ergebnisse nachvollzogen werden können.

Referenzen

- [1] M. Schirra; Einfluss mechanisch-thermischer Vorbehandlungen auf das Zeitstand- und Kriechverhalten des Stahles X10NiCrMoTiB 1515. KFK 1535 (Januar 1972)
- [2] H. Böhm, M. Schirra; Einfluss der Kaltverformung auf das Zeitstand- und Kriechverhalten einiger warmfester austenitischer Stähle. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 44(1973) S.785-91. KFK 1892 (Oktober 1973)
- [3]* W. Dietz, H.-J. Bergmann und W. Ohly; Hüllmaterialauswahl SNR, ITB-Bericht 74.63, September 1974
- [4] H.-J. Bergmann; Bereitstellen von charakterisiertem Hüllmaterial für Bestrahlungsexperimente mit Referenz-, modifizierten Referenz- und Alternativwerkstoffen. Siemens Technischer Bericht KWU S5641/92/0023, Oktober 1992
- [5] M. Schirra; Einachsige Kriechversuche an Rohrproben der Legierungen X10NiCrMoTiB 15 15 (1.4970) und X8CrNiMoVNb 16 13 (1.4988). KFK 2296 (Juni 1976)
- [6]* M. Schirra. B. Ritter; Zeitstand- und Kriechversuche am SNR 300-Hüllrohrwerkstoff X10NiCrMoTiB 15 15 (DIN 1.4970) im Referenzzustand (lg+kv +a), KFK 4217 (Juni 1987)
- [7]* M. Lippens, H.-J. Bergmann; Properties of W.-Nr. 1.4970 to be used for EFR fuel pin design, Document prepared for the EFR meeting, Lyon, June 10,1988; Interatom-Belgonucléaire Common Note EFR C/1.02/2/009/0, 02.06.88
- [8]* G. Knoblauch, K.-H. Weinert; Erniedrigung der Kurzzeitfestigkeitskennwerte von W.-Nr. 1.4970 KV,A durch Materialerholung während des Zugversuchs bei 950 °C, Interatom-Notiz 54.3389.6, 17.4.1979
- [9]* K.-H. Weinert; Paralleluntersuchungen zum Bestrahlungsexperiment „Charlemagne“ (Kriech-, Berst- und Zugversuche), Interatom-Notiz 54.04131.3; 21.09.1981
- [10]* K.-H. Weinert; Vergleichsprogramme CEA-Interatom/BN/KfK, Kriechversuche an Hüllrohren aus den Stählen 1.4970/KV, AISI 316 und 316 Ti sowie D9, Interatom-Notiz 55.06229.9; 18.07.1983
- [11]* K.-H. Weinert; Paralleluntersuchungen zum Mk II-Bündelbestrahlungsexperiment (Kriech- und Zugversuche), Interatom-Notiz 54.30.1; 22.09.1981
- [12]* F. Belka, H.-J. Bergmann; Analyse des thermischen Kriechverhaltens des zweiachsig beanspruchten Hüllrohrwerkstoffs 1.4970 KV 20 % im Rahmen der HR-Qualifizierung für Bestrahlungsexperimente Charlesquint und Multibox; Interatom-Notiz 55.10234.5, 24.01.1991
- [13] M. Schirra, M. Seith, B. Solano, R.R. Rivas, M. de Las; Vergleichende Zeitstand- und Kriechversuche an drei titanstabilisierten 15/15CrNi-Stählen mit unterschiedlichen Gehalten an W-Mn-Mo und Bor. KFK 2180 (Juli 1975)

- [14] H. Tas, F. Casteels, M. Schirra; Influence of dynamic sodium on the creep properties of stabilized austenitic steels. Internat. Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, Champion, Pa., May 3-6, 1976
- [15] F. Polifka, L. Schäfer, H. Kempe; Das Zeitstandverhalten von Rohren aus austenitischen Stählen und Nickelbasislegierungen bei Belastung durch Innendruck. KFK 1882 (November 1973)
- [16]* L. Schäfer, F. Polifka, H. Kempe; Das Zeitstand- und Kriechverhalten von Rohren aus dem Stahl X 10 NiCrMoTLB 15 15 (Werkst.-Nr. 1.4970) bei Belastung mit Innendruck. KFK 2543 (Dezember 1977)
- [17] L. Schäfer, H. Kempe; Das Zeitstandverhalten von Rohren aus austenitischen Stählen bei Belastung durch Innendruck. KFK 3614 (Dezember 1983)
- [18] L. Schäfer; Mechanische Eigenschaften der Hüllrohre aus dem Stahl 1.4970 nach dem Einsatz im Bündelbestrahlungsexperiment Rapsodie. KFK 3029 (August 1980)
- [19] H. Böhm, G. Hess; Einfluss thermisch-mechanischer Vorbehandlungen auf das Bestrahlungsverhalten eines Titan-stabilisierten 15/15 CrNiB-Stahls.
in: Dalle Donne, M., Kummerer, K., Schroeter, K. (eds.): Fast Reactor Fuel and Fuel Elements. Proceedings. Karlsruhe, Sept. 28-30, 1970. Karlsruhe: Ges. für Kernforschung 1970, S. 732-44
- [20] H. Böhm, W. Dienst, K. Kummerer (Hrsg.); Arbeiten zur Brennelemententwicklung für den Schnellen Brutreaktor SNR 300. KFK 1999, Sept. 1974
Beitrag VIII :K. Ehrlich, K. Herschbach, W. Schneider: Schwellen und Kriechen von Hüllwerkstoffen unter Bestrahlung
Beitrag IX: U.Borgstedt: Korrosionsverhalten von Hüllwerkstoffen
Beitrag X: H.Böhm: Zusammenfassende Beurteilung der für SNR 300 Brennstäbe in Betracht kommenden Hüllwerkstoffe
- [21] H. Böhm; Bedeutung des Bestrahlungsverhaltens für die Auswahl und Entwicklung warmfester Legierungen im Reaktorbau. Sitzung des Arbeitskreises Hochwarmfeste Werkstoffe, Düsseldorf, 7.Dezember 1973. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 45(1974) S. 821-30
- [22] K.D. Cloß, L. Schäfer, M. Schirra, C. Wassilew; Vergleich der Festigkeitseigenschaften von SNR-Hüllwerkstoffen unter Neutronenbestrahlung. Reaktortagung, Nürnberg, 8.-11. April 1975, Deutsches Atomforum e.V., Kerntechnische Ges. im Dt. Atomforum e.V. Leopoldshafen 1975: ZAED. S.416-19
- [23] K.D. Cloß und W. Dietz; Warmfestigkeit von Hüll- und Strukturwerkstoffen für Brennelemente unter Neutronenbestrahlung. Bericht zum Symposium der DGM über Warmumformung und Warmfestigkeit Bad Nauheim, 11.-12. Dezember 1975. AED-CONF-75-657-001
- [24]* K. Anderko, L. Schäfer, C. Wassilew, K. Ehrlich, H.J. Bergmann; Mechanical properties of irradiated austenitic stainless steel 1.4970. Internat.Conference on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale, Ariz., June 19-23, 1977

- [25] L. Schäfer; Zugeigenschaften eines austenitischen Hüllrohrstahls nach Korrosion mit Uranoxid und simulierten Spaltprodukten sowie Neutronenbestrahlung. KFK 5188 (Oktober 93)
- [26] K. Ehrlich; Deformation behaviour of austenitic stainless steels after and during neutron irradiation. Proc.of the 1st Internat. Conf. on Fusion Reactor Materials, Tokyo, J, December 3-6, 1984, Journal of Nuclear Materials, 133&134 (1985) 119-126
- [27]* M.L. Großbeck, K. Ehrlich, C. Wassilew; An assessment of tensile, irradiation creep, creep rupture and fatigue behaviour in austenitic stainless steels with emphasis on spectral effects. Proc. of the Internat. Workshop on Radiation Damage Correlation for Fusion Conditions, Silkeborg, DK, September 28 - October 3, 1989, Journal of Nuclear Materials, 174 (1990) 264-281
- [28]* C. Wassilew, W. Schneider, K. Ehrlich; Creep and creep-rupture properties of type 1.4970 stainless steel during and after irradiation. Radiation Effects, 101 (1986) 201-219
- [29] C. Wassilew, M. Schirra; Untersuchungen über den Einfluss von Neutronenbestrahlung auf das Zeitstand- und Kriechverhalten verschiedener Ti-stabilisierter austenitischer Stähle. European Conference on Irradiation Behaviour of Fuel Cladding and Core Component Materials, Karlsruhe, December 3-5, 1974. Karlsruhe: Ges. f. Kernforschung 1974, 169-172
- [30] C. Wassilew, L. Schäfer, K. Anderko; Das Kriechverhalten des austenitischen Stahles 1.4970 bei und nach Neutronenbestrahlung im BR2. Reaktortagung, Hannover, 4.-7.April 1978, Deutsches Atomforum e.V., Kerntechnische Ges. im Dt. Atomforum e.V. Leopoldshafen 1978: ZAED, 609-612
- [31] C. Wassilew; Influence of helium embrittlement on post-irradiation creep rupture behaviour of austenitic and martensitic stainless steels. Mechanical Behaviour and Nuclear Applications of Stainless Steel at Elevated Temperatures: Proc. of the Internat. Conf., Varese, I, May 20-22, 1981. London: Metals Soc., 1982, 172-181
- [32]* W. Schneider, C. Wassilew, K. Ehrlich; Beeinflussung der bestrahlungsinduzierten Heliumverteilung durch thermo-mechanische Vorbehandlungen und ihre Auswirkung auf das Versprödungsverhalten in titanstabilisiertem austenitischem Stahl. Zeitschrift für Metallkunde, 77 (1986) 611-619
- [33] J.J. Laidler, A. L. Ward; Final Report on The Monix Experiment in MOTA, Westinghouse Hanford Company Internal Report BF-7600-342 (7-82), (September 30, 1985)
- [34]* C. Wassilew, K. Ehrlich, H.-J. Bergmann; Analyses of the in-reactor creep and rupture life behaviour of stabilized austenitic stainless steels and the nickel-base alloy Hastalloy-X.in: Gamer, F.A. (Hrsg.); Proc. of the 13th Internat. Symp. on the Influence of Radiation on Material Properties, Seattle, Wash., June 23-25, 1986, Philadelphia: ASTM 1987, S.30-53 (ASTM Special Technical Publication; 956)
- [35]* C. Wassilew; Bestrahlungsinduziertes Kriechen und Schwellen. Experimentelle Ergebnisse, phänomenologische Modelle und Modellgleichungen für Metalle. KFK 4668 (November 89) Dissertation, Universität Karlsruhe 1989

Tabellen und Abbildungen

Tab. III.2.1 Übersicht über die am IMF untersuchten Chargen und Vorbehandlungszustände des 1.4970. Es wurden Proben aus Stäben und Blechen sowie Rohrabschnitte für die Festigkeitsuntersuchungen herangezogen.

1.4970 Untersuchte Chargen und Vorbehandlungszustände

Charge	Hersteller	Zustand	Abmessung
8-29052	Sandvik	1 = lösungsgeglüht 2 = lösungsgeglüht + 800° 23h/Luft 3 = lösungsgeglüht + 15% kv 4 = lösungsgeglüht + 15% kv + 830° 20h/L 5 = lösungsgeglüht + 30% kv 6 = lösungsgeglüht + 30% kv + 700° 120h/L 7 = lösungsgeglüht + 30% kv + 850° 1h/L	Stab \varnothing 12,5 mm
n.b.	"	1 = 1150° 30'/W + 800° 23h/L + 10% kv 2 = 1150° 30'/W + 10% kv	Stab \varnothing 13 mm
8-21561	"	1 = 1100° 30'/L + 15% kv + 800° 2h/L 2 = 1100° 30'/L + 12% kv	Stab \varnothing 13 mm
8-29053	"	1 = 1150° 30'/L 2 = 1150° 3,5 h/L 3 = 1150° 30'/L + 800° 23h/L 4 = 1150° 30'/L + 5% kv 5 = 1150° 30'/L + 10% kv 6 = 1150° 30'/L + 15% kv 7 = 1150° 30'/L + 20% kv 8 = 1150° 30'/L + 15% kv + 800° 23h/L 9 = 1150° 30'/L + 800° 23h/L + 15% kv	Blech 0,6 mm
Vergleichsversuche für Bestrahlungsprogramme			
8-29052 Mol-1-0	Sandvik	1 = 1150° 15h 2 = 1150° 15h + 1025° 5h 3 = 1150° 15h + 900° 5h 4 = 1150° 15h + 15% kv 5 = 1150° 15h + 15% kv + 750° 20h	Stab \varnothing 12,5 mm
8-29097 DFR-M1	"	1 = 1150° 3,5h V/L 2 = 1150° 3,5h V/L + 800° 23h/L 3 = 1150° 3,5h V/L + (15% kv) + 800° 23h/L 4 = 1150° 3,5h V/L + 800° 23h/L + 15% kv	Blech 0,5 mm
8-29053 DFR-M2	"	1 = 1150° 3,5h V/L + 800° 23h/L 2 = 1150° 15' + 15% kv + 800° 2h	Blech 0,58 mm
8-29097 Mol-1P	"	1 = 1150° 30'/L 2 = 1150° 30'/L + 800° 20h	Blech 0,5 mm
8-29053 Mol-3-B2	"	1 = 1150° 30' 2 = 1150° 30' + 800° 23h/L 3 = 1150° 30' + 800° 23h/L + 15% kv 4 = 1150° 30' + 15% kv + 800° 23h	Blech 0,58 mm
8-29053 Mol-3-B3	"	1 = 1150° 30' + 10% kv + 850° 2h 2 = 1150° 30' + 10% kv + 800° 23h	Blech 0,5 mm
8-29053 Mol-3-B4	"	1 = 1150° 30' + 15% kv + 800° 23h 2 = 1080° 30' + 15% kv + 800° 23h 3 = 1080° 30' + 15% kv + 800° 2h 4 = 1150° 30' + 15% kv + 800° 2h	Blech 0,58 mm
8-29053 Mol-1-B1	"	1 = 1150° 30' + 15% kv + 800° 23h 2 = 1080° 30' + 15% kv + 800° 23h 3 = 1080° 30' + 15% kv + 800° 2h 4 = 1080° 30' + 800° 23h + 5-7% kv 5 = 1080° 30' + 800° 2h + 5-7% kv	Blech 0,58 mm
		1) + VG: 625° 475 d 2) + VG: 650° 5545 h 3) + VG: 620° 5334 h 4) + VG: 630-640° 450h + 570-585° 700h + 540-550° 200h	
78419	Mannesmann	1100° 5' + 13% kv + 800° 2h (Längszug)	Rohr (da · s) 6,0x0,38 mm
8-22075	Sandvik	1120°C 5' + 14% kv + 800°C 2h (Innendruck)	7,6x0,5
"	"	1120°C 5' + 800°C 2h + 14% kv	"
"	"	800°C 2h	6,0x0,38
"	"	1120°C 5' + 14% kv	7,6x0,5
"	"	1120°C 5' + 14% kv + 1120°C 5'	"
"	"	lg + kv + 1120°C 5' + 800°C 2h	"
8-29052	"	lg + ~ 16% kv	6,0x0,38
"	"	lg + ~ 16% kv + 800°C 2h	"
"	"	lg + ~ 16% kv + 800°C 23h	"
8-21577	"	1120°C 6' + 14% kv + 800°C 2h	"
78419	Mannesm.	1100°C 5' + 13% kv + 800°C 2h	"
71087	"	1150°C 30' + 10% kv + 800°C 23h	"
"	"	1150°C 30' + 15% kv + 800°C 23h	"
52774	Saarstahl	1080°C 5' + 12% kv	7,6x0,5
"	"	1100°C 5' + 12% kv	"
5520/2	DEW	1120°C 5' + 20% kv	6,55x0,45
53790	Saarstahl	1100°C 5' + 23% kv	"
"	"	1120°C 5' + 23% kv	"
53544	"	lg + 16% kv + 800°C 2h	6,0x0,38

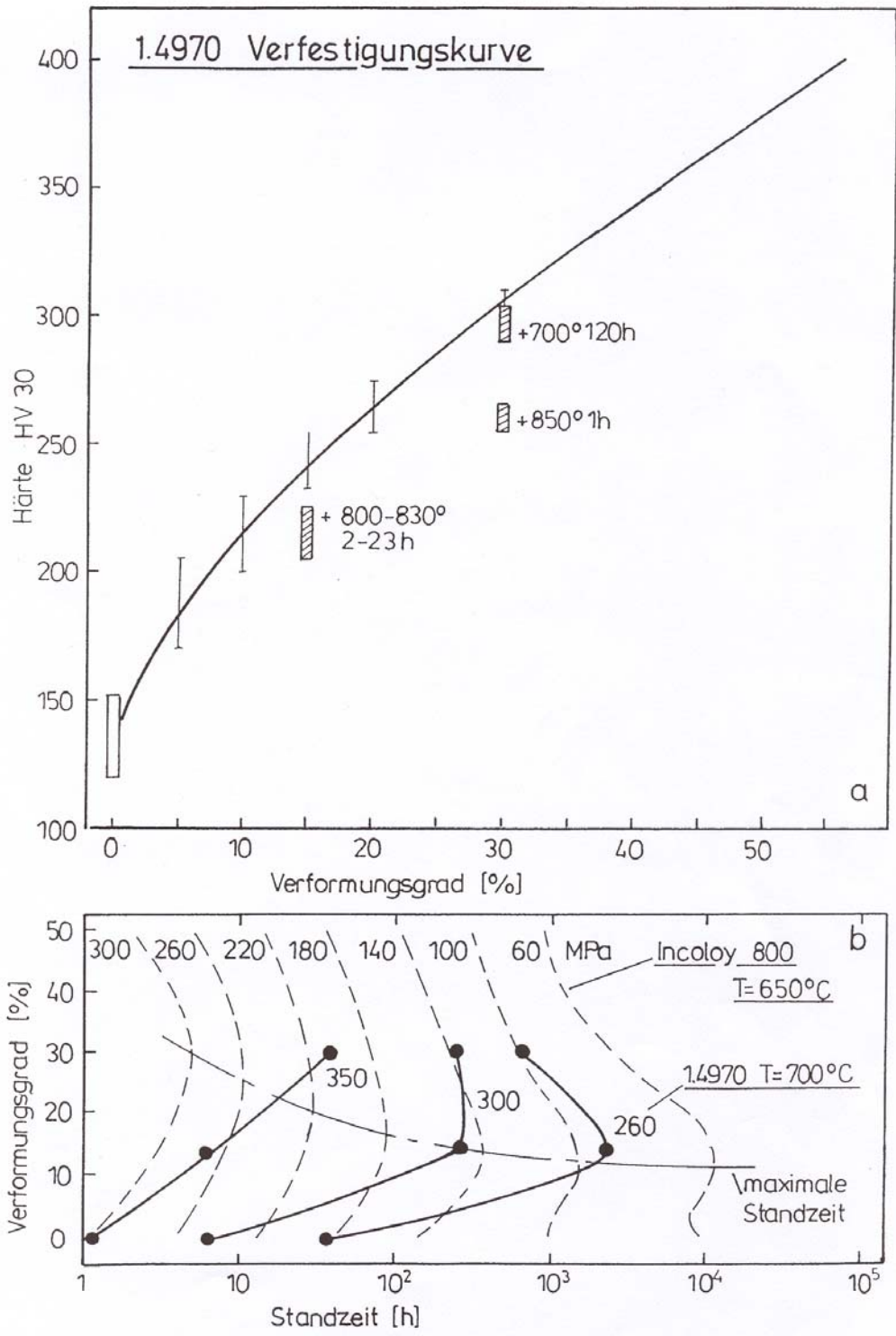


Abb. III.2.1 Härte und maximale Standzeit in Abhängigkeit vom Grad der Kaltverformung

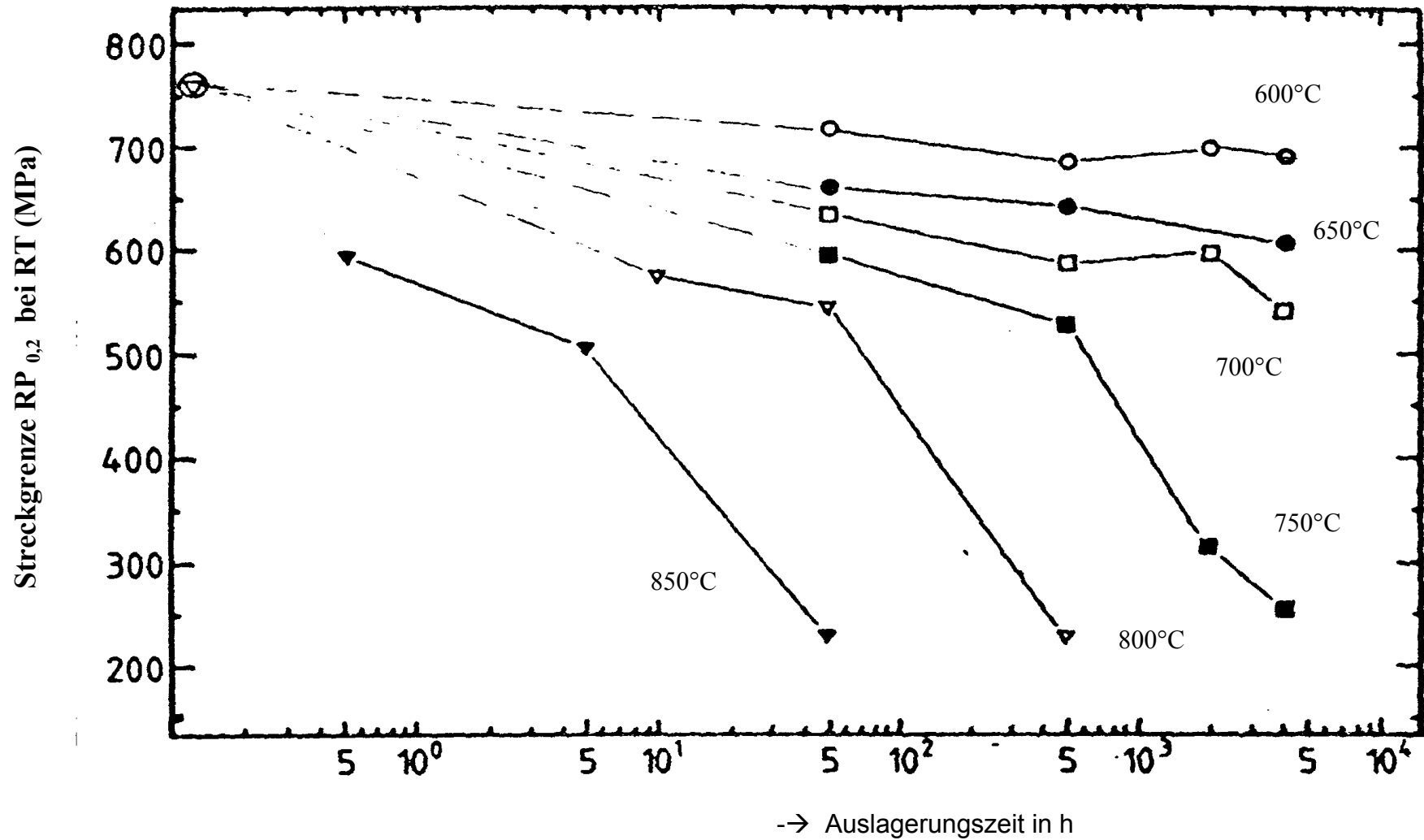


Abb. III.2.2 Einfluss von Temperatur und Auslagerungszeit auf den Verlauf der Streckgrenze bei Raumtemperatur bei W.- Nr 1.4970 kv

1.4970
X10NiCrMoTiB 1515

Charge: 8-29052	Zustand: *	Lösungsgeglüht	Stabmaterial
B=100 ppm	MK II	△	"
		▲	"
			+ 15%k.v.
			+ 15%k.v + 830°20h/L
8-21561	MK Ia	■	"
B=30 ppm			+ 15%k.v + 800°2h/L
78419	-"	●	"
B=30-46 ppm			+ 13%k.v + 800°2h
			Rohr-Längszug

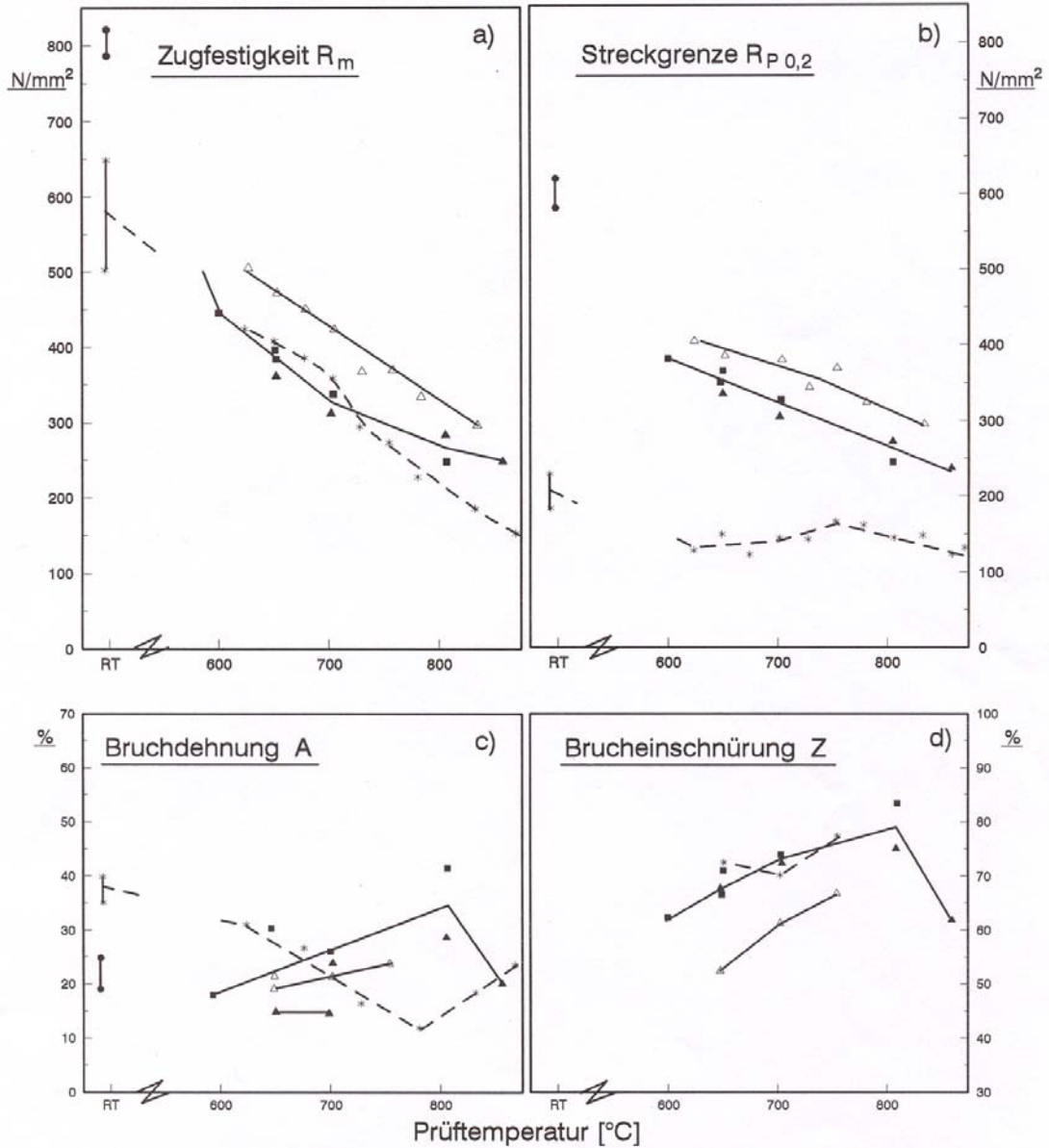


Abb. III.2.3 Der Einfluss von Kaltverformung und nachfolgender Auslagerung auf die Zugfestigkeitseigenschaften

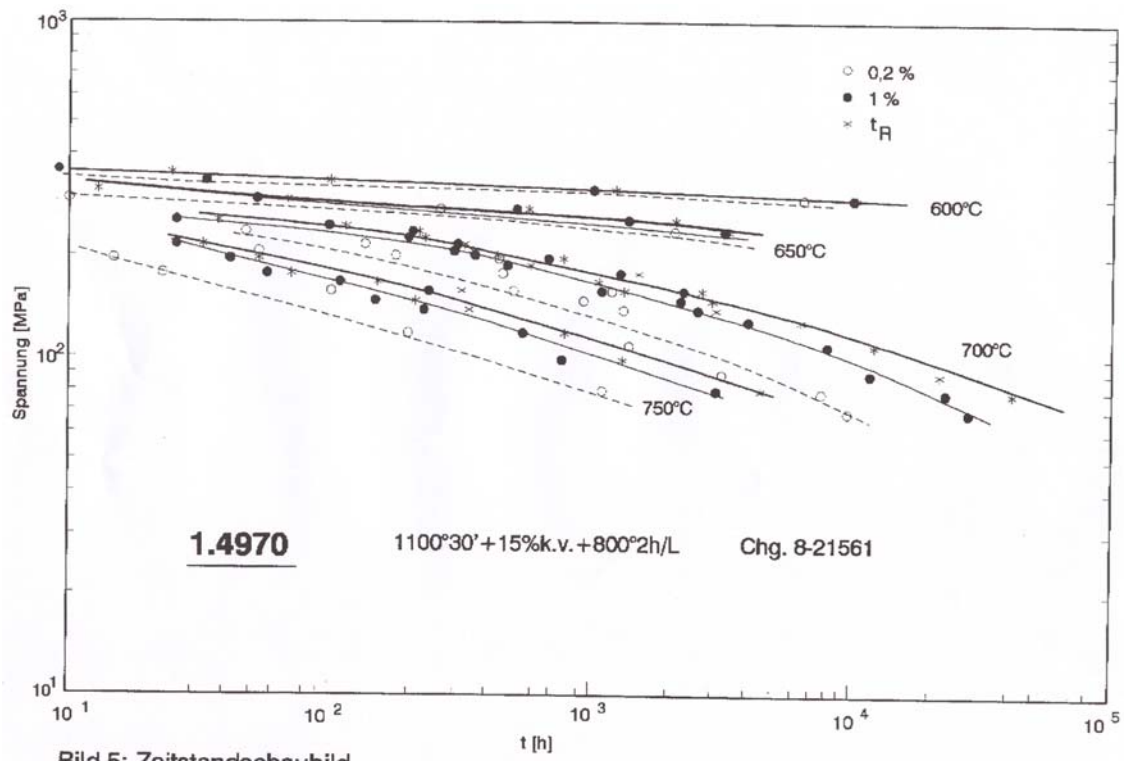


Abb.III.2.4 Zeitstandfestigkeit und Zeit-Dehngrenzen für den Mk Ia-Zustand

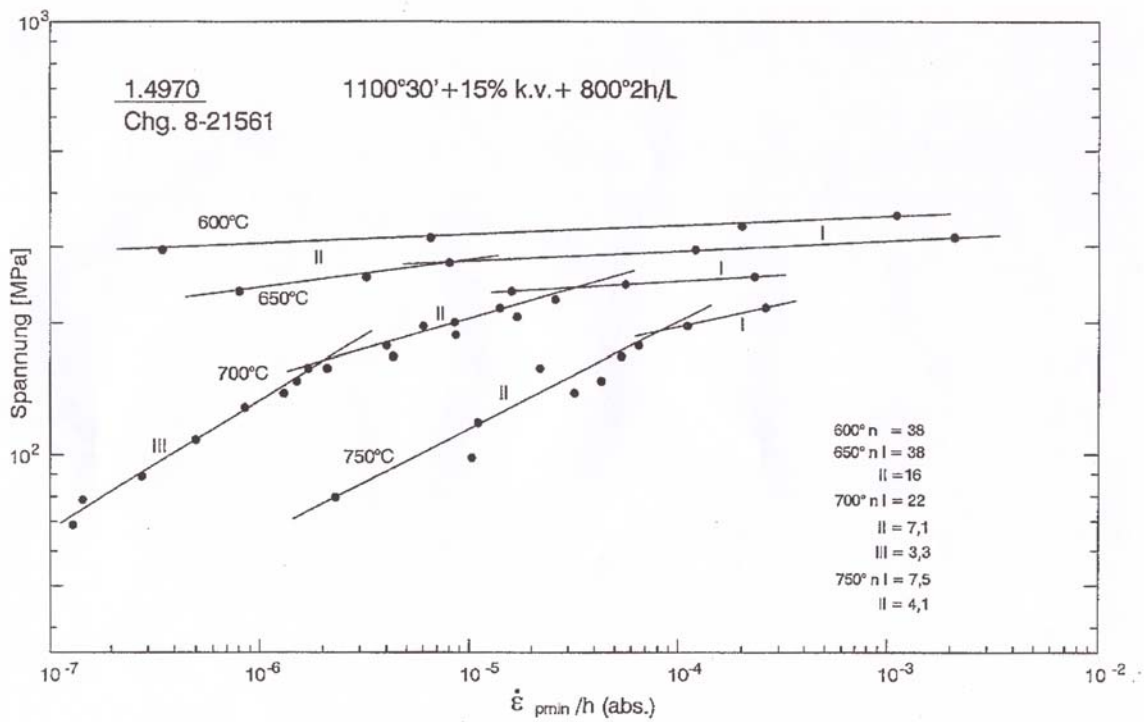


Abb.III.2.5 Minimale Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Versuchsspannung und Temperatur für den Mk Ia-Zustand

