

KfK 4703
Februar 1990

**Strukturmechanische
Untersuchungen am 12%
Cr-Stahl X18 CrMoVNb12 1
(1.4914) im flüssigen
Pb-17Li-Eutektikum**

M. Grundmann
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4703

Strukturmechanische Untersuchungen
am 12% Cr-Stahl X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914) im
flüssigen Pb-17Li-Eutektikum*

M. Grundmann

* von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird der mögliche Einsatz des martensitischen 12%-Cr Stahles 1.4914 als Strukturwerkstoff im Blanketbereich eines Fusionsreaktors untersucht.

Nach einer kurzen Einführung in die für die Arbeit relevanten Grundlagen der Fusionstechnik wird ein Überblick über die Materialprobleme in einem Fusionsreaktor gegeben. Der Schwerpunkt der Betrachtungen liegt bei NET (Next European Torus) und hier insbesondere bei einem Tokamakreaktor mit einem wassergekühlten Pb-17Li Blanket, mit dem das Brüten von Tritium für die (D-T)-Fusionsreaktion realisiert werden soll.

Bezüglich der Materialprobleme wird deutlich, daß die Beanspruchung der Komponenten im Blanketbereich vielerlei Ursachen hat. So werden die Strukturen durch Strahlung (Neutronen), durch thermische und mechanische Spannungen (zyklische Betriebsweise) sowie durch chemisch-korrosiven Angriff (Flüssigmetall) gleichzeitig geschädigt.

Das Zusammenspiel von mechanischen Spannungszuständen und chemischen Auflösungsvorgängen und dessen Folge auf die Materialeigenschaften des 1.4914 wird im experimentellen Teil der Arbeit anhand von Zug-, Zeitstand-, Kurzzeitermüdungs- und Rißwachstumsversuchen simuliert bzw. studiert. Neben zahlreichen experimentellen Varianten wird auch der Werkstoffzustand entsprechend der zu erwartenden realen Betriebsbedingungen verändert.

Nach Auswertung aller Versuchsergebnisse und nach Abschluß eines umfangreichen Nachuntersuchungsprogrammes (Härtemessungen, Metallographie, Raster-, Transmissions-, Auger-Elektronenmikroskopie, Mikrosonde, GDOS sowie chemische Analytik) stand fest, daß ein schädigender Einfluß durch das Flüssigmetall Pb-17Li auf die mechanischen Eigenschaften des 1.4914 nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen zu beobachten ist. Im wesentlichen muß eine hohe Temperatur ($> 500^{\circ}\text{C}$), ein langzeitiger Kontakt mit dem Flüssigmetall sowie ein Mindest-Verformungszustand des Werkstoffes gewährleistet sein. In diesem Fall tritt ein vorzeitiges Versagen des Werkstoffes im Vergleich zu anderen Umgebungsmedien wie Luft oder Argon aufgrund eines materialabtragenden Lösungsangriffes durch das Flüssigmetall ein.

Aus all dem ist zu entnehmen, daß die Eignung des Werkstoffes als Strukturmaterial in einem Pb-17Li Blanket als akzeptabel zu bewerten ist und er dabei deutlich bessere Ergebnisse liefert als ein austenitischer Werkstoff.

Structural Mechanical Studies on the 12% Cr-Steel X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914) in Liquid Pb-17Li Eutectikum

Abstract

The possible application of the martensitic 12%-Cr steel 1.4914 as structural material of the fusion reactor blanket is examined within this study.

The introduction gives a survey on the relevant facts of the fusion technology, and the material problems are discussed. The discussion is mainly related to NET (NEXT EUROPEAN TORUS) in the version of a TOKAMAK with a water cooled Pb-17Li blanket, which should be used for the breeding of tritium for the (D-T) fusion reaction.

The material behaviour of the blanket component structures is influenced by several factors. The structural materials are impacted by irradiation (fast neutrons), by thermal and mechanical stresses (cyclic operation) and also by chemical-corrosive attack (liquid metal).

The superimposure of mechanical stresses and chemical dissolution processes and its consequences for the material properties of steel 1.4914 is simulated and studied in the experiments. Therefore, tensile, creep, low-cycle fatigue and fatigue crack growth tests in the liquid metal have been performed. The test parameters have been varied in a wide range as well as the external state of the material related to the real operational conditions.

The examination of the test results and of the numerous examinations of the material (measurement of hardness), metallographic studies and analyses using the scanning and transmission electron microscope, microprobe and AUGER microprobe, GDOS and classical chemical methods) made it sure that the liquid alloy Pb-17Li has an influence on the mechanical properties of the steel only under certain conditions. Necessary conditions are a high temperature ($> 500^{\circ}\text{C}$), a long lasting contact with the liquid metal and a minimum degree of deformation. If these conditions are fulfilled, an earlier end of life time occurs in Pb-17Li compared to gaseous environment (air or argon) due to the loss of material caused by the dissolution processes in the liquid alloy.

The results of these tests indicate that the steel 1.4914 is an acceptable structural material for a Pb-17Li blanket, in this respect it is superior to austenitic steels.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Der praktische Hintergrund: die Fusionstechnologie	3
2.1	Grundlagen der Fusion	3
2.1.1	Der Tokamak-Reaktor	5
2.2	Die verschiedenen Blanketkonzepte	7
2.2.1	Die Aufgabe des Blankets	8
2.2.2	Die Flüssigmetallblankets	9
2.3	Die im Blanketbereich in Betracht kommenden Strukturwerkstoffe	11
2.3.1	Austenitische Werkstoffe	11
2.3.2	Ferritisch-martensitische Werkstoffe	12
2.3.3	Vanadin-Basis-Legierungen	13
2.3.4	Niedrig aktivierbare Werkstoffe	14
2.4	Die Beanspruchungsformen der Strukturen im Blanketbereich	15
3	Der martensitische Stahl X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914)	17
3.1	Herstellung, Zusammensetzung und Wärmebehandlung	17
3.2	Struktur und Eigenschaften	22
4	Die eutektische Flüssigmetall-Legierung Pb-17Li	27
4.1	Herstellung und Struktur	27
4.1.1	Herstellung der Legierung Pb-17Li	27
4.1.2	Das Blei-Lithium-Phasendiagramm	29
4.1.3	Gehalt und chemische Aktivität des Lithiums	30
4.2	Physikalische und chemische Eigenschaften	31
4.2.1	Löslichkeit der Nichtmetalle in Pb-17Li	33
4.2.2	Löslichkeit der Metalle in Pb-17Li	36
4.2.3	Diskussion des Lösungsvermögens von Pb-17Li	38
5	Stand des Wissens zum Flüssigmetalleinfluß auf mechanische Eigenschaften von Strukturwerkstoffen	40
5.1	Die Niedertemperaturversuche	41
5.1.1	Die Flüssigmetallversprödung	41
5.1.2	Ergebnisse aus LME-Versuchen	44

5.2	Die Hochtemperaturversuche	46
5.2.1	Die Flüssigmetallkorrosion	46
5.2.2	Mechanische Versuche im Hochtemperaturbereich	52
6	Beschreibung der mechanischen Versuche und Nachuntersuchungen	55
6.1	Die mechanischen Versuche	55
6.1.1	Zugversuche	56
6.1.2	Zeitstandversuche	59
6.1.3	Ermüdungsversuche	65
6.1.3.1	Kurzzeitermüdung (LCF)	65
6.1.3.2	Ermüdungsrißwachstum (FCG)	71
6.2	Nachuntersuchungen	79
7	Die Ergebnisse der Versuche	83
7.1	Zugversuche	83
7.2	Ermüdungsversuche	101
7.2.1	Kurzzeitermüdung (LCF)	101
7.2.2	Ermüdungsrißwachstum (FCG)	117
7.3	Zeitstandversuche	126
8	Diskussion der Befunde	179
9	Zusammenfassung	213
10	Abkürzungen und Formelzeichen	218
11	Literatur	222

Strukturmechanische Untersuchungen am 12% Cr-Stahl X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914) im flüssigen Pb-17Li-Eutektikum

1. Einleitung

Im Jahre 1988 blickte man auf eine 50-jährige Geschichte der Kerntechnik zurück /1, 2/. Sie begann in Deutschland mit der Entdeckung der Kernspaltung durch Otto Hahn. Sie wird seit 1961 kommerziell angewendet und hat mittlerweile einen weltweit anerkannten Stand erreicht.

Von Anbeginn verhieß die Kernspaltung eine ressourcenschonende, versorgungssichere und kostengünstige Stromerzeugung für lange Zeit /3/. Diese Erwartungen bestimmen nicht nur die Kernenergiepolitik der Industrieländer, sondern sie sind auch ein wesentliches Element in deren Entwicklungspolitik gegenüber Drittländern mit anschwellender Bevölkerung.

Aus der Gefährdung der Wälder und des Klimas durch die Rückstände der Verfeuerung fossiler Energieträger /4/ ist der Kernenergie eine zusätzliche, umweltpolitische Aufgabe von möglicherweise entscheidender Bedeutung erwachsen.

Die Zukunft der industriellen Weiterentwicklung ist in starkem Maße an eine langfristige und sichere Versorgung mit Energie gebunden. Energiewirtschaftliche und energiepolitische Analysen müssen den Weg aufzeigen, den die technische Weiterentwicklung beschreiten soll. Bei der Bewertung der möglichen Energiequellen für unsere Energieversorgung muß deren Anwendbarkeit an den Kriterien Zuverlässigkeit, Wirtschaftlichkeit, Bedarf, Umweltschutz und Sozialverträglichkeit beurteilt werden. Dabei muß eine Diversifizierung der Energieversorgung ebenso sichergestellt werden /5, 6/.

Die zusehends wachsenden Bevölkerungszahlen, Luftverbesserung und Klimaaufrechterhaltung stellen an die nukleare Energieerzeugung Anforderungen von kaum abschätzbarer Dimension. Was diese Situation als prekär erscheinen läßt, ist die völlige Ungewißheit darüber, inwieweit die Uran-Förderung und -Prospektion den denkbaren Entwicklungspfaden des globalen Energiebedarfs auf Leichtwasser-Reaktor-Basis folgen kann, ab wann Uran-sparende Maßnahmen,

namentlich fortschrittliche Reaktoren und Wiederaufarbeitung, in großem Maßstab erforderlich sind, und ob solche Maßnahmen rechtzeitig realisiert werden können /7/. Vor diesem Hintergrund erhebt sich zwingend die Forderung nach Erschließung einer über alle Eventualitäten der zukünftigen Kernspaltungsentwicklung hinweghelfenden, quasi unerschöpflichen Energiequelle für die Stromerzeugung, nämlich die Kernfusion. Diesem Ziel dienen mittlerweile weltweite Forschungsanstrengungen.

Der heutige Entwicklungsstand sieht den Beginn einer großtechnischen Erprobungsphase frühestens Anfang des kommenden Jahrhunderts vor. Bislang wurden in internationaler Zusammenarbeit die kernphysikalischen und technischen Grundlagen verschiedener Konzepte erarbeitet.

In Europa haben sich mehrere Forschungseinrichtungen im Rahmen eines Kooperationsvertrages zum NET-Projekt (Next European Torus) zusammenschlossen. Dieses Designer-Team erarbeitet die Richtlinien der weiteren Entwicklung, deren Umsetzung in den einzelnen Versuchseinrichtungen vorgenommen wird /8/. Geplant ist ein magnetischer Plasmaeinschluß in einem Tokamakreaktor, der unter Anwendung einer Deuterium-Tritium-Reaktion sowie einem wassergekühlten Pb-17Li-Flüssigmetallblanket funktionieren soll. Im Kernforschungszentrum Karlsruhe befaßt man sich u.a. mit der Untersuchung der Materialbeanspruchungen unter Bestrahlung, Medieneinfluß und mechanischen Spannungszuständen.

In diesen Bereich fallen Untersuchungen über den Einfluß von Flüssigmetallen, die als Brutmaterial im Blanket in Betracht kommen, auf die mechanischen Eigenschaften von Strukturmaterialien.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß der eutektischen Pb-17Li-Legierungen auf den martensitischen Stahl X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914) untersucht. Zu diesem Zweck werden Zug-, Zeitstand- und Ermüdungsversuche, die die betriebsbedingten mechanischen Beanspruchungsformen simulieren sollen, in besagtem Medium durchgeführt. Referenzwerte werden in gleichen Versuchen in Luft und/oder Argon ermittelt. Ergebnisse aus Versuchen in Lithium und Blei sowie aus Korrosionsversuchen in Li, Pb und Pb-17Li werden zusätzlich herangezogen, um den Reaktionsmechanismus zwischen flüssiger und fester Phase bei überlagerter mechanischer Beanspruchung zu erklären.

2. Der praktische Hintergrund: die Fusionstechnologie

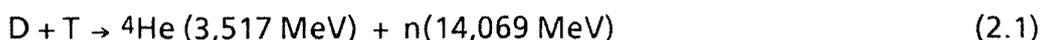
Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Fusionstechnologie zielen auf die Verwirklichung der thermonuklearen Reaktion von Deuterium und Tritium hin. Man befindet sich dabei noch im wissenschaftlich-technischen Grundstadium, da eine Plasmazündung bislang noch nicht demonstriert werden konnte /9/.

Die aufwendigen Arbeiten werden in internationaler Zusammenarbeit vorangetrieben /10/. Für das europäische Projekt NET (Next European Torus) werden innerhalb der europäischen Gemeinschaft die Arbeiten koordiniert /11/. Die unterschiedlichen Reaktorkonzepte, Blanketstudien sowie die verschiedenen Werkstoffe und deren Beanspruchungsformen werfen unterschiedliche Fragen auf. Um einen Überblick zu bekommen, wird im folgenden auf die Fragenkomplexe näher eingegangen.

2.1 Grundlagen der Fusion

Die physikalischen Grundlagen der Kernfusion bestimmen die Prinzipien der Anlagen zur Energiegewinnung. Im Gegensatz zur Kernspaltung (Spaltung schwerer Kerne) verschmelzen bei der Kernfusion zwei leichte Kerne. Bei dieser Reaktion wird kinetische Energie oder auch elektromagnetische Strahlung (γ -Strahlung) freigesetzt.

Der Helium-4-Kern (^4He , α -Teilchen) weist eine sehr große Bindungsenergie auf. Dies bewirkt eine hohe Energiefreisetzung, wenn er durch eine Kernverschmelzung gebildet wird. Die wichtigste Reaktion, die zu einem ^4He führt, verwendet die Wasserstoffisotope ^2H (Deuterium) und ^3H (Tritium). Diese D-T-Reaktion verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



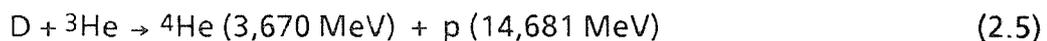
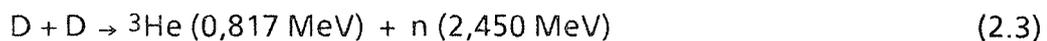
Die Zahlenangaben in Klammern bedeuten die freigesetzte Energie. Die gesamte Reaktionsenergie beläuft sich somit auf 17,586 MeV.

Für die Fusion der Kerne ist die Wechselwirkungsenergie U von Bedeutung, die eine Funktion des gegenseitigen Abstandes der Kerne ist. Sie wächst mit abnehmendem Abstand, weil die elektrostatische abstoßende Wechselwirkung (Coulomb-Kraft) zunimmt. Verringert sich der Abstand weiter, überwiegen die

Kernkräfte. Die Kerne bewegen sich unter einer anziehenden Kraft aufeinander zu. Damit die Kerne diesen Coulombwall überwinden können, benötigen sie eine hohe Energie in Form von kinetischer Energie (10-100 keV). Dies bedeutet nach der Beziehung,

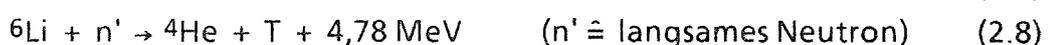
$$1 \text{ keV} \hat{=} 10 \text{ Mio K} \quad (2.2)$$

daß die Temperaturen im Bereich 10^8 - 10^9 K liegen müssen. Erschwert werden die Zusammenhänge im Plasma dadurch, daß nicht alle Kerne, die den Coulombwall überwunden haben, einen Fusionsstoß ausführen. Dieser tritt nur mit einer relativen Häufigkeit auf und ist abhängig von der mittleren Plasmadichte und der Einschlußzeit. Um den Fusionsprozeß zahlenmäßig definieren zu können, hat man Reaktionsparameter und Leistungsdichten berechnet. Aus diesen Berechnungen geht hervor, daß die D-T-Reaktion gegenüber den unten aufgeführten ebenfalls möglichen Fusionsreaktionen (Gl. (2.3)-(2.6)) die besten Werte bei den niedrigsten Temperaturen erreicht. Dies ist ein wesentlicher Grund dafür, daß man glaubt, ein zündfähiges Plasma zunächst nur über eine D-T-Reaktion realisieren zu können. Die weiteren Fusionsreaktionen sind:



An den Reaktionen (2.4) - (2.6) ist vorteilhaft, daß als Reaktionsprodukte keine Neutronen entstehen, sondern nur elektrisch geladene Kerne. Ihre kinetische Energie kann man mit hohem Wirkungsgrad durch Abbremsung in einem Magnetfeld direkt in elektrische Energie umwandeln.

Als wesentlicher Nachteil der D-T-Reaktion (Gl. (2.1)) ist der notwendige Einsatz von Tritium zu bewerten. Tritium ist nämlich in der Natur nicht als natürliches Element vorhanden. Es muß daher in dem Fusionsreaktor aus Lithium nach folgenden Reaktionen erbrütet werden /12, 13/:



Für D-T-Reaktionen sind verschiedene Reaktortypen entwickelt worden. Entsprechend dem Plasmaeinschlußverfahren unterscheidet man zwischen Reaktoren mit Trägheitseinschluß und Reaktoren mit magnetischem Einschluß. Da Reaktionen mit einem magnetischen Einschlußverfahren eine größere Bedeutung erlangt haben, wird im anschließenden Kapitel anhand des Tokamakreaktors näher auf dieses Funktionsprinzip eingegangen.

2.1.1 Der Tokamak-Reaktor

Beim magnetischen Einschlußverfahren bieten sich drei Konzepte an: Die Spiegelmaschine, der Stellerator und der Tokamak. Die Spiegelmaschine /14, 15/ und der Stellerator /16-18/ können im Dauerbetrieb gefahren werden. Dadurch unterliegen die Komponenten nicht den zyklischen Belastungen, wie sie bei einem Tokamak bedingt durch den Pulsbetrieb auftreten. Ein weiterer Vorteil ist die weniger komplizierte Anordnung der Komponenten. Der Tokamakreaktor ist jedoch plasmaphysikalisch am weitesten entwickelt. Daher ist seine technische Realisierung vor der anderer Reaktortypen zu erwarten.

Bei einem Tokamak erfolgt der Plasmaeinschluß über ein magnetisches Einschlußverfahren (vgl. Abb. 2.1). So erzeugen die Primärspulen ein poloidales und die Hauptfeldspulen ein toroidales Magnetfeld. In dem Plasma fließt ein elektrischer Strom mit einem eigenen Magnetfeld, das in Form konzentrischer Kreise das Plasma durchläuft. Durch diese Anordnung verschiedener Magnetfelder, die zueinander senkrecht stehen und sich zu einem resultierenden Feld addieren, wird in einem Tokamak der erforderliche Plasmaeinschluß bewirkt.

Aber auch bei diesen am weitesten entwickelten Reaktorkonzept sind die plasmaphysikalischen Vorgänge noch nicht vollkommen geklärt. Als wesentlicher Nachteil ist das Auftreten einer Abbruchinstabilität zu nennen, wobei der Plasmastrom plötzlich abreißt und der Plasmaeinschluß damit unterbrochen wird. Zudem kann der Tokamak nur in gepulster Form (ständige Neuzündung des Plasmas) betrieben werden, wodurch die Komponenten zusätzlich einer Ermüdungsbeanspruchung ausgesetzt werden. Als problematisch wird ebenfalls die kompakte und verkettete Spulenanordnung bei Wartungs- und Reparaturarbeiten angesehen /19, 20/.

Das Fusionstechnologieprogramm der Europäischen Gemeinschaft hat zum Ziel, in drei Entwicklungsschritten aufzuzeigen, daß die Fusionstechnologie physika-

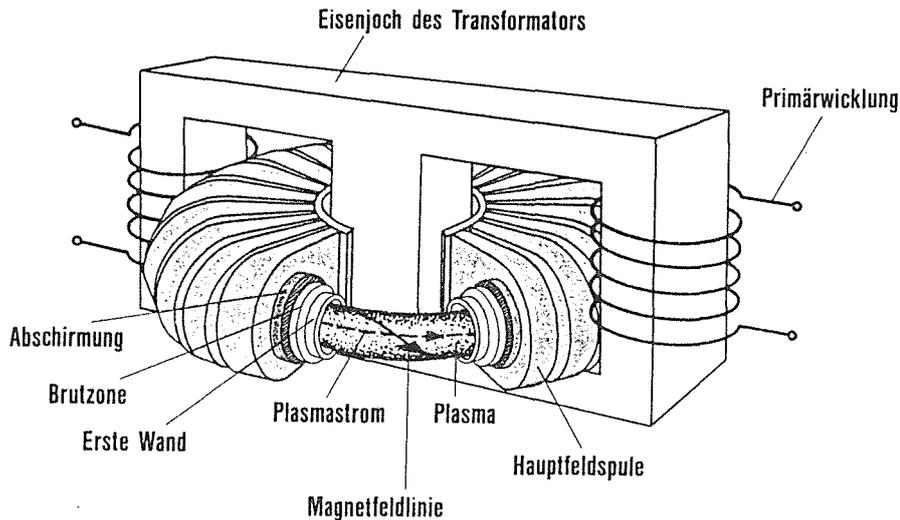


Abb. 2.1: Wirkungsweise des magnetischen Einschlusses in einem Tokamak /13/

lich und technisch machbar ist. Die einzelnen Schritte und ihre Zielsetzungen sind:

- JET (Joint European Torus): Lösung der physikalischen Probleme; momentan weltgrößter Torus
- NET (Next European Torus): Erzeugung eines brennenden Plasmas, Erprobung von Blanketmodulen und Bestätigung der Auslegungsdaten der einzelnen Komponenten; Inbetriebnahme ist für das Jahr 2000 geplant
- DEMO (Demonstration Fusion Reactor): vollständige Bestätigung der Energiegewinnung durch Kernverschmelzung, aber ohne einen Wirtschaftlichkeitsnachweis /21-23/.

Somit ist NET der nächste große Meilenstein. Abb. 2.2 zeigt den geplanten Aufbau dieses Reaktors. Alle Forschungs- und Entwicklungsarbeiten richten sich an den festgelegten Auslegungsdaten aus /24, 25/.

Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit sind die verschiedenen Blanket-Konzepte, die unterschiedlichen Blanketmaterialien und Strukturwerkstoffe sowie die Materialbelastungen, die in den folgenden Kapiteln vor dem Hintergrund NET beschrieben werden /26/.

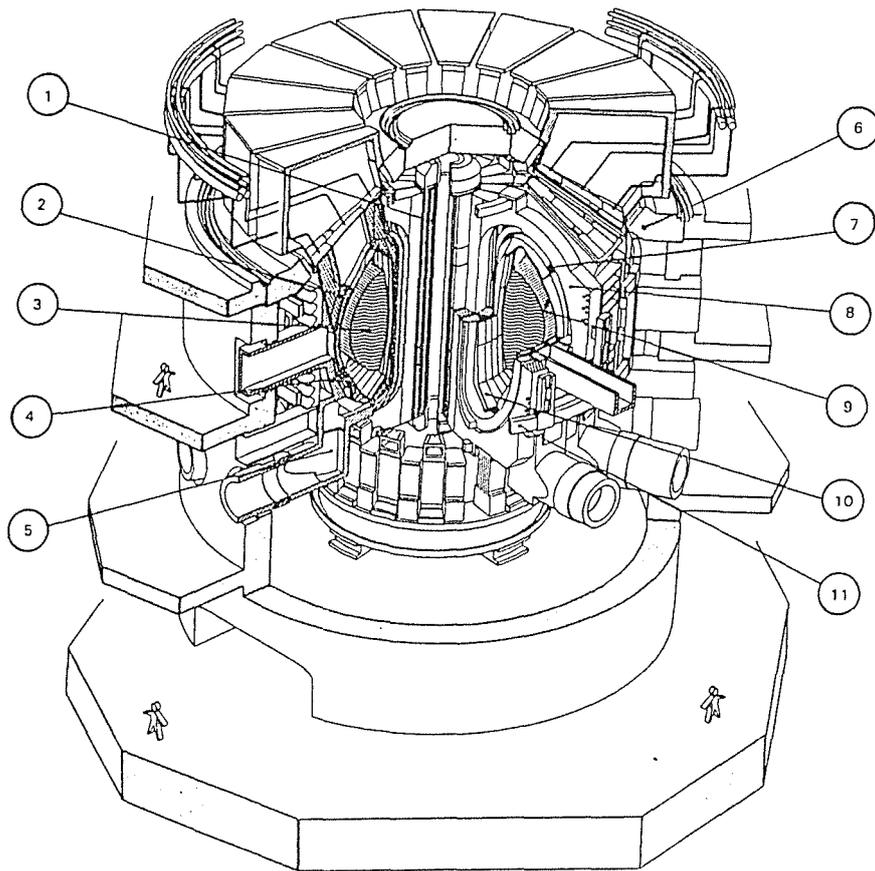


Abb. 2.2: Schematischer Überblick über die Hauptkomponenten der europäischen Entwicklungsstufe NET /22/

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1 Innere Poloidal­feldspulen | 7 aktive Richt­feldspule |
| 2 Blanket | 8 Toroidal­feldspulen |
| 3 Plasma | 9 Erste Wand |
| 4 Abschirmung | 10 Divertorplatten |
| 5 Pumpstützen | 11 Äußere Poloidal­feldspulen |
| 6 Kryostat | |

2.2 Die verschiedenen Blanketkonzepte

Der Aufbau von Brutblankets wird durch die Wahl des Brutmaterials, das als feste oder flüssige Phase vorliegen kann, bestimmt. Für beide Lösungsmöglichkeiten bieten sich verschiedene feste oder flüssige Brutstoffe an. Dazu kommen noch unterschiedlich kombinierbare Strukturwerkstoffe und Kühlmittel. Somit hatte man im Anfangsstadium viele Auswahlmöglichkeiten. Die "blanket comparison and selection study" /27/, eine kompakte und

zusammenfassende US-Studie über Auslegungs- und Entwicklungsstand von Fusionsreaktorblankets, gibt einen Überblick und eine Bewertung von Konzepten, die in einem Tokamak oder einer Spiegelmachine mit D-T-Reaktion anwendbar sind.