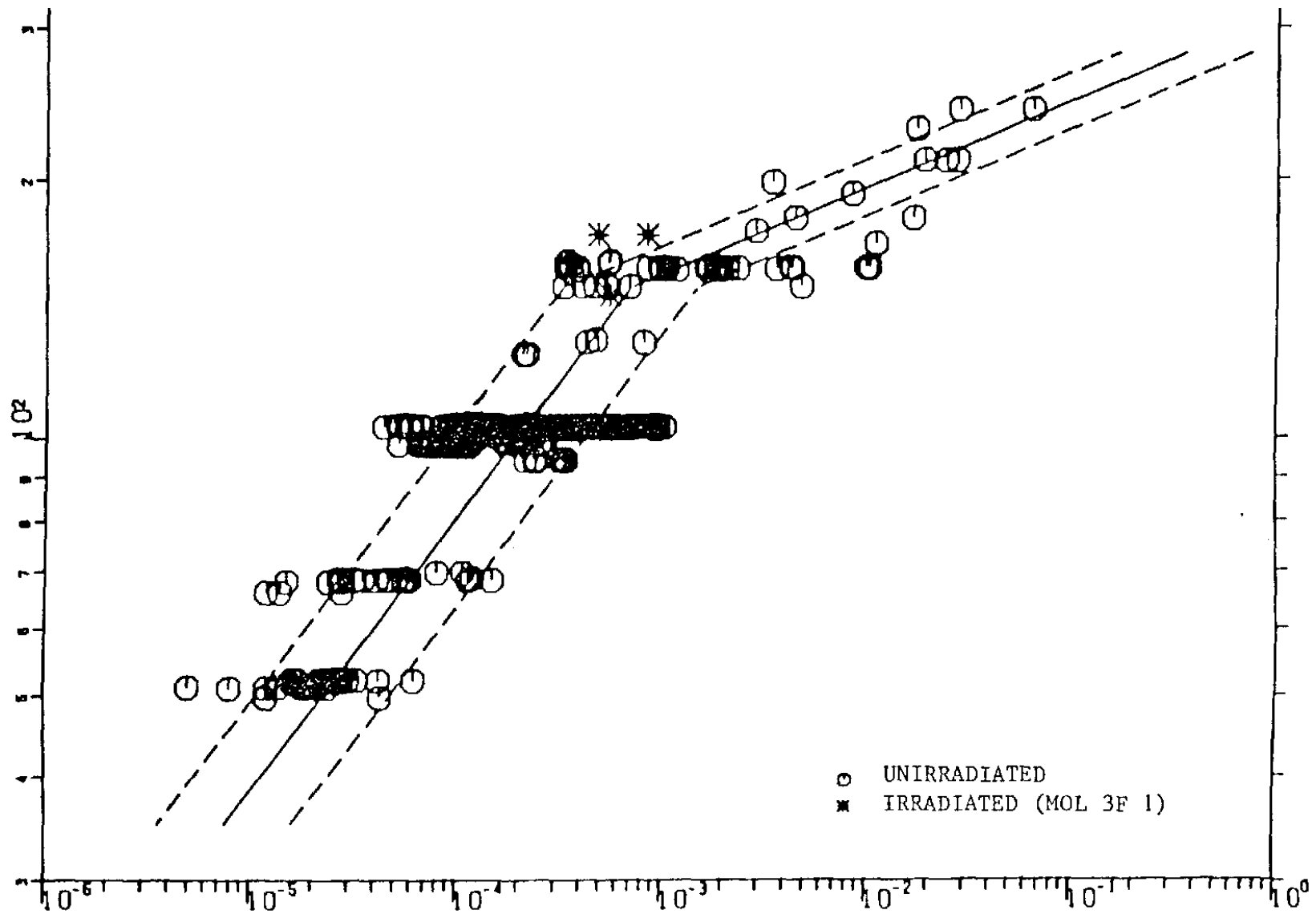


Abb. III.2.6: Spannungsabhängigkeit der mittleren Kriechrate bis 0,2 % Dehnung bei 700 °C für Hüllrohre aus W.- Nr. 1.4970 kv

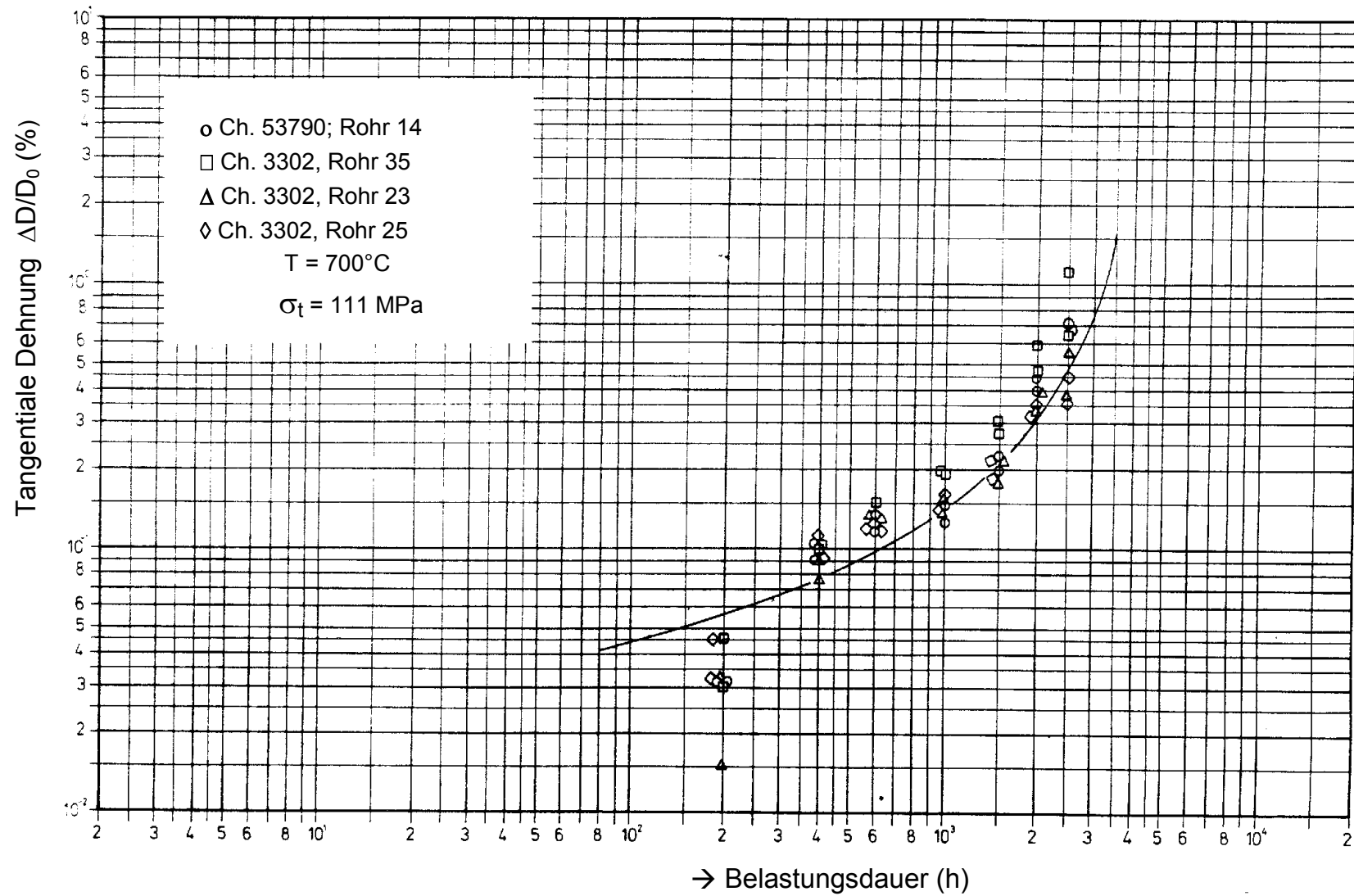


Abb. III.2.7 Streuung der Tangentialdehnung aus Rohrinnendruckversuchen an verschiedenen Rohren der Charge 3302 bei W. Nr. 1.4970 kv

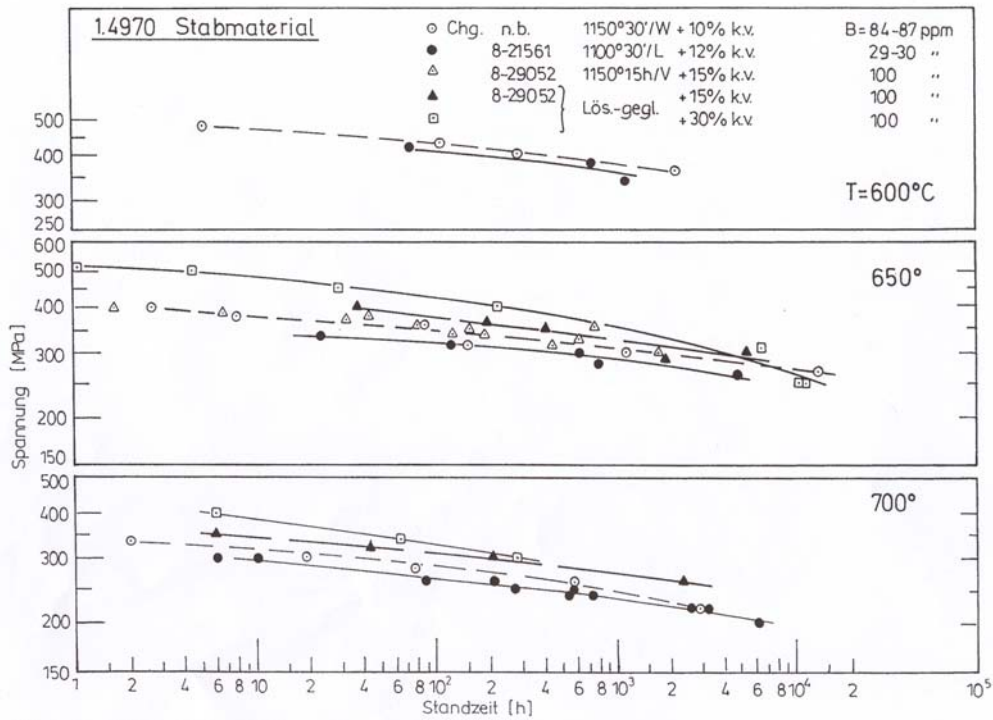


Abb.III.2.8 Zeitstandsfestigkeitswerte in Abhängigkeit vom Grad der Kaltverformung und dem Borgehalt

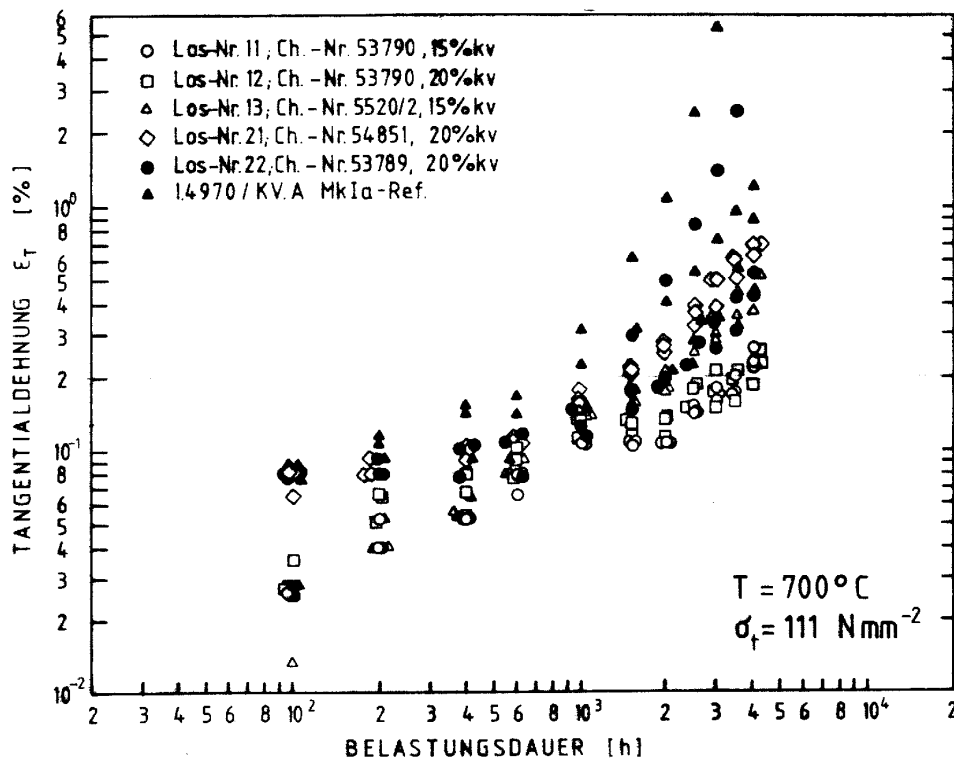


Abb. III.2.9 Beispiel für die Streuung von Kriechdaten von Rohren verschiedener Chargen von W.-Nr.1.4970 kv (Parallelversuche zum SNR1/2 I Bündelbestrahlungsexperiment im Phenix)

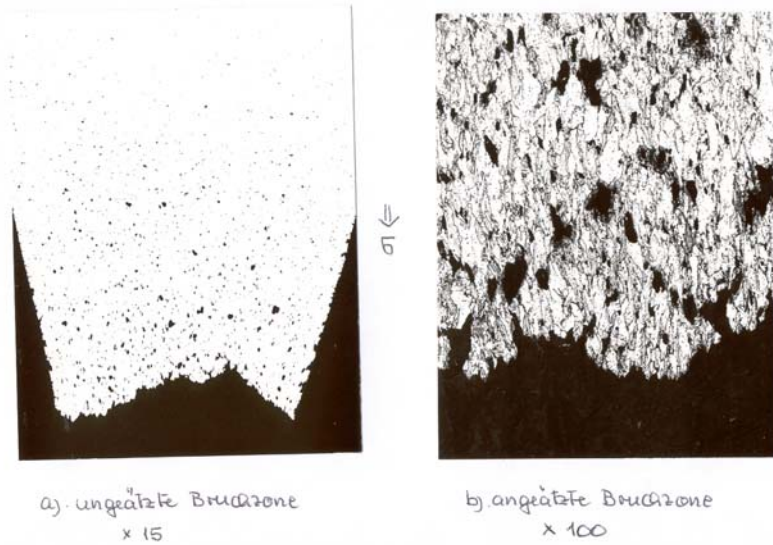


Abb.III.2.10 Die Ausbildung von interkristallinen Rissen in der Bruchzone nach Kriechtest bei 700°C ($\sigma = 89 \text{ Mpa}$, $t_R = 21766 \text{ h}$), Materialzustand: (1100°C, 30 min/Luftabk. + 15 % kv + 800°C, 2 h/L)

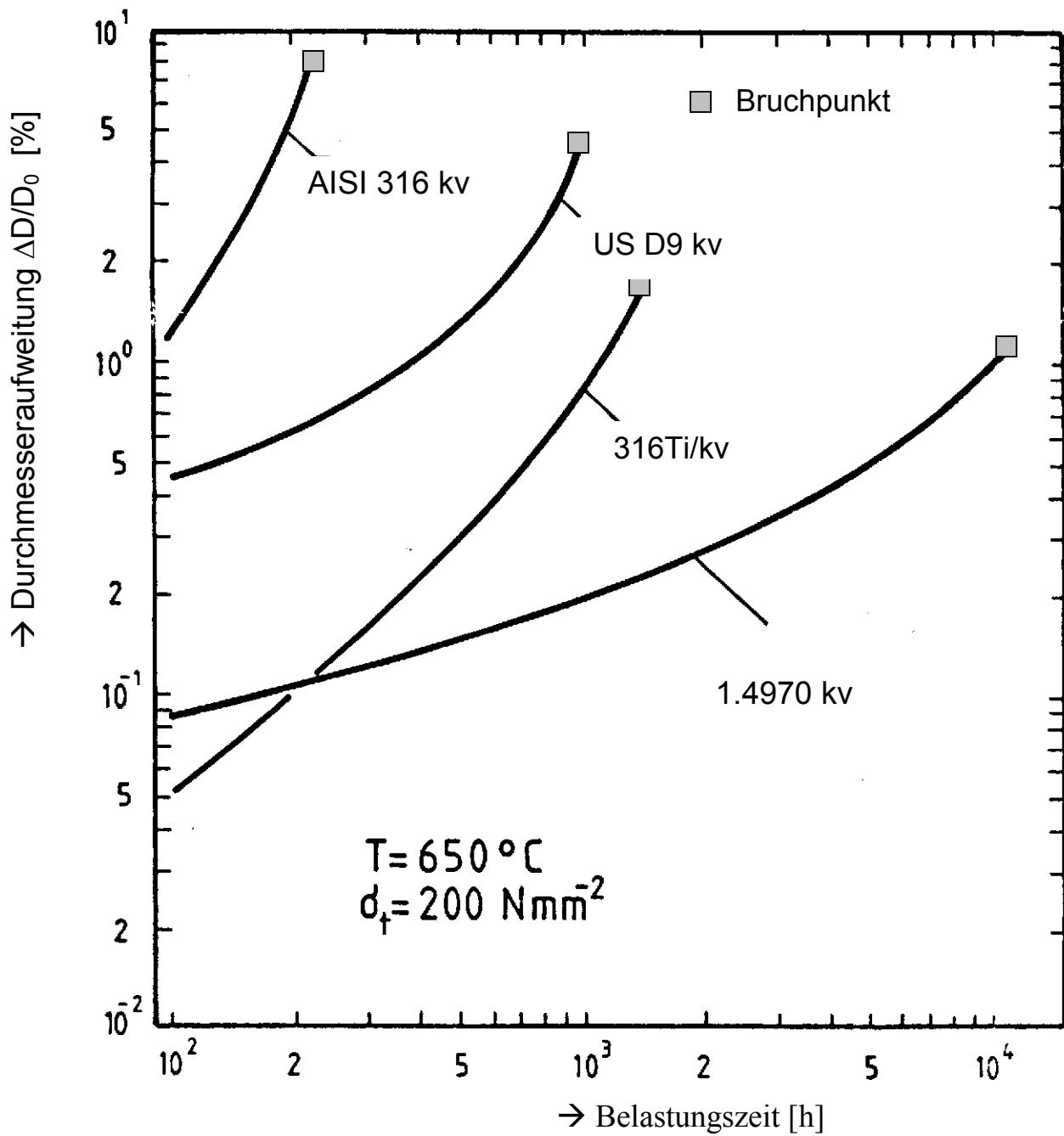


Abb. III.2.11 Vergleich des Zeit- - Dehnverhaltens und der Bruchdehnung verschiedener austenitischer Hüllrohrwerkstoffe bei Rohrinnendruckversuchen ($T=650^\circ\text{C}$, $\sigma_t=200 \text{ MPa}$)

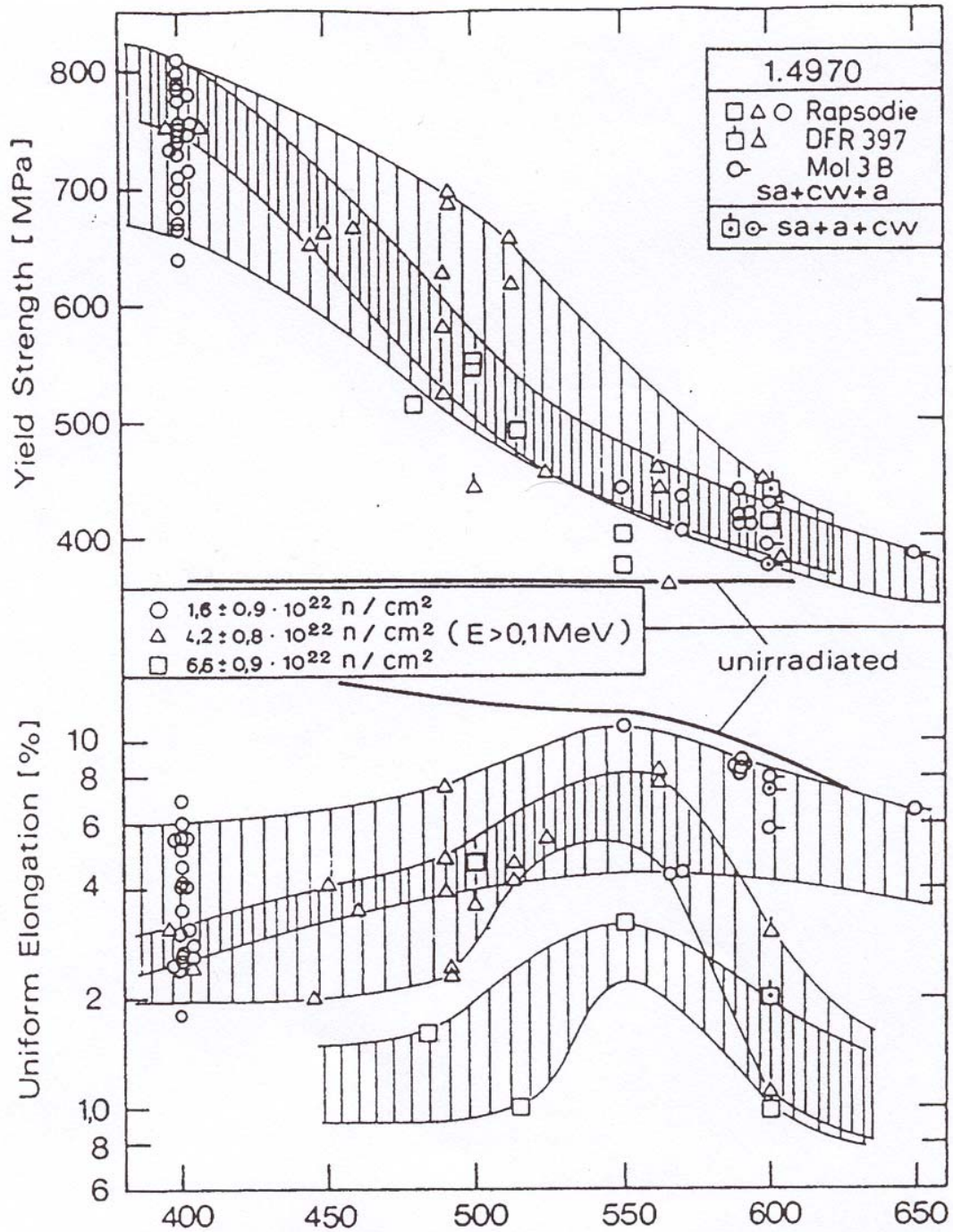


Abb.III.2.12 Streckgrenze und Gleichmaßdehnung für zwei unterschiedliche Materialzustände vor und nach Neutronenbestrahlung als Funktion der Prüftemperatur

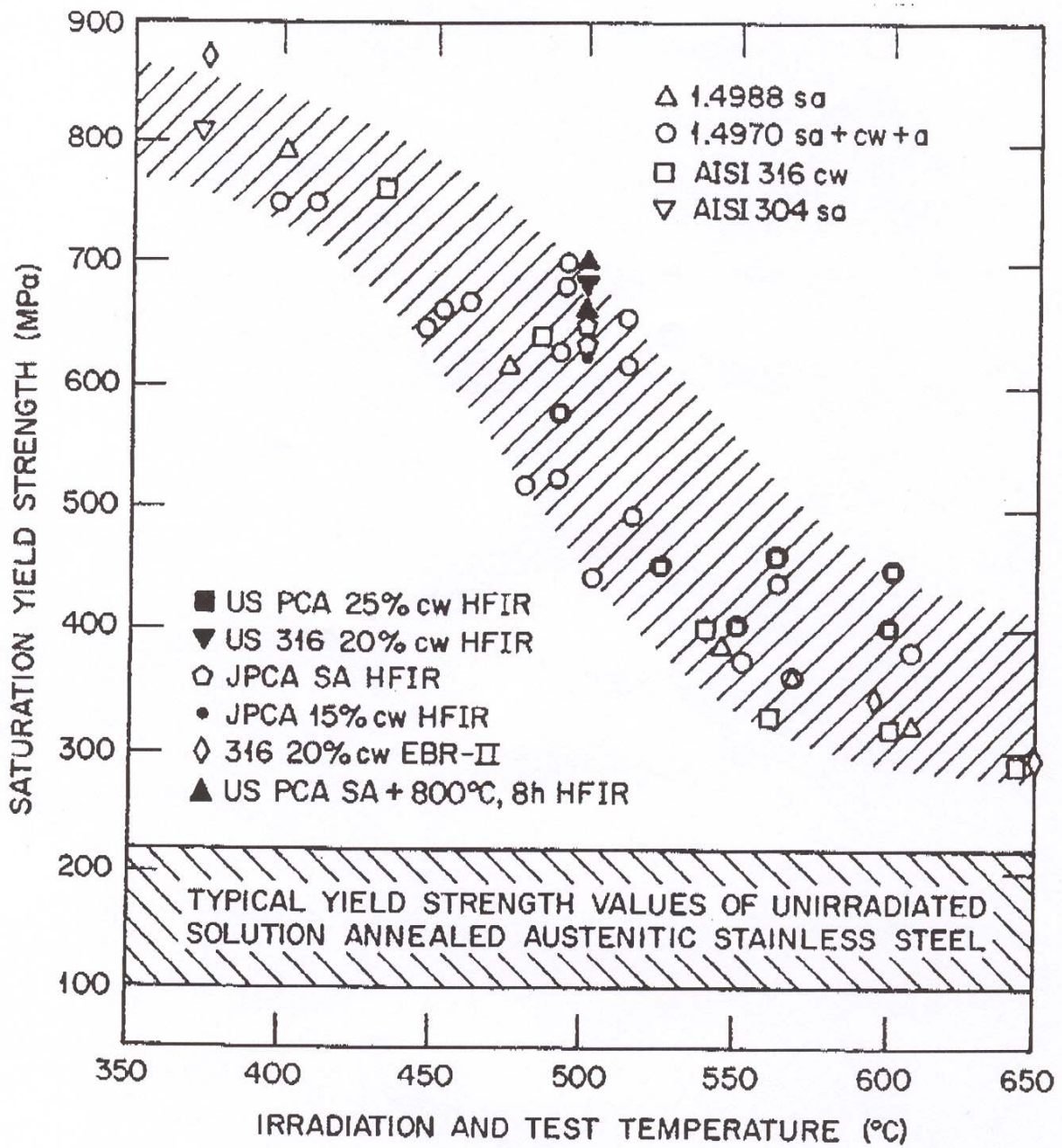


Abb.III.2.13 Sättigungsstreckgrenze des Werkstoffs 1.4970 und anderer Stähle in Abhängigkeit von der Prüf- (~Bestrahlungs-) temperatur

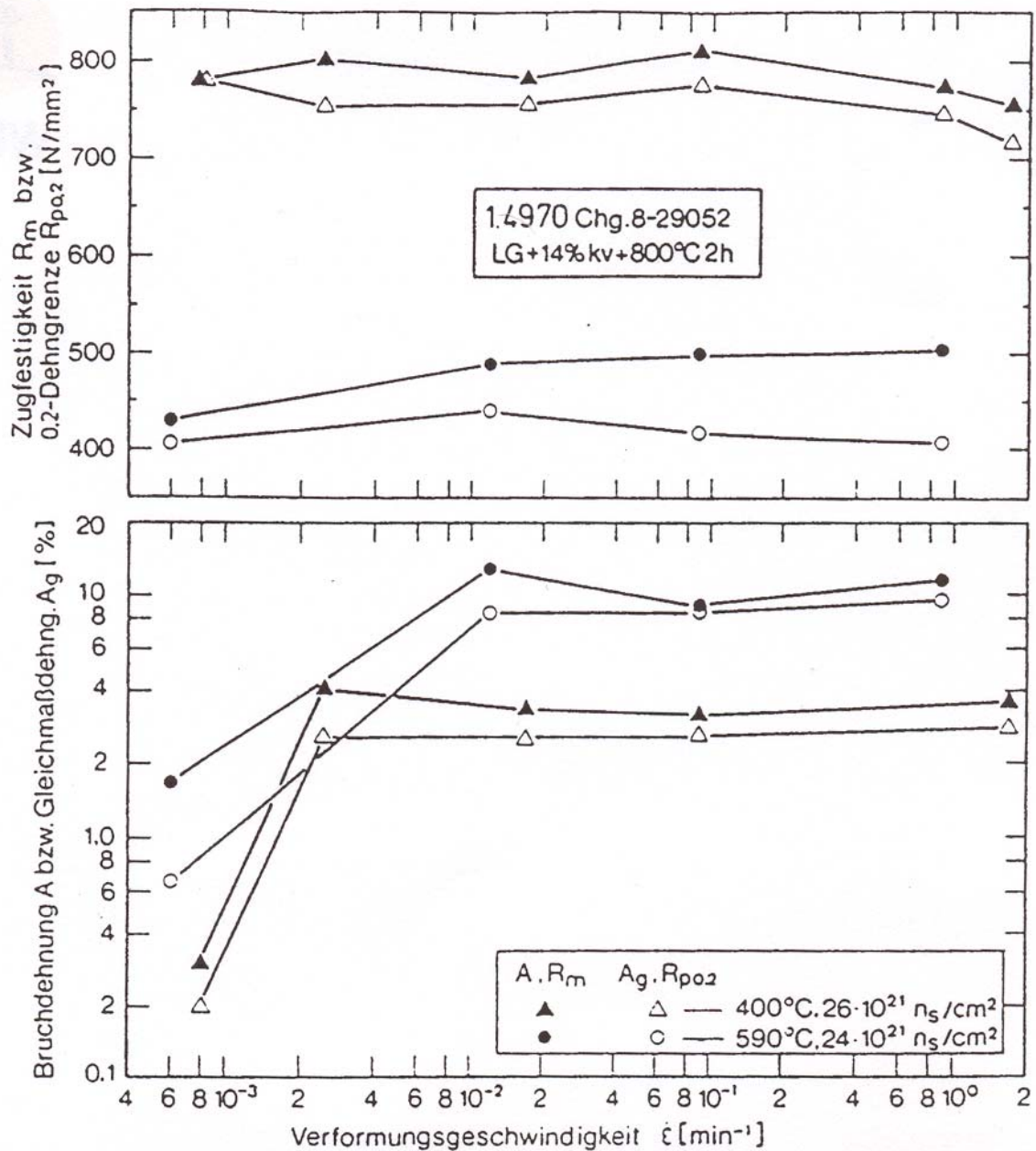


Abb.III.2.14 Festigkeitseigenschaften des Mk Ia-Zustandes im Zugversuch nach Bestrahlung in Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit

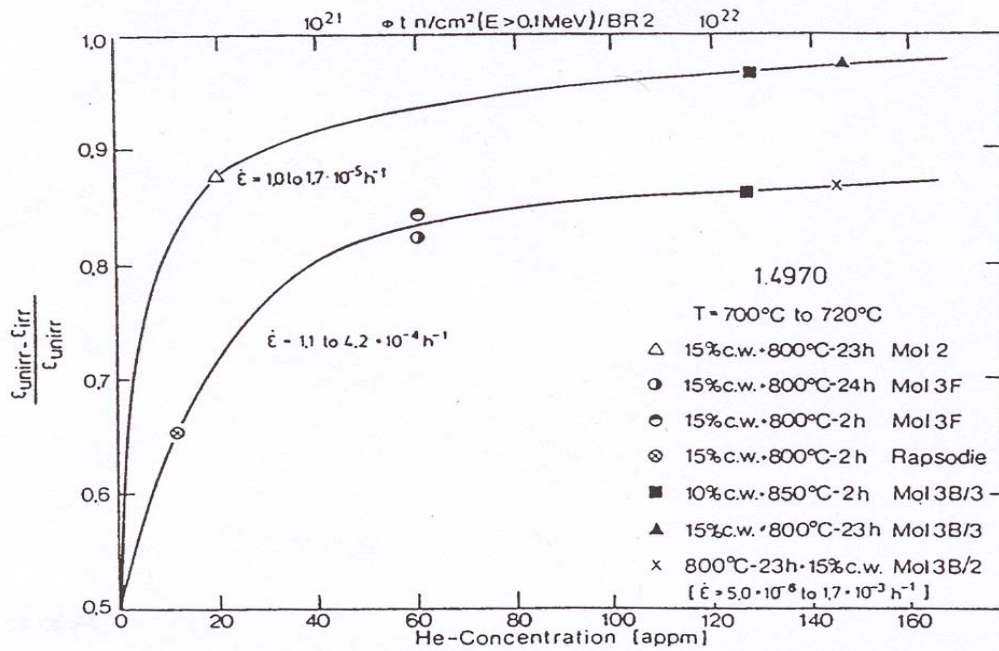


Abb.III.2.15 Änderung der auf den unbestrahlten Zustand bezogenen Bruchdehnung im Zeitstandversuch bei 700-720°C als Funktion der erzeugten Heliummenge nach Bestrahlung in Materialtestreaktoren