2.2.1 Die Aufgabe des Blankets

Im Blanket wird die Energie der Neutronen in Wärme umgewandelt und abgeführt. Außerdem wird Tritium erbrütet, um die D-T-Reaktion mit Brennstoff versorgen zu können.

Die D-T-Reaktion (Gl. (2.1)) setzt ein Neutron mit einer kinetischen Energie von 14,1 MeV frei. Dieses fliegt aus dem Plasma durch die erste Wand und muß im Blanket abgebremst werden. Bei der Abbremsung wird Wärmeenergie frei. Dies erfolgt durch elastische Stöße mit Atomkernen im Blanket. Die Wärmeenergie wird schließlich über einen Wärmetauscher einem Generator zur Stromerzeugung zugeführt.

Um den Verbrennungsvorgang aufrechtzuerhalten, muß dem Plasma ständig Deuterium und Tritium zugeführt werden. Tritium muß durch Kernreaktionen erzeugt werden. Dieser Vorgang findet im Blanket statt, und erfolgt durch die Reaktion eines Neutrons mit einem ${}^7\text{Li}$ und einem ${}^6\text{Li}$ -Isotop (Gl. (2.7) und (2.8)). Die eutektische Pb-17Li-Legierung weist eine zu geringe Lithium-Konzentration auf, die eine ausreichende Bruterate nicht gewährleisten kann. Doch tritt im Blei eine Neutronenvervielfachung auf: es wird ein Neutron eingefangen und zwei emittiert ((n, 2n)-Reaktion). Dieser Effekt kompensiert den Nachteil des geringen Lithiumanteils. Da die beiden emittierten Neutronen eine niedrigere Energie besitzen, wird im Fall des Pb-17Li nur über die Reaktionsgleichung (2.8) Tritium erbrütet. Das erbrütete Tritium muß aus dem Blanketmaterial extrahiert, gereinigt und wieder der Plasmareaktion zugeführt werden.

Die Wahl des Blanketkonzeptes, der Strukturwerkstoffe und der Blanketmaterialien wird daran ausgerichtet, wie gut sich die gestellten Aufgaben lösen lassen. Entsprechend einer Vielzahl von Bewertungskriterien ist im Laufe der Zeit eine große Anzahl von flüssigen und festen Blanketmaterialien zur Diskussion gestellt worden /27/, deren Umfang im Rahmen der europäischen Studien zu NET schon reduziert wurde /28,29/. Entsprechend der Thematik der vorliegenden Arbeit sind nur die Flüssigmetallblankets relevant.

2.2.2 Die Flüssigmetallblankets

Als flüssige Brutstoffe sind

- die Flüssigmetalle: (Li und Pb-17Li) und
- die erschmolzenen Salze wie FLiBe (LiF + BeF₂) oder wässrige Lithiumsalzlösungen einsetzbar /30, 31/.

Die wesentlichen Vorteile der Flüssigmetallblankets gegenüber den Blankets mit festen Brutstoffen liegen in der Möglichkeit, das flüssige Brutmaterial umzupumpen, wodurch eine Tritiumextraktion sowie Füll- und Austauschvorgänge erleichtert werden, in der hohen thermischen Leitfähigkeit und in der relativ einfachen Herstellungsweise.

Nachteile entstehen insbesondere durch Korrosion und Reaktionen mit Wasser oder der Atmosphäre. Zudem wird eine Mindest-Betriebstemperatur durch den jeweiligen Schmelzpunkt des Flüssigmetalls vorgeschrieben.

Für die Realisierung von Flüssigmetallblankets sind ebenfalls unterschiedliche Konzepte erarbeitet worden, die nach Art der Kühlung unterteilt werden in:

- selbstgekühlte Blankets /32/
- Wasser-gekühlte Blankets /33, 34/ und
- Helium-gekühlte Blankets /35/.

Beim selbstgekühlten Blanket (Abb. 2.3) übernimmt das Flüssigmetall zwei Aufgaben gleichzeitig: Erbrüten von Tritium und Kühlung. Die Vorteile dieses Konzeptes liegen in einem geringeren konstruktiven Aufwand. Ein nicht zu unterschätzendes Problem sind jedoch die magneto-hydrodynamischen Druckverluste (MHD). Diese resultieren aus der Wechselwirkung zwischen dem starken Magnetfeld und der Flüssigmetallströmung. Durch eine spezielle Strömungsführung und den Einsatz von isolierenden Strömungskanaleinsätzen kann der MHD-Effekt weitgehend beherrscht werden. Die Verwendung von Beryllium als Neutronenvervielfacher erübrigt ein zusätzliches Blanket, um eine ausreichende Brutrate zu erreichen /32/.

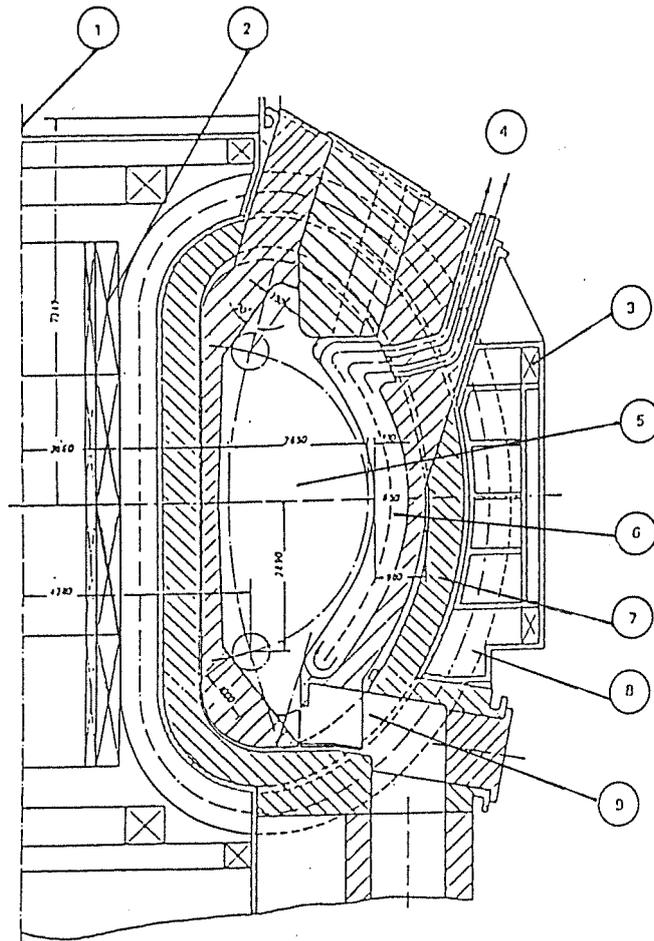


Abb. 2.3: Schnittdarstellung eines selbstgekühlten Blankets /31/

- | | |
|------------------------------|------------------------|
| ① Torusachse | ⑥ Blanket |
| ② Innere Poloidal­feldspulen | ⑦ Neutronenabschirmung |
| ③ Äußere Poloidal­feldspulen | ⑧ Toroidal­feldspulen |
| ④ Pb-17Li-Ein/Auslaß | ⑨ Pumpstützen |
| ⑤ Plasmabrennraum | |

Beim wassergekühlten Blanket (Abb. 2.4) wird das Flüssigmetall nur mit geringer Strömungsgeschwindigkeit umgewälzt, da es keinen Wärmetransport übernehmen muß. Das Problem des MHD-Effektes entfällt daher weitgehend. Dafür erfordern die komplexen Rohrstrukturen allerdings einen höheren konstruktiven Aufwand und stellen durch die Vielzahl der Schweißverbindungen ein hohes Versagensrisiko dar. Zudem kann die Effizienz der Tritiumextraktion durch Permeationsverluste ins Kühlwasser herabgesetzt werden /34/.

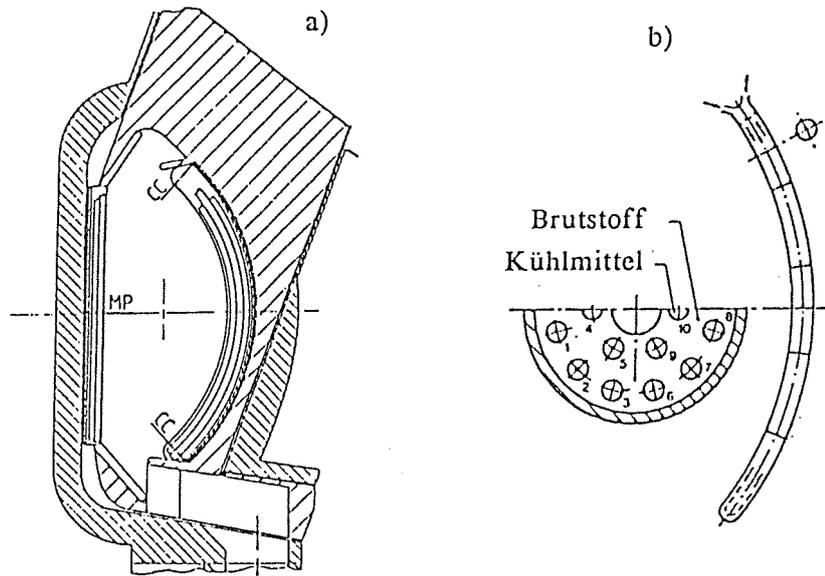


Abb. 2.4: Wassergekühltes Flüssigmetallblanket
a) Gesamtüberblick
b) Detail eines Blanketsegments /23/

Die Heliumkühlung stellt einen weiteren Entwicklungsschritt dar und ist für den DEMO-Reaktor gedacht. Damit läßt sich die thermische Energie effizienter in elektrische umwandeln, und zudem ist das Problem des Wasserkühlrohrbruches umgangen.

2.3 Die im Blanketbereich in Betracht kommenden Strukturwerkstoffe

Aus den Erfahrungen beim Bau von Spaltreaktoren haben sich drei Werkstoffgruppen, die austenitischen Stähle, die ferritisch-martensitischen Stähle und die Vanadin-Basis-Legierungen, als besonders interessant erwiesen.

In letzter Zeit finden "low activation materials" (LAM) Beachtung. Hierzu können Werkstoffe aus allen drei obengenannten Gruppen gehören, wenn sie die Anforderungen hinsichtlich einer niedrigen Aktivierbarkeit erfüllen.

2.3.1 Austenitische Werkstoffe

Für diese Werkstoffgruppe existieren die meisten experimentellen Daten, da sie schon für die Spaltreaktoren in großem Umfang auf die relevanten Eigenschaften (Strahlenschädigung, Festigkeit, Duktilität, Korrosionsbeständigkeit u.a.) hin geprüft worden sind. Sie werden daher meist als Referenzwerkstoffe herangezogen /36/. In den USA und in Japan erprobt man den PCA /37/ und in

Europa (NET) den 316L /38/, deren chemische Zusammensetzung Tab. 2.1 zu entnehmen ist.

	C	Si	Ti	Cr	Mn	Ni	Mo
PCA	0,05	0,5	0,3	14	2	16	2
316L	0,03	0,8	0,05	17	2	12,5	2,5

Tab.: 2.1: Chemische Zusammensetzung der austenitischen Werkstoffe PCA und 316L; die Zahlenangaben sind in Masse-%

Gesicherte Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren sowie zahlreiche Datenblätter über physikalische, thermische und mechanische Eigenschaften zeichnen diese Werkstoffgruppe aus. Eine hohe Duktilität unter verschiedenen mechanischen Beanspruchungsformen und eine akzeptable Schwellneigung unter Bestrahlung sind weitere Vorteile.

Besonders nachteilig sind eine hohe thermische Ausdehnung und eine hohe Aktivierungsrate. Bedingt durch die niedrige thermische Leitfähigkeit weisen die Austenite nur einen eingeschränkten Temperatureinsatzbereich unter Bestrahlung auf, da die thermischen Oberflächen- und Volumenbelastungen nicht in ausreichender Form abgebaut werden können /36, 38, 39/. Zudem haben Korrosionsversuche in flüssigem Pb-17Li aufgezeigt, daß diese Werkstoffgruppe für einen Einsatz in diesem Blanketmaterial oberhalb 450°C ungeeignet ist (vgl. Kap. 5.2.1).

2.3.2 Ferritisch-martensitische Werkstoffe

Auch diese Werkstoffgruppe weist eine große Zahl von Stählen auf, die intensiv untersucht worden sind und die sich in der Praxis bewährt haben. In der Nukleartechnik finden Stähle mit unterschiedlichen Cr-Gehalten Einsatz. So gilt vorrangig das Interesse in den USA den 2 1/4% Cr-Stählen /40/ und in Japan den 9% Cr-Stählen /41/. Tab. 2.2 gibt einen Überblick über die möglichen 12 % Cr-Stähle, ihre Zusammensetzung und ihr Herkunftsland /42/.

Gegenüber den Austeniten besitzen diese Werkstoffe höhere Festigkeitswerte bei Temperaturen $\leq 500^{\circ}\text{C}$, eine bessere Kompatibilität mit flüssigem Pb-17Li und eine verminderte Schwellneigung. Weitere Vorteile liegen in einem

Stahltyp	Werkstoffnummer	Wt. %									Herstellerland
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Sonst.	
12%Cr	FI	0,10	0,18	0,41	12,10	0,49					U.K.
12%Cr-Mo	1KH12M252	0,15	1,8	0,4	12,70	0,20	1,60				U.S.S.R.
12%Cr-Mo-V	FV607	0,13	0,40	0,77	11,16	0,62	0,89	0,32			U.K.
	CRM-12	0,19	0,45	0,54	11,80		0,96	0,30			U.K.
	1.4923	0,21	0,37	0,50	11,20	0,42	0,83	0,21			B.R.D.
	HT9	0,20	0,38	0,59	11,95	0,62	0,99	0,30		0,52W	U.S.A.
12%Cr-Mo-V-Nb	FV448	0,10	0,46	0,86	10,70	0,65	0,60	0,14	0,26		U.K.
	EM12	0,10	0,30	0,75	11,9		1,70		0,25		F.
	EM12	0,19	0,33	0,61	10,4		0,90	0,53	0,36		F.
	1.4914	0,11	0,45	0,35	11,3	0,70	0,50	0,30	0,25	0,007B 0,0029N	B.R.D.