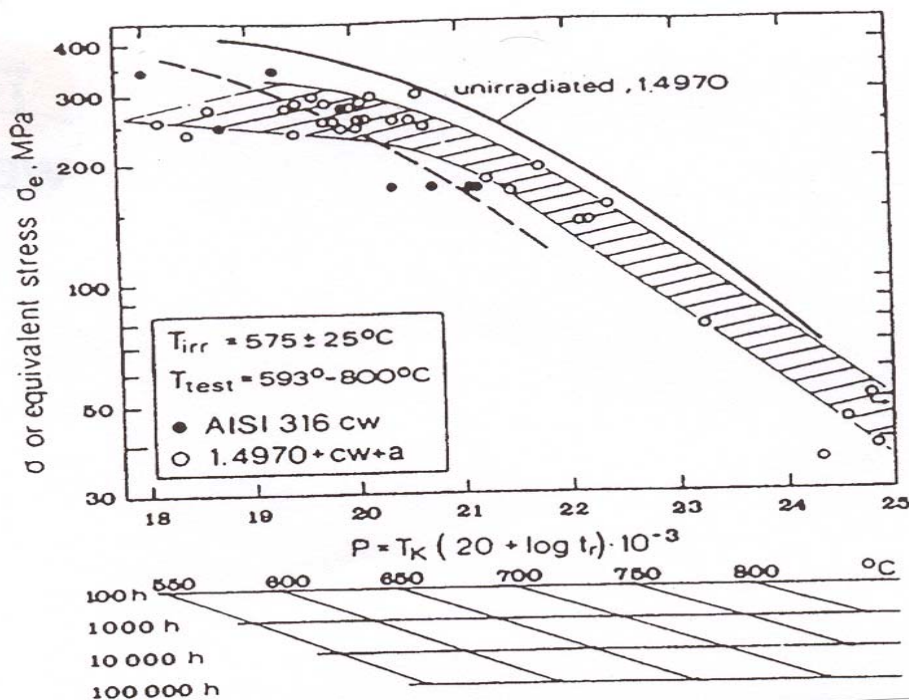


Abb.III.2.16 Vergleich der Zeitstandfestigkeit der bestrahlten Stähle 1.4970 (Mk Ia-Zustand) und Aisi 316 (20%kv) im Larson-Miller Plot nach Tests im Bereich von 600-800°C

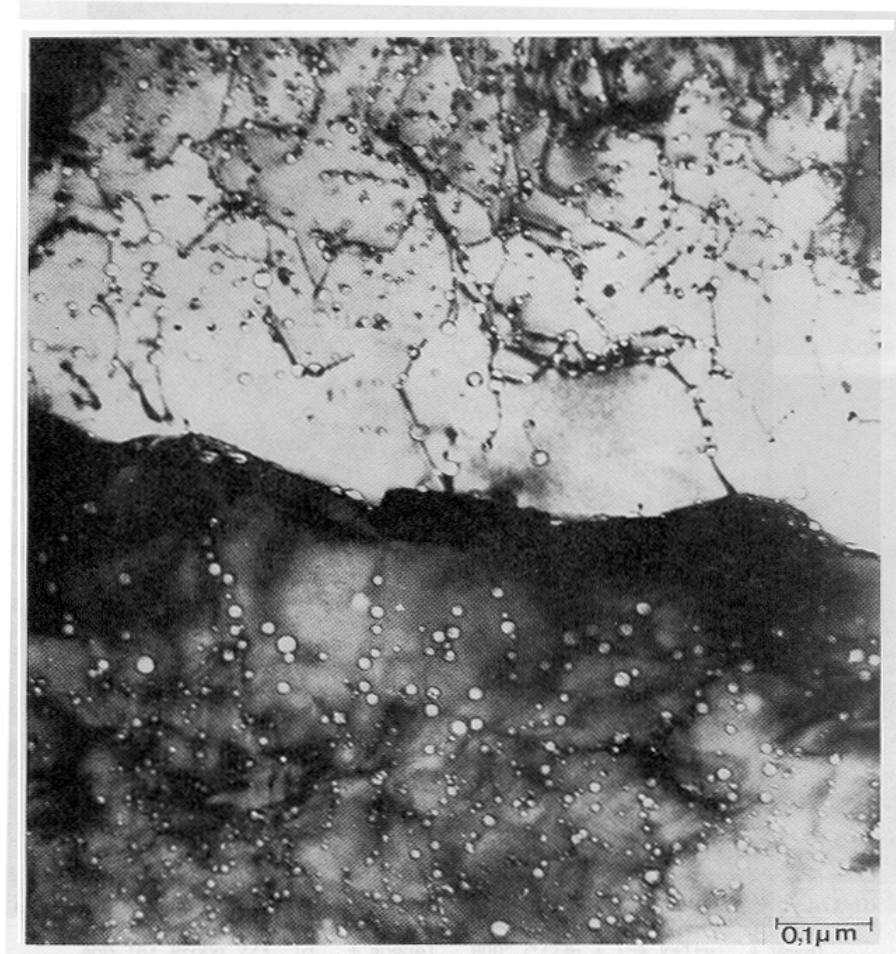


Abb. III. 2.17 Die Rolle von Versetzungen, Titankarbiden und Korngrenzen für die Bildung von Heliumblasen im Stahl 1.4970 (TEM-Aufnahme)

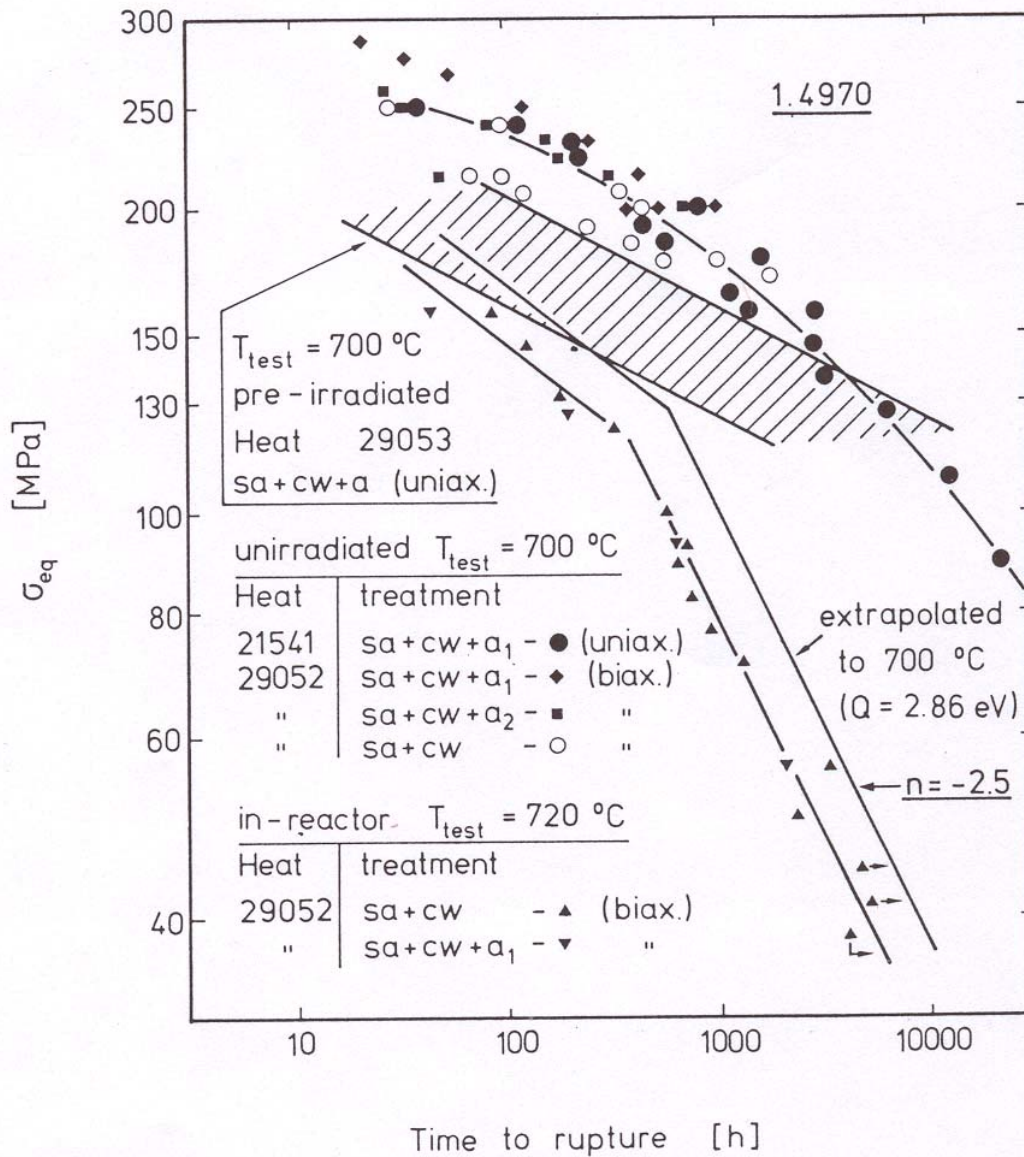


Abb. III.2.18 Ein Vergleich der Standzeiten des Stahls im unbestrahlten und vorbestrahlten Zustand mit dem unter Bestrahlung gemessenen Werten. (Um einen Vergleich bei 700°C zu ermöglichen, wurden die In-Reaktordaten von 720 auf 700°C extrapoliert)

III.3 Schwellen und bestrahlungsinduziertes Kriechen

III.3.1 Schwellverhalten

Ende 1967 wurde von Cawthorne und Fulton [1] in mit Neutronen bestrahlten Hüll- und Strukturmaterialien erstmals die Bildung von Poren entdeckt. Die damit verbundene Volumenzunahme führte, wie sich im Laufe der weiteren Untersuchungen herausstellte, in Abhängigkeit von Neutronendosis und Temperatur zur Durchmessererweiterung von Brennstäben und BE-Kästen, sowie bei starken Temperatur- und Dosisgradienten zu entsprechenden Verbiegungen von Brennelementen. Dabei spielte auch die Werkstoffzusammensetzung und der metallurgische Zustand des Materials eine wesentliche Rolle. Zusammen mit dem bestrahlungsinduzierten Kriechen, kurz In-pile Kriechen (IPC) genannt, welches unter III.3.2 näher beschrieben wird, wird wegen der daraus folgenden Forminstabilität die Standzeit von Brennelementen in Schnellen Brutreaktoren begrenzt.

Nach Bekanntwerden dieses neuartigen Bestrahlungseffektes wurde in Karlsruhe zunächst ein Review mit theoretischen Analysen durchgeführt [2] und mit der Vorbereitung von ersten Bestrahlungsexperimenten von stabilisierten Stählen im DeBeNe-Programm, über deren Schwellverhalten zunächst nichts bekannt war, in den Testreaktoren DFR (Dounreay Fast Reaktor) und Rapsodie begonnen. Zugleich wurden sogenannte Simulationsexperimente, bei denen das Porenschwellen in Hüllmaterialien mittels Ionenbeschuss in einer Art Zeitraffer studiert werden kann, geplant und erste Versuche am Variable Energy Cyclotron (VEC) in Harwell durchgeführt. Die ersten Ergebnisse aus VEC Bestrahlungen, dargestellt in Abb. III.3.1 zeigten für die Gruppe der getesteten stabilisierten Stähle, die in unterschiedlichen Vorbehandlungszuständen eingesetzt worden waren, nach Ionenbeschuss mit C^{2+} -Ionen und vorangegangener Heliumimplantation im Vergleich zum internationalen Standardwerkstoff AISI 316 über den gesamten Temperaturbereich ein niedrigeres Schwellen [3]. Gleichzeitig deutete sich an, dass die im SNR Programm für die stabilisierten Stähle W.-Nr. 1.4988 bzw. 1.4970 spezifizierten metallurgischen Zustände: lösungsgeglüht + ausgelagert ($lg+kv \leq 7\%+a$) bzw. lösungsgeglüht + kaltverformt + ausgelagert ($lg+15\%kv+a$), die zu einer besonders stabilen und gleichmäßigen Verteilung der Titan- bzw. Niobcarbide führen, hinsichtlich des Schwellens weniger günstig sind als ein nach der Lösungsglühung nur kaltverformtes Material ($lg+kv$) [4]. Abb. III.3.2 lässt dies für den Werkstoff 1.4988 klar erkennen. Im direkten Vergleich der beiden Werkstoffe 1.4988 und 1.4970 im Zustand $lg+kv+a$ weist W.-Nr. 1.4970

ein geringeres Schwellen auf. Dabei war und ist bis heute unklar, ob der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung oder der unterschiedlich gewählte Grad der Kaltverformung (5 – 7 % vs. 20 % kv) hierfür verantwortlich war. Das Ergebnis konnte später durch Analysen von Proben aus dem Bestrahlungsexperiment Rapsodie-Material und dem Vergleich des Schwellverhaltens von Brennstoffhüllen aus dem Experiment Rapsodie I bestätigt werden [5] und ist für das Experiment Rapsodie-Material in Abb. III.3.3 dargestellt. Das höhere Schwellen im W.-Nr. 1.4988 konnte mit der beobachteten Bildung von sehr großen Poren (Superporen), die mit Cr_{23}C_6 Ausscheidungen vergesellschaftet waren, in Zusammenhang gebracht werden. Dies lässt entweder auf eine frühe Keimbildung von Poren an bereits vorhandenen karbidischen Ausscheidungen oder auf ein gemeinsames Wachstum von Poren/Ausscheidungsagglomeraten durch die Zudiffusion von Leerstellen und/oder Kohlenstoffatomagglomeraten schließen.

Aus dem DFR 397-Materialbestrahlungsexperiment, bei dem im Temperaturbereich von 490 – 640 °C die wichtigsten Werkstoffe im Vergleich getestet wurden, ergab sich ebenfalls ein besseres Schwellverhalten des Werkstoffs 1.4970 gegenüber den niobstabilisierten Werkstoffvarianten 1.4988 und 1.4981 [6].

Als Ergebnis dieser Explorationsphase wurde 1974 der Werkstoff 1.4970 im sog. Mk Ia-Zustand (lg+kv+a) als Referenz für das Hüllmaterial und W.-Nr. 1.4981 im 20 %-kv Zustand als Kastenwerkstoff ausgewählt [7,8]. Zu diesem Zeitpunkt war das Bestrahlungsverhalten bis zu Neutronendosen von etwa $8 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) oder 40 dpa bekannt, erreichte also etwa 2/3 der angestrebten Maximaldosis für den Mk Ia Kern von 65 dpa.

Der Einsatz von Ni^{6+} -Ionen zum Studium des Schwellverhaltens in Hüllwerkstoffen bestätigte im Prinzip die vorab gefundenen Resultate mit C^{2+} -Ionen und ermöglichte im VEC-II Experiment einen ersten Ausblick auf die zu erwartende Dosisabhängigkeit des Schwellens über die angestrebten 65 dpa hinaus. Abb. III.3.4 zeigt, dass durch die chemische Zusammensetzung bzw. die Vorbehandlung der untersuchten Stähle die Dosis oder der „Threshold“, bei der messbares Schwellen einsetzt, beeinflusst werden kann [9]. Das Ergebnis bestätigt auch das günstigere Schwellverhalten des Werkstoffs 1.4970 gegenüber dem Kastenwerkstoff 1.4981.

Ausgehend von den Beobachtungen, dass die austenitischen Stähle generell in ihrem Schwellverhalten neben der Variation mit dem metallurgischen Zustand eine deutliche Abhängigkeit von den Details der chemischen Zusammensetzung im

Bereich der Werkstoffspezifikation („Chargeneinfluss“) aufweisen, wurde Ende der 70er Jahre von Industrieseite (IA/BN) für die geplanten Stab-Bestrahlungsexperimente im Phenix, PFR und KNK unterschiedliche Rohrvarianten beschafft. Dabei wurde neben dem Schmelzprozess die Warm- und Kaltumformung und die abschließende thermisch-mechanische Behandlung im Bereich der Spezifikation für Hüllrohre variiert. Bei der chem. Zusammensetzung wurde insbesondere der Silizium- und Titangehalt und das Stöchiometrieverhältnis von Ti zu C, der sog. Stabilisierungsgrad, variiert. Es wurde eine Matrix für die verschiedenen Stab-Experimente (s. Kap. V) erstellt, in die gemeinsam mit dem FZK auch die Materialbestrahlungen einbezogen wurden („Optimierungsprogramm W.-Nr. 1.4970“).

In einem parallelen Grundlagenprogramm des Forschungszentrums Karlsruhe wurde im Simulationsexperiment VEC-III die Rolle der sog. „minoren“ Legierungselemente Kohlenstoff, Titan, Niob, Molybdän und Silizium auf das Schwellverhalten einer dem Werkstoff 1.4970 zugrunde liegenden ternären Fe-15Cr-15Ni-Legierung systematisch studiert. Hierzu wurden die obigen minoren Legierungselemente in mehreren Konzentrationsstufen zugegeben. Als wichtigstes Ergebnis stellte sich eine deutliche Schwellminderung bei der Zugabe von Titan und Silizium heraus [10]. Außerdem zeigte sich, dass die schwellmindernde Wirksamkeit von Titan mit dem in Lösung befindlichen Kohlenstoffgehalt in der Weise gekoppelt ist, dass ein leicht unterstöchiometrisches Verhältnis von Titan zu Kohlenstoff am günstigsten ist. Der positive Einfluss von Si war bereits theoretisch über das Modell der schnell diffundierenden Elemente [11] vorhergesagt und die schwellmindernde Wirkung von Ti experimentell beobachtet worden. Der beobachtete Zusammenhang zwischen dem C- und Ti-Gehalt wurde mit einem zusätzlichen Trapping von Leerstellen an freien Kohlenstoffatomen erklärt. Auch an Proben aus Rohren der technischen Varianten des W.-Nr. 1.4970 im 20 %-kv Zustand, in denen, wie oben angedeutet der Si- und Ti-Gehalt sowie der Stabilisierungsgrad von Ti/C und verschiedene Prozessparameter variiert worden waren, stellte sich in den VEC-III Simulationsexperimenten als wichtigstes Ergebnis eine Schwellminderung durch hohe Si-Zugabe heraus – s. Abb. III. 3.5 [12].

Die Ergebnisse dieser explorativen Phase waren die Basis einer erfolgreichen Patentanmeldung, in der neben dem Einfluss der minoren Elemente auf das Schwell-

verhalten des W.-Nr. 1.4970 auch die Möglichkeit einer Verbesserung durch eine gezielte Variation der Hauptlegierungselemente Cr und Ni aufgezeigt wurde [13].

Der Einfluss von Prozessparametern und minorer Elemente auf das Verhalten in Brennstäben wurde durch den Einsatz von verschiedenen Hüllrohrvarianten in den BE-Bestrahlungen [14] sowie in einer weiteren Bündelbestrahlung (Phenix I) untersucht. Brennstäbe des Experimentes Charlemagne wurden bis zu 125 dpa Maximaldosis in Oliphant weitergetestet. In Abb. III.3.6 ist unter Neutronenbestrahlung die schwellmindernde Wirkung einer Si/Mo-modifizierten 1.4970 Charge (D4) in Kombination mit einem unterstöchiometrischen Ti/C-Verhältnis im Vergleich zu einer Normalcharge (D3), besonders in dem Temperaturbereich unterhalb 450 °C, zu beobachten [15]

Schließlich zeigten die im Rahmen der Europäischen Schnellbrüter Zusammenarbeit durchgeführten Vergleichsbestrahlungen das größere Potential des W.-Nr. 1.4970 kv gegenüber dem ursprünglich spezifizierten W.-Nr. 1.4970 Ig+kv+a [16,17] und dem bis dato von Frankreich und anderen internationalen Entwicklern favorisierten AISI 316 Stählen, einschließlich deren Ti-stabilisierter Varianten, Abb. III.3.7 [18].

Die im VEC-III Experiment gefundenen schwellreduzierenden Effekte von Si und Ti/C an den Entwicklungslegierungen vom Typ Fe-15Cr-15Ni und an vier Hüllrohr-Varianten des W.-Nr. 1.4970 wurden auch durch das Material-Bestrahlungsexperiment mit Druckkapseln am PFR (Experiment PFR-M2) weiter bestätigt [19,20,21]. In Abb. III.3.8 wird ein klarer Vorteil der Si/Mo-modifizierten Variante auf das Schwellverhalten der drucklosen Proben beobachtet. Die Wirkung der minorer Legierungselemente auf das Schwellverhalten konnte mittels elektronenmikroskopischer Analysen aufgeklärt werden [22,23]. Danach führt ein hoher Si-Gehalt solange Si in Lösung ist, zu einer verlängerten Inkubationszeit für die Bildung von Poren. Nach der Bildung kohärenter Ausscheidungen vom Typ Ni₃Si wird ein verringertes Porenwachstum festgestellt, das eng mit den in Kapitel III.1 beschriebenen Vorgängen bei der Bildung von Ausscheidungen unter Bestrahlung verknüpft ist.

Aus den Versuchen mit zum Teil drucklosen, zum Teil druckbeaufschlagten Röhren des Experimentes Ripcex I hatte sich bereits am Werkstoff 1.4981 ein zusätzlicher Schwellbetrag beim Anlegen einer Spannung ergeben, der mit der Spannung linear zunahm und leicht von der Bestrahlungstemperatur abhing [24]. Eine Möglichkeit, die Ergebnisse zu interpretieren, ist die Annahme eines beschleunigten

Wachstums von Poren bei Anlegen einer hydrostatischen Spannungskomponente nach der folgenden Formel:

$$\Delta V/V_0(\phi, t, \sigma) = \Delta V/V_0(\phi, t, \sigma = 0) \times \{1 + A(T)\sigma_{\text{Hyd}}\}$$

Der durch die Spannung getriebene Zusatzbetrag wird dabei durch den Term $A(T)\sigma_{\text{Hyd}}$ beschrieben und der Vorfaktor A wurde für den Werkstoff 1.4981 bei 480°C mit $9 \times 10^{-3} \text{ (MPa}^{-1}\text{)}$ bestimmt. Vergleicht man damit das aus PFR M2 gemessene spannungsgetriebene Schwellen verschiedener 1.4970-Varianten auf der Basis von 90 dpa in Abb. III.3.9, so kann obiger Ansatz bestätigt werden. Sowohl die Linearität des spannungsgetriebenen Schwellens mit der angelegten Spannung als auch die Proportionalität des Zusatzbeitrages mit der Höhe des Schwellens lassen sich daraus ableiten. Die Konstante A liegt demnach für die niedrig schwellende Variante I bei 4×10^{-3} und bei der hochschwellenden Variante L bei $9 \times 10^{-3} \text{ (MPa}^{-1}\text{)}$.

III.3.2 Bestrahlungsinduziertes Kriechen

Allererste Ergebnisse zum bestrahlungsinduzierten Kriechen des 1.4970 wurden aus Druckkapselexperimenten in Mol (Mol 3B) gewonnen. Sie lagen, ebenso wie die anderen stabilisierten Stähle 1.4981 und 1.4988, im Vergleich zu britischen Stählen in der Kriechrate um den Faktor 2 – 3 höher, Abb. III.3.10 [5]. Eine lineare Spannungsabhängigkeit der Kriechrate lässt sich daraus ableiten. Da als Kastenwerkstoff der niobstabilisierte Stahl 1.4981 ausgesucht worden war, kamen die ersten systematischen Ergebnisse und Analysen zu diesem neuen Bestrahlungsphänomen aus den Bestrahlungsexperimenten Mol 5B (einachsige Kriechexperimente), Mol 3B und Ripcex (Druckröhrchenexperimente) an diesem Werkstoff. Zu den wesentlichen Befunden gehörten zunächst eine lineare Abhängigkeit der Kriechrate von der angelegten Spannung und eine lineare Zunahme der Kriechdehnung mit der akkumulierten Neutronendosis. Außerdem war in dem untersuchten Temperaturbereich von 280 – 480 °C die Kriechrate im wesentlichen von der Temperatur unabhängig. Der zugrunde liegende Kriechprozess wurde als SIPA-Kriechen (Irradiation-induced creep by Stress-Induced Preferential Absorption) bekannt [25]. Beim Erreichen höherer Neutronendosen im Experiment Ripcex zeichnete sich jedoch mit dem Einsetzen des Porenschwellens ein beschleunigtes Kriechen ab, das als I-creep bezeichnet wurde und eingehend analysiert wurde [26,27]. Danach enthält die Kriechdehnung unter Bestrahlung ϵ_{Cr} neben dem SIPA-Term einen weiteren Betrag,

der auf der Interkorrelation von Schwellen ε_{SW} mit dem Kriechen beruht, also einen I-Term:

$$\varepsilon_{cr} = \text{SIPA} \cdot \phi t \cdot \sigma + I \cdot \varepsilon_{SW} \cdot \sigma$$

Diese Korrelation hat sich bei der Beschreibung der vielfältigen Ergebnisse insbesondere der Bestrahlungsexperimente Ripcex und PFR-M2 bewährt. So zeigt Abb. III.3. 11 die Abhängigkeit der im PFR-M2 gemessenen Kriechdehnung von angelegter Spannung und gemessener Schwellenbeträge für mehrere Varianten des Stahls 1.4970 und den bereits erwähnten Sonderlegierungen [28]. Diese bestätigen eine lineare Spannungsabhängigkeit des Kriechens von beiden Termen. Eine Endauswertung aller Daten aus PFR M2 bis zu einer Dosis von 90 dpa führte schließlich zu einer Bestimmung der beiden Parameter SIPA und I mit den folgenden Werten [20]:

$$\text{SIPA} = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \text{ dpa}^{-1}$$

$$I = (6 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$$

Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit Werten anderer Autoren für austenitische Stähle.

Man kann also abschließend sagen, dass das bestrahlungsinduzierte Kriechen relativ gut bekannt ist für die Gruppe der austenitischen Stähle. Einschränkend ist jedoch folgendes zu bemerken: Bereits bei den ersten Untersuchungen zum In-Pile Kriechen des Werkstoffs 1.4981 hatte sich angedeutet, dass die beobachtete lineare Spannungsabhängigkeit beim SIPA Kriechen im Spannungsniveau begrenzt wird und zwar umso stärker, je höher die Bestrahlungstemperatur ist [24]. Eine solche Begrenzung wurde auch in mehreren untersuchten Chargen des Werkstoffs 1.4970 sichtbar bei 600 °C und einer angelegten Spannung von 120 MPa, Abb. III.3.12 [22]. Da keine dieser Legierungen Schwellen zeigte, deutet sich bei 120 MPa ein anderer Kriechmechanismus an, der möglicherweise einem beschleunigten thermischen Kriechen unter Bestrahlung entspricht, wie in Kap. III.2 angedeutet ist.

III.3.3 Folgerungen

Insgesamt haben die Ergebnisse zum Schwellen gezeigt, dass W.-Nr. 1.4970 in dem für die Anwendung wichtigen Temperatur-Dosisbereich im Vergleich zu anderen austenitischen Stählen eine höhere Resistenz gegenüber der bestrahlungsinduzierten Porenbildung besitzt. Die Werte für die gemessenen In-pile-Kriechraten sind mit denen anderer Stähle gut vergleichbar, solange kein messbares Schwellen beobachtet wird. Allerdings ist experimentell eindeutig gesichert, dass mit dem Einsetzen des Schwellens ein mit dem Schwellbetrag gekoppelter zusätzlicher Kriechterm, das sog. I- Creep, verbunden ist. Ein weiterer Vorteil für W.-Nr. 1.4970 ist daher darin gegeben, dass hier das Schwellen später einsetzt als bei anderen Werkstoffen. Die Ergebnisse sind bislang auf Neutronendosen bis 130 dpa beschränkt.

Es sei darauf hingewiesen, dass die vorab beschriebenen Zusammenhänge zwischen Schwellen und Bestrahlungskriechen primär auf wissenschaftlichen Überlegungen des FZK-IMF beruhen. Sie haben in dieser Form noch keinen Eingang in die Auslegungsformeln für Brennelemente [29], s. auch Kap. VI, gefunden.

Referenzen

- [1] C. Cawthorne, E.J. Fulton; Nature, 216 (1976), S. 575.
- [2] H. Böhm; Die Porenbildung in metallischen Werkstoffen durch Neutronenbestrahlung, KFK 838 (1968).
- [3] K. Ehrlich; Das Schwellen von Hüll- und Strukturmaterial unter Neutronenbestrahlung, Atomwirtschaft 16 (1971) 356-358.
- [4] K. Ehrlich, R. Gross; Porenbildung in stabilisierten Stählen nach Beschuß mit 20 MeV C², Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Stuttgart, 23.-26. Mai (1972).
- [5]* H. Böhm, W. Dienst, K. Kummerer (Hrsg); Arbeiten zur Brennelemententwicklung für den Schnellen Brutreaktor SNR 300, KFK 1999 (1974), Beitrag VIII, K. Ehrlich, K. Herschbach, W. Schneider.
- [6] K. Ehrlich, G. Raule; Einfluß von Werkstoff und Werkstoffzustand auf die Porenbildung in austenitischen Stählen. European Conference on Irradiation Behaviour of Fuel Cladding and Core Component Materials, Karlsruhe, December 3-5, (1974) 143-146.
- [7]* H. Böhm; Stand der Arbeiten für die Auswahl von Hüllmaterialien für den SNR 300, KFK 2003, (1974) 65-79.
- [8] W. Dietz, H.J. Bergmann, W. Ohly; Hüllmaterialauswahl SNR, Interatombericht ITB 74.638 (1974).

- [9]* K. Ehrlich, W. Dietz; Stand und Tendenzen in der Entwicklung von Hüll- und Kernstrukturwerkstoffen, Status Report Fast Breeder Project SNR, Utrecht March 16, (1976).
- [10]* K. Ehrlich, W.V. Vaidya; Porenbildung in Sonderlegierungen auf der Basis von Fe-15%Cr-15%Ni. Jahrestagung Kerntechnik 1982. Mannheim, 4.-6. Mai (1982).
- [11] H. Venker, K. Ehrlich; Relation between particle diffusion coefficients in alloys and their swelling behaviour under fast neutron irradiation. J. Nucl. Mat. 60 (1976) 347-349.
- [12]* W.V. Vaidya, G. Knoblauch, K.Ehrlich; Void swelling and phase stability in different heats of cold-drawn type 1.4970 SS after heavy ion irradiation. Proc. of the 11th Intern. Symp., Scottsdale, Ariz., June 28-30, (1982).
- [13] K. Ehrlich, W.V. Vaidya, L. Schäfer; Hochwarmfeste, sowohl gegen neutronen-induziertes Schwellen, als auch gegen Korrosion in flüssigem Natrium resistente, austenitische Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen, DE-OS 3020844 (10.12.1981).
- [14] W. Dietz, Y. Vanderborck, J.M. Dupouy; Charlemagne, Dossier Nr. 1, Interatom-Belgonucleaire Common Note 403.0571.7, Nov. 15. (1978).
- [15]* J. Girardin, P. Venobre; Gonflement et fluage d'irradiation des gaines en 15/15 Ti à croûti de l'assemblage DCI 3114 (CHARLEMAGNE). CEA-Note Technique SLHA/SCI 87-2006 (21 Decembre 1987).
- [16]* K. Ehrlich, K. Anderko; Development of materials for LMFBR-fuel elements of high burnup, Proc. of Intern, Symp. on Fast Breeder Reactors., Experience and Future Trends. Lyon, July 22-26, (1985).
- [17] K. Anderko, W. Dietz, K. Ehrlich; Development in fast breeder core materials, Nuclear Europe, 21 (1986) Nr. 2, 22-26.
- [18] C. Brown, et al.; European effort on materials. Proc. of the Intern.Conf. on Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson, Ariz., September 7-11,(1986), La Grange Park, Amer. Nucl. Soc. 1986, 4/1-4/16.
- [19]* H.-J. Bergmann; Materialbestrahlungen an Referenz- und modifizierten Referenzwerkstoffen, Interatom Techn. Bericht 55.102.64.6, (Febr. 1991).
- [20]* K. Herschbach, W. Schneider, K. Ehrlich; Effects of minor alloying elements upon swelling and in-pile creep in model plain Fe-15Cr-15Ni stainless steels and in commercial DIN 1.4970 alloys. J. Nucl. Mat., 203 (1993) 233-248.
- [21] R. Hübner, K. Ehrlich; Influence of minor alloying elements on microstructural evolution and void swelling of austenitic steels under neutron irradiation. 19th. Intern. Symp. Effects of Radiation on Materials, Seattle, Wash., June 16-19,(1998).
- [22]* R. Hübner; Das Bestrahlungsverhalten des austenitischen Stahls DIN 1.4970. Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6372, (Juni 2000)
- [23] K. Ehrlich; Auswirkungen von Ausscheidungen auf das bestrahlungsinduzierte Schwellverhalten und die Hochtemperaturversprödung in dem austenitischen Stahl X10 CrNiMoTiB 15 15; Z. Metallkd. 94 (2003) 5.
- [24]* K. Herschbach, W. Schneider, K. Ehrlich; J. Nucl. Mat. 101 (1981), 326-335.

- [25] P.T. Heald, M.V. Speight; *Phil. Mag.* 29 (1974) 1075.
- [26] K. Ehrlich; Irradiation creep and interrelation with swelling in austenitic stainless steels *J. Nucl. Mat.* 100 (1981) 149-166.
- [27] W. Schneider, K. Herschbach, K. Ehrlich; Interdependence of in-pile creep and void swelling in Ti- and Nb-stabilized stainless steels, H.R. Brager (Hrsg); *Effects of Radiation on materials, Proc. 11th Intern. Symp.* Scottsdale, Ariz., June 28-30, (1982), Philadelphia, Pa, American Soc. for Testing and Materials, (1982), (ASTM Special Technical Publication, 782), S. 30-43.
- [28] K. Herschbach, W. Schneider, H.-J. Bergmann; Swelling and in-pile creep behaviour of some 15Cr15NiTi stainless steels in the temperature range 400 to 600 °C, *ASTM-STP 1046*, (1990), 570 – 587
- [29] J. L. Seran, H.-J. Bergmann (Eds.); *EFR European Fast Reactor; Fuel Elements and Core Materials. Compilation of Material Data Sheets with Design Rules for The Material Properties of The Austenitic Stainless Steel AIM1 for EFR Fuel Pin Design Calculations Report-No AGT1-SG2-92-02 Rev 1* (29.02.92)

Tabellen und Abbildungen

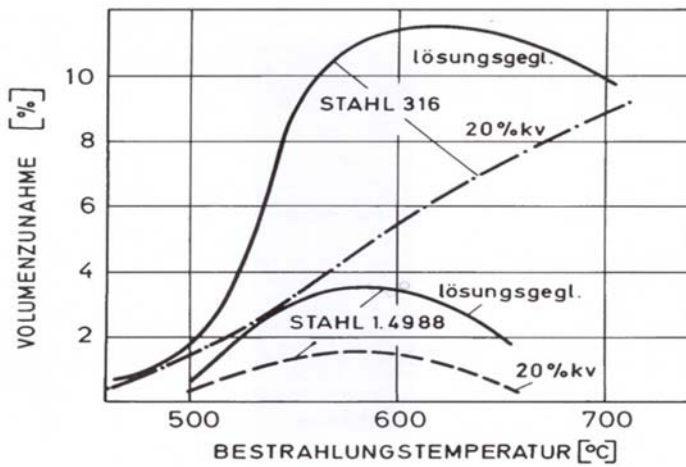


Abb. III.3.1 Das Schwellverhalten stabilisierter austenitischer Stähle im Vergleich zum Werkstoff AISI 316 nach Bestrahlung mit C^{2+} -Ionen im VEC-I – Experiment (Dosis: 10 appm He + $3 \times 10^{17} C^{2+}/cm^2$, entspricht ~ 40 dpa)

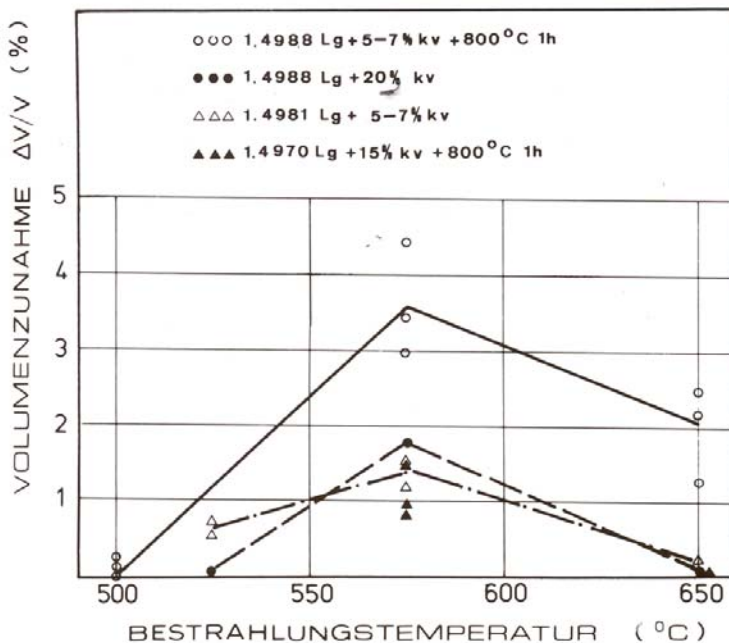


Abb. III.3.2 Der Einfluß von Werkstoffzustand und Material auf das Schwellverhalten stabilisierter austenitischer Stähle im VEC-I Experiment (Dosis: 10 appm He + $3 \times 10^{17} C^{2+}$ -Ionen/ cm^2)

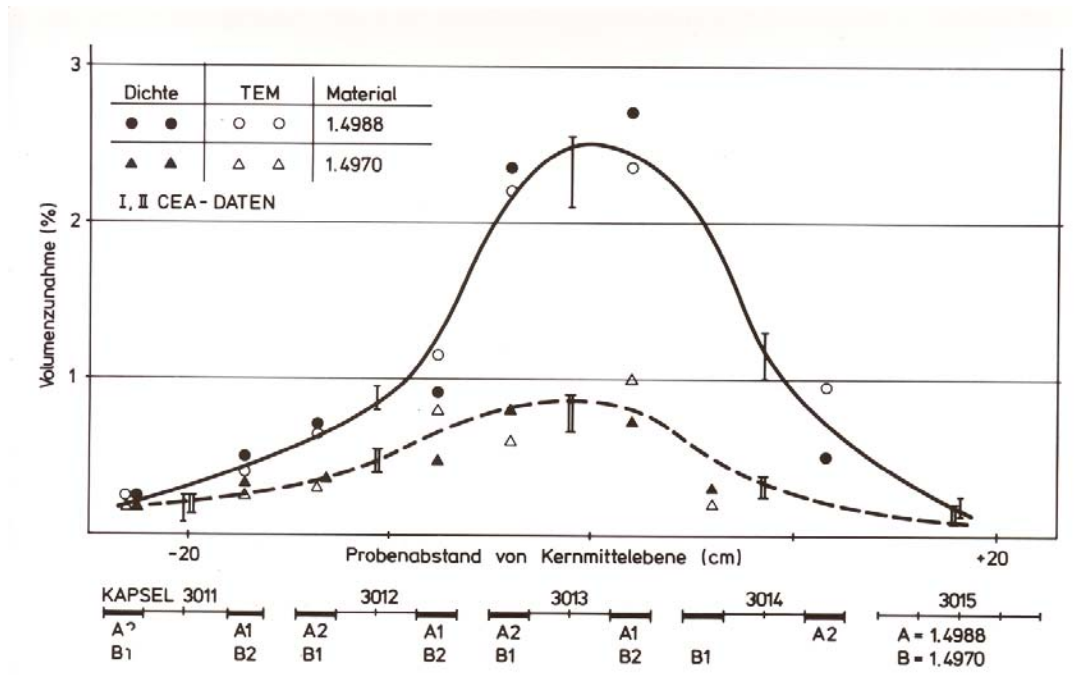


Abb. III.3.3 Das Schwellverhalten der Stähle 1.4988 (lg) und 1.4970 (lg+kv+a) nach Bestrahlung im Experiment Rapsodie - Material (Dosis max. $6.3 \cdot 10^{22} \text{n/cm}^2$ in Kapsel 3013 bei 505°C)

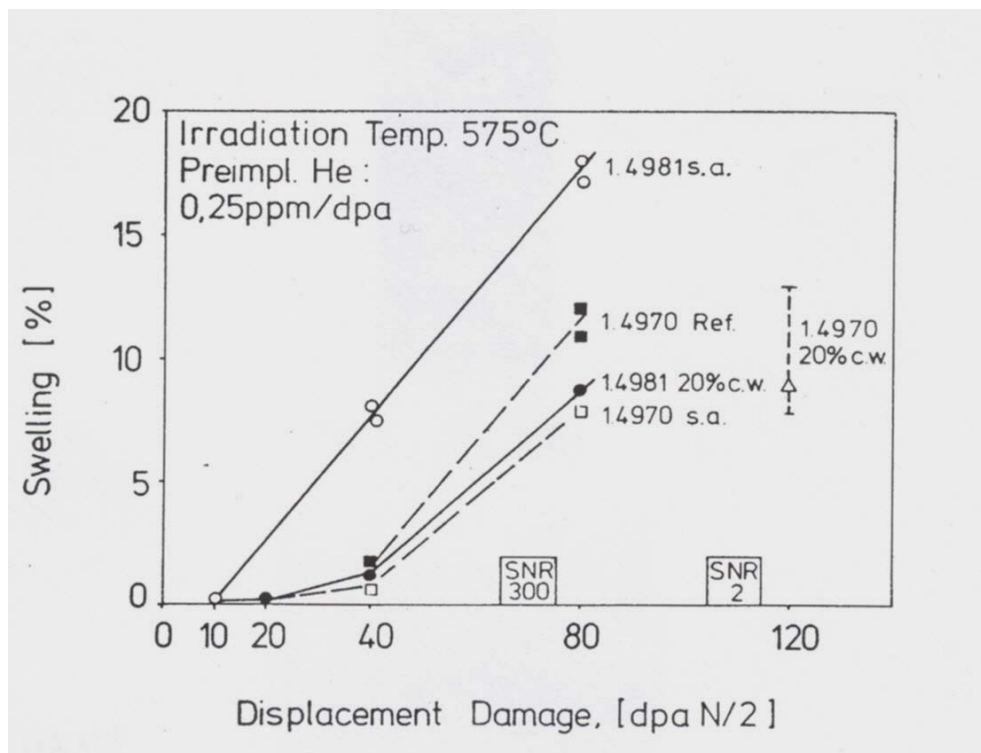


Abb. III.3.4 Dosisabhängigkeit des Schwellens in verschiedenen austenitischen Stählen nach Beschuss mit Ni^{6+} -Ionen bei 575°C (VEC-II Experiment)

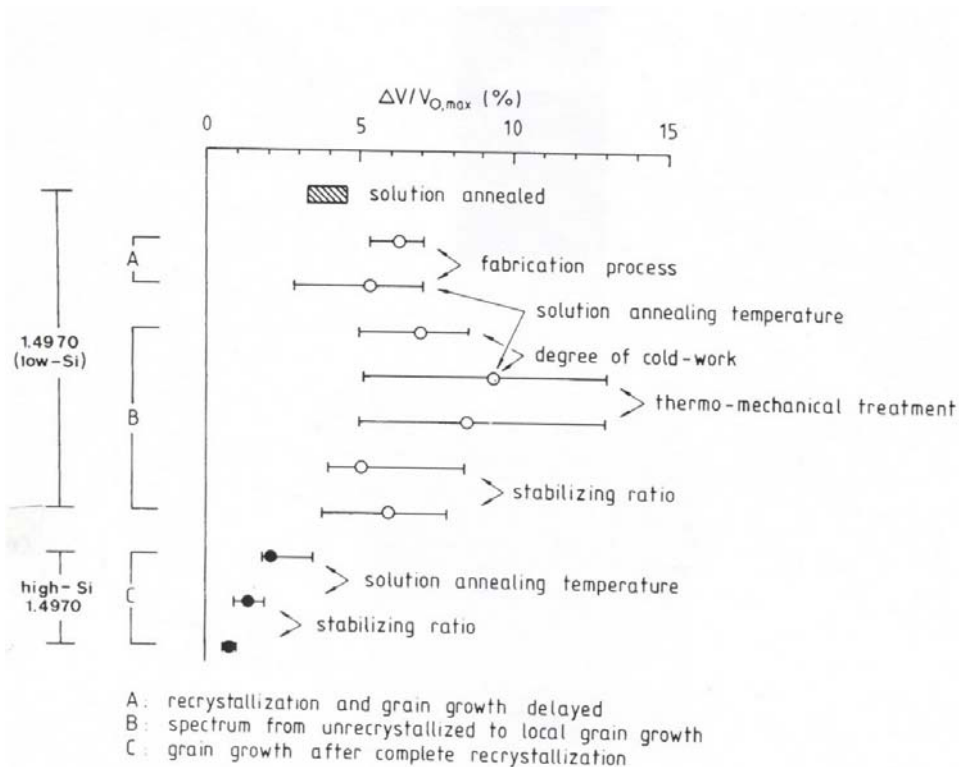


Abb. III.3.5 Variation des Schwellens im 20%-kv 1.4970 Stählen in Abhängigkeit von Prozessparametern, Stabilisierungsgrad und Si-Gehalt (VEC-III Experiment; Beschuß mit Ni⁶⁺-Ionen bei 575°C, 70dpa)

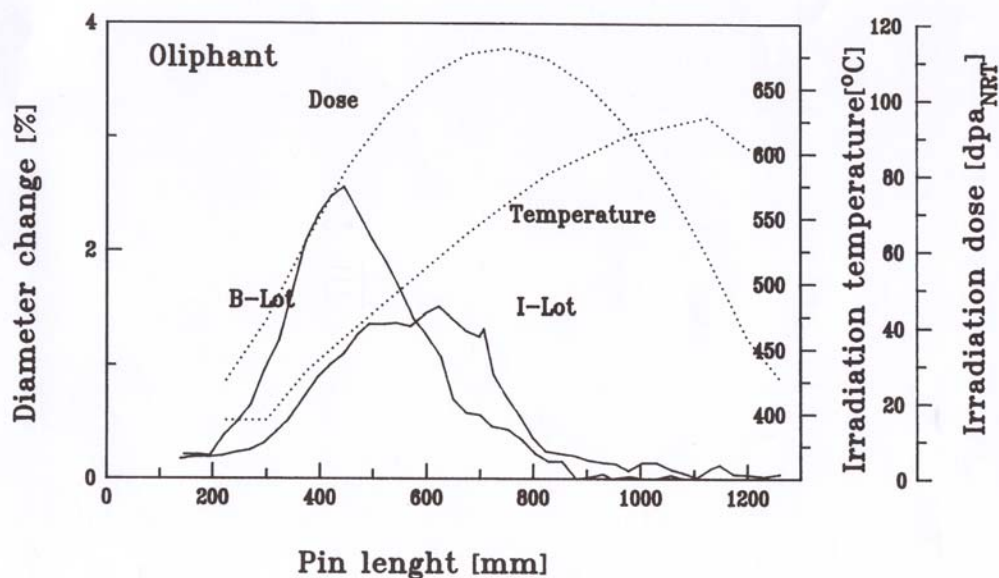


Abb. III.3.6 Durchmesseränderung und damit weitgehendes Schwellen des Referenzmaterials 1.4970 (B-Lot) im Vergleich zur Si-modifizierten Variante (I-Lot) nach Bestrahlung im BE-Experiment Oliphant

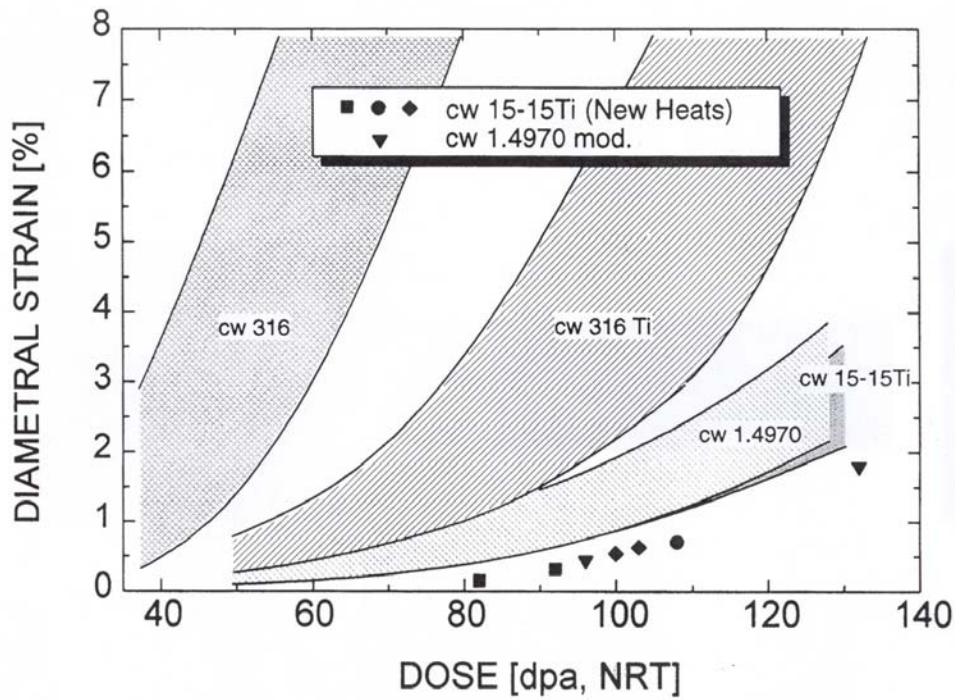


Abb. III.3.7 Das Schwellverhalten der Stähle 1.4970 (15.15Ti) und AISI 316-Ti nach Neutronenbestrahlung bei 500°C

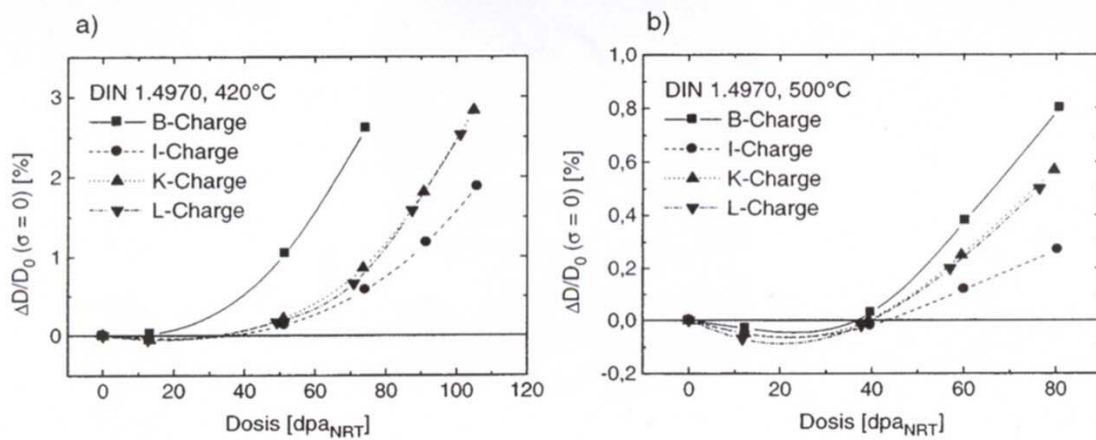


Abb. III.3.8 Vergleich der Durchmesseränderungen (= Lineares Schwellen) von drucklosen Proben in 4 Chargen des Stahls 1.4970 (Charge I ist eine hoch-Si/Mo-haltige Variante)

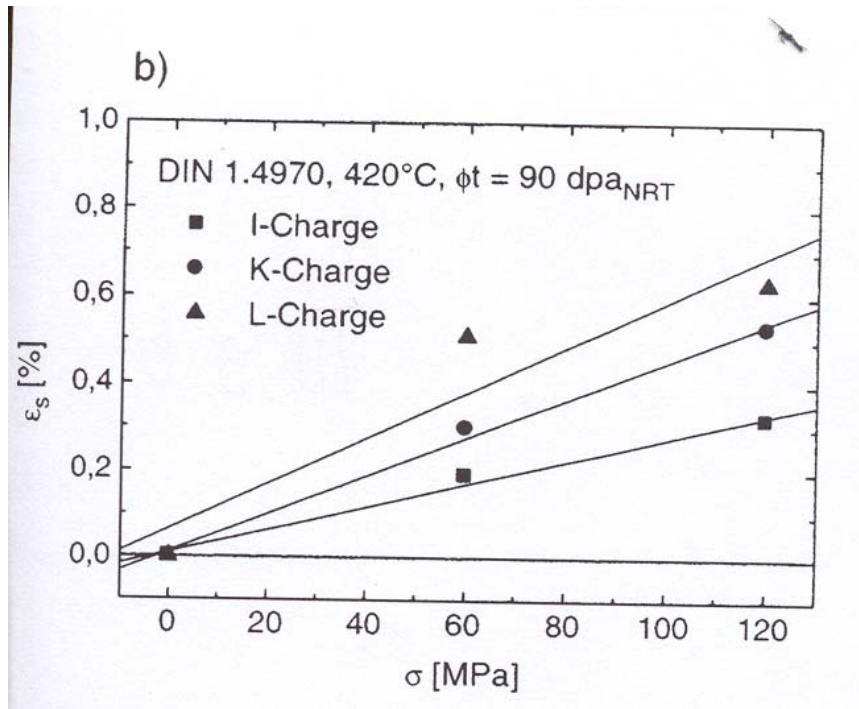


Abb. III.3.9 Spannungsgetriebenes lineares Schwellen in drei Chargen des Werkstoffs 1.4970 als Funktion der Spannung bei 90 dpa und 420°C (Charge I ist eine hoch-Si/Mo-haltige Variante)

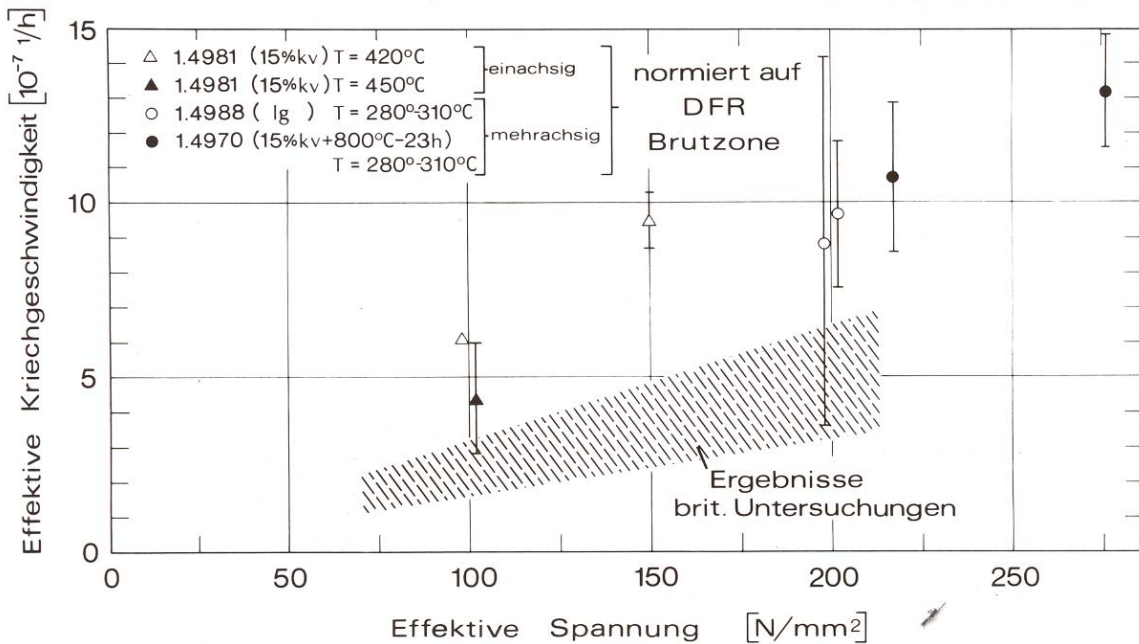


Abb. III.3.10 Vergleich der In-Pile Kriechdaten stabilisierter austenitischer Stähle mit britischen Referenzwerkstoffen

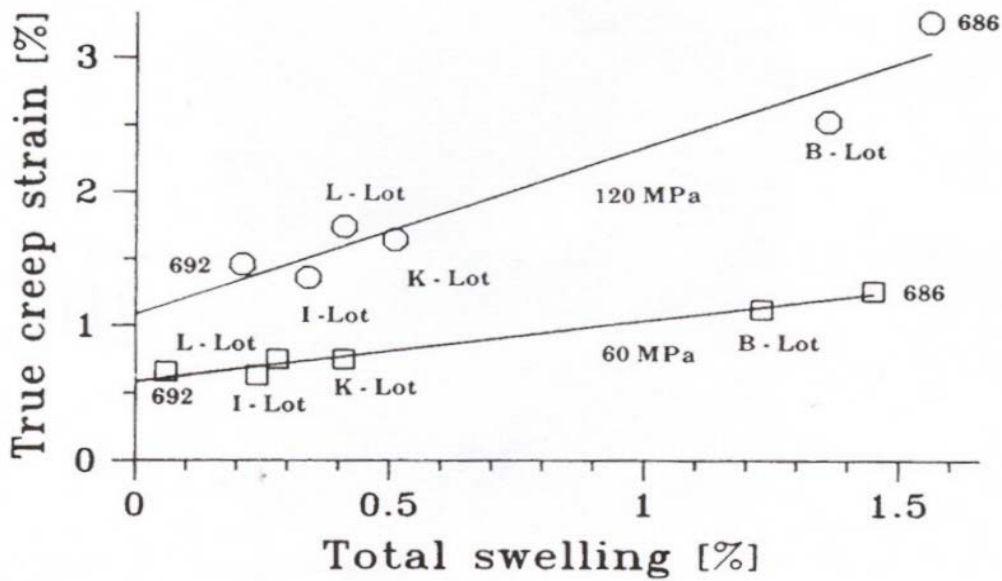


Abb. III.3.11 Abhängigkeit der In-Pile Kriechdehnung vom Schwellen in 1.4970 Varianten und Sonderlegierungen nach Bestrahlung im PFR bei 420°C Erreichte Dosis : 50dpa

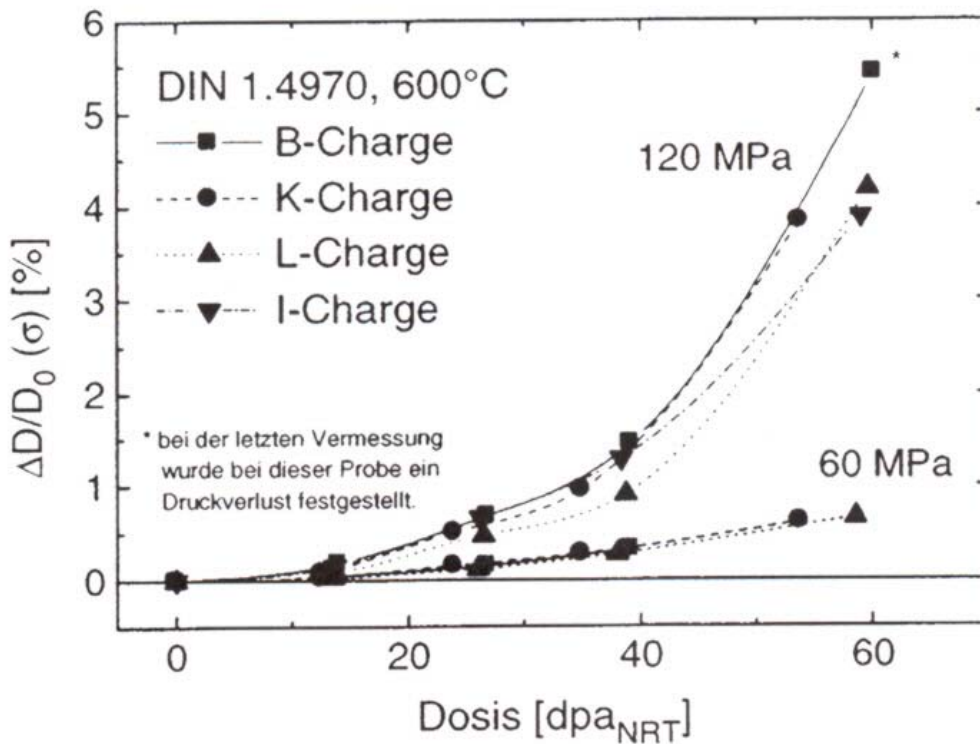


Abb. III.3.12 Durchmesseränderung von druckbeaufschlagten Proben aus 1.4970 Varianten als Funktion der Dosis und der angelegten Spannung

III.4 Beständigkeit des Werkstoffs 1.4970 in Natrium

III.4.1 Mechanismus der Natriumkorrosion

Durch Korrosion in Natrium werden folgende Erscheinungen an Stählen verursacht [1,2]:

- Materialabtrag, Materialabscheidung (Wanddickenveränderung)
- Veränderungen der chemischen Zusammensetzung als Folge selektiver Korrosion und ggf. damit verbundenen Veränderungen der Struktur
- Veränderungen der Morphologie der Oberflächen, und
- Veränderungen physikalischer Eigenschaften als Folge selektiver Korrosion (z.B. Härte, Festigkeit, Wärmeleitvermögen).

Die Mechanismen, die solche Phänomene verursachen, beruhen auf den folgenden physikalisch-chemischen Gegebenheiten: Mischbarkeit der Metalle im flüssigen Zustand, Differenz chemischer Potentiale infolge von Unterschieden der Temperatur oder Konzentration, und unterschiedliche Affinität zu nichtmetallischen Elementen (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Bor)

Die Bildung von komplexen Oxiden wie NaCrO_2 in sauerstoffhaltigem Natrium wirkt nicht schützend, da sich dieses Oxid im Natrium löst. Bei einer Temperatur von 600 °C bildet sich NaCrO_2 schon bei einem Sauerstoffgehalt im Natrium von 5 Gew.-ppm [1,2]. Durch die Bildung von solchen komplexen Oxiden wird die chemische Aktivität des im Natrium gelösten Chroms stark herabgesetzt, so dass sich die Tendenz zur Auflösung von Chrom aus dem festem Werkstoff als Folge des erhöhten Unterschieds der Potentiale im festen und gelösten Zustand verstärkt.

Die freien Oberflächen des Stahls in Kontakt mit dem chemisch reduzierend wirkenden Natrium lassen einen fast ungehinderten Austausch von Nichtmetallen wie Kohlenstoff, Stickstoff oder Bor zwischen dem Natrium und dem Stahl in Richtung eines Potentialgefälles zu. Wegen der stark temperaturabhängigen Löslichkeit des Kohlenstoffs in Natrium ist die chemische Aktivität des gelösten Kohlenstoffs ebenfalls stark von der Temperatur beeinflusst. Dies kann auch einen rein thermisch bedingten Transport von Kohlenstoff mit einem Temperaturgradienten des Natriums bewirken [1,2].

III.4.2 Experimentelle Untersuchungen

III.4.2.1 Untersuchungsbedingungen

Korrosionsuntersuchungen wurden bei Temperaturen bis 600 °C im Kreislauf Cerberus im KfK [4] und bei 600 bzw. 700 °C im Natriumkreislauf des Forschungszentrums Seibersdorf [5] durchgeführt. Die Versuchsparameter sind in Tab. III.4.1 aufgeführt. Die eigentlichen Untersuchungen zur Korrosion und Kriechbeanspruchung unter Natrium hoher Strömungsgeschwindigkeit bis 700 °C wurden im Seibersdorfer Hochtemperatur-Natriumkreislauf ab 1973 vorgenommen [3]. Zur Simulation der Temperaturverhältnisse in einem Reaktorkühlkreislauf waren die Kreisläufe anisotherm, d.h. sie wiesen Temperaturstrecken mit Temperaturgefälle und auch Strecken mit konstanten Temperaturen (isotherme Strecken) zur Aufnahme von Proben auf. Sie waren mit Kaltfallen, die Sauerstoffabscheidung ermöglichen, zur Einstellung der reaktortypischen Na-Reinheit ausgerüstet. Zur Analyse der Na-Qualität waren eine Probennahme, eine elektrochemische Sauerstoffsonde und eine Position für die Kohlenstoffbestimmung nach der Gleichgewichtsmethode vorhanden.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Korrosion und mechanischer Belastung wurden sog. Druckkapseln (Außendurchmesser 6 mm, Wanddicke 0,38 mm) so mit Helium gefüllt, dass sich beim Aufheizen auf 600 bzw. 700 °C über den Innendruck die gewünschte Tangentialspannung einstellte [3]. Diese Spannungen betragen nur 20 – 30 % der von $R_{p0,2}$ bei den jeweiligen Untersuchungstemperaturen. An den Proben wurden neben den durch die Natriumkorrosion verursachten Gewichtsverlusten die durch Kriechverformung bedingten Aufweitungen diskontinuierlich bei Versuchsunterbrechungen gemessen.

Für die Korrosionsuntersuchungen in strömendem Natrium wurden ebenso wie bei anderen Untersuchungen (siehe z.B. Kap. III.2) verschiedene Chargen des Materialprogramms eingesetzt (siehe z.B. [1,3]).

III.4.2.2 Versuchsergebnisse

III.4.2.2.1 Massenverluste

Die auf 10^{-4} g genau bestimmten Gewichtsänderungen wurden auf die Flächeneinheit der unverformten Proben bezogen. Die Regressionsanalyse der Gewichtsänderungen über der Versuchszeit ergab die folgenden Gleichungen für die Massenverluste:

$$\Delta W [\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}] = 1.65 - 6.073 \times 10^{-4} \cdot t [\text{h}] \quad \text{bei } T = 600 \text{ °C}$$

$$\Delta W [\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}] = 2.967 - 1.716 \times 10^{-3} \cdot t [\text{h}] \text{ bei } T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$$

Die Variation des Sauerstoffgehalts von 3.5 bis 9 Gew.-ppm in den Teilversuchen ermöglichte auch die Herstellung einer Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Korrosion und dem Sauerstoffgehalt des Korrosionsmediums. Bei beiden Temperaturen war diese Abhängigkeit nahezu linear. Eine schwache Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Position in der Teststrecke war ebenfalls festzustellen. Die höchsten Korrosionsraten fanden sich nahe der Einströmung (erste Probenposition) in die isothermen Bereiche der Probenpositionen im Kreislauf. Von der zweiten Position an fielen die Abtragungswerte bei den Proben auf etwa 80 bis 90 % der maximalen Werte merklich ab.

Die in diesen Versuchen gemessenen Massenverluste für einen mittleren Sauerstoffgehalt des Natriums von 6.3 ± 3.0 Gew.-ppm lagen etwas günstiger als die für 10 Gew.-ppm gemittelten Werte der Literatur. Die Befunde an den Proben aus dem Werkstoff 1.4970 waren nie ungünstiger als die an ähnlichen austenitischen Stählen.

Die für die Auslegung von Brennstäben relevanten Beziehungen der Wandstärkenverluste (Abtragungsraten) sind mit Stand 1974 in [1] zu finden. Geringfügige Modifikation erfolgten 1991 für den EFR [14].