Tab. 2.2: Verschiedene 12% Cr-Stähle /44/

ausgeglichenen thermischen Verhalten (geringe Wärmedehnung bei guter Wärmeleitung) und einer geringeren Tendenz zur Heliumversprödung /43-45/.

Das Auftreten einer Duktil-Spröd-Übergangstemperatur (DBTT), schlechte Schweißbarkeit (Wärmebehandlung) und eingeschränkte mechanische Eigenschaften unter Bestrahlung (Verfestigung des Gefüges) werfen beachtenswerte Probleme auf /39, 46, 47/.

2.3.3 Vanadin-Basis-Legierungen

Diese Gruppe von Legierungen ist für den Einsatz in Flüssigmetall-gekühlten Reaktoren entwickelt worden. Neuerdings wird die Anwendung in Fusionsreaktoren in Betracht gezogen /48-50/.

In den USA hat man besonderes Augenmerk auf diese Legierungen gerichtet. Untersuchungen zeigten, daß die Legierungen der Zusammensetzung V15Cr1Si und V-9Cr-3.3Fe-1.2Zr-0,054C (VANSTAR) sehr geeignet sind /51, 52/. In Europa wird die für den Schnellbrüter entwickelte Legierung V3Ti1Si untersucht.

Die besondere Attraktivität der V-Legierungen liegt in den günstigen Bestrahlungseigenschaften, der geringen Hochtemperaturversprödung und Aktivierung (vgl. Kap. 2.3.4). Hinzu kommen hohe Festigkeitswerte in einem Temperaturbereich zwischen 600-650°C, sehr gute thermophysikalische Eigenschaften (hohe thermische Leitfähigkeit und niedriger thermischer

Ausdehnungskoeffizient) und gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber Flüssigmetallen.

Zur Herstellung und Verarbeitung (insbesondere Schweißbarkeit) sowie zu den mechanischen Eigenschaften liegen noch relativ wenige Erfahrungen vor. Die Reaktivität mit oxidierenden Gasen und Wasserstoff ist ebenfalls als großer Nachteil zu nennen /50-52/.

2.3.4 Niedrig aktivierbare Werkstoffe

In diese Gruppe sind solche Werkstoffe (Low Activation Materials, LAM) einzugliedern, deren Aktivierung durch Kernreaktionen zum einen schnell abklingt, die aber auch zum anderen keine toxischen Isotope entwickeln. Die Beachtung beider Punkte ist wichtig, da die Verbesserung des einen auf Kosten des anderen gehen kann, so daß hinsichtlich des Abklingverhaltens ein LAM vorliegen kann, in dem durchaus toxische Radionuklide enthalten sein können.

Durch das günstige Abklingverhalten kann eine Handhabung von eingesetzten Komponenten, eine Wiederaufarbeitung und eine Abfallbeseitigung schneller und risikoloser durchgeführt werden /53/.

Bei der Herstellung von LAM's sollten Legierungselemente wie V, Cr, Mn und Fe und in begrenzter Konzentration Si, Ti, Ta, W verwendet werden. Dagegen müssen Elemente wie Ag, Tb, Ho, Bi, Nb, Mo, Ni vermieden werden, da sie das Abklingverhalten nachteilig beeinflussen.

Betrachtet man die obengenannten Legierungselemente und ihre Einordnung, so stellt man fest, daß die Vanadin-Basis-Legierungen bei guter Reinheit der Ausgangsstoffe als LAM eingestuft werden können. Bei den Stählen dagegen muß man die Legierungselemente Ni, Mo, Nb durch andere ersetzen.

Bei den austenitischen Stählen wird Ni durch Mn ersetzt. Dabei gilt es zu beachten, daß Mn kein so guter Austenitstabilisator wie Ni ist. Als Beispiel ist hier zu nennen: Fe-15Mn-(5-15)Cr und Fe-30Mn-(0-10)Cr /54/.

Bei den ferritisch-martensitischen Stählen müssen die Legierungselemente Mo, Nb aber auch Ni, Cu und N reduziert werden ($\leq 0,01$ %). Mo wird durch W und

Nb durch Ta ersetzt. Darüberhinaus wird vermehrt V zugesetzt. Beispiele hierfür sind 9Cr-2WV, 9Cr-2WVTa oder 12Cr-2WV /55,56/.

2.4 Die Beanspruchungsformen der Strukturen im Blanketbereich

Zum Blanketbereich gehören neben dem eigentlichen Blanket unter anderem die erste Wand, der Divertor und der Schutzschild. Es müssen hier verschiedene Anforderungen unter dem Einfluß von Strahlung, Teilchenbeschuß, starken magnetischen Feldern und thermischen, chemischen sowie mechanischen Belastungen erfüllt werden. Aus Sicherheitsgründen ist die Konstruktion und Dimensionierung der ersten Wand und der Blanketstrukturen besonders wichtig.

Die erste Wand ist die Struktur, die die unterschiedlichsten und intensivsten Beanspruchungen zu ertragen hat /57/. Von der Plasmaseite her ist das Material geladenen Teilchen niedriger und mittlerer Energie (Plasmateilchen) und hochenergetischen Neutronen ausgesetzt. Diese bewirken je nach Energieinhalt in dem Werkstoff Oberflächen- oder Volumeneffekte. Diese mikroskopischen Effekte können dann zu makroskopischen Änderungen der Werkstoffeigenschaften führen /58/.

Unter Oberflächeneffekten sind die Vorgänge Zerstäubung, Blasenbildung und Wärmeschock zu verstehen. Die Volumeneffekte wie Leerstellenbildung und Transmutationen werden durch die energiereichen Neutronen, die das Material durchdringen, verursacht. Als sekundäre Volumeneffekte sind in diesem Zusammenhang das Schwellen, die Materialhärtung und -versprödung sowie das bestrahlungsinduzierte Kriechen zu nennen /59/. Diese Volumeneffekte induzieren im Material Spannungszustände, die von den zyklischen Temperaturgradienten und den elektromagnetischen Kräften überlagert werden/60/.

Bei der Beschreibung der Beanspruchungsformen von Strukturen im Blanketbereich stellt sich die Aufgabe, alle Spannungsquellen zu identifizieren und das Materialverhalten bei überlagerter Strahlenschädigung und Flüssigmetalleinfluß zu untersuchen /60-62/. Auf der plasmaabgewandten Seite im Blanketbereich findet eine Wechselwirkung zwischen Flüssigmetall und den Werkstoffen der ersten Wand sowie der Kühlkanäle statt. Es können hier chemische Vorgänge wie Lösungsangriff und Massetransport ablaufen. Diese Vorgänge werden durch die hohe Temperatur, die inneren Spannungen und die Strahlenschädigungen in

starkem Maße begünstigt /63/. Faßt man die geschilderten Beanspruchungen zusammen, so muß ein geeigneter Werkstoff unter folgenden Kriterien getestet bzw. ausgewählt werden:

- 1) Festigkeit und Duktilität bei Einsatztemperatur
- 2) Beständigkeit dieser Eigenschaften
 - a) unter Bestrahlungsbedingungen
 - b) in Umgebung mit einem Flüssigmetall.

Die Klärung des unter Punkt 2b) angesprochenen Problemkreises hat die vorliegende Arbeit zum Inhalt. Die mechanischen Beanspruchungsformen werden durch Zug-, Zeitstand-, Ermüdungs- und Rißwachstumsversuche simuliert. Die Versuche werden im Flüssigmetall durchgeführt, um den Einfluß des Blanketmaterials Pb-17Li auf die mechanischen Eigenschaften von Strukturstoffen zu untersuchen.

3. Der martensitische Stahl X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914)

Nachdem das Interesse der Nukleartechnik an dieser Werkstoffgruppe geweckt worden war, wurde ein Einsatz in einem Spaltreaktor vorgesehen /64/. Im Laufe der Zeit versuchte man, diesen Werkstoff entsprechend den nuklearen Anforderungen zu optimieren /65, 66/. Wegen der für den Reaktorbau gewonnenen Erfahrungen wurde der Stahl 1.4914 als möglicher Strukturwerkstoff in einem Fusionsreaktor diskutiert. Zu diesem Zweck wurde im Auftrag des KfK eine spezielle Charge mit der Chargennummer 53645 und der Bezeichnung MANET-1 bei der Fa. Saarstahl erschmolzen. Diese Charge wurde in das Versuchsprogramm des NET-Teams aufgenommen.

3.1 Herstellung, Zusammensetzung und Wärmebehandlung

Die Herstellung erfolgte nach dem SV4-Schmelzverfahren. Danach wird das Ausgangsmaterial im Vakuuminduktionsofen erschmolzen und in einem zweiten Schritt in einem Vakuumlichtbogenofen umgeschmolzen. Die angelieferten Halbzeuge wurden anschließend in verschiedenen Warm- und Kaltumformvorgängen sowie Oberflächenbehandlungen auf den endgültigen Ausgangszustand des Probenrohmaterials gebracht /67/.

Die beim Hersteller und im Institut durchgeführten Analysen ergaben die chemische Zusammensetzung, die der Tab. 3.1 zu entnehmen ist. Als Analyseverfahren wurde in erster Linie die Emissionsspektalanalyse mit Glimmlampe (GDOS, vgl. Kap. 6.2) angewendet.

Während einer Wärmebehandlung können im Stahl so unterschiedliche Prozesse wie Phasenumwandlungen, Bildung von Sekundärphasen, Rekristallisation u.ä. ablaufen, die entsprechende Veränderungen der Werkstoffstruktur (Korngröße, Härte, Duktilität, Ausscheidungsgrad, Versetzungsstruktur) hervorrufen können /65, 68/. Für den vorliegenden Werkstoff sollte eine Wärmebehandlung gefunden werden, die ein deltaferritfreies und homogenes Martensitgefüge mit einer Primäraustenit-Korngröße von ungefähr 40 μm zur Folge hat. Besonderes Augenmerk wurde auf die Unterdrückung des Deltaferrits gelegt. Deltaferrit fördert nämlich durch seinen höheren C-Gehalt beim Anlassen Karbidausscheidungen entlang der Phasengrenzen. Diese können bei mechanischer Beanspruchung als Keime für erleichterte Rißbildung wirken, so daß ein schnellerer Rißfortschritt entlang der Primäraustenit-Korngrenzen erfolgt. Dar-

	NET-Charge MANET-1	
	Hersteller	Institut
C	0,13	0,146
Si	0,37	0,35
Mn	0,82	0,76
P	0,005	0,003
S	0,004	0,005
Cr	10,6	10,85
Ni	0,87	0,97
Mo	0,77	0,79
V	0,22	0,20
Nb	0,16	0,153
Al	0,054	-
B	0,0085	-
N	0,02	-
Co	0,01	0,001
Cu	0,015	0,005
Ti	-	0,007
Zr	0,053	-

Tab. 3.1: Chemische Zusammensetzung des Stahles X 18CrMoVNb 12 1 (1.4914) nach Analysen des Hersteller und des Institut-Labors

überhinaus bewirkt ein Deltaferritanteil eine deutliche Erhöhung der DBT-Temperatur /67/.

Aus dem Zeit-Temperatur-Umwandlungs- (ZTU)-Schaubild (Abb. 3.1) können für den Werkstoff folgende Umwandlungspunkte entnommen werden:

$$A_{c1b}: 790^{\circ}\text{C}; A_{c1e}: 870^{\circ}\text{C}; M_s: 310^{\circ}\text{C}; M_f: 155^{\circ}\text{C}.$$

Man erkennt daraus, daß erst bei sehr langsamen Abkühlgeschwindigkeiten ($<0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) der Bereich der Perlitbildung erreicht werden kann. Somit sind an die Abkühlgeschwindigkeiten keine besonderen Anforderungen zu stellen, da man bei Luftabkühlung eine Abkühlgeschwindigkeit von $\lambda = 1,0$ erreicht. Der Wert λ ist die Zeit in Sekunden multipliziert mit 0,01, die für die Abkühlung zwischen 800 und 500°C benötigt wird. Weiterhin ist bemerkenswert, daß sich der Bereich der einsetzenden Karbidausscheidungen bis zu Werten von $\lambda = 0,3$ erstreckt. Somit hat man schon nach dem Austenitisieren eine erste Belegung der

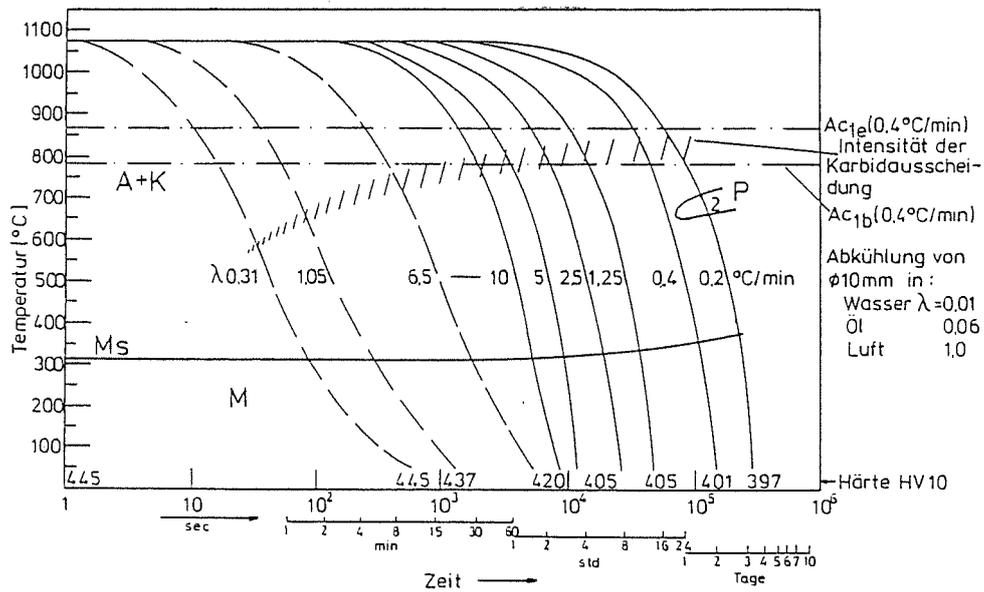


Abb. 3.1: Kontinuierliches ZTU-Schaubild des 1.4914 (MANET-1); Austenitierung 1075°C; A + K $\hat{=}$ Austenit- und Karbidbereich; P $\hat{=}$ Perlitbildungs-bereich; Ms: $\hat{=}$ Beginn der Martensitbildung; M $\hat{=}$ Martensitbereich; λ $\hat{=}$ Abkühlungsparameter /69/.