III.4.2.2 Chemische Veränderungen

Untersuchungen an oberflächennahen Schichten der Proben aus dem Stahl 1.4970 nach bis zu 10000 h Einsatz im Hochtemperatur-Natriumkreislauf mit der Glimmentladungs-Emissionsspektroskopie und der energiedispersiven Röntgenbeugungsanalyse zeigten für beide Temperaturen selektive Metallverluste an [3,9,10]. Für $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ waren die Oberflächenkonzentrationen an Chrom auf etwa 12 %, die an Nickel auf 13.5 % reduziert, auch die Metalle Mangan und Titan waren in der Oberfläche verarmt. Molybdän und Eisen waren jedoch in der Oberflächenzone leicht angereichert. Die Zonen veränderter Metallkonzentrationen waren weniger als 0.01 mm tief. Bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ließ sich eine selektive Herauslösung von Chrom, Nickel, Mangan und Titan bis zu einer Tiefe von 0.015 – 0,020 mm feststellen. Auch bei dieser Temperatur wurde Molybdän nicht herausgelöst, so dass die Oberfläche an diesem Metall angereichert war.

Von den nichtmetallischen Elementen wurde Bor schon bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ über weite Bereiche des Querschnitts der Hüllrohre herausgelöst. Die Oberflächengehalte an Bor gingen in den Proben bis gegen Null zurück, die mittleren Gehalte über den Querschnitt fielen von 85 Gew.-ppm auf Werte von 53 Gew.-ppm [3]. Bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ war

die Oberflächenkonzentration von Bor auf nahezu Null und die mittlere Konzentration auf ca. 10 Gew.-ppm reduziert.

Veränderungen der Kohlenstoffgehalte in Natrium von 700 °C sind für eine Probe in (Abb. III.4.1) [3] dargestellt. Auffallend ist ein Maximum bei etwa 0.01 mm Abstand von der Oberfläche natriumseitig nach 5000 h Einsatz. Eine entsprechende Aufkohlung wurde auch nach 10.000 Stunden Einsatzzeit für die spezifischen Kreislaufbedingungen gefunden. Ein ähnliches Verhalten wurde bei 600 °C beobachtet. Weitere Referenzen zum Thema sind [3,5,6,9].

Metallographische Untersuchungen lieferten Aussagen zu strukturellen Veränderungen im Querschnitt der Proben. Bei 700 °C waren dünne Oberflächenschichten und die Korngrenzen der obersten Kornlage durch die Herauslösung von Austenit stabilisierenden Elementen in Na in Ferrit umgewandelt worden. Vereinzelt waren ganze Körner in diesen etwa 0.025 mm dünnen Schichten ferritisiert. Dabei erwiesen sich die Oberflächen selbst als glatt und nicht angegriffen. Die Ferritisierung von Korngrenzen war in der Mehrzahl von Korrosionsversuchen im Bereich von 0,03 – 0,04 mm nach 10.000h bei 700 °C und mit der Zeit zunehmend [1]. In den ferritisierten Bereichen wurden keine Karbidausscheidungen beobachtet [3,5,6,7,8]. Die Ferritisierung war bei 600 °C auf dünnere Oberflächenschichten beschränkt, Korngrenzenferrit wurde nur vereinzelt beobachtet. Eine Ferritisierung der natriumseitigen Oberflächen wurde auch bei anderen austenitischen Stählen beobachtet [1].

Vergleichende Messungen der tangentialen Dehnung an Druckkapseln in Na und Vakuum zeigten, dass Natrium bei Proben aus W.-Nr. 1.4970 keine signifikante Veränderung des Kriechverhaltens bei 600 und 700 °C bewirkte. In Abb. III.4.2 sind z.B. die 1% Zeitdehngrenzen bei 700 °C ausgelagerten Druckkapseln dargestellt. Die Werte von in Natrium und im Vakuum ausgelagerten Proben liegen eng beieinander und lassen sich unter Berücksichtigung der üblichen Streuung einem gemeinsamen Streuband zuordnen. Die mittlere Kriechgeschwindigkeit war in den Versuchen in Natrium maximal doppelt so hoch wie in vergleichenden Versuchen in Vakuum [3,5,6].

III.4.3 Diskussion

Die Natriumkorrosion am Stahl 1.4970 bei 600 und 700 °C und einer hohen Strömungsgeschwindigkeit des Natriums ist praktisch gleich der an anderen austenitischen Stählen [1]. Die Größenordnung des Materialverlusts von etwa 0,02 mm pro

Jahr bei 700 °C und etwa 0,005 mm pro Jahr bei 600 °C spielte für Lebensdaueranalysen der Brennstäbe keine einschränkende Rolle.

Im allgemeinen wird in austenitischen Stählen durch Bordotierungen > 20 Gew.-ppm eine Erhöhung der Kriechfestigkeit erzielt. Die hier ermittelten deutlichen Verluste an Bor haben bei den Versuchen keine Verminderung der Kriechfestigkeit des Werkstoffs 1.4970 gezeigt, obwohl große Teile des Hüllrohrquerschnitts von solchen Veränderungen betroffen waren. Die Folgen des Verlusts an Bor könnten durch die Aufkohlung von großen Anteilen der Hüllrohre kompensiert worden sein. Die Auf- oder Entkohlung von Werkstoffen in Na-Kreisläufen ist allerdings sehr kreislaufspezifisch, abhängig von der C-Aktivität des Na und der insgesamt im Kreislauf vorhandenen Strukturmaterialien, siehe verschiedene Ref. in [15]. Eine andere Hypothese zur Erklärung wäre, dass die borhaltigen Korngrenzenausscheidungen nicht von der Na-Korrosion betroffen werden.

Der Einfluss einer Bestrahlung auf die Korrosionsvorgänge ist nach der Literatur nicht systematisch untersucht worden, doch liegen keine offensichtlichen Effekte vor [1,11]. Zur Bewertung von Korrosionsvorgängen in Versuchskreisläufen hinsichtlich Übertragbarkeit auf Reaktorsysteme ist das Verhältnis der Grenzflächen Stahl/Natriumvolumen zu betrachten. Hierzu und auf die Erläuterung von Downstream-Effekten muss auf die Literatur verwiesen werden [2].

Ein weiterer Aspekt der Natriumkorrosion von Werkstoffen in einem Kreislauf wie dem Kühlsystem eines Reaktors, ist der Transport der Korrosionsprodukte im Temperaturgefälle. Im kälteren Teil des Systems entsteht für solche gelösten Stoffe Übersättigung, die Ausfällung/Abscheidung meist an den Oberflächen der kälteren Kreislaufwerkstoffe bewirkt. Im Reaktorkern werden Materialien wie auch der Stahl W.-Nr.1.4970 durch die Bestrahlung aktiviert. Dabei kommt den folgend dargestellten Reaktionen wegen der langlebigen und stark strahlenden Isotope besondere Bedeutung zu [12].



Solche in kälteren Kreislaufteilen abgelagerten aktivierten Korrosionsprodukte erschweren durch die Strahlung im Bereich der Wärmetauscher zum Sekundärsystem und anderen Komponenten die Zugänglichkeit und damit Wartung oder Reparaturen. Da Mangan aus den Stählen wegen seiner guten Löslichkeit in Natrium bevorzugt herausgelöst und auch in den sich abkühlenden Rohren abgeschieden wird [13], stellt dessen Bildung nach der Reaktion (3) und Transport das größte Problem dar, während Kobalt im Hüllwerkstoff zurückgehalten und nur schwach transportiert wird. Chrom wird nicht als Element sondern als komplexes Natriumchromit NaCrO_2 oder Chromoxid Cr_2O_3 gelöst oder suspendiert und nicht fest an den Stahloberflächen in dem genannten Bereich abgeschieden. Diese Vorgänge sind allerdings für alle als Hüllrohre in Vorschlag gebrachten Stähle gleichartig.

III.4.4 Folgerungen

- Die Korrosionsvorgänge konnten bei ausreichender Na-Qualität (d.h. Sauerstoffgehalt <10 Gew.-ppm keine aufkohlenden Bedingungen) bisher ausreichend quantifiziert werden.
- In Zukunft müssten Stichprobenversuche durchgeführt werden, um die bisher gewonnenen Erkenntnisse mit neuen Methoden oder Instrumentierung zur Überwachung der Na-Qualität zu korrelieren.
- Für Na-Kreisläufe wären Arbeitsmethoden in Handbüchern zu beschreiben, die vorher einer Erarbeitung im Versuchsbetrieb bedürfen.
- Der Transport aktivierter Korrosionsprodukte ist abhängig von den geometrischen Bedingungen und den Temperaturbedingungen im Kreislauf. Eine Quantifizierung bedarf daher einer kreislaufspezifischen Betrachtung.

Referenzen

- [1]* W. Dietz, H.-J. Bergmann und W. Ohly; Hüllmaterialauswahl SNR, Gesamtbeitrag IV, Wechselwirkungen zwischen Natrium und den SNR- Hüllrohrwerkstoffen, ITB-Bericht 74.63, September 1974
- [2] H.U. Borgstedt, C.K. Mathews; Applied Chemistry of the Alkali Metals, Chapter 10, Plenum Press, London, New York 1987
- [3] H.U. Borgstedt, W. Dietz, (Hrsg.); Korrosions- und Kriecheigenschaften von Druckkapseln aus stabilisierten austenitischen Stählen im Natriumkreislauf bei 873 und 973 K bis 10000 Stunden, KFK 2516, 1977.
- [4] H.U. Borgstedt, G. Drechsler, G. Frees, A. Marin, H. Schneider; Bericht KFK 1574, 1972
- [5] H.U. Borgstedt, W. Dietz; KFK 1932, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1974

- [6] H.U. Borgstedt, G. Frees; Intern. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, CONF-760503-P1, p. 331, 1976
- [7] H.U. Borgstedt, G. Frees, H. Schneider; Corrosion and Creep of Pressurized Stainless Steel Tubes in Liquid Sodium at 873 and 973 K, Nucl. Technol. 34 (1977) 290-298
- [8] H.U. Borgstedt, H.-J. Huber; Anwendung des Rasterelektronenmikroskops mit energiedisperssem Röntgenspektrometer zur Untersuchung von Natriumkorrosion und Massetransport, KFK 2137, 1975
- [9] H.U. Borgstedt; Untersuchungen von Natriumkorrosionseffekten an austenitischen Stählen mit dem Rasterelektronenmikroskop", J. Nucl. Mater. 54 (1974) 233-240
- [10] H. Schneider, H.U. Borgstedt, G. Frees; Zum Kohlenstoffaustausch zwischen stabilisierten austenitischen Stählen und flüssigem Natrium" J. Nucl. Mater. 56 (1975) 336-340
- [11] J. Weber; Intern. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, CONF- 760503-P1, p. 378, 1976
- [12] W.F. Brehm, R.P. Anantatmula; in: "Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems", H.U. Borgstedt, Ed., Plenum Press, New York 1983, pp.193-202
- [13] H.U. Borgstedt, G. Frees, H. Schneider; Untersuchung von Korrosions- und Abscheidungsphänomenen an ausgewählten Komponenten eines Natriumkreislaufs, Werkstoffe und Korrosion 34 (1983) 155-161
- [14] J. L. Seran and H.-J. Bergmann (Editors); Compilation of Material Data Sheets with Design Rules for the Material Properties of the Austenitic Steel AIM1 for EFR Fuel Pin Design Calculations, AGT1-SG2-92-02
- [15]* W. Dietz, in: Materials Science and Technology, Ed. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer; Nuclear Materials, Vol. 10B, Chapter 8, p. 141 ff., VCH-Verlag, Weinheim 1994

Tabellen und Abbildungen

Tab. III.4.1: Parameter der Natriumkorrosionsversuche an Proben aus Stahl 1.4970

Parameter	CERBERUS	Seibersdorf	HT-Kreislauf
maximale Temperatur	500/600 °C	700 °C	600/700 °C
Strömungsgeschwindigkeit	0.5 m/s	3 m/s	5 m/s
Temperatur-Gefälle	200/300 K	400 K	300/400 K

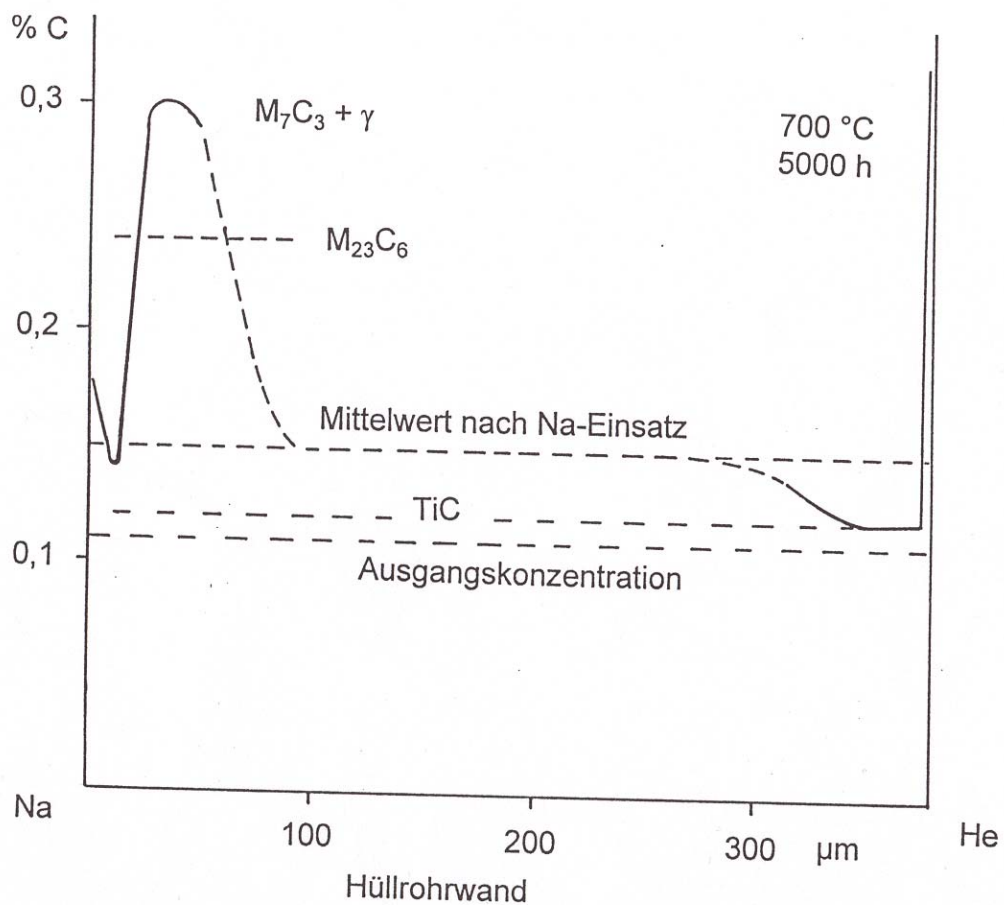


Abb. III.4.1 Kohlenstoffkonzentrationsprofil nach Natriumeinsatz über 5000 Stunden bei 700 °C

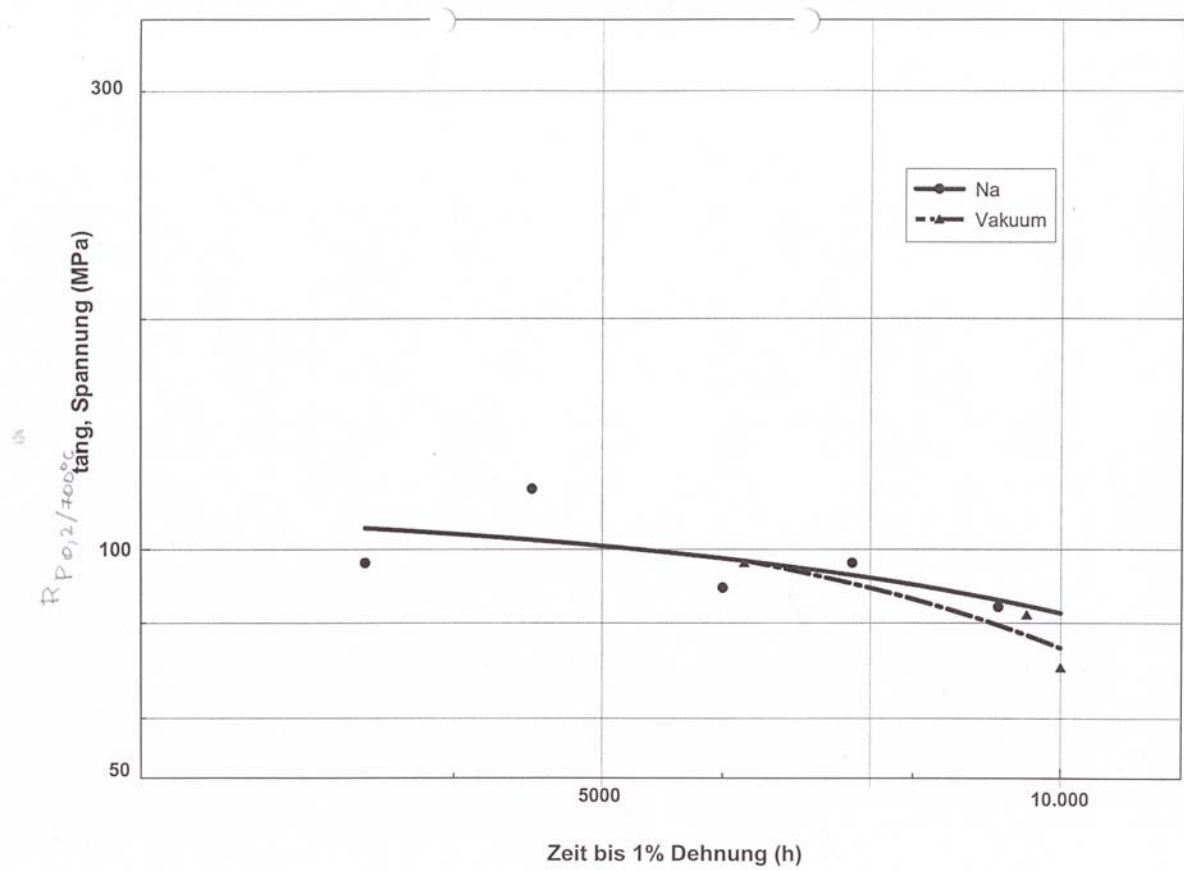


Abb. III.4.2 1 % Zeitdehngrenzen der bei 700 °C in Natrium oder im Vakuum aus gelagerten Proben des Stahls 1.4970

III.5 Verträglichkeit mit Kernbrennstoffen

III.5.1 Reaktion Brennstoff / Hüllmaterial

III.5.1.1 Allgemeine Grundlagen

Ende der 60er Jahre wurden bei der Nachuntersuchung von bestrahlten Schnellbrüter-Brennstäben in Querschliffen zahlreiche Hinweise auf eine Wechselwirkung zwischen den oxidischen Brennstoffen und den metallischen Hüllrohren gefunden [1]. Zahlreiche Parameter wurden zur Erklärung der mechanischen und chemischen Vorgänge zwischen Brennstoff und Hüllrohr herangezogen, wie z.B. Stabilität, Brennstoffchemie, Brennstoffdichte, Spaltgröße zwischen Brennstoff und Hüllrohr und die Hüllrohrlegierungskomponenten. Da die chemische Wechselwirkung als potentieller Fehlermechanismus für das Versagen von austenitischen Brennstäben angesehen wurde, wurden zahlreiche experimentelle Untersuchungen und modelltheoretische Arbeiten durchgeführt. Eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse ist in „Materials Science and Technology“, Volume 10A dargestellt [2].

III.5.1.2 Zum theoretischen Hintergrund

Die chromhaltigen austenitischen Stähle, die als Hüllmaterial für Schnelle Reaktoren vorgesehen sind, befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit den oxidischen Schnellbrüter-Brennstoffen wie $(U,Pu)O_2$ [3]. Das Oxidationspotential des stöchiometrischen Brennstoffes ist hoch genug, um Chrom, einen der Legierungsbestandteile des Stahls zu oxidieren. Eisen und Nickel dagegen werden nur durch überstöchiometrischen Brennstoff (Metall/Sauerstoff-Verhältnis > 2) angegriffen. Das bedeutet, dass die Verträglichkeit zwischen den Stählen und dem Brennstoff im wesentlichen vom Oxidationsverhalten und den chemischen Reaktionen des Elements Chrom beeinflusst wird.

Auf der anderen Seite bilden die Stähle bis zu Temperaturen von ca. 700 °C passivierende Oxidschichten auf der Oberfläche; daher wird auch kein Hüllangriff im Kontakt mit unbestrahltem oxidischem Brennstoff beobachtet.

Diese Oxidschicht schützt auch gegen den Angriff zahlreicher Spaltprodukte bis zu einer Temperatur von ca. 550 °C, wird aber von einigen aggressiven Spaltprodukten, wie z.B. von Cs und Te und auch durch starke wechselnde mechanische Belastung während der Bestrahlung zerstört. Daher zeigen alle austenitischen Stähle bei höheren Temperaturen und unter bestimmten Bestrahlungsbedingungen eine durch

Spaltprodukte unterstützte Oxidation der Stahlkomponenten und damit eine Korrosion der Hüllinnenseite.

Eine wesentliche Rolle für den Hüllangriff spielt dabei das Sauerstoffpotential des Brennstoffes, das unter bestimmten Bestrahlungsbedingungen (hohe lineare Stableistung oder hohe Brennstofftemperatur) den zur Oxidation erforderlichen Sauerstoff liefert.

Gleichzeitig erbringen diese Bedingungen ein hohes chemisches Potential und eine hohe Freisetzungsrates für die aggressiven Spaltprodukte Cs und Te und die Möglichkeit diese reaktiven Materialien an verschiedenen Stellen der Hüllrohrinnenseite anzuhäufen.

Die Temperatur der Hüllinnenseite, die lange Zeit, ebenso wie der Abbrand, als bestimmend für den Hüllangriff gehalten wurde, beeinflusst nur durch die jeweilige Höhe des im Brennstab herrschenden Temperaturniveaus den Ablauf der Aktivierungsreaktion.

Wie die Hülltemperatur hat sich auch der Abbrand nicht als zutreffender Parameter zur Beschreibung von Korrosionstiefen erwiesen. Zum Teil wurden schon nach kurzen Abbränden (etwa 1 at-%) relativ große Angriffstiefen gefunden, während etwa nach hohen Abbränden (> 10 at-%) kein oder nur relativ geringer Angriff beobachtet wurde, obwohl bei den höheren Abbränden bzw. den längeren Bestrahlungszeiten mehr Möglichkeiten für kritische Potentialsituationen gegeben sind.

III.5.1.3 Out-of-pile Simulationsversuche

Zum Verständnis der Vielfalt der Phänomene und der Trennung von Einflussgrößen wurden in Simulationsversuchen Spaltproduktelemente oder Mischungen aus diesen Elementen und Brennstoff in Kontakt mit den zu untersuchenden Hüllmaterialien bei verschiedenen Temperaturen über unterschiedlich lange Zeiten geglüht. Als Brennstoff wurde überwiegend Uranoxid mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt und in einigen Fällen auch (U,Pu)O₂ verwendet. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 300 und 1000°C, mit Glühzeiten bis zu 1000 Stunden. Getestet wurden hauptsächlich die für den Einsatz in schnellen Reaktoren vorgesehenen austenitischen Stahlsorten: W.-Nr. 1.4970, W.-Nr. 1.4981 und W.-Nr. 1.4988.[4,5].

Ein Angriff der Hüllmaterialien durch spaltproduktfreien Brennstoff erfolgte erst bei Temperaturen > 800 °C und nur, wenn entweder überstöchiometrisches UO₂ oder (U,Pu)O₂-als Brennstoff verwendet wurde.

Weiterhin wurde die Korrosionsanfälligkeit der Stähle gegenüber Halogenen bzw. deren Potentiale unter gleichzeitiger Einwirkung mechanischer Spannungen untersucht. [6]. Zur Anwendung kamen Jod-, Chlor- und Fluor-Verbindungen; wie sie während der Bestrahlung oder als Verunreinigung bei der Brennstoffherstellung auftreten können. Die Versuche bei 400 – 500 °C erbrachten eine deutliche Abhängigkeit des Korrosionsangriffes von der angelegten mechanischen Spannung. Während im spannungsfreien Zustand der Angriff sich im wesentlichen auf die Oberfläche beschränkte, wurde unter mechanischer Spannung ein deutlicher Korngrenzenangriff beobachtet. Wesentliche Unterschiede im Verhalten der einzelnen Stahlsorten traten dagegen nicht auf.

Ein kombinierter Angriff von CsTe und Sauerstoff auf das Hüllmaterial wurde ebenfalls untersucht. CsTe simulierte dabei ein kondensiertes Spaltprodukt auf der Hüllinnenseite. Unterschiedliche Sauerstoffpotentiale wurden eingestellt; einmal durch FeO/Fe, das etwa dem Potential in einem oxidischen Brennstoff entspricht, und zum anderen durch NiO/Ni, das in der Lage ist auch Fe im Stahl zu oxidieren. Die Glühungen wurden bei 600 und 700 °C über 25 und 100 Stunden vorgenommen.

Auch in dieser Versuchsreihe wurden keine deutlichen Unterschiede im Korrosionsverhalten der untersuchten Materialien bemerkt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse ist in der Tabelle III.5.1 gegeben.

III.5.1.4 In-pile Experimente

Die zahlreichen Bestrahlungsexperimente, die im Rahmen der Entwicklung von Brennelementen für Schnelle Reaktoren in verschiedenen europäischen Reaktoren durchgeführt wurden, waren auch wesentliche Grundlage für die Untersuchungen zum Verträglichkeitsverhalten der ausgewählten Hüllmaterialien. Auch hier, wie im Falle der out-pile-tests, waren es vor allem die Stahlsorten W.-Nr. 1.4970, W.-Nr. 1.4988 und im geringeren Umfang W.-Nr. 1.4981 die eingesetzt waren, wobei in den zeitlich früheren Experimenten (DFR 455, Rapsodie I, Mol 7B, Mol 10, KNK II/1) alle 3 Sorten, in den späteren Experimenten (Rapsodie II, Duell I, Duell II, Kakadu) aber nur noch W.-Nr. 1.4970 zur Verwendung kam.

Die Abb. III.5.1 und III.5.2 zeigen als Beispiel die bei einem Brennelement des KNK 2 Reaktors nach einem Abbrand von ca. 18,6 at-% aufgetretene Hüllkorrosion.

Die Ergebnisse der Nachuntersuchungen liefern keine absolut belastbare Aussage in Bezug auf das jeweilige Korrosionsverhalten. Hüllangriffe von wenigen µm bis zu 250

μm (DFR 455) wurden gefunden, unabhängig von Abbrand, Hülltemperatur und Stahlsorte.

Deutliche Unterschiede hingegen traten auf beim Vergleich der Dichtewerte der eingesetzten Brennstoffe. Während bei den zeitlich früheren Experimenten nur Tabletten mit 86,5 % der theoretischen Dichte bestrahlt wurden, wurden in den späteren Experimenten nur Tabletten mit wesentlich höherer Dichte (94 % theor. Dichte) verwendet. Dabei zeigte sich, dass bei den neueren Experimenten unter vergleichbaren Bestrahlungsbedingungen die Korrosionsangriffe wesentlich geringer waren, als im Falle der niedrigeren Brennstoffdichten.

Zusammengefasst sind die Ergebnisse dieser in-pile Experimente in der Tab. III.5.2. Während bei den Experimenten mit niedrigen Brennstoffdichten die gemessenen Korrosionstiefen meist zwischen 100 – 200 μm (teilweise sogar noch deutlich darüber) lagen, wurden bei den Experimenten mit hoher Brennstoffdichte nur maximale Korrosionstiefen zwischen einigen μm bis 60 μm beobachtet.

In der Brennstabauslegung wurde die Innenkorrosion als Wandstärkenschwächung berücksichtigt. Die Auslegungskorrelationen wurden auf Basis der entsprechenden experimentellen Daten gerechnet. In Abb. III.5.3 sind als Beispiel die bei der Nachuntersuchung gemessenen Korrosionswerte aus verschiedenen Bestrahlungsexperimenten aufgeführt, die bei Festlegung einer theoretischen Wandstärkenschwächung berücksichtigt wurden.

III.5.2 Festigkeitseigenschaften unter kombiniertem Einfluss von Bestrahlung und Korrosion

Erste Untersuchungen zu dieser Fragestellung wurden 1980 von L. Schäfer vorgelegt [8]. In diesem Bericht wurden die mechanischen Eigenschaften von Hüllrohren aus dem Werkstoff 1.4970 nach Einsatz in dem Bündelexperiment Rapsodie I untersucht. Einachsige Zugversuche an Hüllrohrabschnitten ergaben Daten, die innerhalb eines relativ weiten Streubereiches mit Werten aus denen von Materialbestrahlungen übereinstimmten.

Die Zeitstandfestigkeit von Hüllrohrabschnitten, entnommen aus Brennstäben des selben Experimentes, wurde mittels Rohrrinnendruckversuchen bei 600 °C bestimmt. Normiert auf die Werte des unbestrahlten und nichtkorrodierten Vergleichsmaterials des Werkstoffs 1.4970, Charge 71087 im Mk Ia-Referenzzustand, ergab sich eine deutliche Reduktion der Zeitstandfestigkeit in Abhängigkeit von der Probenposition,

wie aus Abb. III.5.4 ersichtlich ist. Das Minimum wird an Proben beobachtet, die aus dem oberen Bereich der Brennstoffsäule bei der Position zwischen 500 und 600 entnommen wurden. In diesem Bereich liegt die Hüllrohrtemperatur je nach Stablage zwischen 530 und 600 °C und die akkumulierte Neutronendosis zwischen 40 und 60 dpa, also oberhalb der maximal akkumulierten Dosis. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass die Reduzierung der Standzeit sowohl von der Innenkorrosion als auch der Bestrahlung herrührt. Um eine Separation beider Effekte zu erreichen wurde überprüft, ob bei Abzug der gemessenen inneren Korrosionsschicht, verursacht durch die Unverträglichkeit mit Spaltprodukten, und der Annahme, dass die korrodierte Schicht nicht zur Festigkeit beiträgt, die gemessenen Festigkeitswerte dann mit denen aus reinen Bestrahlungsexperimenten übereinstimmen, siehe dazu Abb. III.5.5. Diese Vermutung konnte bestätigt werden. Das Ergebnis stützt also das bei der Auslegung von Hüllrohren angewendete Verfahren, den Korrosionseffekt dadurch zu ermitteln, dass man die tragende Wandstärke durch Eliminierung der Korrosionsschicht bestimmt und daraus die effektive Standzeit von Hüllrohren berechnet.

In zwei weiteren Arbeiten wurde der Einfluss von UO_2 und simulierten Spaltprodukten sowie einer darauf folgenden Bestrahlung auf die Zugfestigkeitseigenschaften des Werkstoffs 1.4970 untersucht [9,10]. Es ging hierbei darum, festzustellen, welchen Einfluss die gemessene Korrosionstiefe und nachfolgende Bestrahlung auf Festigkeit und Duktilität des Materials haben. Abb. III.5.6 und III.5.7 zeigen für den W.-Nr. 1.4970 in verschiedenen Vorbehandlungszuständen den scheinbaren Abfall der Zugfestigkeit bei einem normierten Zugversuch und die Verminderung der Bruchdehnung. An den nur vorkorrodierten Proben konnte festgestellt werden, dass, abgesehen von sehr niedrigen Verformungsgeschwindigkeiten und sehr hohen Testtemperaturen, die gemessene Dicke der Korrosionsschicht ausreicht, um den beobachteten Abfall der Zugfestigkeit und der Streckgrenze durch eine einfache Verminderung der effektiven Probendicke zu erklären. Dieser Effekt dominiert gegenüber dem zusätzlichen Einfluss von Bestrahlung auf die Festigkeit. Abb. III.5.6 legt außerdem nahe, dass mit zunehmender Schichtdicke noch eine gewisse Restfestigkeit in der Korrosionsschicht existiert. Dagegen wird die Verminderung der Duktilität in stärkerem Maße von der Bestrahlung beeinflusst, wie Abb. III.5.7 zeigt.

Auch in diesen Experimenten wurde bestätigt, dass eine Vorkorrosion mittels simulierter Spaltprodukte die Zeitstandfestigkeit in demselben Ausmaß reduziert, wie der tragende Querschnitt der Proben vermindert wird.

Fasst man die Ergebnisse der theoretischen und der experimentellen Untersuchungen zusammen, ergibt dies folgendes:

Bei den angestrebten Zielabbränden für Schnelle Reaktoren muss mit einer Hüllkorrosion durch aggressive Spaltprodukte gerechnet werden, die zu einer Schwächung der Hüllwandstärke führt. Dieser "Verlust" an Wandstärke ist bei der Auslegung der Brennstäbe entsprechend zu berücksichtigen.

Bestimmender Faktor für den Hüllangriff ist das im Brennstab existierende Oxidationspotential (je niedriger, desto geringer ist der Angriff). Daneben sind eine hohe lineare Stabileistung und eine hohe Brennstoffrandtemperatur verantwortlich für eine hohe Freisetzungsrates an aggressiven Spaltprodukten und damit auch für die Stärke der Hüllkorrosion.

Aus Bestrahlungsexperimenten zeigte sich, dass eine höhere Dichte des eingesetzten Brennstoffes zu geringerem Angriff führt.

Referenzen

- [1] C. E. Johnson, C. Crouthamel; J. Nucl. Mat. 34 (1970) 101-104
- [2] John. D. B. Lambert, R. Strain; "Fuel-Cladding Chemical Interaction", in Materials Science and Technology, Eds. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer; Nuclear Materials, Vol. 10B, Chapter 8, p. 141 ff., VCH-Verlag, Weinheim 1994
- [3] O. Götzmann; (1990), Proc. BNES Conf., Fast Reactor Core and Fuel Structural Behaviour, London, BNES, 1-8.
- [4]* O. Götzmann, P. Hofmann; Untersuchungen mit simulierten Spaltprodukten und UO_2 zum Verträglichkeitsverhalten von Brennstäben. KFK 1619 (Juli 72), EURFNR-1040 (engl. Übers.)
- [5]* P. Hofmann, Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Stählen mit simulierten Spaltprodukten in Gegenwart von UO_2 , $(U,Pu)O_2$ und UC und Möglichkeiten zur Verbesserung des Verträglichkeitsverhaltens von oxidischen Brennstäben. KFK 1831 (März 1974)
- [6] V. Gibs; Durch Korrosion geförderter Kriechbruch von Cr-Ni- Stahlhüllrohren bei hohen Temperaturen. KFK 3283 (Oktober 1982)
- [7] W. Dienst, V. Gibs, O. Götzmann; Kriechverhalten von Cr-Ni-Stahl unter Halogen- und Chalkogeneinwirkung bei hohen Temperaturen; Werkstoffe und Korrosion 33, 533-541, 1982
- [8] L. Schäfer; Mechanische Eigenschaften der Hüllrohre aus dem Stahl 1.4970 nach dem Einsatz im Bestrahlungsexperiment Rapsodie; KFK 3029 (1980);

- [9] L. Schäfer; Einfluss der interkristallinen Korrosion durch Uranoxid und simulierte Spaltprodukte auf die Zugeigenschaften des Hüllwerkstoffes W.-Nr. 1.4970, KFK 3199 (1982)
- [10] L. Schäfer; Zugeigenschaften eines austenitischen Hüllrohrstahls nach Korrosion mit Urandioxid und simulierten Spaltprodukten sowie Neutronenbestrahlung, KFK 5188 (1993)

Tabellen und Abbildungen

Tab. III.5.1 Angriffstiefe [μm] durch Heißkorrosion von Stählen unter technisch relevanten O-Potentialen bei $\text{Cs}_2\text{-Te}$ -Zugabe

Tab. 1 Angriffstiefe (μm) durch Heißkorrosion von Stählen unter technisch relevanten O-Potentialen bei Cs_2Te -Zugabe

Typ	Fe %	Cr %	Ni %	600°				700°			
				25 h		100 h		25 h		100 h	
				FeO	NiO	FeO	NiO	FeO	NiO	FeO	NiO
Incoloy 800	45	21	32	30	35	35	60	35	45	40	75
20 Cr 25 Ni	53	20	25	40	45	80	90	50	55	90	110
17 H	60	10,4	25	40	40	70	100	50	75	100	110
17 B	62	9	25	50	70 (150)	80 (200)	450*	50	130	90	450*
1.4970	66	15	15	n.u.	n.u.	80	60	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
1.4970	66	15	15	n.u.	n.u.	70	80	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
1.4970	66	15	15	n.u.	n.u.	85	90	n.u.	n.u.	100	110
1.4970	66	15	15	35	25	70	55	135	110	210	120
9 Cr 15 Ni	76	9	15	90 (240)	n.u.	130	150 (280)	70	n.u.	160	250
DT 2203Y05	82	13	0	100	100	100	160	60	170	120	250
1.4914	85	11	1	10	35	35	105	20	70	65	320
St 37	99	0	0	5	30	30	300	50	230	30	510

n.u. = nicht untersucht
* = Hülle durchkorrodiert

Werte in Klammern gelten für singuläre Korngrenzenangriffe

Tab. III.5.2 Innenkorrosions-Tiefen bei Bestrahlungsexperimenten [μm]

			1.4970	1.4988	1.4981
Brennstoffdichte niedrig 86 %	DFR 455	max. mittl.	250 130-200	(240) 130	(200) 100
	MOL 7B	max. mittl.	150 150	(240) (200)	- -
	MOL 10	max. mittl.	20 5-10	150 120	- -
	KNK II/1	max. mittl.	130 80	- -	100 70
	RAPSODIE I	max. mittl.	230 80	140 80	- -
	RAPSODIE II	max. mittl.	30 20	- -	- -
	DUELL I	max. mittl.	60 30	- -	- -
	KAKADU I	max. mittl.	- -	80 50	30 20
Brennstoffdichte hoch 94 %	DUELL II	max.	0-	-	-
	KAKADU II	max.	6 3-5	- -	- -
	FR2-Vg 7	max. mittl.	60 5-30	- -	- -

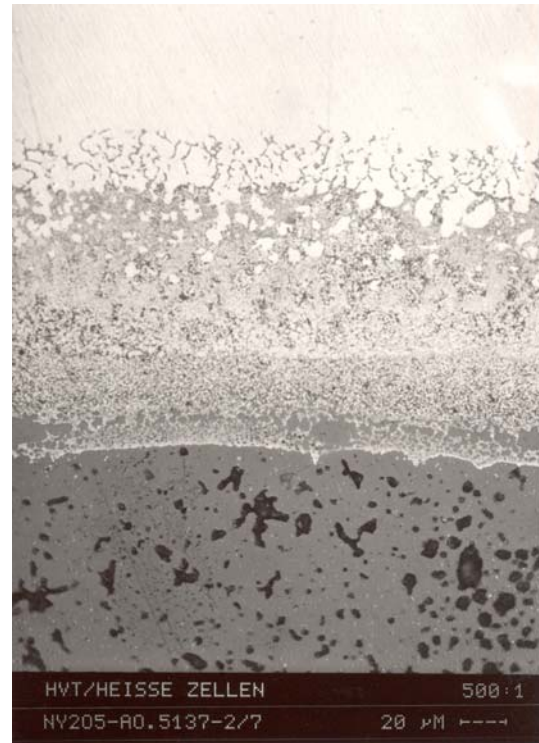


Abb. III.5.1+ Hüllkorrosion bei einem Brennelement des KNK II-Reaktors nach einem
 Abb. III.5.2 Abbrand von 18,6 at.%

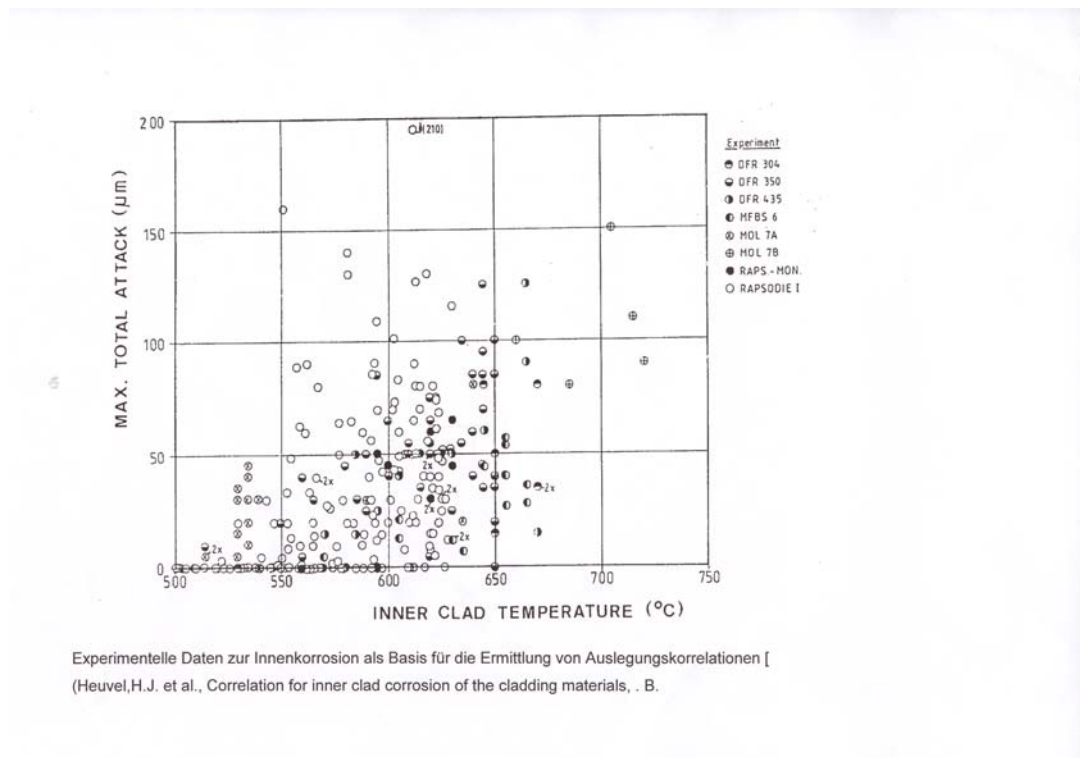


Abb. III.5.3: Bei der Nachuntersuchung gemessene Korrosionswerte aus verschiedenen Bestrahlungsexperimenten

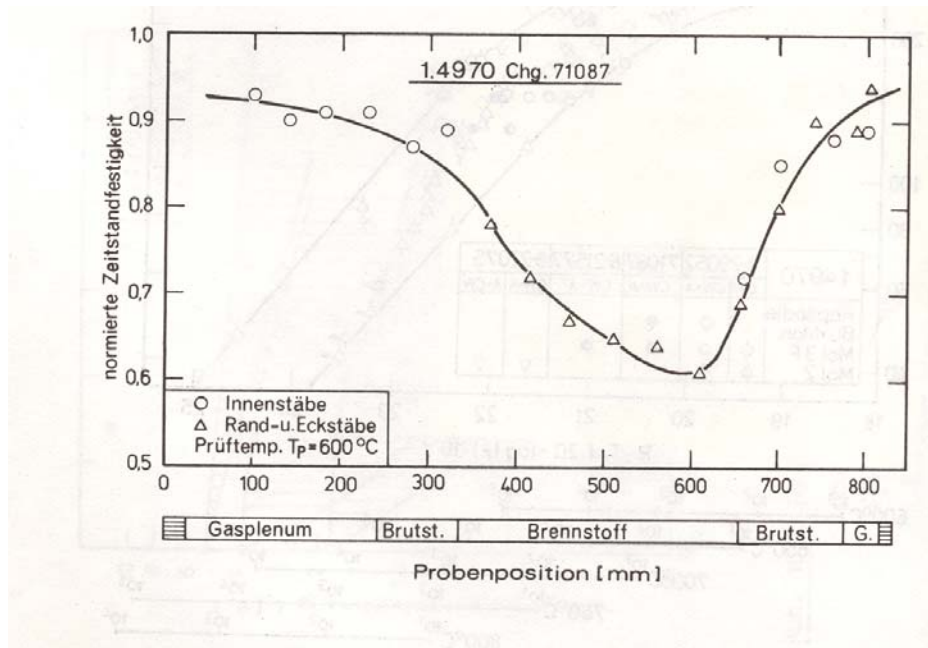


Abb. III.5.4 Abhängigkeit der normierten Zeitsandfestigkeit aus Rohrrinnendruckversuchen von Hüllrohren des Stahls 1.4970 aus dem BE-Experiment Rapsodie I in Abhängigkeit von der Probenposition

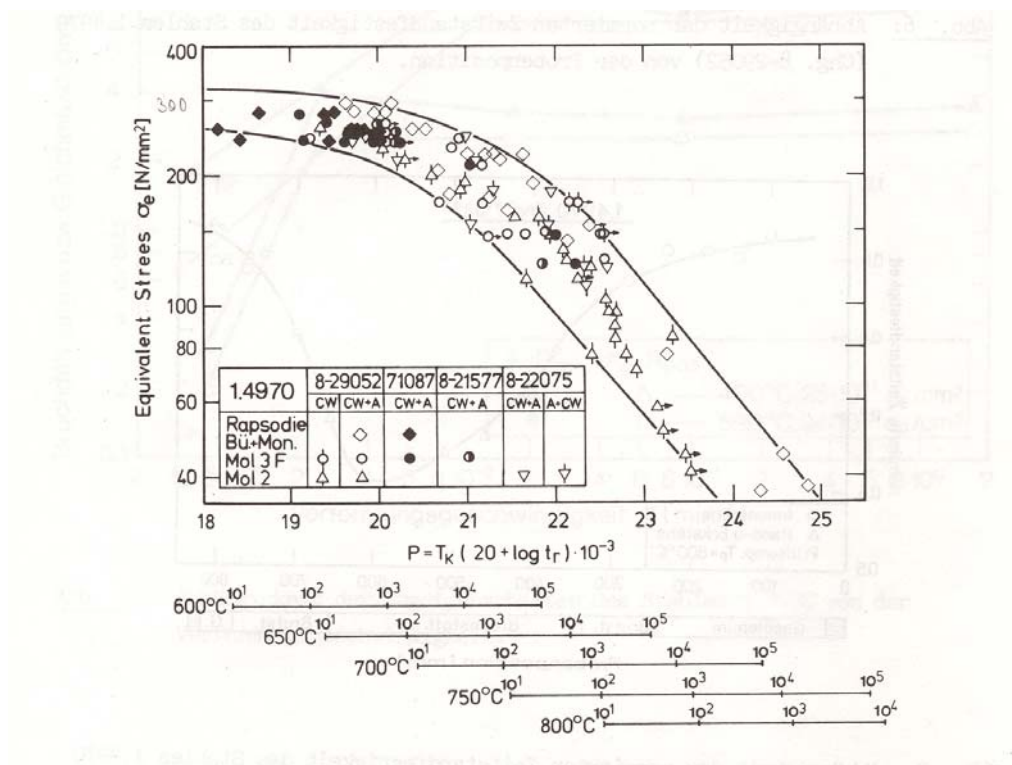


Abb. III.5.5 Vergleich der Zeitstandfestigkeitswerte von Hüllrohren aus dem BE-Experiment mit Daten aus Materialbestrahlungen (Mol 2, Mol 3F und Monitor) für äquivalente Spannungsbedingungen

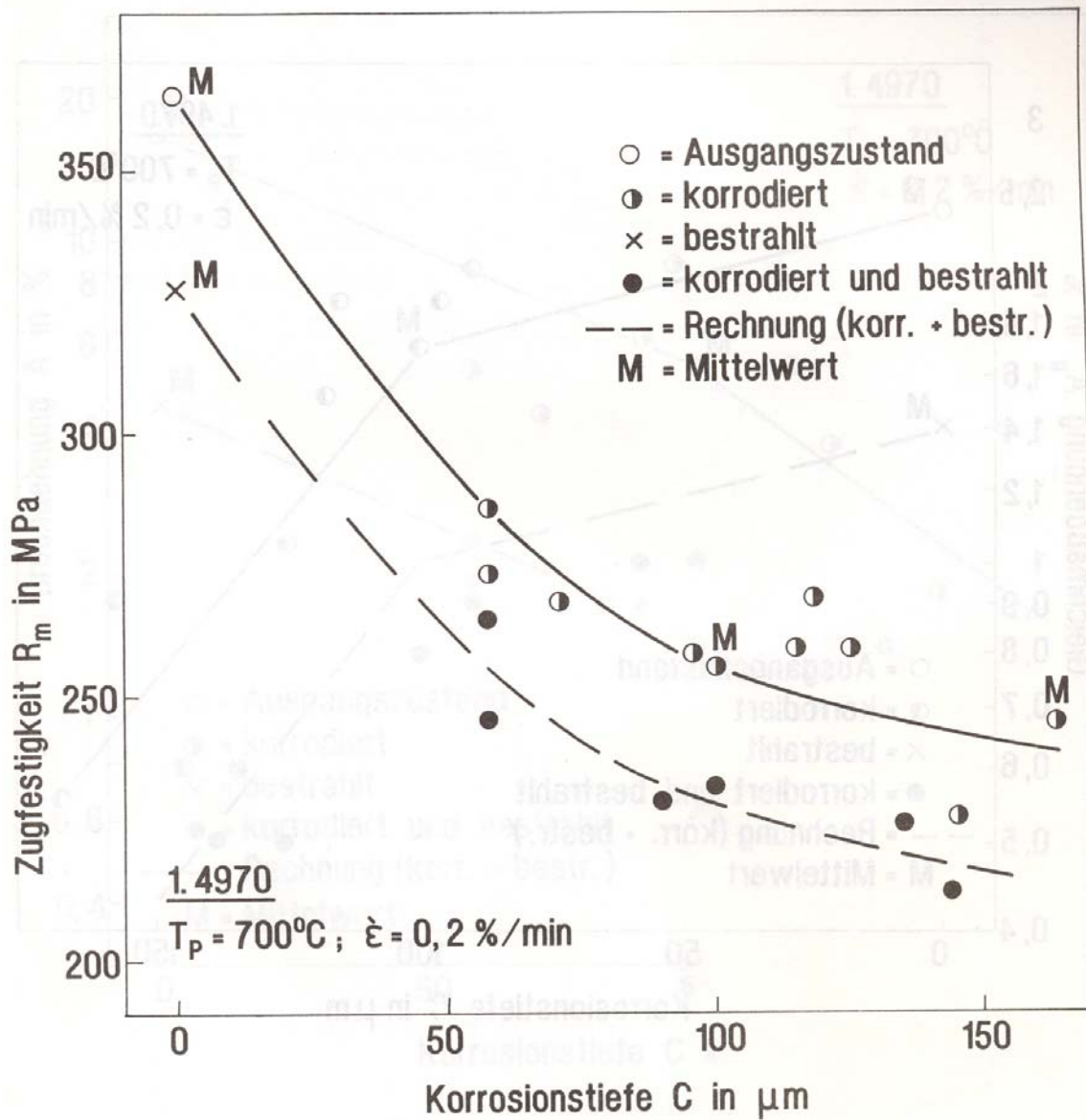


Abb. III.5.6 Zugfestigkeit des Stahls 1.4970 in verschiedenen Probenzuständen in Abhängigkeit von der beobachteten Korrosionstiefe

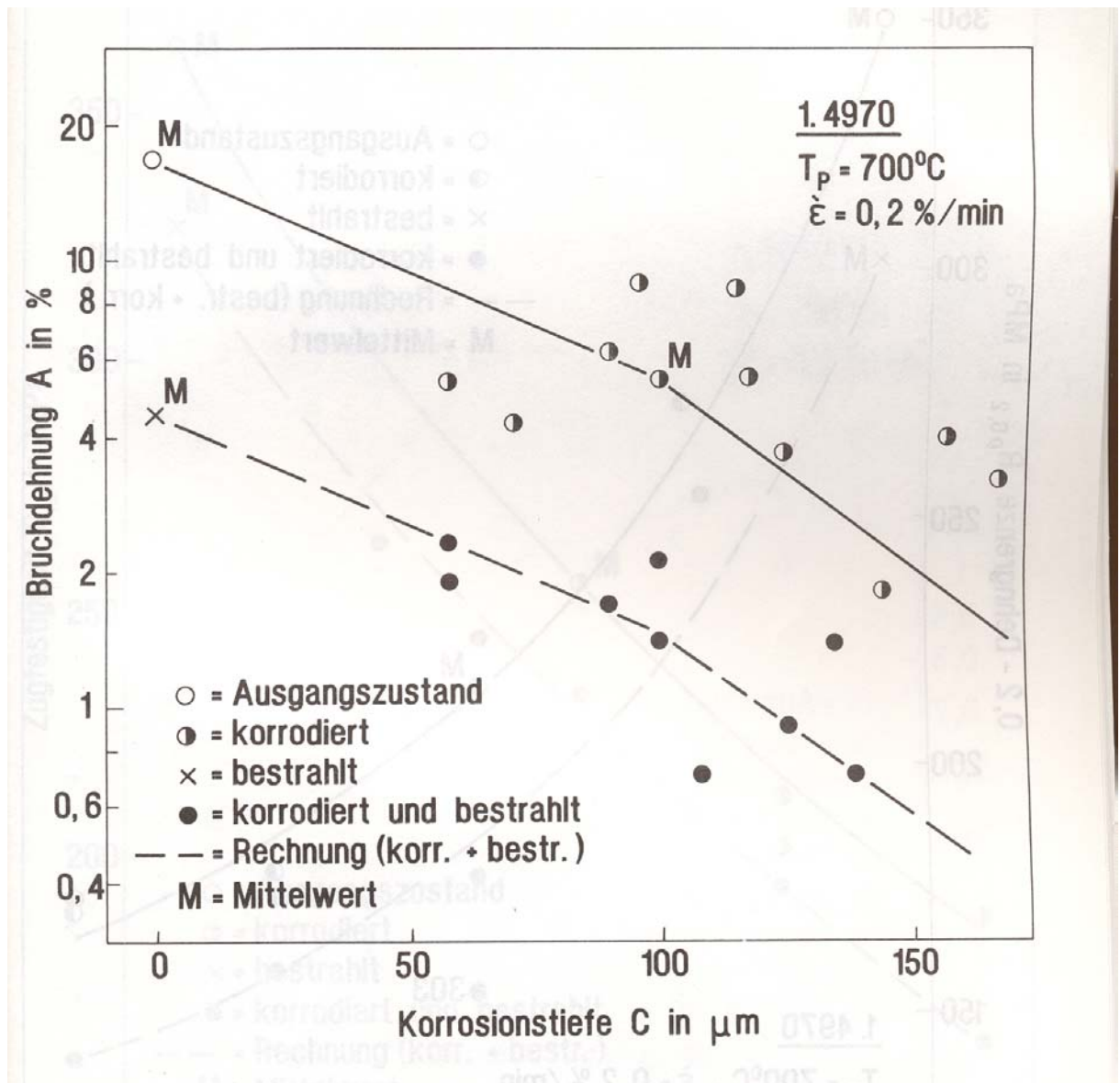


Abb. III.5.7 Bruchdehnung des Stahls 1.4970 in verschiedenen Probenzuständen in Abhängigkeit von der beobachteten Korrosionstiefe

IV. Arbeiten zur Werkstofftechnologie

IV.1 Hintergrundinformationen und Zielsetzungen

Die Randbedingungen für Primärkreis-Komponenten und Brennelemente (BE) in einem Schnellen Reaktor (SR) unterscheiden sich gravierend von denen eines Leichtwasserreaktors (LWR) besonders hinsichtlich Temperatur, Neutronenbelastung und Kühlmittel. Beispielsweise mussten wegen der deutlich höheren Temperaturen (LWR: T_{\max} 320°C; SR: 525 – 700 °C) andere Werkstoffe als beim LWR eingesetzt werden, d.h. warmfeste ferritische, martensitische und austenitische Stähle oder Ni-Legierungen, s. Kap. II. Unterschiedlich gegenüber LWR war auch der andere BE-Aufbau mit hexagonalen Kästen (Schlüsselweite von 100 – 150 mm und Wanddicken von ca. 3 mm) [1], in denen die Brennstäbe entweder mit Gitter- oder Wendeldraht-Abstandshaltern eingesetzt sind, (s. auch Abb. II.3).

Bei konventionellen Kraftwerken gab es für heißgehende Rohrleitungen (Abmessungen ca. $d_{40} \times 6$ mm) bei den wärmetauschenden Komponenten zwar ähnliche Werkstoffe wie beim SR, allerdings lagen keine Erfahrungen für die erforderlichen Produktformen vor. Außerdem waren die Qualitätsanforderungen beim SR insbesondere hinsichtlich des Werkstoffreinheitsgrades strenger als in konventionellen Anlagen. So erfolgte das Erschmelzen der Werkstoffe für konventionelle Kraftwerke im allgemeinen an Luft. Für die im SR zu verwendenden dünnwandigen Rohre von Brennstäben der Abmessung mit 5 – 9 mm Außendurchmesser und Wanddicken von 0.4 – 0.7 mm kamen nur hochreine Qualitäten mit verbesserten Schmelzverfahren wie z.B. Umschmelzen im Vakuum in Frage.

In den Jahren von 1970 bis 1990 wurde in Europa, Japan, Russland und USA eine Werkstofftechnologie zur Herstellung der Kernkomponenten entwickelt, die grundsätzlich den Anforderungen der SR-Reaktortechnik genügte [1]. In Deutschland wurde mit der SR-Anlage KNK II im Forschungszentrum Karlsruhe diese Technologie unter Verwendung des austenitischen Werkstoffs 1.4970 für Brennelemente erfolgreich demonstriert [2]. Dabei wurden die eingesetzten BE- Werkstoffe einem formalen Genehmigungsverfahren unterworfen, d.h. für W.-Nr. 1.4970 wurde, ebenfalls erfolgreich, ein Einzelgutachten des für das Verfahren zuständigen TÜV erreicht.

Im folgenden werden die wesentlichen Aufgaben zur Ertüchtigung dieser Technologie zusammengefasst, sowie Ergebnisse behandelt und auf aufgetretene Probleme

eingegangen. In einem Ausblick werden dann allgemeine Vorgehensweisen empfohlen.

IV.2 Aufgabenschwerpunkte

Aus den verschiedenen F+E-Programmen zur BE-Werkstoff- und Kernkomponentenentwicklung, oder aus den Betriebserfahrungen mit den BE ergaben sich Hinweise auf Materialprobleme, die zu Vorschlägen zur Verbesserung bzw. Optimierung der Werkstoffe führten. Im allgemeinen handelte es sich dabei um Änderungen der chemischen Zusammensetzung, der abschließenden thermo-mechanischen Behandlung der Werkstoffe oder der Herstelltechnologie. All dieses musste für den Fertigungsprozess der Komponenten umgesetzt werden, um Halbzeuge in technischem Maßstab reproduzierbar herstellen zu können. Bei den Komponenten in den unterschiedlichsten Produktformen handelte es sich um

- Hüllrohre für Brennstoffe, Brutstoffe und Absorbermaterial,
- Brennelementkästen und Absorberführungsrohre,
- Strukturteile wie Abstandshalter (Gitter, Draht), Brennelementpflaster, mechanische Bauelemente für Absorberstäbe, Federn usw.,
- Testelemente.

Wesentliche Entwicklungsaufgaben waren:

- Nachweise der Machbarkeit der verschiedenen Produktformen in der geforderten gleichbleibenden Qualität hinsichtlich
 - chemischer Zusammensetzung,
 - metallurgischem Zustand,
 - Oberflächenzustand und innerer Qualität (Inhomogenität),
 - Verfügbarkeit der Prüfverfahren zum Nachweis der spezifizierten Eigenschaften,
- Qualifizieren von Herstellprozessen für Halbzeuge oder von Verbindungsverfahren wie Schweißen,
- Qualifizierung der entsprechenden Hersteller.

Die Herstellung von Komponenten mit Kaltverformung war neuartig. Eine Schlüsselfrage war dabei die Entwicklung einer neuen Technologie zur Herstellung der Komponenten mit einer gezielten definierten Kaltverformung (15 – 25 %).

IV.3 Verfahren und Ergebnisse bei der Herstellung der Komponenten

In einem ersten Schritt wurde das Werkstoffkonzept in produktbezogene Spezifikationen umgesetzt [3]. Dann wurden Musterlieferungen der verschiedenen Halbzeugformen mit den Herstellern vereinbart. Es erfolgten dann eingehende Untersuchungen in den Material- und den Bestrahlungsprogrammen hinsichtlich reproduzierbarer Herstellbarkeit, dem Betriebsverhalten unter stationären und instationären Bedingungen sowie hinsichtlich Entsorgungsaspekten (z.B. niedriger Co-Gehalt zur Vermeidung zu hoher Aktivitäten).

Ausgangsmaterial für die Werkstoffentwicklung nach Festlegung der chemischen Zusammensetzung waren Versuchsschmelzen in der Größe 150 – 300 kg. Für Kernladungen war das Blockschmelzengewicht, abhängig vom Schmelzverfahren, um einen Faktor 10 – 100 größer. Wichtig war bei den Versuchsschmelzen, dass aus dem Schmelzblock die Halbzeuge und Produkte mit den gleichen typischen Verformungsschritten wie bei einer großtechnischen Herstellung erstellt werden konnten.

Durch eingehende, von den Herstellern unabhängige Laboruntersuchungen konnte sowohl für Bestrahlungsexperimente als auch für die KNK- und SNR 300-Kernladungen die Anforderungen der Spezifikationen erfüllt werden [4,5].

IV.3.1 Hüllrohre und Rippenrohre

Üblicherweise wurden nahtlose Hüllrohre folgendermaßen hergestellt [6,9]: Ausgangsmaterial war ein geschmiedeter Stab von ca. 170 mm Durchmesser mit einer konzentrischen Bohrung von ca. 50 mm. Die Präzision der Bohrung hinsichtlich Konzentrität über die Stablänge bestimmte weitgehend die Exzentrizität der späteren Rohre in Endabmessung. Der so gelochte Stab wurde dann auf eine Abmessung von ca. $d_{50} \times 5$ mm stranggepresst. Anschließend folgten eine Reihe von herstellere-spezifischen Umformprozessen mittels Kaltpilgern, Kaltrollen, Kombinationen von Hohl- und Stopfenzug mit unterschiedlichen, prozessbedingten Umformgraden von 40 – 80 % bei Zwischenglühungen um ca. 1100 °C. Nach dem abschließenden Lösungsglühen im Bereich 1050 – 1120 °C erfolgte die Einstellung des Kaltverformungsgrades von z.B. 20 % durch einen Stopfenzug [6].

Die Forderung nach einer möglichst hohen abschließenden Lösungsglühtemperatur (>1120 °C) zur Verbesserung der Löslichkeit von Ti-Karbiden, s. Kap. III.1, stand in

Widerspruch zu der erforderlichen Begrenzung der Korngröße hinsichtlich der zerstörungsfreien Prüfbarkeit mittels Ultraschall (zu Einzelheiten s. [7]).

Die im Laufe der Entwicklungszeit vorgenommenen Erhöhungen im Si- und Mo-Gehalt, vgl. Tab. III.1.1, führten zu keinen grundsätzlichen Problemen bei Schmelztechnik und Herstellprozess [7].

Die Erfüllung von Anforderungen hinsichtlich einer Begrenzung von Inhomogenitäten, z.B. Rissen, oxidischen Einschlüssen etc., auf max. 10 % der Wanddicke wurde durch kombinierte zerstörungsfreie Prüfungen (ZfP) mittels Ultraschall- und Wirbelstrom nachgewiesen [8]. Dazu wurden Hüllrohre zerstörend metallographisch untersucht und die gefundenen Effekte in einem "Fehlerkatalog" erfasst. Mit diesem Fehlerkatalog konnte für Hüllrohre nachgewiesen, werden, dass die spezifizierten Prüfverfahren und die festgelegten Standards ausreichend waren, um Fehler ≥ 10 % der Wanddicke auszuschließen. Es konnte in Rohrrinnendruckversuchen gezeigt werden [9], dass solche Fehler keinen Einfluss auf die für die Auslegung relevanten Zeitdehngrenzen von Hüllrohren hatten.

Sonderentwicklungen erfolgten zur Herstellung von längsnaht-geschweißten Hüllrohren (erwartete Kostenvorteile bei der Herstellung) und Rippenrohren (erwartetes verbessertes Abstandshalterkonzept). Beide Typen waren herstellbar. Die Entwicklungen wurden jedoch nicht zu Ende geführt, da die erwarteten Vorteile offenbar nicht zu erzielen waren.

IV.3.2 Brennelementkästen und sonstige Strukturteile

Übersichten zu den insgesamt durchgeführten Arbeiten zur Herstellung von Brennelementkästen und sonstiger Strukturteile sind in [4,5] zu finden. Hier war die wesentliche Aufgabe, Halbzeuge bzw. Produkte mit größeren Wanddicken (3 – 15 mm) im kaltverformten Zustand in relativ engen Grenzen der Kaltverformung (15 – 25 %) herzustellen. Im Lieferzustand musste danach die Formstabilität bis zum Einsatz in den Reaktor sichergestellt sein. Dies galt insbesondere für die hexagonalen kaltverformten Kästen, bei denen die Kaltverformung teilweise inhomogen sein konnte. Da dabei innere Spannungen auftreten, führen diese bei der Lagerung zu Relaxationen und zu entsprechenden Verformungen (Verbiegungen).

Ein typischer Herstellprozess für nahtlos gefertigte Hüllkästen ist nachfolgend beschrieben: Ausgangsmaterial war ein geschmiedeter Rundstab mit $d = 240$ mm, der anschließend konzentrisch gelocht (Lochdurchmesser $d = 50$ mm) und aufge-

weitete wurde. Dieses Vorrohr wurde durch Strangpressen bei hohen Temperaturen auf das Ausgangsrohr von ca. $d150 \times 7$ mm für einen nachfolgenden Kaltpilgerprozess gebracht. Die nächsten Schritte waren ein Kaltpilgern mit ca. 50 % Umformung (Abmessung ca. $d138 \times 3,8$ mm), danach Zwischenglühen bei ca. 1100 °C und weitere Reduktion durch einen Stopfenzug mit ca. 20 % Verformungsgrad. Nach einem erneuten Zwischenglühen bei 1100 °C wurde das Rundrohr in die hexagonale Form vorgeformt. Lösungsglühen bei 1100 °C mit nachfolgendem Stopfenzug mit einer Kaltverformung von 20 % waren die abschließenden Schritte, die maßgebend für die mechanischen Eigenschaften und die Toleranzen waren [10].