Korngrenzen mit Karbidausscheidungen vorliegen. (Bezüglich weiterer Anmerkung zum Ausscheidungsverhalten und der sich daraus ergebenden Struktur siehe Kap. 3.2).

Abb. 3.2 gibt Aufschluß über die Abhängigkeit der Härte von der Härtetemperatur. Danach wird das Maximum oberhalb von 950°C erreicht und bleibt bei weiterer Steigerung der Härtetemperatur bei dem konstanten Wert von HV30 = 400-420. Korngrößenbestimmungen ergaben, daß bei 1075°C ein feines Korn (Korngröße 15-25 μm entsprechend ASTM 8-9) entsteht. Diese Temperatur wurde als Austenitisierungs-(Härte-)temperatur festgelegt, zumal von der Anlaßglühung kein Einfluß auf die Korngröße zu erwarten ist.

Aus dem Anlaßverhalten (Abb. 3.3 und 3.4) ist zu entnehmen, daß in dem Temperaturbereich zwischen 700-750°C ein Vergütungszustand erzielt wird, bei dem Festigkeit und Duktilität in einem guten Verhältnis zueinander stehen. Der starke Abfall der Härte bei einer Temperatur $>$ 550°C ist damit zu erklären, daß die hohe Versetzungsdichte, die aus der schlagartigen Martensitbildung herrührt, in der Lattenstruktur des Gefüges durch Erholung nachhaltig abgebaut wird. Aus all diesen Erfahrungen wurde für den Werkstoff eine Wärmebehandlung festgelegt, die Tab. 3.2 zu entnehmen ist.

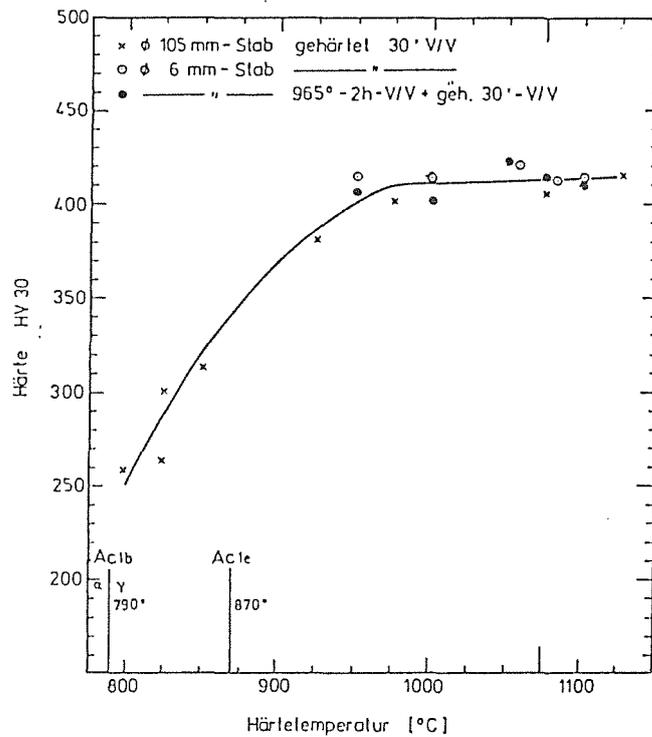


Abb. 3.2: Härte des 1.4914 (MANET-1) in Abhängigkeit von der Härte-temperatur /69/.

Schritt	Glühung	Temperatur	Dauer	Abkühlgeschwindigkeit
1	Normal-	950°C	2 h	< 30 K/min
2	Austenitisierungs-	1075°C	0,5 h	< 30 K/min
3	Anlaß-	750°C	2 h	< 15 K/min

Tab. 3.2: Wärmebehandlungsschritte für den Werkstoff 1.4914 (MANET-1); die Abkühlung erfolgt jeweils bis RT

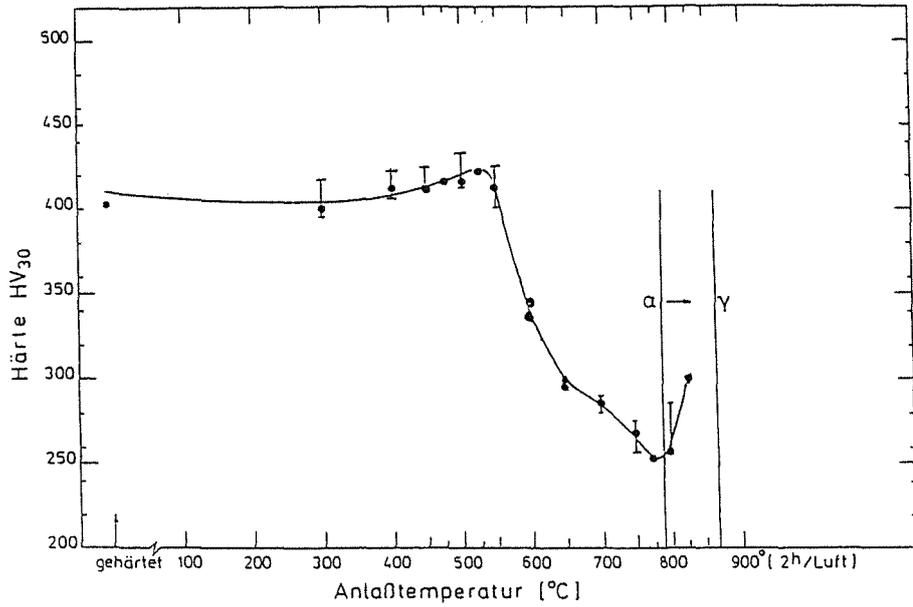
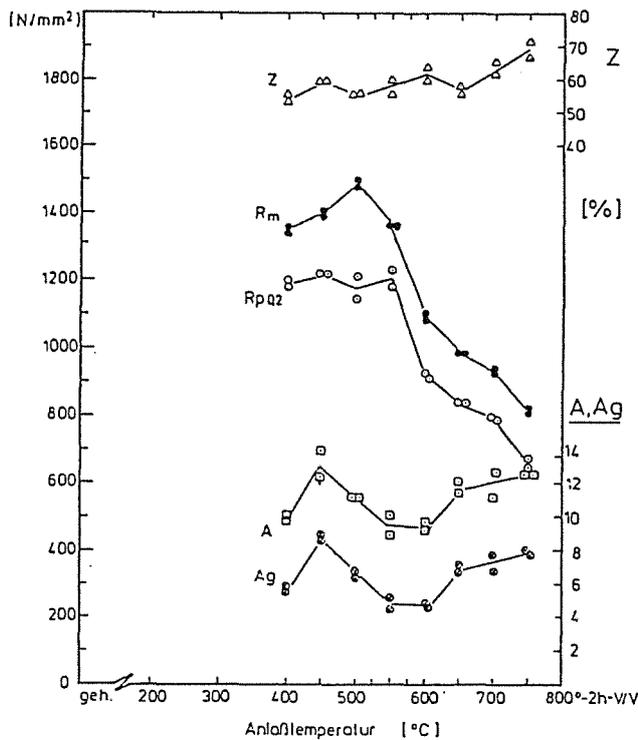


Abb. 3.3: Härte des 1.4914 (MANET-1) als Funktion der Anlaßtemperatur (Vergütungsschaubild) /69/.

Abb. 3.4:

Verlauf von Festigkeit und Duktilität in Abhängigkeit der Anlaßtemperatur: 1.4914 (MANET 1)

- R_m: Zugfestigkeit
- R_{p0,2}: 0,2%-Streckgrenze
- Z: Einschnürungsdehnung
- A: Bruchdehnung
- Ag: Gleichmaßdehnung /69/



Der Vergütungsbehandlung wurde eine Normalglühung vorgeschaltet, die oberhalb der α - γ Umwandlungstemperatur liegt. Damit wird ein stabiles, gleichmäßiges und feinkörniges Gefüge erzielt. Darüberhinaus wird stets die Bildung von Deltaferrit verhindert /70/.

3.2 Struktur und Eigenschaften

Abb. 3.5 zeigt eine TEM-Aufnahme des Gefüges nach der Austenitisierung bei 1075°C, 1/2 h. Man sieht deutlich die Lattenstruktur des Martensits, die eine starke Bündelung innerhalb des Austenitkorns aufweist. Zudem erkennt man die aus der schlagartigen Martensitbildung herrührende hohe Versetzungsdichte.

Zusätzliche chemische Analysen der Ausscheidungen anhand von Extraktionsreplikas ergaben, daß nach dem Abschrecken Primärkarbide aus der Schmelze des Typs MX und Sekundärphasen aus dem Abschreckvorgang der Typen M_2X , M_3X , $M_{23}C_6$ und M_7C_3 vorliegen. Tab. 3.3 charakterisiert diese Phasen näher.

Nach der Anlaßglühung bei 750°C / 2 h ergeben sich in dem Gefüge entscheidende Veränderungen, die kontinuierlich mit steigender Temperatur und nachhaltig ab 600°C einsetzen (vgl. Abb. 3.3). Es findet eine sehr starke Bildung von $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen statt (Abb. 3.6). Diese Korngrenzenbelegung erfolgt nun in derart starkem Umfang, daß man kaum noch die Lattengrenzen von den ehemaligen Austenitkorngrenzen unterscheiden kann (Abb. 3.7). Dieser Vorgang ist vorrangig von einer Fe-Cr-Mobilität geprägt, die bis zu Temperaturen von 800°C festzustellen ist /71/. Gleichzeitig löst sich die M_2X -Phase auf. Es erfolgt eine starke Abnahme der Versetzungen in der Lattenstruktur. Bei dieser hohen Anlaßtemperatur von 750°C treten somit starke Erholungseffekte im gesamten Gefüge auf, deren Ausmaß damit zu begründen ist, daß man sehr nahe der A_{c1} -Temperatur (α - γ -Umwandlung) ist /72/.

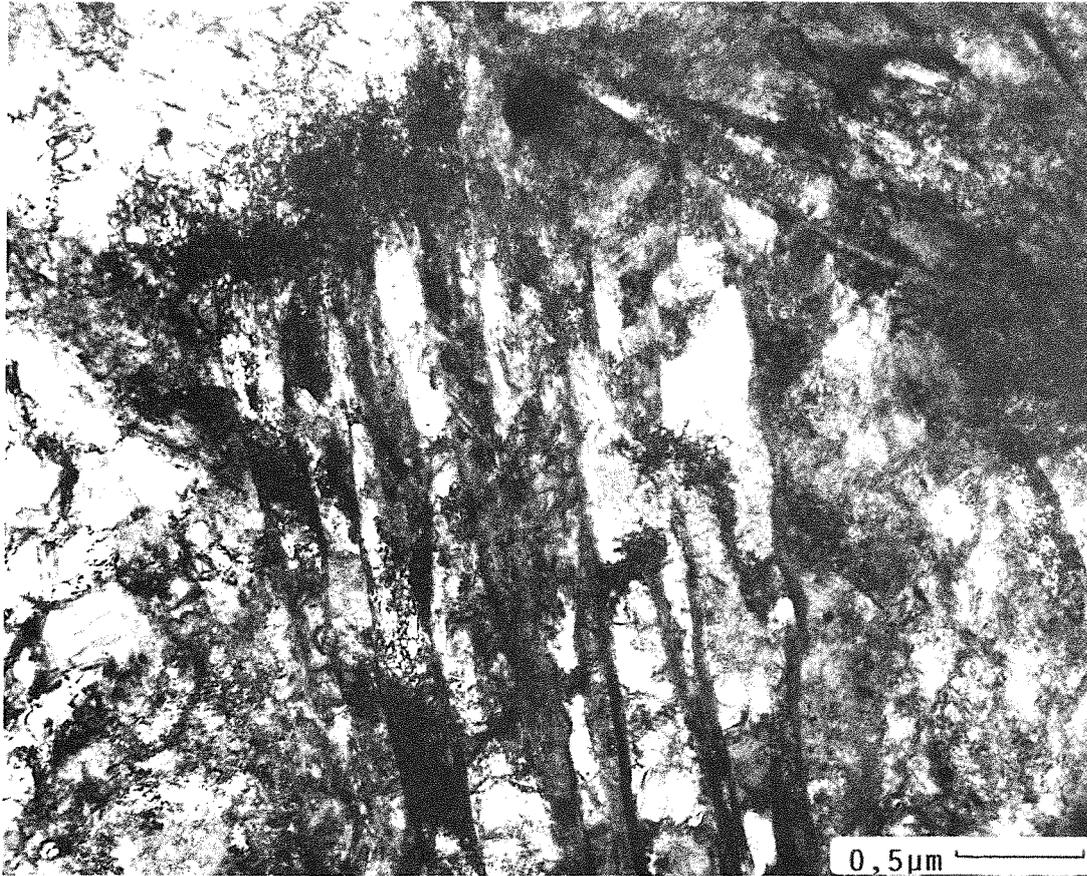


Abb. 3.5: Mikrostruktur des Stahles 1.4914 nach einer Austenitisierungsglühung bei 1075°C / 1/2 h

Typ	Bestandteile	Bezeichnung	Ausscheidungs- bereich
MX	Nb, Zr; C, N	Nb (C, N); Zr(C, N)	Matrix
M ₂ X	Cr, Fe, Mo; C, N	(Fe, Cr, Mo) ₂ C, N	Latten
M ₃ X	Fe; C	Fe ₃ C	Saumbereich
M ₂₃ C ₆	Cr, Fe, Mo, V; C	(Cr, Fe, Mo, V) ₂₃ C ₆	Korngrenzen
M ₇ C ₃	Cr, Fe; C	(Cr, Fe) ₇ C ₆	Korngrenzen

Tabelle 3.3: Die verschiedenen Ausscheidungstypen, ihre Bestandteile und Ausscheidungsbereiche im Gefüge des Stahles 1.4914 nach der Austenitisierung.