Kaltverformte Rohre (für Absorberelementführungsrohre) wurden auch durch Fließpressen hergestellt [11]. Bedingt durch den Herstellungsprozess wurden Kaltverformungsgrade von 50 % erreicht.

Für funkenerodierte Brennelementabstandshalter wurden die ca. 15 mm starken Bleche sowohl durch Walzen als auch über einen Reckprozess kaltgeformt. Zur Aufrechterhaltung der Formstabilität beim Funkerosionsprozess mussten die AH nach der Grobformgebung spannungsarm bei ca. 500 °C gegläht werden, um die Formstabilität zu gewährleisten.

Anfangs wurden auch gelötete Abstandshalter konzipiert. Die Ni-haltigen Lote erwiesen sich wegen der Na-Korrosion als wenig geeignet. Weiterhin war der geforderte kaltverformte metallurgische Zustand wegen der beim Löten auftretenden hohen Temperaturen von ca. 900 °C nicht machbar.

Die für die Abstandshalterung der BE-Kästen erforderlichen Pflaster aus verschleißfesten Werkstoffen (Alloy 718, Stellite) führten zu erheblichen Aufwendungen zur Aufbringung der Schichten (Elektronenstrahlschweißen) und der Nachweisführung der Funktion hinsichtlich der erforderlichen Reibkoeffizienten [12].

IV.3.3 Schweißverbindungen

Grundsätzliche Probleme (z.B. Heißrisse, Poren, Versprödungen in der wärmebeeinflussten Zone) beim Schweißen des Ti-stabilisierten Stahles mit Bor-Gehalten im Bereich 30 – 80 Gew.-ppm gab es für die dünnwandigen Komponenten (Wanddicken bis ca. 5mm) nicht. Als Verfahren wurden WIG (Wolfram-Inert-Gas-Schweißung) ohne Zusatz oder Widerstandsschweißen (beide für die Stumpfnaht Rohr/Stopfen bei den Brennstäben), Elektronenstrahlschweißen zur Befestigung der Pflaster auf den Brennelementkästen und Punktschweißen (Wendeldraht am Brennstab, Abstandshalter an Brennelementkasten) eingesetzt.

Zum Nachweis der Festigkeit der Endstopfenschweißung der Brennstäbe wurden Rohrinneindruckversuche bei 700 °C durchgeführt. Die Schweißnaht (WIG, ohne Zusatzwerkstoff) war keine Schwachstelle, obwohl im Nahtbereich durch den Schweißprozess die Kaltverformung abgebaut wurde. Diskussionen gab es bei den Akzeptanzprüfungen der Schweißnähte von Brennstäben hinsichtlich der Interpretation von Korngrenzenbefunden (Risse oder Ausscheidungsketten in Form von Karbonitriden) und Poren. Durch detaillierte Untersuchungen der Korngrenzenbereiche konnte gezeigt werden, dass es sich um Ausscheidungen handelte.

Längsnahtgeschweißte Rohre (Hüllrohre und Brennelementkasten) konnten hergestellt werden. Die Schweißnaht bei dem Vorrohr mit den nachfolgenden Umformungen war dabei keine Schwachstelle, es lag eine homogene Struktur im Rohrquerschnitt vor [14].

IV.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Folgerungen

Aus dem technologischen Programm ergaben sich folgende Erkenntnisse:

- Die hohen technischen Anforderungen der SR-Spezifikationen konnten nur nach umfangreichen F+E- und Qualifizierungsprogrammen erfüllt werden.
- Für die Beurteilung des Materialverhaltens müssen mehrere Schmelzen und Produktformen herangezogen werden.
- Für Untersuchungen ist primär auf Material zurück zu greifen, das repräsentativ für die Herstellung von Komponenten hinsichtlich thermo-mechanischer Behandlung und Zahl der Fertigungsschritte (Umformungen, Zwischenglühungen) ist.

- Spezifikationstoleranzen und Genauigkeitsanforderungen, z.B. Eckradien bei hexagonalen BE-Kästen, sind den technologischen Gegebenheiten und Prüfmöglichkeiten bei der Produktabnahme realistisch anzupassen.
- Anforderungen an die Beschichtungen (Verschleiß, Korrosion, ...) oder Werkstoffverbunde (Schweißen, Löten) müssen frühzeitig betrachtet, die speziellen Veränderungen der Struktur beachtet und diese Aspekte von Anfang in die Werkstoffqualifikation mit einbezogen werden.
- Der Übergang von F+E Know-How in die Fertigung ist systematisch zu planen und durchzuführen (Dokumentation und Personalaspekte).
- Bei den F+E Programmen ist eine ausreichende Zeit für die Beschaffung der Werkstoffschmelzen und der Halbzeuge und Endprodukte einzuplanen. Zwei bis drei Jahre sind üblich vom ersten Kontakt zum Hersteller bis zur Auslieferung der Halbzeuge. Ergebnisse aus Reaktorbestrahlungen und daraus abzuleitende Auswirkungen auf die Technologie benötigen einen Zeitraum von ca. 10 Jahren. Frühzeitig sind alle erforderlichen Basisinformationen mit einer genau definierten Schmelze und mit entsprechenden Halbzeugen zu erarbeiten, danach erfolgt die statistische Absicherung der Daten.

Wegen der fehlenden Nachfrage nach Material für SR-Komponenten nach 1990 wurden weltweit die Fertigungskapazitäten gestrafft und den Marktanforderung angepasst. Die in der Kerntechnik interessanten Werkstoffgruppen Austenit, Martensit oder Nickellegierungen werden in den Technologien für Kombikraftwerke und in der Luftfahrt eingesetzt. Erfahrungen in der Verarbeitung von SR-Werkstoffen liegen also auch in Zukunft vor, allerdings für andere Produktformen, Abmessungen und Spezifikationen (Anforderungsprofile).

Ob die spezifischen Anforderungen in den Spezifikationen mit Einschränkungen in der Bandbreite der chemischen Zusammensetzung bei einzelnen Elementen, sowie Festigkeitsanforderungen, Reinheit, Homogenitätsnachweise mit zerstörungsfreier Prüfung oder geometrische Toleranzen (Musterspezifikation Hüllrohr, s. z.B. [3]) eingehalten werden können, müsste bei einem Aufgreifen der Technologie für Kernelemente über mehrfache Musterlieferungen erneut verifiziert werden.

Generelles Problem für die Werkstoffentwicklung ist, Schmelzöfen in geeigneter Größenordnung von 100 – 300 kg zu finden. Vorhandene Anlagen sind entweder zu groß (mehrere Tonnen) oder zu klein (einige kg).

Referenzen

- [1] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (Hrsg.); Materials Science and Technology: Nuclear Materials, Vol 10A und 10B, VCH Verlag, Weinheim, 1994
- [2] W. Marth; Die Geschichte von Bau und Betrieb des deutschen Schnellbrüter-Kernkraftwerks KNK II, KFK 5155, August 1993
- [3] H. Braun, J. Wessels; Technische Einzelspezifikation für nahtlos gezogene Hüllrohre aus W.-Nr. 1.4970 (DeBeNe/CEA-Bündelexperiment Charlemagne), Interatom Spezifikation Nr. 54.03261.7 (12.12.1978)
- [4]* H.-J. Bergmann; Bereitstellen von charakterisiertem Hüllmaterial für Bestrahlungsexperimente mit Referenz-, modifizierten Referenz- und Alternativ-Werkstoffen, Technischer Bericht KWU S541/92/0023 (Oktober 1992)
- [5]* H.-J. Bergmann; Werkstofftechnische Entwicklung der Brenn- und Brutelementstruktur; Interatom Technischer Bericht 55.08152.9, Januar 1986
- [6]* H. Braun, Bündelbestrahlung SNR PX1, Dokumentation der Herstellung der Brennstabhüllrohre, Interatom-Notiz Nr. 54.05641.8 (08.12.1982)
- [7]* H.-J. Bergmann; Ergebnisprotokoll der Besprechung am 25.11.86 über Verformungs- und Wärmebehandlungsschritte bei der Hüllrohrfertigung bei MER für Bestrahlungsvorhaben Charlesquint in Phenix, Interatom-Protokoll 55.08674.6, 08.12.86
- [8]* H. Braun, J. Wessels; Beschaffung und Prüfung von Hüllrohren für Brenn-, Brut- und Absorberstäbe, Abschlußbericht der F+E-Themen-Nr. 11.121.02 C, Interatom Technischer Bericht ITB 55.06041.7, Mai 1983
- [9]* W. Dietz, H.-J. Bergmann und W. Ohly; Hüllmaterialauswahl SNR, ITB-Bericht 74.63, September 1974
- [10]* H. Braun; CEA-DeBeNe Irradiation Experiments SNR-PX1, Saphir; Fabrication Processes for Cladding Tubes and Wrapper Tubes, Interatom-Notiz Nr. 54.05788.2 (21.03.1983)
- [11]* H. Hartnack; Untersuchung an fließgedrückten Rohren für die Verwendung als Mantel- und Führungsrohre für RT und ZAE, SNR 300 Mk Ia II. Serie, Interatom-Notiz 54.3141.2, 28.07.1978
- [12] E. Wild, K. J. Mack, M. Gegenheimer; Liquid Metal Tribology in Fast Breeder Reactors, KFK 3738, November 1984
- [13] K. Iversen et al ; Schweißen und Löten für kerntechnische Anlagen, DVS 75, Deutscher Verlag f. Schweißtechnik (1982) 129-134,
- [14]* H. Braun, H. Hartnack, K.-H. Weinert; Werkstofftechnische Untersuchung an geschweißten, kaltgefertigten Hüllkästen aus W.-Nr. 1.4970, 20 % KV, Interatom-Notiz Nr. 54.06473.2 (02.11.1984)

V. Performancetests

V.1 Allgemeines

Wesentliches Ziel für den Betrieb einer Reaktoranlage ist es, Sicherheit nach Außen (keine Brennstoff- bzw. Spaltproduktfreisetzung) und nach Innen (Personalschutz) zu gewährleisten sowie wirtschaftlich hinsichtlich Investitionskosten, Brennstoffeinsatz und Verfügbarkeit zu arbeiten. Diese Aspekte sind bei der Konzeptentwicklung für einen Reaktorkern zu berücksichtigen, woraus sich die Anforderungen an die damit eng verbundene Materialentwicklung ableiten lassen.

Damit die für einen wirtschaftlichen Betrieb erforderlichen hohen Abbrandziele und mechanischen Anforderungen (s. Abb. II.4 und Tab. II.1)) erreicht werden und frühzeitige Schäden von Brennstäben (BS) ausgeschlossen werden können, sind im Hinblick auf einen zuverlässigen Betrieb neben den Materialaspekten wie bestrahlungsinduziertes Schwellen und Kriechen, Versprödung und Na- Korrosion noch andere Gesichtspunkte bei der Planung wichtig. Diese sind :

- Reproduzierbare Qualität der Brennstabhüllrohre hinsichtlich des Lieferzustandes (metallurgische Eigenschaften, Vermeidung unzulässiger Materialinhomogenitäten wie Anrisse oder Einschlüsse in der Hüllrohrwand und definierte Hüllrohroberflächengüte).
- Fertigungssicherheit hinsichtlich Schweiß- und Verbindungstechnik (z.B. keine Bindungsfehler oder Mikrorisse in der Schweißnaht Hüllrohr / Brennstabendkappe zur Vermeidung früher „leaker“).
- Verschleiß unter Reib- bzw. Schwingungsbeanspruchung, z.B. zwischen Brennstab und Abstandshalter, sowie die mechanische Interaktion der Komponenten innerhalb eines Brennelementes, verursacht durch thermische und bestrahlungsinduzierte Vorgänge.
- Mechanische und chemische Wechselwirkung von Brennstoff und Spaltprodukten mit dem Hüllrohr.
- Mechanische Interaktion der Brennelemente (BE) in einem Kernverband.
- Aspekte der Schadensverfolgung, der Handhabung, Reparatur und Wiederaufarbeitung der Brennelemente.

Ein Nachweis, dass die oben genannten Anforderungen erfüllt werden können, kann nur mit der Bestrahlung von Original-BS in großen Stückzahlen in Brennelementensembles geführt werden.

Aus den Ergebnissen von Materialbestrahlungen resultieren im allgemeinen Empfehlungen für den Einsatz von Hüllrohren in solchen Performancetests. Dem sofortigen Einsatz eines neuen Hüllrohrwerkstoffes, der vorangehend nur in Einzeltests erfolgreich erprobt worden war, steht das Risiko beim Brennelementbetrieb im Reaktor entgegen, dass ein Brennstabschaden mit Freisetzung von Radioaktivität in das Schutzgas („leaker“) auftritt, oder, im Falle eines Risses im Bereich der Brennstoffsäule ein „Auswaschen“ von Brennstoff in den Na-Kühlkreislauf zur Folge hätte. Solche Vorfälle können im ungünstigen Falle zur Unterbrechung des Reaktorbetriebes führen. Weiterhin müssen solche Tests in die geplanten Reaktorzyklen (z.B. Brennelementbe- und Entladung oder Inspektionen von Komponenten) passen, was häufig zu starken Verzögerungen für die Zeitplanung der Versuche führt. Aus diesen Gründen ergab sich eine differenziertere Vorgehensweise bei der Einführung neuer Werkstoffe, die im folgenden erläutert wird, wobei die Schritte teilweise parallel gemacht wurden (s. auch Tab. V.1):

- Kleinbündel- oder Kapselbestrahlungen zur Untersuchung von speziellen Fragen:
 - Monitorversuche zur Konzeptauswahl für den Brennstab, den Brennstoff oder das Hüllrohr wie z.B. die im schottischen Dounreay Fast Reactor (DFR) durchgeführten Experimente DFR 350 und DFR 455.
 - zur Materialerprobung für höhere Neutronendosis (z.B. Oliphant im französischen Phenix-Reaktor).
 - spezielle Experimente wie z.B. zur Verfolgung der Entwicklung von Stabschäden (Stabperformancetests) in verschiedenen Reaktoren, u.a. dem belgischen BR-2-Reaktor in Mol (z.B. Mol 7C).

In diesen speziellen Versuchen wurden vielfach auch Materialproben zur Nutzung des Bestrahlungsraumes in Leerrohren oder Brennstäbe aus vorgelaufenen Bestrahlungsexperimenten zur weiteren Erhöhung der Neutronenbelastung eingesetzt.

- Bestrahlung von unterschiedlichen Bündelkonzepten in Originalgeometrie mit Brennstäben unterschiedlicher Spezifikation hinsichtlich Hüllmaterial und/oder

Brennstoff zur weiteren detaillierten Konzeptdemonstration und -optimierung (im Phenix- Reaktor und im KNK II).

Während die o.g. Kategorien von Versuchen im deutschen Brüterprogramm realisiert wurden, waren die nachfolgenden Programmpunkte auf Planungen für das EFR-Projekt bzw. beim SNR auf die Fertigung der Brennelemente für den Mk Ia-Kern beschränkt. In Frankreich und England konnten für die folgenden Schritte einer Brennelemententwicklung bereits Erfahrungen gemacht werden, allerdings noch nicht mit optimierten Werkstoffen:

- Bestrahlung von mehreren Brennelementen einheitlicher Spezifikation, verteilt über den Kern mit dem Ziel der statistischen Absicherung der Ergebnisse. (Integrale Performancetests zur Konzeptverifikation).
- Einsatz von Teilladungen eines Kerns, nachfolgend einer ganzen Kernladung mit statistischer Nachweisführung für das gewählte Konzept (abschließende großtechnische Bestätigung des Verhaltens des Kernverbands).

Von Fall zu Fall stellte sich immer wieder die Frage, mit welchem Kenntnisstand zum Material man mit Stabbestrahlungen beginnen konnte. Beispielsweise wurde so vorgegangen, dass erst ein sog. „Vorläuferbrennelement“ bestrahlt wurde und dann nach der zerstörungsfreien Untersuchung und den parallel gelaufenen Zeitstandsversuchen die Entscheidung für eine Weiterbestrahlung des parallel laufenden Experimentes auf Warteposition getroffen wurde (siehe z.B. die Phenix-Bündelbestrahlungen SNR 1 und SNR 2 mit Gitterabstandshaltern).

In Deutschland war zur Einführung eines neuen Werkstoffs in den Reaktor in Anlehnung an die Richtlinien im Druckbehälterbau grundsätzlich ein Werkstoffeinzelgutachten im Genehmigungsverfahren erforderlich. Das Einzelgutachten basierte auf einer Spezifikation mit Angaben zur Bandbreite der chemischen Zusammensetzung, der Wärmebehandlung, der Eignungsnachweise für die gewählten Prüfverfahren und ggf. der Anforderungen an die Fertigungsschritte (Schmelz- und Umformtechnik) und einer Dokumentation der für einen sicheren Betrieb relevanten Daten (i.a. Ergebnisse von Materialprüfungen). Diese Vorgehensweise wurde insbesondere bei der Abwicklung des Genehmigungsverfahrens für den Kern der KNK-Anlage praktiziert.

Wenn zum Austesten der Spezifikation innerhalb ihrer Bandbreiten oder zur weiteren Optimierung der Komponenten die entsprechenden Eigenschaften innerhalb der

vorgegebenen Spezifikation lagen, waren auch keine besonderen Schritte im Genehmigungsverfahren erforderlich. Es genügte Nachweise einer durch den Abnahmekriechversuch dokumentierten ausreichenden Warmfestigkeit. Für die Planung des SNR 300 wurde allerdings im Hinblick auf die Handhabungsproblematik bestrahlter Elemente gerade wegen der bis dato beobachteten Chargeneffekte ein spezielles Überwachungsprogramm für Brennelemente von vornherein vorgesehen (Ziehen ausgewählter Elemente aus dem Kern, Vermessung in der Handhabungsvorrichtung).

Die mit den BS-/BE -Bestrahlungsexperimenten verbundenen Fortschritte der Werkstoffentwicklung sind ausführlich in Kap. II behandelt, s. auch Abb. II.5.

V.2 Übersicht zum Bestrahlungsprogramm

Eine Übersicht des Gesamtprogramms zur Entwicklung der Brennelemente ist aus Tab. V.1 zu ersehen. Insbesondere für Kategorie 1 der Experimente werden nur ausgewählte Beispiele aufgeführt.

Die erste Generation der Bestrahlungsexperimente Ende der 60er/Anfang der 70er Jahre mit Stab- und Kleinbündelexperimenten (Kat.1 und 2, Tab. V.1) diente primär der Entwicklung eines Brennstabkonzeptes (Chemie und Dichte des Brennstoffes, Spalt zwischen Brennstoff/Hüllrohr, Längenleistung, Hüllrohrwerkstoff etc.) und der Validierung der Auslegungs-codes für Brennstäbe wie z.B. des INTERATOM-Programms „IAMBUS“.

Bei der KNK-Anlage war die gesamte thermohydraulische, nukleare und mechanische Auslegung eines Reaktorkernverbandes und die damit verbundenen Fertigungs- und Genehmigungsfragen von Industrieseite zu realisieren. Eine umfangreiche Übersicht hierzu liegt vor [1].

Die Bedeutung der Erfahrungen aus dem Betrieb und der Untersuchungen der KNK II Brennelemente im Hinblick auf einen Leistungsreaktor mit hoher Neutronendosis (vgl. Dosisanforderungen Tab. II.1 und Dosiswerte Tab. V.1) war sicher begrenzt. Allerdings sind hinsichtlich des Brennstoffverhaltens und für die Fertigung umfangreiche Erfahrungen angefallen. Die Gesamtzahl der gefertigten 1.4970-Brennstäbe betrug insgesamt ca. 3000. Erfahrungen auch statistischer Art zur Wechselwirkung Brennstoff/Hülle und zum Hüllmaterial sowie den Absorberstäben wurden ebenfalls gewonnen.

Die zentralen Versuche zur Untersuchung des integralen Verhaltens der Werkstoffe und Komponenten im BE-Bündel waren die Phenix-Bestrahlungen unter schnellbrütertypischen Dosis- und Abbrandbedingungen (s. Tab. V.1). Das Experiment Charlemagne [2,3,4], von dem Einzelstäbe als Kleinbündel in dem Experiment Oliphant [5] zu höherer Dosis weiterbestrahlt wurden, lieferte insbesondere Informationen zum Verhalten von zwei Ti-stabilisierten Hüllrohrstählen (AISI 316 Ti und W.-Nr. 1.4970) sowie zum Chargeneffekt. Die Bündelexperimente SNR 1/2 mit Gitterabstandshalter [6,7] und Saphir mit Drahtwendelabstandshaltern [8] dienten zur Verifikation der BE- Bündelkonzepte. Die Besonderheiten bei diesen Bestrahlungen lagen darin, dass bei ihnen typische SNR-300-Mk II-Elemente bezüglich BE-Konstruktion, der verwendeten Strukturwerkstoffe und des Brennstoffs zum Einsatz kamen. Insofern können diese Experimente als die ersten eigentlichen „Performancetests“ bezeichnet werden.

Durch Einsatz der gleichen Werkstoffchargen in die verschiedenen Experimente (s. Tab. V.2) wurden Vergleichsmöglichkeiten und Redundanzen hinsichtlich ihres Werkstoffverhaltens hergestellt, so dass die vorliegenden Daten zum Materialverhalten weiter abgesichert werden konnten .

Ziel von Charlemagne war insbesondere die Überprüfung des Einflusses verschiedener Hüllrohrvarianten mit Variation der Fertigungsparameter (unterschiedliche Rohrherstellprozesse der Firmen Mannesmann und Vallourec, verschiedene Lösungsglühtemperaturen) und der chemischen Zusammensetzung wie z.B. des Ti/C-Verhältnisses und des Einflusses von Si bzw. Mo auf das integrale Brennstabhüllrohrverhalten und dabei insbesondere auf das Schwellverhalten. Zum Vergleich wurden als Werkstoffe sowohl der französische Typ 316Ti als auch W.- Nr. 1.4970 eingesetzt, beide Typen jeweils in elf Brennstablosen, (s. Tab. V.2) und bis zu Dosiswerten von ca. 100 dpa NRT in der Kernmitte bestrahlt.

Die Arbeitsschritte nach Bestrahlung waren i.a. identisch für die verschiedenen Experimente: Nach Entnahme der Stäbe, Kleinbündel oder Elemente aus dem Reaktor wurden die Elemente von Natrium sorgfältig gereinigt und gelagert. Erst nach dem Abklingen der Nachzerfallswärme, z.B. bei den Phenix-Bündeln bis zu zwei Jahren, war eine Weiterbearbeitung möglich. Im Falle eines erneuten Einsatzes von Brennstäben aus einem vorher bestrahlten Element waren die Reinigungs- und Lagerbedingungen so zu spezifizieren, dass keine Korrosion durch das möglicherweise an

den Stäben noch verbliebene Natrium möglich war (quantitative Reinigung, Kontrolle der Luftfeuchte zur Vermeidung von Laugenbildung).

Nach den Vermessungen des integralen Bündels und dessen Zerlegung erfolgte üblicherweise eine Untersuchung insbesondere der Brennstäbe mit den verschiedenen Verfahren der zerstörungsfreien Prüfung. Visuelle Inspektion, Gamma-Spektroskopie, Wirbelstromprüfung, Dimensionskontrolle und Neutronenradiografie lieferten Informationen zum integralen Stabverhalten, zum Brennstoff- und Hüllmaterialverhalten. Die Wirbelstromprüfung wurde eingesetzt, um Hinweise auf Hüllrohranrisse oder auf eine chemische Wechselwirkung zwischen Hüllrohr und Brennstoff zu erhalten. Die letztere Prüfung wurde u.a. auch für eine Entscheidung zum Wiedereinsatz von Brennstäben herangezogen, um einen höheren Abbrand zu erzielen.

An ausgewählten Brennstäben erfolgten anschließend die zerstörenden Nachbestrahlungsuntersuchungen wie Keramografie und nach Entfernung des Brennstoffes die Metallografie, Dichtemessung und ggf. Elektronenmikroskopie am Hüllmaterial. An ausgewählten Rohrabschnitten wurden auch mechanische Untersuchungen wie Zug-, Berst- und Zeitstandversuche durchgeführt.

V.3 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden werden primär die für eine BE- Entwicklung von Leistungsreaktoren relevanten Bündelexperimente behandelt.

Für eine erste Bewertung der Formstabilität der Brennelemente bzw. Brennstäbe unter Bestrahlung wurden im allgemeinen Durchmesseränderungen ($\Delta D/D_0$) und die Längenänderungen ($\Delta L/L_0$) herangezogen. Starke Verbiegungen der BE-Kästen und eine Zunahme der Durchmesser der Kastenflanken bis zum Kontakt mit benachbarten Elementen (s. schematisch auch Abb. II.2) sind wichtige Kriterien für die Handhabung der Elemente, die durch erhöhte Ziehkräfte zu Erschwernissen beim Ziehen aus dem Kern, führen können. Abb.V.1 zeigt für das Beispiel des SNR 1-Bündels nach der Phenix-Bestrahlung die relative Veränderung der Flankendurchmesser als Summe von Bestrahlungskriechen (Folge der Differenzen zwischen den Drücken im BE-Element zu den Drücken im Spalt zwischen den BE-Kästen) und Schwellen über die BE-Länge. Die Verlängerung der Elemente war mit 3,7 mm ausschließlich schwellbedingt. Der Temperatur- bzw. Dosisgradient über den Durchmesser des BE- Kastens führte zu einer Verbiegung von 5,6 mm in Höhe des BE-Kopfs, das durch differentielles Schwellen wegen der Dosis- und/oder Temperatur-

abhängigkeit des Schwellens verursacht war. Die Daten wurden den Berichten aus den Heißen Zellen entnommen [6,7].

Die bestrahlungsbedingte Durchmesserzunahme der Brennstäbe als Summe von Schwellen und plastischer Verformung als Folge des Spaltgasdrucks im Brennstab war größer, als die durch Schwellen allein bedingte Aufweitung der Zellen der Gitterabstandshalter. Beim Ziehen der Stäbe aus den Abstandshaltern des SNR 1-Bündels waren auf Grund der Interaktion Brennstab/Abstandshalter im Mittel Kräfte von 50 daN erforderlich, teilweise lagen diese Werte sogar zwischen 100 – 150 daN je nach Stabposition und Materialvariante [6,7]. Die Beobachtungen der durchgeführten Experimente zeigten, dass die bestrahlungsinduzierten Verformungen der unterschiedlichen Komponenten in einem BE-Bündel nicht gleichmäßig sind. Diese unterschiedlichen Verformungen der Einzelkomponenten sind darauf zurückzuführen, dass auf Grund des Temperatur-Dosis-Einflusses auf das Schwellen bei den vorhandenen Temperatur- und Neutronendosisgradienten im Bündel die Teile sich unterschiedlich verformen und/oder, dass Materialchargen unterschiedlich stark schwellen können. Die Folgen können Interaktionen der Komponenten im Bündel sein, die möglicherweise Schäden initiieren.

Wesentliche Voraussetzung für eine Analyse und Bewertung solcher Ergebnisse sind stets ausreichende Informationen in Bestrahlungsreports des Reaktorbetreibers bzgl. Leistung, Temperatur, Neutronenfluss und Energieverteilung räumlich und auch im zeitlichen Verlauf.

Das Experiment Charlemagne ist ein Beispiel dafür, dass aus Basisdaten zum Brennstabverhalten, d.h. aus der Vermessung der Stabgeometrien ($\Delta D/D_0$ und $\Delta L/L_0$) frühzeitig Informationen zu den Tendenzen hinsichtlich des Werkstoffverhaltens erhalten werden konnten. Aus der Abb. V.2 mit statistischen Informationen zu Stabaufweitungen ist erkennbar, dass der W.-Nr. 1.4970 in seinen Mittelwerten deutlich unter den Mindestwerten des AISI 316 Ti liegt. Mit diesen Auswertungen konnte das bessere Verhalten des W.-Nr. 1.4970 gegenüber dem Typ 316 Ti demonstriert werden [5]. Einzelauswertungen zeigen, dass eine bestimmte Charge mit besonderen Merkmalen der chemischen Zusammensetzung und der abschließenden Lösungsglüh Temperatur die geringsten Stabaufweitungen hatte (Charge D4 = Lot 13).

Mit Hilfe der an zahlreichen Stäben durchgeführten Dichtemessungen wurde der Anteil des Porenschwellens im Hüllmaterial an der Stabaufweitung ermittelt. Am Beispiel einer Hüllrohrvariante (D11) sind Ergebnisse auf Abb. V.3 für einen Stab dargestellt. Die plastische Verformung wurde im allgemeinen als Folge des Bestrahlungskriechens angesehen und daraus vielfach ein Kriechmodul errechnet. Ebenso wie beim Schwellen wurde hier eine Abhängigkeit von den Hüllmaterialvarianten beobachtet. Der Anteil der plastischen Verformung lag bei Charlemagne im Bereich von 20 – 30 % der Stabaufweitung.

Mit den Auslegungs-codes wurden im Nachgang unter Verwendung der werkstoffbeschreibenden Beziehungen versucht, diese Befunde zum Zwecke ihrer Validierung nachzurechnen.

Die Streuungen der Durchmesser-aufweitungen für die Phenix Experimente SNR1 und SNR2 zusammen mit den Daten aus dem Charlemagne-Experiment sind in der Abb. V.4 gezeigt. Weiterhin ist vom Experiment Oliphant ein Wert zu der Stabvariante D4 eingetragen (alle anderen Durchmesser-aufweitungen lagen deutlich höher). Hier wie auch bei SNR-1/2 zeigte die Hüllrohrvariante D4 (= Lot 13) das beste Verhalten ($\Delta D/D_0$: unteres Streuband). Der aus dem KNK Versuchsprogramm [9,10] stammende Wert zu W.-Nr. 1.4970 kv liegt deutlich höher als die anderen Daten. Hierzu ist festzustellen, dass das Abbrand- zu Dosisverhältnis bei den KNK-Stäben nahezu das dreifache der Werte der Phenix- Bestrahlungen betrug. Eine Diskussion der Daten aus KNK-II setzte eine genaue Kenntnis der Auslegungs- und Betriebsbedingungen sowie eingehende Untersuchungen zum Anteil des Schwellens and der Brennstabverformung voraus. Wegen des Abbruchs der Arbeiten zum Projekt Schneller Brüter konnten die erforderlichen Recherchen nicht mehr durchgeführt werden.

Die eingesetzten Komponenten wurden auch auf sonstige Veränderungen untersucht. Ein Beispiel ist die Untersuchung von Reibmarken [11,12], die auf Grund der mechanischen Interaktion zwischen Brennstabhüllrohr und dem Gitter-Abstandshalter entstanden waren, und daher eher konstruktionsbedingt sind, d.h. nicht von den gewählten austenitischen Werkstoffen für diese Komponenten abhängen.

Da das Schnellbrüter-Programm abgebrochen wurde, konnte der Erfahrungsgewinn zum W.-Nr. 1.4970 nur bis Anfang der 90er systematisch in dem gemeinsamen europäischen F+E-Programm ausgebaut werden. In Tab. V.3 sind die in den Jahren

seit 1988 bis 1992 bestrahlten Stäbe zu diesem Werkstoff aufgelistet. Einzelheiten aus den Versuchen nach 1990 liegen nicht mehr vor.

Es gab erfolgreiche Ansätze mit dem W.-Nr. 1.4970 in der Brennelemententwicklung. Die beobachteten Schäden an Brennstäben konnten im allgemeinen geklärt werden.

V.4 Folgerungen

Aus den in mehr als zwei Dekaden durchgeführten F+E-Aktivitäten lassen sich die Erkenntnisse wie folgt zusammenfassen:

- Eine Zuordnung der Brennstabhüllrohrverformungen nach Bestrahlung ($\Delta D/D_0$) zu den Hüllrohrfertigungsparametern wie Lösungsglühtemperatur und Kaltverformungsgrad (kv) ist nicht eindeutig; Allerdings ist eine Tendenz vorhanden, dass hohe Lösungsglühtemperatur und Kaltverformung das Schwellen (bzw. $\Delta D/D_0$) reduzieren.
- Eine Charge mit erhöhten Si- und Mo-Gehalten und einem speziellen Ti/C-Verhältnis zeigte eindeutig in allen Experimenten das niedrigste Schwellen.
- Bei Bündelbestrahlungen kann es zu Wechselwirkungen der Brennstäbe untereinander und mit den Abstandhaltern wegen des unterschiedlichen Schwellens der eingesetzten Werkstoffchargen kommen. Bei Gitterabstandshaltern erschwert dies das Herausziehen der Stäbe bei der Zerlegung.
- Positive Einzelergebnisse von Proben lassen nicht unbedingt einen Rückschluss auf das generelle Werkstoffverhalten zu. Grundsätzlich sollten deshalb mehrere Chargen unterschiedlicher Hersteller erprobt werden.
- Abgesicherte Aussagen liegen nur bis 130 dpa vor (Zieldosis 200 dpa NRT).
- Bei der Zeitplanung zur Konzeptnachweisführung sind Zeiträume von 8 – 10 Jahren zu berücksichtigen (Materialbeschaffung, Herstellung von Brennelementen, Bestrahlung, Nachuntersuchung).
- Der Spezifikation für AIM 1 fehlt die statistische Absicherung im Kern mit mehreren Kernladungen.

Referenzen

- [1] W. Marth; Die Geschichte von Bau und Betrieb des deutschen Schnellbrüter-Kernkraftwerks KNK II, KFK 5155, August 1993,
- [2]* W. Dietz, Y. Van der Borck, J. M. Dupouy; Charlemagne-Dossier 1, Common Note IA-BN 403.0571.7; November 15, 1978
- [3]* C. Berlanga, E. Le Boulbin, M. Gouas; Résultats des examens non destructive de l'assemblage Charlemagne (DCI 3114), Note Technique SLHA/LDAC 86-2001 (DR), 13. Janvier 1986
- [4]* J. Girardin, P. Venobre; Gonflement et fluage d'irradiation des gaines en 15/15 Ti ecroit d' assemblage DCI 3114 (Charlemagne) ; Note Technique SLHA / SCI 87-2006, 21. Dec. 1987
- [5]* B. Cornu, M. Gouas, E. Le Boulbin; Resultats des examens non destructive de Oliphant (KCI 6417), Note Technique SECLHA/LDAC 89-2006, 26/07/89M
- [6]* M. Pelletier et al.; Dismantling and non-destructive examinations performed on the gridded SNR PHENIX 2 sub-assembly (DCI 4802), Note Technique SLHA /LDAC 88.2001, 7. Mars 1988
- [7]* A. Chalony et al.; Dismantling and non-destructive examinations performed on the gridded SNR PHENIX 1 sub-assembly (DCI 4801), Note Technique SDC/LDAC 90-2008 (DR), 16. Juillet 1990
- [8]* F. Gibiat, E. Le Boulbin, M. Gouas; Non-destructive examinations results on the experimental Saphir 1 sub-assembly; Note Technique SLHA/LDAC 88-2008, 18. 3. 88]
- [9]* B. Hess; Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse zerstörungsfreier Nachbestrahlungsuntersuchungen an Brennstäben und Strukturen des Brennelementes NY-205; Interatom Technischer Bericht 54.07822.6; August 1989
- [10]* G. Patzer; Ergebnisse aus der zerstörenden Nachuntersuchung KNKII/1-Brennelementes NY-205; Interatom Technischer Bericht 54.08066.4; Mai 1991
- [11]* B. Heß, Ch. Heyne; SNR-PHENIX 1: Auswertung der Ergebnisse visueller Inspektionen an Brennstäben bzgl. des Stab/AH-Wechselwirkung-Verschleißes (LDAC-CEA/Cadarache); Interatom Notiz 54.07238.7, 18.05.87
- [12]* B. Heß; SNR-PHENIX 1: Spezielle Dimensionskontrollen an 2 Brennstäben, eine vergleichende Bewertung der Ergebnisse; Interatom Notiz 54.07485.4, 23.02.88

Tabellen und Abbildungen

Tab. V.1 Übersicht zu Experimenten der Brüterbrennelemententwicklung (ausgewählte Beispiele)

	Experiment	Technische Merkmal	Dosis	Bemerkung
1	Einzelstäbe, spezielle Kapseln und Kleinbündel zu Brennstabauslegung, Brennstoff und Sicherheitsfragen			
	FR2/BR2-Stabversuche	Parameter wie Brennstoffdichte, Stabileistung,..	<1 dpa	Daten für Auslegung
	HFR (Duell)	Leistungsrampen		Brennstabmechanik
	MOL 7C	Einfluss von Störungen der Kühlung		Sicherheitsexperiment
	KNK II-Toast	Mk II Stab-Konzept; erweiterte Toleranzen		Reduktion der BS- Kosten
	Phenix- Poussix	Mk II Stäbe; variable Schmierdichte (88-92%)		Hülle-Brennstoffmechanik
2	Kleinbündelexperimente zur Konzeptentwicklung und -Validierung			
	DFR304/350/455	BS d=6mm, Brennstoffdichte: <90%;	35	Stabkonzept
	Rapsodie 1/2	BS-d=6/7,6mm; Gitter-/Draht- AH	50	Validierung Auslegungs-codes
	Oliphant / Phenix	Weiterbestrahlung von Charlemagne- Stäben	126	
3	Bündelexperimente zur Konzeptentwicklung			
	Charlemagne (CM)	Drahtwendel-AH; 108 BS, 586 EFPD;	100	Einfluss des Hüllmaterials
	SNR1/2 mit Gitterabstandshalter	127 BS; max, Abbrand 100/110 MWd/kg Brennstoff ;721 EFPD; BS-d=7,6mm	89/100	
	Saphir1/2 mit Drahtwendel - Abstandshaltern	Vergleichstest zu SNR1/2; Einfluss des Abstandshalterkonzeptes	85	
	KNK II-1	BS-d=6mm; 86% Brennstoff- Pelletdichte; 7 Elemente (je 211 BS); 100 MWd/kg	35	Gitterabstandshalter; Hüllrohre aus 1.4961, 1.4970, 1.4988
	KNK II / 2	BS-d=7,6mm; 95% Brennstoff- Pelletdichte; 7 Elemente (je 127 BS); 100 MWd/kg ;nur 1.4970 Hüllrohre	35	NY 205 weiterbestrahlt: Abbrand- 175 MWd/kg _{SM} (Dosis 65 dpa)

Tab. V.2 Hüllrohrmatrix für den W.-Nr. 1.4970 kv bei Bestrahlungsexperimenten im Phenix (Charlemagne, SNR1/2, Saphir) und PFR

PFR-M2	Charlemagne (CM)		Mark II Bündel	
	Phenix		SNR1/2	Saphir
d 6,0x0,38	d 6,55x0,45		d 7,6x0,5	d 7,6x0,5
Charge/Zustand				
			53790/1120°C+15% ⁶⁾	--> #
		53790/1100°C+16% ⁶⁾ DV / MRW		--> #
53790/1100°C+20%		53790/1100°C+20% ⁶⁾⁴⁾ DV / MRW		
		53790/1120°C+20% ⁶⁾⁴⁾ DV / MRW	53790/1120°C+20% ⁵⁾⁶⁾⁷⁾¹⁰⁾	
5290-1 ¹⁾ /1100°C+20%				
5290-2 ²⁾ /1100°C+20%				
5520-1 ²⁾³⁾ /1100°C+20%				
5520-2 ¹⁾³⁾ /1100°C+20%				
5520-2 ¹⁾³⁾ /1120°C+20%		5520-2/1120°C+20% ⁷⁾ DV/MRW	5520-2/1120°C+15% ⁹⁾ DV/MRW	--> #
			54851/1120°C+20% ⁷⁾⁸⁾ DV/MRW	--> #
			53789/1120°C+20% ⁷⁾⁸⁾ DV/MRW	--> #
		53790/1120°C+20% ¹⁰⁾ DV / VAP		
		3301/1120°C+20% E+V / MRW		
		3301/1120°C+A+20% E+V / MRW		
		3302/1100°C+20% E+V / MRW		
		3302/1120°C+20% ⁴⁾ E+V / MRW		
		3302/1100°C+20% E+V / VAP		
		3302/1125°C+20% E+V / VAP ⁴⁾		
1) Überstabilisiert	6) Einfluss des Kaltverformungsgrades	DV = Vakuum erschmolzen u. umgeschmolzen		
2) Unterstabilisiert	7) Einfluss der Schmelze	E+V = offen erschmolzen+Vakuum umgeschmolzen		
3) Si=1%; Mo=1,5%	8) Einfluss des Borgehaltes	E+ES = offen erschmolzen+ES umgeschmolzen		
4) Einfluss der Lösungsglühtempertur	9) Einfluss der kv im Vergleich zu CM	MRW = Herstellprozess Mannesmann		
5) Verknüpfung mit CM	10) Einfluss des Hüllrohrherstellprozesses	VAP = Herstellprozess Vallourec		

Tab. V.3 Erfahrungszuwachs von 1988 bis 1992 für den W.-Nr. 1.4970 kv (15-15Ti) bei Bestrahlungen von Brennstäben im Phenix (Stabdurchmesser 6,5 mm)

Dosis dpa-NRT	Abbrand MWd/kg Oxyd	1988	1989	1990	1991	1992
105-120	>100	2800	6100	9600	14100	29500
120-135	>115	900	3700	7200	8900	18200
140-160	>135	19	450	1750	2000	6000

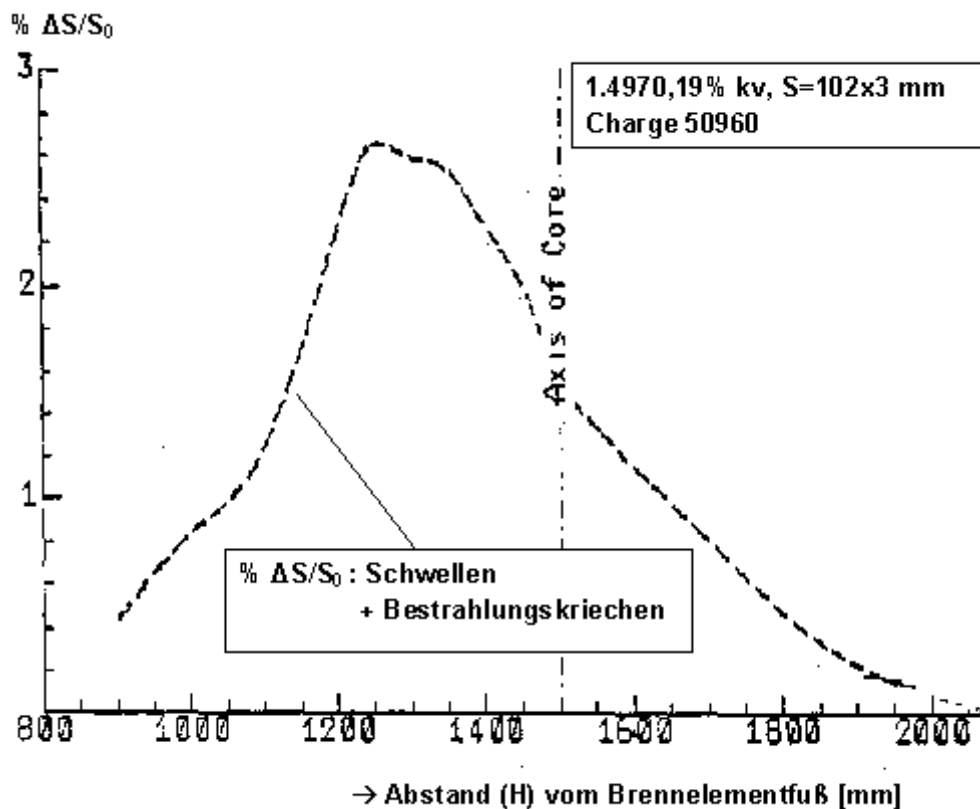
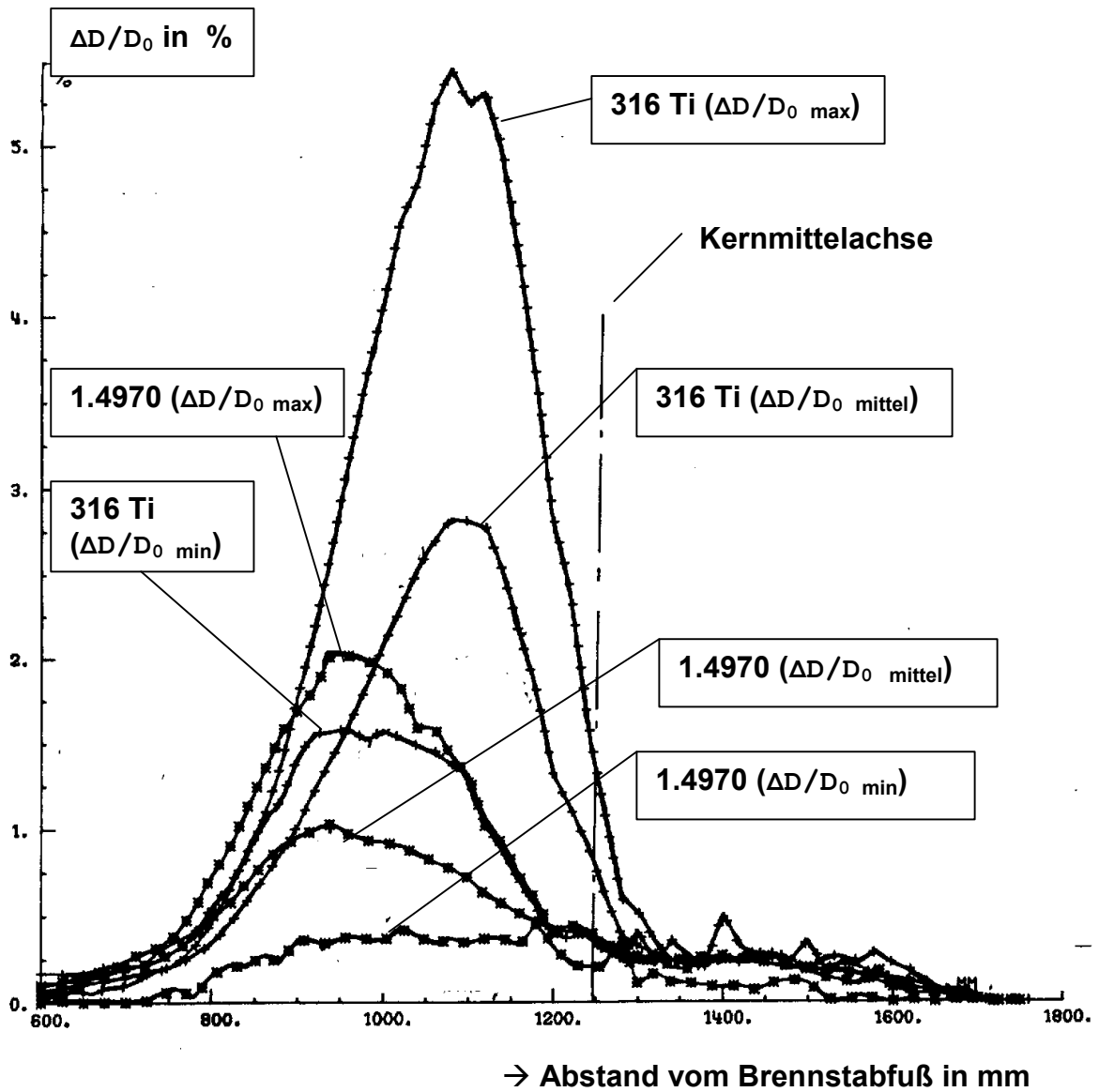


Abb. V.1 Aufweitung der Flanken ($\Delta S/S_0$) des SNR1-Brennelementkastens über die Länge



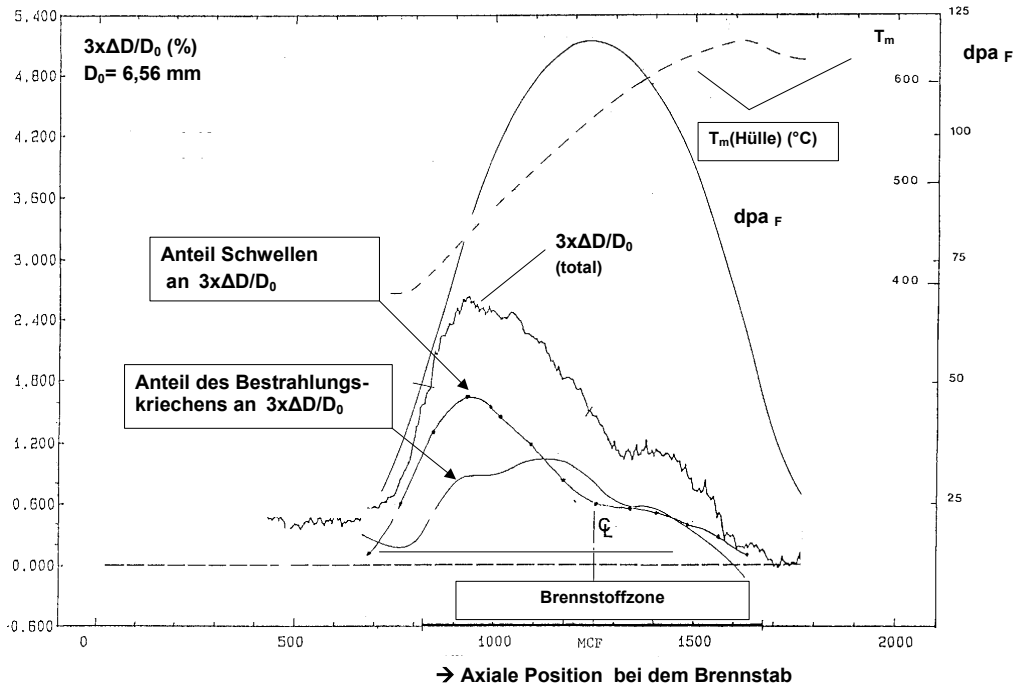


Abb. V.3 Stabaufweitung im Experiment „Charlemagne“ bei Stab Nr. 50 / Hüllmaterialvariante D11 von W. Nr. 1.4970 ($3x\Delta D/D_0 = \Delta V/V_0$).

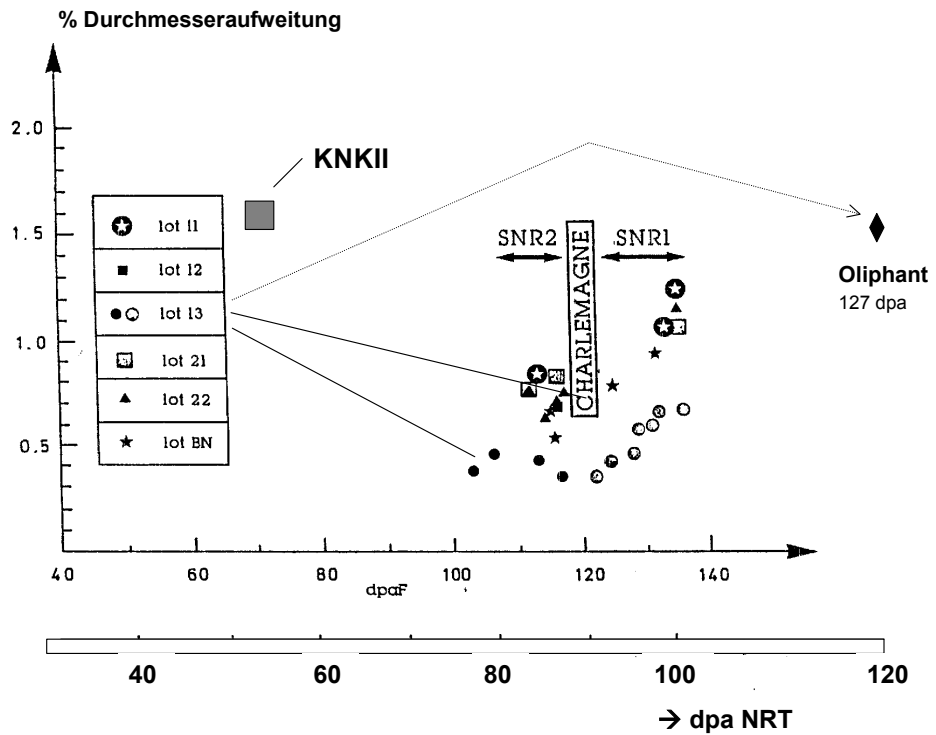


Abb. V.4 W.- Nr. 1.4970 kv: Durchmesser aufweitung von Brennstäben aus Experimenten im PHENIX und im KNK II

VI. Auslegungsformeln für Materialeigenschaften

VI.1 Materialkorrelationen

Die Erstellung von Materialdatenkorrelationen für die Auslegung von Kernbrennelementen kann als eine der Hauptziele von Werkstoffentwicklungsprogrammen bezeichnet werden. Die Vorgehensweise zur Erstellung der Korrelationen muss unter qualitätssichernden Maßnahmen erfolgen. Entsprechende QS-Arbeitsvorschriften bzw. Arbeitsanweisungen, firmenintern oder projektbezogen, waren demgemäß zu erstellen.

Sämtliche erforderlichen Auslegungsformeln für die verschiedenen Projekte von KNK II über SNR 300 Mk Ia, SNR Mk II, SNR-Testelementprogramme oder sonstige Performance Tests wurden in Form von streng formalisierten Materialdatenblättern (MDB) in Handbüchern zusammengefasst und auf diesem Weg den jeweiligen Auslegern verbindlich vorgelegt. Für EFR konnten die Auslegungsformeln für den Brennstabhüllrohrwerkstoff AIM 1, d.i. eine verbesserte Modifikation des Werkstoffs 1.4970, in einem von allen F+E-Partnern im EFR-Projekt als verbindlich anerkanntem Handbuch veröffentlicht und Anfang 1992 den Auslegern zur Verfügung gestellt werden, s. Ref. [1].

Zu jeder Eigenschaft eines Werkstoffs in definiertem Werkstoffzustand wurde gemäß vorliegender QS-Vorschrift eine sog. Materialdatenreferenzliste (MDL) zusammengestellt, in der die verfügbaren, experimentell ermittelten Daten und alle zugehörigen Versuchsparameter aufgelistet waren einschließlich eindeutiger Quellenachweise oder Beschreibung über die Art ihrer Ermittlung. Beispiele geben Ref. [2-4]. Auf diesen MDL basierend wurde jeweils in einer sog. Materialdatenreferenznotiz [MDRN] die Methodik zur Erstellung der Materialkorrelationen einschließlich Streubandbestimmungen und Begründungen für Berücksichtigung oder Weglassung von einzelnen Daten beschrieben, und die Materialkorrelation quantitativ in analytischer Form oder in Form von Tabellenwerten angegeben. Die Ergebnisse werden in Materialdatenblättern [MDB] zusammengefasst. Die MDB sind Bestandteil der MDRN und werden für alle infrage kommen Materialeigenschaften jeweils in deren Anhang aufgeführt. Ein Beispiel für das bestrahlungsinduzierte Schwellen und Kriechen von W.-Nr. 1.4970 kv gibt Ref. [5].

VI.2 Materialdatenbanken

Die große Anzahl von Materialeigenschaftsdaten und Versuchsergebnissen, z.B. zum neutroneninduzierten Bestrahlungskriechen und Schwellen und zur Tief- und Hochtemperaturversprödung bei kurz- und langzeitiger thermischer Beanspruchung, aus Literatur und eigenen Experimenten ließ es angeraten erscheinen, diese Daten in Datenbanken zu erfassen. Deshalb wurde u. a. bei Interatom/Siemens-KWU eine spezielle Materialdatenbank REFDB für Bestrahlungsdaten auf der dort installierten CDC-Großrechenanlage unter Verwendung des relationalen Datenbanksystems QUERY UPDATE eingerichtet. Um die große Anzahl der intern erstellten Notizen und Berichte sowie auch solcher der europäischen Partner und aus der offenen Literatur u. a. zum Thema der vorliegenden F+E-Aufgabe zu erfassen, wurde bei Interatom/Siemens-KWU auch eine Literaturdatenbank eingerichtet.

Diese Datenbanken sind für den vorliegenden Bericht wieder reaktiviert worden. Die Daten der Materialdatenbank wurden in die Alloys DB des JRC/Petten überführt, die Literatur-DB als MS-ACCESS- Datenbank wiederbelebt.

Referenzen

- [1]* J. L. Seran, H.-J. Bergmann (Eds.); EFR European Fast Reactor; Fuel Elements and Core Materials. Compilation of Material Data Sheets with Design Rules for the Material Properties of the Austenitic Stainless Steel AIM1 for EFR Fuel Pin Design Calculations, Report-No AGT1-SG2-92-02 Rev 1 (29.02.92)
- [2]* H.-J. Bergmann, K.H. Weinert, C. Wassilew; Zusammenstellung von Daten zum thermischen Kriechen der Werkstoffe 1.4970 KV; 1.4970 KV,A und 1.4988 LG,A; (Materialdatenreferenzliste), Interatom Technischer Bericht ITB 403.1113.4 / BN 8309-09 (Rev Juli 1983)
- [3]* H.-J. Bergmann; Zusammenstellung von Schwelldaten der Werkstoffe 1.4970 KV; 1.4970 KV,A; 1.4981KV und 1.4988 LG,A ; (Materialdatenreferenzliste), Interatom Technischer Bericht ITB 403.1025.4 / BN 8205-02 (Mai 1982)
- [4]* H.-J. Bergmann; Zusammenstellung von Bestrahlungskriechdaten der Werkstoffe 1.4970 KV; 1.4970 KV,A und 1.4981 KV ; (Materialdatenreferenzliste), Interatom Technischer Bericht ITB 403.31114.6 / BN 8211-01 (Oktober 1982)
- [5]* G. Knoblauch, M. Lippens, M; Auslegungsformeln für das Schwellen und Bestrahlungskriechen des Werkstoffs W.-Nr. 1.4970 KV; (Materialdatenreferenznotiz) Interatom Technischer Bericht ITB 403.1356.9 / BN 8602-04 (September 1985)

VII. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In Deutschland wurde 1993 nach ca. 30 Jahren intensiver Forschung und Entwicklung das Projekt eines natriumgekühlten Schnellen Brutreaktors aus primär politischen Gründen eingestellt. Die bis zu diesem Zeitpunkt erreichten Ergebnisse zur Brennelemententwicklung und zur Auswahl geeigneter Strukturwerkstoffe für Brennelemente, also von Brennstab-Hüllrohren und BE-Kastenmaterialien, zeigten, dass ihre Auswahl, die Beherrschung ihrer Technologie sowie die Kenntnisse über die Veränderungen ihrer Eigenschaften unter den gegebenen Betriebsbedingungen in abgesicherten Vertrauensgrenzen zu einer Schlüsselfrage für den Betrieb der Anlagen waren.

In dem genannten Zeitraum wurden sowohl auslegungsorientierte technologische als auch grundlegende Arbeiten zur BE-Entwicklung von einem Konsortium bestehend aus IA/KWU und FZK durchgeführt und zeitweise durch vertragliche Zusammenarbeit mit verschiedenen internationalen Partnern verstärkt. Die wesentlichen Ergebnisse zu dem Strukturmaterial für Brennelemente, dem Werkstoff 1.4970, sind in diesem Bericht unter Nennung der wichtigsten Originalarbeiten zusammen gefasst und bewertet worden. Mit ihm soll ein zuverlässiger Beitrag zur Sicherung und zum Erhalt des erworbenen Wissens auf diesem Forschungsschwerpunkt für mögliche zukünftige Anwendungen geleistet werden.

Im Gegensatz zur allgemeinen internationalen Entwicklungsrichtung konzentrierten sich die deutschen Arbeiten nach einer breiten Screening-Phase auf die Gruppe der stabilisierten hochwarmfesten austenitischen Stähle und ab 1974 auf den Ti-stabilisierten Werkstoff X10CrNiMoTiB 15 15. Diese Auswahl basierte auf der generell guten Erfahrung der deutschen Industrie mit stabilisierten Stählen beim Einsatz im konventionellen Anlagenbau und, speziell für den ausgewählten Stahl 1.4970, auf dessen hoher Kriech- und Zeitstandfestigkeit, hoher Strukturstabilität und der sich abzeichnenden Möglichkeit, die bestrahlungsinduzierte Heliumversprödung durch geeignete thermisch-mechanische Vorbehandlung minimieren zu können.

Die umfangreichen Materialbestrahlungen in Reaktoren und an Beschleunigern sowie die Stab- und Bündelbestrahlungen in Reaktoren zeigten frühzeitig, dass das bestrahlungsinduzierte Schwellen und Kriechen des Strukturmaterials die limitierenden und damit standzeitbegrenzenden Phänomene für die Entwicklung von leistungsfähigen Brennelementen mit hohem Abbrand sind. Entsprechend waren die

Arbeiten zur Optimierung des Werkstoffs 1.4970 im Hinblick auf verbessertes Schwellverhalten von größter Priorität. Dabei wurde gefunden, dass moderate Kaltverformung im Bereich von 15 – 25 % sowie die Modifikation seiner chemischen Zusammensetzung im Bereich der sog. minoren Legierungselemente Silizium, Molybdän, Titan und Kohlenstoff sowie das Verhältnis von Ti zu C eine deutliche Reduzierung des Schwellens herbei führen können. Diese Ergebnisse sind 1992 abschließend in die gemeinsamen Spezifikation der Legierung AIM 1 für das Europäische Schnellbrüter Programm eingeflossen.

Neben dem bestrahlungsinduzierten Schwellen und Kriechen erwiesen sich die nach Bestrahlung im Temperaturbereich 400 – 550 °C bei schnellen out-of-pile-Verformungstests auftretende Duktilitätsminderung (Tieftemperaturversprödung) auf Werte bis nahezu 0,5 % und eine deutlich verminderte Bruchdehnung in Zeitstanduntersuchungen (He-Versprödung) oberhalb etwa 600 °C als wichtige Begrenzungen, die bei der mechanischen Auslegung von Brennstäben ebenfalls zu berücksichtigen waren. Als weniger kritisch stellten sich im gesamten Temperaturbereich die durch allgemeine und selektive Korrosion in flüssigem Natrium hervorgerufenen Materialabträge und Veränderungen der mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs 1.4970 heraus. Hingegen ergab die Korrosion auf der Innenseite der Hüllrohre, verursacht durch Brennstoff und freigesetzte Spaltprodukte, eine deutliche Wandschwächung, die in komplizierter Weise vom Abbrand, der Stableistung und anderer Parameter abhängig ist und bei der Auslegung zu berücksichtigen war.

In verschiedenen Stab- und Bündelbestrahlungen erfüllten insgesamt die mit dem Hüllmaterial W.-Nr. 1.4970 im Referenzzustand Ig+kv ausgestatteten Brennstäbe die Anforderungen bis zu einem Abbrand von max. 20 at.-%, entsprechend ~200 GWd/t_U im KNK und erreichten je nach Reaktorspektrum Neutronendosen von bis zu ~3x10²³n/cm² E>0,1 MeV oder entsprechend 130 dpa. Damit konnten die Ergebnisse an anderen Hüllwerkstoffen wie dem AISI 316 und seiner Ti-stabilisierten Variante 316 Ti deutlich übertroffen werden. Inwieweit die aus den besonders guten Varianten des 1.4970 (1.4970 mod.) abgeleitete Spezifikation AIM 1 eines Ti-stabilisierten austenitischen Stahls für die Hüllmaterialanwendung in einem kommerziellen Reaktor bis zu einer angestrebten Neutronendosis von 4x10²³n/cm² E>0,1MeV oder 200 dpa ausreicht, konnte wegen der Beendigung des Projektes nicht geklärt werden.

BE- Kästen aus dem Stahl 1.4970 wurden ebenfalls in mehreren Experimenten bis zu ca. 100 dpa getestet. Die gemessenen, durch bestrahlungsinduziertes Schwellen und Kriechen hervorgerufenen Verbiegungen, haben jedoch zu dem Schluss geführt, dass viel höhere Neutronenbelastungen unter den vorgegebenen Auslegungsbedingungen mit diesem Werkstoff nicht erreichbar sind. Entsprechend wurde frühzeitig ein warmfester niobstabilisierter ferritisch-martensitischer Stahl mit der Bezeichnung X10 CrMoVNb 11 1 (W-Nr. 1.4914) aufgrund vorlaufender Bestrahlungsexperimente ausgewählt und weiter optimiert, der bei vergleichbarer Neutronenexposition ein deutlich niedrigeres Schwellen aufwies und sich in folgenden Experimenten als eine gute Alternative herausstellte.

Die Herstellung von Vormaterialien, Hüllrohren und BE-Kästen in verschiedenen Abmessungen und metallurgischen Zuständen wurde auf der Basis von Halbzeugspezifikationen für eine Vielzahl von Bestrahlungsprojekten ebenfalls sehr erfolgreich demonstriert. Dabei erfolgte ein permanenter Verbesserungsprozess durch schnelles Umsetzen der Erfahrungen und Ergebnisse aus Material- und Performancetests von Brennstäben in die Spezifikation und Herstellung von Hüllrohren und BE- Kästen.

Insgesamt stellte sich bei den Arbeiten heraus, dass für die Brennelemententwicklung schneller Reaktoren weniger die Fragen zum Brennstoff als vielmehr die Auswahl und Ertüchtigung von Hüll- und Kastenwerkstoffen entscheidend ist.

Bei der Betrachtung des relativ langen Zeitraums, der notwendig war, die obigen Ergebnisse zu erreichen, sollte darauf hingewiesen werden, dass der Fortschritt wesentlich von dem Vorhandensein und der Verfügbarkeit von geeigneten Bestrahlungsquellen, also Reaktoren und Beschleunigern und deren Ausrüstung mit geeigneten Bestrahlungseinrichtungen abhängig war. Ebenso bedurfte es des Aufbaus von qualifizierten Testeinrichtungen in Labors und sog. Heißen Zellen, in denen hochbestrahlte und hochaktive Materialien sehr verschiedenartigen Tests unterzogen wurden. Für zukünftige und ähnlich gelagerte Projekte wie z.B. der Kernfusion sind diese Erfahrungen sehr wichtig.

Die in Zusammenarbeit von Industrie und Forschungszentren durchgeführten F+E-Arbeiten haben die Wichtigkeit von guten technischen Dokumentationen für den Fortgang des Projektes aufgezeigt. Die Festlegung der Art, des Umfangs und der Form von Dokumentationen in einem frühen Stadium der Zusammenarbeit ist erforderlich und der Aufbau einer geeigneten Datenbank notwendig.

Schließlich wurde mit der Durchführung dieser Arbeiten auch dokumentiert, dass ein erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen Forschungszentren, die vornehmlich für die grundlagenorientierten Fragestellungen zuständig sind und der anwendungsorientierten Industrie sehr wohl möglich ist.