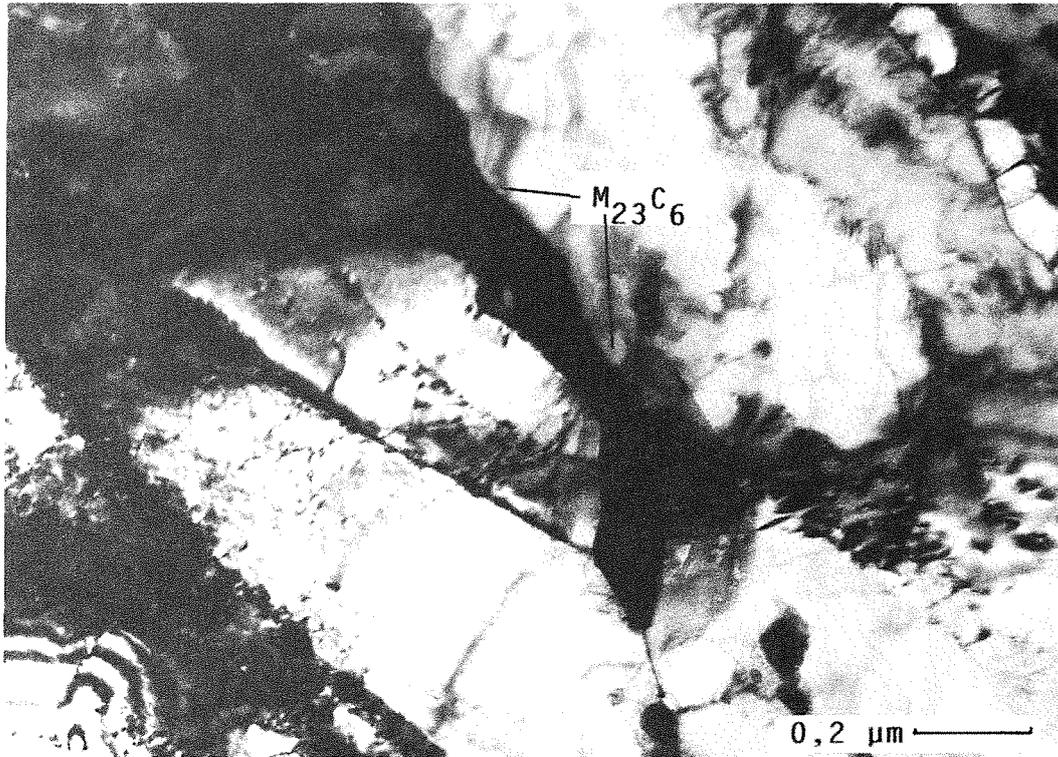


Abb. 3.6: $M_{23}C_6$ Ausscheidung an einer Korngrenze des Werkstoffes 1.4914

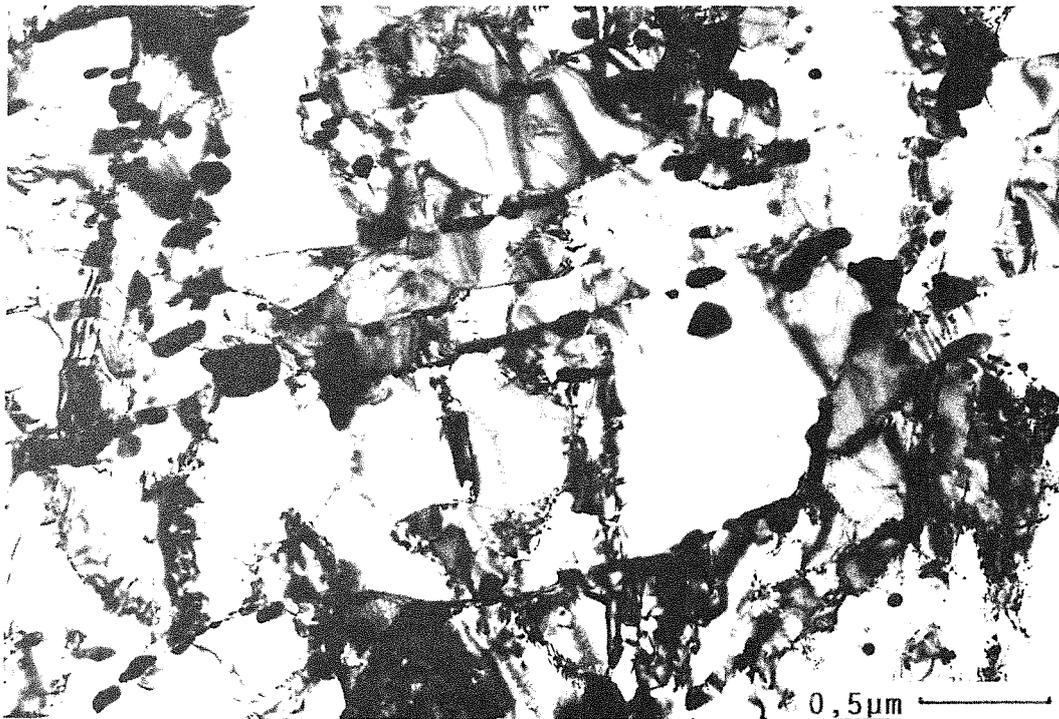


Abb. 3.7: Mikrogefüge des Stahles 1.4914 nach der vollständigen Vergütungsbehandlung: $1075^{\circ}C / 1/2 h + 750^{\circ}C / 2 h$

Die homogen in der Matrix verteilten Niobkarbide und Zirkoncarbonitride prägen nicht nur das Erscheinungsbild des Mikrogefüges sondern auch die mechanischen Eigenschaften dieses Werkstoffes (Abb. 3.8 und 3.9). Sie stellen eine harte fest mit der Matrix verbundene Phase dar, die die Festigkeit und den Reißwiderstand des Gefüges positiv beeinflusst. In Abb. 3.8 erkennt man ein in der Matrix eingebettetes Niobkarbid. Zudem werden die ehemalige Lattenstruktur und die Lattenpakete in den Austenitkörnern sichtbar. Abb. 3.9 zeigt einen metallographischen Schliff des Vergütungsgefüges mit einem eingelagerten Zirkoncarbonitrid. Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß der Werkstoff gefügemäßig durch die Legierungsbildung und die Wärmebehandlung soweit optimiert ist, daß die Korngrenzensegregation bei 475°C keine nachteiligen Auswirkungen (475°C-Versprödung) bezüglich des Bruchverhaltens hat /73/.

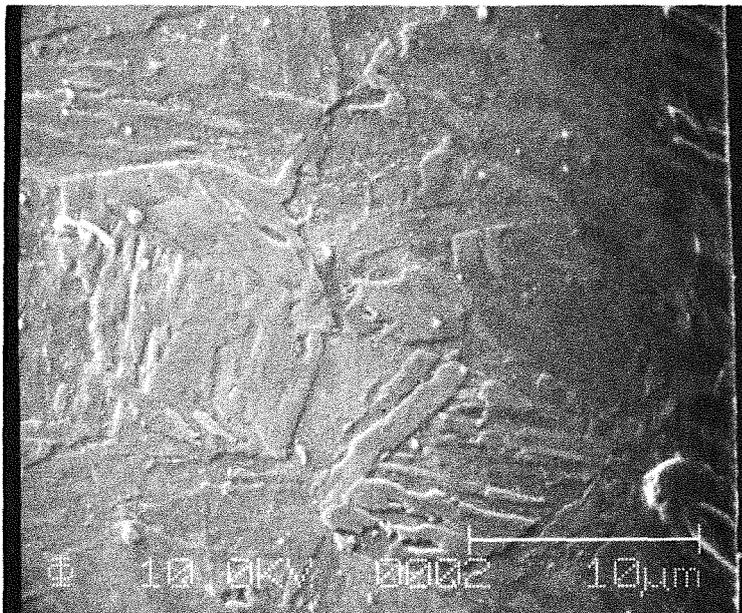
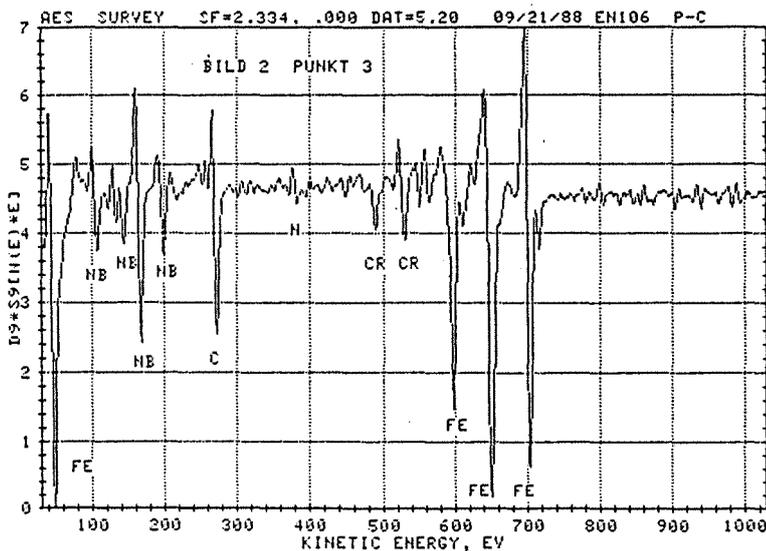


Abb. 3.8 a, b:

AUGER-Mikroskopie an wärmebehandeltem Ausgangswerkstoff 1.4914 (MANET-1)
a) Übersichtsaufnahme, Vergrößerung 3000:1
b) AES-Spektrum eines Niobkarbidteilchens (P1)

a)



b)



Abb. 3.9: Metallographie des Vergütungsgefüges des Stahles 1.4914 (MANET-1)
Präparation: Pikrinsäure + Salzsäure

Tabelle 3.4 faßt wesentliche Eigenschaftswerte des Stahles 1.4914 (MANET-1) im vergüteten Zustand (970°C / 2 h - 1075°C / 1/2 - 750°C / 2 h) zusammen.

Austenitkorngröße	16 - 23 μm
Härte bei RT	HV30 = 240-250
Rm / Rp bei RT 300°C 550°C	850 / 730 MPa 730 / 620 MPa 430 / 400 MPa
E-Modul bei RT 550°C	225000 MPa 173000 MPa
Bruchdehnung RT 300°C 550°C	20% 18% 30%

Tab. 3.4: Mechanische Kennwerte des Stahles 1.4914 (MANET-1)

4. Die eutektische Flüssigmetall-Legierung Pb-17Li

Nachdem anfänglich Lithium wegen der hohen Brutrate und der guten Tritiumlöslichkeit als das ideale Brutmaterial galt, wurde dessen Einsatz wegen der chemischen Reaktivität mit der Zeit als bedenklich erachtet. Pb-17Li weist zwar Nachteile bezüglich der Tritiumlöslichkeit und der hohen Dichte auf, hat aber in Versuchen mit Luft und Wasser keine stark exothermen Reaktionen gezeigt. Aus Sicherheitsüberlegungen heraus wird daher die Verwendung von Pb-17Li bevorzugt untersucht /74, 75/.

4.1 Herstellung und Struktur

Die Herstellung der eutektischen Legierung Pb-17Li wird durch die metallkundlichen und chemischen Gegebenheiten und die Erfordernisse, ein möglichst nicht verunreinigtes Endprodukt zu erhalten, beeinflusst. Im kleinen Maßstab (bis zu 1 kg) wurde die Legierung in eigenen Versuchen hergestellt. Größere Mengen wurden von der Industrie (Metallgesellschaft AG, Frankfurt) oder entsprechend ausgerüsteten Laboratorien (CEA de Fontenay-aux-Roses) bezogen.

4.1.1 Herstellung der Legierung Pb-17Li

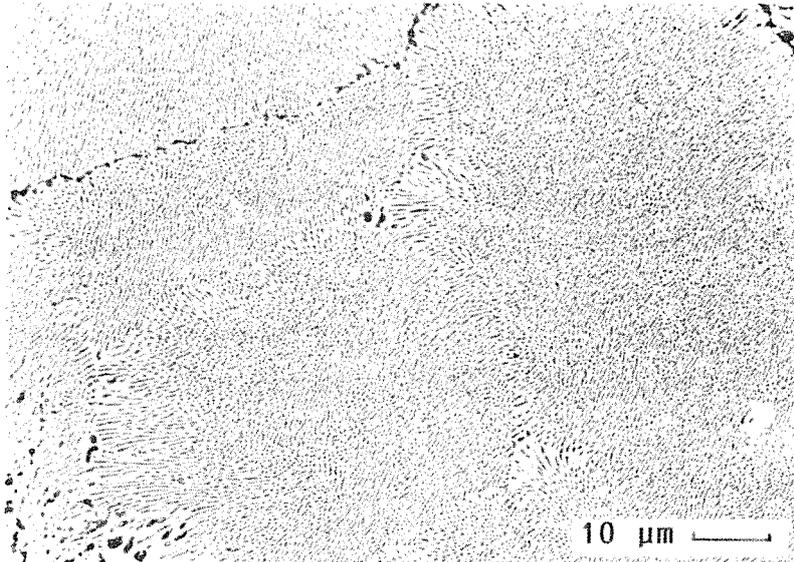
Zur Herstellung der eutektischen Legierung Pb-17Li im eigenen Labor wurden hochreine Ausgangsprodukte, Lithium von 99,94% Reinheit und Blei von 99,999% Reinheit verwendet. Die Erschmelzung der Legierung erfolgte in inerter Atmosphäre (Argon mit $P_{O_2} \leq 10^{-6}$ bar und $P_{H_2O} < 10^{-6}$ bar; P_{N_2} ist nicht genau spezifiziert, liegt bei $\leq 10^{-4}$ bar). Lithium wurde in der Box in kleine Stücke geschnitten und portionsweise unter ständigem Rühren in die Bleischmelze eingebracht, da eine hohe örtliche Lithium-Konzentration zur Ausscheidung von Li_7Pb_2 führt, das bei 350-400°C nur sehr schwer in der Schmelze gelöst werden kann /76/. Die eutektische Zusammensetzung wurde durch Messung der Erstarrungstemperatur und durch chemische Analysen (Bestimmung des Li-Gehaltes) kontrolliert. Metallographische Untersuchungen zeigen ein entsprechendes eutektisches Gefüge (Abb. 4.1 a,b).

Bei der Herstellung der Legierung im größeren Maßstab wird eine Verteilung des Lithiums im Blei durch Einbringung kleiner Mengen in Bohrungen eines Bleiblockes erreicht. Da es trotzdem zu einer lokalen Anreicherung und der Bildung der schwerschmelzenden Phase Li_7Pb_2 kommt, wird der Graphit-Vakuumtiegel auf über 725°C erhitzt, um diese Phase im Blei zu lösen. Dabei muß auch hier die

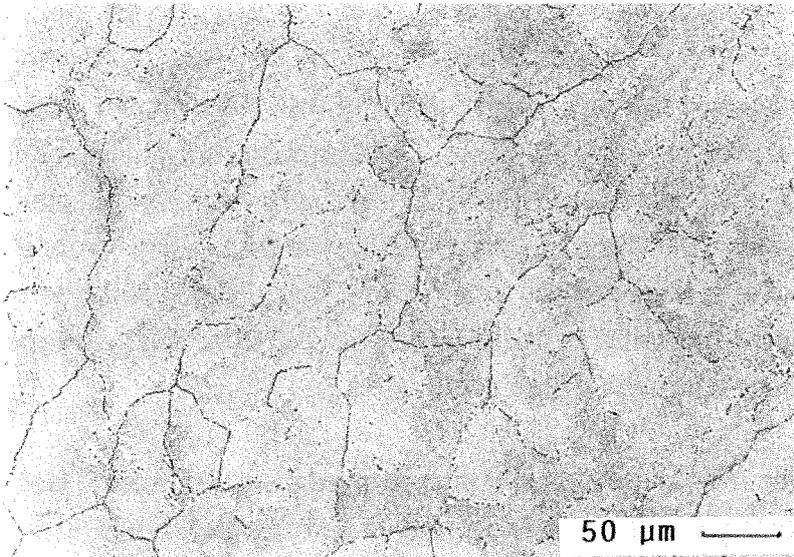
Schmelze bewegt werden. Bei der Erstarrung kann es durch Segregation und Gravitation aufgrund der hohen Dichte-Unterschiede der Phasen ($\rho_{Pb} = 11,35 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{PbLi} = 7,86 \text{ g/cm}^3$ $\rho_{Li} = 0,53 \text{ g/cm}^3$ /76/) zu einer Anreicherung des Lithiums in den höheren Schichten kommen. Deshalb sollten die Barren in horizontaler Ausrichtung erstarren. Die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt der angelieferten Legierung entsprachen den eutektischen Größen. Die Mikrostruktur zeigt ein typisches homogenes Feingefüge (Abb. 4.2)

Abb. 4.1 a, b:

Metallographisches Bild der Mikrostruktur der Pb-17Li-Legierung; im Labormaßstab erschmolzen
a) Vergrößerung: 1:200
b) Vergrößerung: 1:1000 /76/



a)



b)

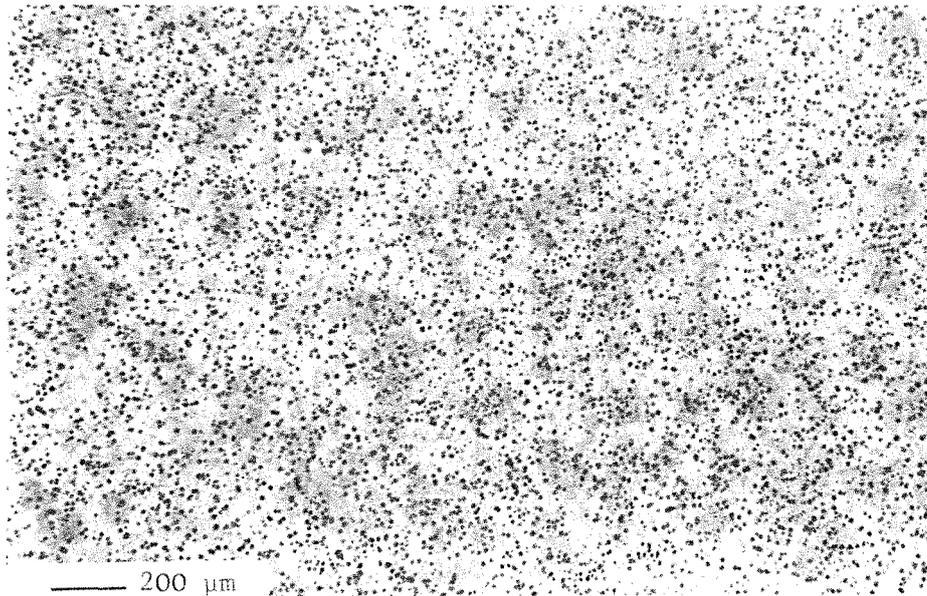


Abb. 4.2: Mikrostruktur der Pb-17Li-Legierung, die im großtechnischen Stil bei der Metallgesellschaft hergestellt wurde; Vergr. 1:50 /76/

4.1.2 Das Blei-Lithium-Phasendiagramm

Das Phasendiagramm (siehe Abb. 4.3), das im Detail nur noch im Bereich der hochschmelzenden Verbindungen präzisiert worden ist, geht auf HANSEN-ANDERKO /77/ zurück /78/. Chemische und Röntgenbeugungsuntersuchungen haben die kubische Phase $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$, die hexagonale Phase Li_7Pb_2 , das kubische Li_3Pb und das monokline Li_8Pb_3 identifiziert /79/.

Für die bleireiche Seite des Phasendiagramms spielt vor allem die Phase LiPb eine Rolle, da dieser Bereich ein quasi-binäres System LiPb-Pb darstellt. Das LiPb wurde in den Modifikationen $\beta\text{-LiPb}$, der kubischen Hochtemperaturmodifikation ($a = 2,563 \text{ \AA}$ bei 220°C), und dem $\beta'\text{-LiPb}$, rhomboedrisch ($a = 3,542 \text{ \AA}$ und $\alpha = 89,5^\circ$) beschrieben /78, 79/.

In dem quasi-binären System LiPb-Pb ist die eutektische Legierung mit 83 at-% (99,32 Masse-%) Blei die Zusammensetzung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt: $T_m = 235^\circ\text{C}$. Der Lithiumgehalt beträgt 17 at-% (0,68 Masse-%). Das reine Blei schmilzt bei 327°C , die intermetallische Verbindung LiPb hat den Schmelzpunkt $T_m = 482^\circ\text{C}$.

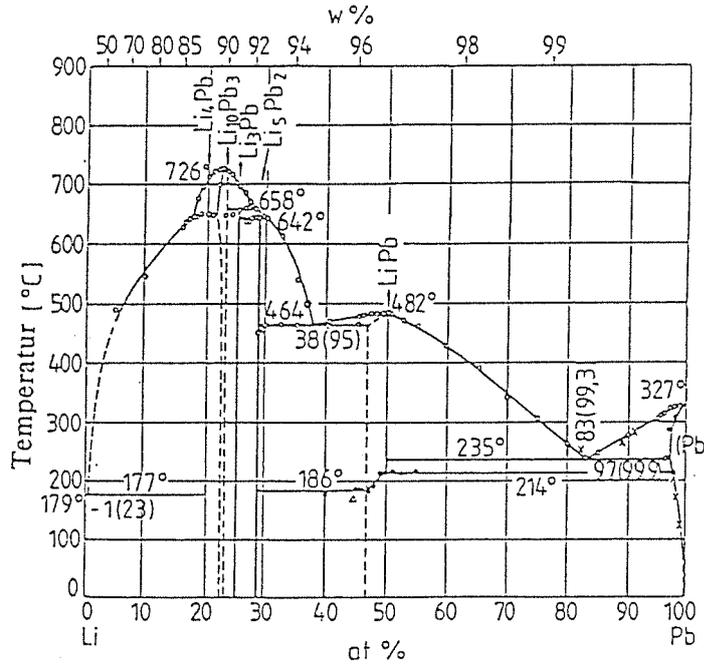


Abb. 4.3: Phasendiagramm des Systems Li-Pb /77/

4.1.3 Gehalt und chemische Aktivität des Lithiums

Die Legierungen der Metalle Blei und Lithium sind durch die Tendenz zur Bildung stöchiometrischer intermetallischer Verbindungen gekennzeichnet und daher Gegenstand physikalisch-chemischer Untersuchungen gewesen. Die Li-Pb Systeme gehören zur Klasse der Legierungen, in denen Elektronenübergang von einer zur anderen Komponente eintreten kann und die teilweise ionische Verbindungen aufweisen können /80/. Diese Vorgänge sind ausgeprägt im Konzentrationsbereich der Bildung der hochschmelzenden Verbindungen, die demnach teilweise salzartigen Charakter besitzen.

Die feste Phase LiPb ist die mit der eutektischen Legierung sich im Gleichgewicht befindliche Phase. Die chemische Stabilität des LiPb beeinflusst die chemische Aktivität des Lithiums in der geschmolzenen Legierung. BUXBAUM /81/ gibt die von ihm entwickelte Gleichung zur Berechnung der chemischen Aktivität des Lithiums a_{Li} an:

$$\ln a_{Li} = 0,084 - \frac{7000}{T} \tag{4.1}$$

Die daraus für Temperaturen von 523 K (250°C) und 723 K (450°C) berechneten Werte sind in der Tabelle 4.1 aufgeführt und mit experimentellen Werten

verglichen. Meßwerte aus der Legierung Pb-17Li stammen von de SCHUTTER et al. /82/ und BHAT et al. /83/. Die Berechnungen führten zu Werten, die in den Experimenten mit elektrochemischen Sonden recht gut bestätigt wurden. Vergleichbare Werte wurden auch in elektrochemischen Zellen mit schmelzflüssigem Elektrolyt (eutektische Schmelze von Li F und Li Cl) gemessen. Alle Ergebnisse wurden auf die starke Wechselwirkung der Metalle Li und Pb zurückgeführt /84/. SABOUNGI et al. /80/ haben in ähnlichen Versuchen bei 932 K (695°C) Aktivitätskoeffizienten für Lithium ermittelt, die mit den Werten der Tabelle 4.1 gut übereinstimmen. Aus dieser Arbeit geht auch hervor, daß eine Überschußüberstabilität der Verbindung auch für den Konzentrationsbereich Pb-17Li, wenn auch abgeschwächt, vorhanden ist. Einen Beitrag der Verbindungsbildung zur Mischungsenthalpie des Systems Li-Pb folgern auch PREDEL et al. /85/ aus kalorimetrischen Untersuchungen. Die Übereinstimmung dieser Befunde mit Meßergebnissen des Lithiumdampfdruckes in KNUDSEN-Zellen /86/ ist sehr gut.

Temperatur	a_{Li} berechnet	a_{Li} gemessen	a_{Li} gemessen
523 K (250°C)	$1,674 \cdot 10^{-6}$	$1,703 \cdot 10^{-6}$	$0,85 \cdot 10^{-6}$
723 K (450°C)	$1,270 \cdot 10^{-4}$	$1,260 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$
Zitat	/81/	/82/	/83/

Tabelle 4.1: Chemische Aktivität a_{Li} des Lithiums im System Pb-17Li aus Rechnung und Experiment

4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Wechselwirkung der Komponenten im System Li-Pb beeinflusst die physikalischen und chemischen Eigenschaften derartig, so daß sie sich nicht aus den Eigenschaften der metallischen Elemente ableiten lassen.

Die physikalischen Eigenschaften sind der Übersichtlichkeit wegen in Tab. 4.2 zusammengefaßt.

Die chemischen Eigenschaften der eutektischen Schmelze Pb-17Li werden durch die Bildung der intermetallischen Verbindung PbLi und die dadurch bedingte starke Herabsetzung der chemischen Aktivität des Lithiums bestimmt. Das

Physikal. Eigenschaft	Berechnungsgleichung im angegebenen Temp.-Bereich	Einheit	T = 508 K T = 238°C
Spez. Wärme	$c_p = 0,195 - 9,116 \cdot 10^{-6} \cdot T$ 508 K < T < 800 K	J/gK	0,1904
Schmelzwärme	ΔH_m	J/g	33,9 ± 0,34
Dichte	$\rho_e = 10,45(1 - 161 \cdot 10^{-6} \cdot T)$ 508 K < T < 625 K	g/cm ³	9,60
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda_l = 1,95 \cdot 10^{-2} + 19,6 \cdot 10^{-5} \cdot T$ 508 K < T < 625 K	W/cm K	0,1191
elektr. Widerstand	$\rho_{el} = 102,3 \cdot 10^{-6} + 0,0426 \cdot 10^{-6} \cdot T$ 508 K < T < 933 K	Ωm	123,9 · 10 ⁻⁶
Viskosität	$\eta = 0,187 \cdot \exp(11640/R \cdot T)$ 521 K < T < 1000 K	m Pa·s	T = 520 K 2,7954

Tab. 4.2: Einige physikalische Eigenschaften von Pb-17Li; entnommen von /87/

beeinflusst auch die Reaktivität der Legierung mit Wasser, Wasserdampf oder Luftsauerstoff.

Die verminderte Reaktivität läßt sich quantitativ ausdrücken als freie Enthalpie der Reaktion des Lithiums mit Wasserdampf oder Sauerstoff für die Fälle des Vorliegens von reinem Lithium und der eutektischen Schmelze mit Gehalten von PbLi (siehe Tab. 4.3).

Metall	Li-Dichte in g/cm ³	Reaktionsenthalpie der Bildung von LiOH		Reaktionsenthalpie der Bildung von Li ₂ O	
		KJ/g Li	KJ/cm ³	KJ/g Li	KJ/cm ³
Li	0,48	31,2	15,0	43,7	21,0
Pb-17Li	0,063	19,2	1,1	31,6	1,8

Tab. 4.3: Reaktionsenthalpie der Flüssigmetalle mit Wasserdampf und Luft bei 800 K (527°C) /31/

Die Verdünnung des Lithiums in der Legierung bewirkt zusätzlich einen äußerst geringen Betrag der Reaktionsenthalpie pro Volumeneinheit. Diese geringen Werte bedeuten, daß beim Zutritt von Wasserdampf oder Luft zum Pb-17Li keine stark exothermen Reaktionen ablaufen.

Entsprechend reaktionsträge verhält sich die Legierung gegenüber den Nichtmetallen Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, die mit reinem Lithium exotherm unter der Bildung stabiler Verbindungen reagieren.

Die Reaktionen der Schmelze mit festen Metallen sind noch weitgehend unbekannt. Sie sind aber auf Grund der Eigenschaften der Legierung Pb-17Li weit mehr vom Bestandteil Blei als vom Lithium, das an das Blei gebunden ist, geprägt. Während Lithium durch die Bildung sehr stabiler ternärer Phasen auf Korngrenzenausscheidungen und auf im Werkstoff gelöste Nichtmetalle eine extrahierende Wirkung hat, ist das in der Pb-17Li-Schmelze nicht mehr der Fall. Blei ist in dieser Hinsicht indifferent.

4.2.1 Löslichkeit der Nichtmetalle in Pb-17Li

Die Löslichkeit der Nichtmetalle in Pb-17Li kann für das Materialverhalten von Bedeutung sein, da diese Elemente zwischen den Werkstoffen und dem Flüssigmetall ausgetauscht werden können. Festigkeit und Duktilität der Werkstoffe werden oft durch optimierte Konzentrationen von nichtmetallischen Elementen bestimmt. Die Austauschvorgänge können diese Konzentrationen in Randbereichen und der Matrix verändern. Infolgedessen kann es zu Festigkeitsabnahmen, Duktilitätsverlusten und in extremen Fällen zur Bildung spröder Schichten kommen.

Das Löslichkeitsverhalten der Elemente in Pb-17Li kann über die Konzentration c definiert werden. Die in Tab. 4.4 zusammengefaßten Daten beziehen sich auf den Sättigungszustand: $c_{i,j}^s$ mit i für das gelöste Element und j für das Lösungselement.

Die Löslichkeit von Sauerstoff wurde anhand von Berechnungen als sehr niedrig vorausgesagt /81/. Messungen mit Sauerstoffsonden /89/ und zusätzliche chemische Analysen /83/ haben gezeigt, daß die Löslichkeit von Sauerstoff in der Pb-17Li-Schmelze noch viel geringer als nach diesen Berechnungen ist (Tab. 4.4).

Die stark streuenden Meßwerte liegen zwischen den durch die Gl. (4.2) und (4.3) angegebenen Grenzen:

$$\log c_{O,PbLi}^s (\mu g/g) = 2,945 - \frac{4016}{T} \quad (4.2)$$

$$\log c_{O,PbLi}^s (\mu g/g) = 5,488 - \frac{6145}{T} \quad (4.3)$$

Die Löslichkeit von Wasserstoff berechnet BUXBAUM /81/ nach Gl. (4.4):

$$\log c_{H,PbLi}^s = 0,6004 - \frac{3384}{T} \quad (4.4)$$

Neuere Messungen /92/ haben deutlich geringere Sättigungskonzentrationen ausgewiesen (Tab. 4.4). Bei 723 K wurde eine relativ hohe Diffusivität $D = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ gemessen /92/. Pb-17Li hat somit nur eine schwache Fähigkeit, Wasserstoff (und somit auch Tritium) zu lösen bzw. in Lösung zu halten.

Für die Stickstofflöslichkeit in Pb-17Li wird über die Konzentration von BUXBAUM /81/ folgende Berechnungsgleichung (4.5) angegeben.

$$\log c_{N,PbLi}^s = 2,2321 - \frac{2506}{T} \quad (4.5)$$

Diese Zahlenwerte sind durch Messungen noch nicht bestätigt worden. Es gibt jedoch Hinweise dafür, daß die Löslichkeit deutlich niedriger ist als berechnet. So haben Korrosionsversuche, bei denen die Pb-17Li-Schmelze mit einem höheren Stickstoffpartialdruck im Gleichgewicht stand, keinen Stickstoffeffekt gezeigt /94/.

Da Kohlenstoff in Werkstoffen eine bedeutende minore Komponente ist, die für die Stabilität der Struktur ebenso wie für die mechanischen Eigenschaften bestimmend sein kann, kommt der Kohlenstoffchemie in dem Flüssigmetall besondere Bedeutung zu, da sie den Austausch des Elements zwischen festem Werkstoff und flüssigem Medium steuert. Jedoch gibt es bislang noch keine gesicherten Erkenntnisse zur Kohlenstoffchemie in Pb-17Li.

Aus Versuchen zur Löslichkeit von Kohlenstoff in Lithium /94/ und Blei /95/ haben sich folgende Beziehungen für die Sättigungskonzentrationen ergeben:

Nichtmetalle	Konzentration $c_{i,j}^s$ bei Sättigung in $\mu\text{g/g}$			Quelle
	T = 523 K	T = 723 K	T = 773 K	
1a) Sauerstoff in Pb-17Li				
$c_{\text{O,PbLi}}^s$ gerechnet	0,39	9,3	16,0	/81/
$c_{\text{O,PbLi}}^s$ gemessen	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	/89/
1b) Sauerstoff in Pb; $c_{\text{O,Pb}}^s$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	1,7	5,9	/90/
1c) Sauerstoff in Li; $c_{\text{O,Li}}^s$	1,5	970	1760	/91/
2) Wasserstoff in Pb-17Li				
$c_{\text{H,PbLi}}^s$ gerechnet	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$8,34 \cdot 10^{-1}$	1,67	/81/
$c_{\text{H,PbLi}}^s$ gemessen	-	$4,9 \cdot 10^{-2}$	-	/92/
3) Stickstoff in Pb-17Li				
$c_{\text{N,PbLi}}^s$ gerechnet	$2,77 \cdot 10^{-3}$	$5,85 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	/81/
4a) Kohlenstoff in Li, $c_{\text{C,Li}}^s$ gemessen	8,5	214	369	/94/
4b) Kohlenstoff in Pb, $c_{\text{C,Pb}}^s$ extrapoliert	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,5	1,1	/95/

Tab. 4.4: Löslichkeitsdaten ausgedrückt durch Konzentration $c_{i,j}^s$ bei Sättigung für die Nichtmetalle O, H, N, C in Pb-17Li, Li, Pb

$$\log c_{C,Li}^s (\mu\text{g/g}) = 5,9894 - \frac{2645,5}{T} \quad (4.6)$$

$$\log c_{C,Pb}^s (\mu\text{g/g}) = 5,0257 - \frac{3853,4}{T} \quad (4.7)$$

Zahlenwerte sind Tab. 4.4 zu entnehmen. Demnach ist die Löslichkeit von Kohlenstoff in Blei deutlich niedriger als in Lithium.

Die Eigenschaften des Pb-17Li lassen nur den Schluß zu, daß die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Legierung eher noch niedriger als im reinen Blei ist, da die intermetallische Phase LiPb zur Löslichkeit nichts beiträgt und der Gehalt an elementarem Blei in der Legierung nur etwa 65 at% beträgt.

4.2.2 Löslichkeit der Metalle in Pb-17Li

Da für Pb-17Li keine Daten über Löslichkeit von Metallen vorliegen, muß auf Ergebnisse aus Versuchen in Lithium und Blei zurückgegriffen werden. Diese können in einen tendenziellen Einblick geben und entsprechend interpretiert werden (Tab. 4.5).

Sowohl Blei als auch Lithium zeigen für eine Reihe von Metallen eine beträchtliche Löslichkeit und bilden mit einigen von ihnen intermetallische Verbindungen /96/. Grundsätzlich kann man davon ausgehen, daß die Lösungstendenzen der Metalle in Lithium und Blei auch auf die eutektische Schmelze Pb-17Li übertragbar sein sollten. Bislang sind ternäre Systeme allerdings noch nicht systematisch untersucht worden.

Eisen besitzt in den beiden Bestandteilen des Pb-17Li nur eine geringe Löslichkeit. Die Löslichkeit des Eisens in Blei wird wahrscheinlich durch die Modifikation (α -Fe, γ -Fe) beeinflußt, da die Sättigungslinien auf eine veränderte Temperaturabhängigkeit bei etwa 900°C hindeuten /99/. Die nach Gleichung (4.9) /99/ angegebenen Sättigungskonzentrationen erscheinen nach beobachteten Korrosionsgeschwindigkeiten zu klein, die nach (4.10) /100/ schon realistischer. Da die intermetallische Verbindung LiPb möglicherweise zur Lösung von Eisen nur wenig oder gar nicht beiträgt, dürfte die Löslichkeit in Pb-17Li noch geringer sein als in Blei. Eisenbasislegierungen sind grundsätzlich als Werkstoffe für Pb-17Li-Anlagen geeignet, wobei die Einsatztemperatur durch Löslichkeit

Berechnungsgleichungen	Sättigungskonzentration c_{ij}^s in $\mu\text{g/g}$		freie Lösungs- enthalpie ΔH_{sol} in KJ/mol	Quelle
	T = 523 K	T = 723 K		
Eisen in Lithium: $\log c_{\text{Fe,Li}}^s = 4,5539 - 3084,3/T$ (4.8)	$4,5 \cdot 10^{-2}$	1,94	59	/97,98/
Chrom in Lithium: $\log c_{\text{Cr,Li}}^s = 4,746 - 3225/T$ (4.9)	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,93	61,4	/97,98/
Nickel in Lithium: $\log c_{\text{Ni,Li}}^s = 6,662 - 3304,2/T$ (4.10)	2,2	123,6	63,7	/97,98/
Eisen (α -Fe) in Blei: $\log c_{\text{Fe,Pb}}^s = 6,95 - 6118,3/T$ (4.11)	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	116,5	/99/
$\log c_{\text{Fe,Pb}}^s = 3,63 - 2480,5/T$ (4.12)	$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,6	46,1	/100/
Chrom in Blei: $\log c_{\text{Cr,Pb}}^s = 7,67 - 6705,5/T$ (4.13)	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	128,1	/102,103/
Nickel in Blei: $\ln c_{\text{Ni,Pb}}^s = 5,27 - 1381,5/T$ (4.14)	430	2313	60,6	/103/

Tab. 4.5: Berechnungsgleichungen und Zahlenwerte für die Sättigungskonzentration der Metalle Eisen, Chrom und Nickel in Lithium und Blei

und Korrosion begrenzt sein kann.

Die Chrom-Löslichkeit ist mit der des Eisen in beiden Medien vergleichbar. Für die Interpretation der Lithium-Werte muß darauf hingewiesen werden, daß sie für niedrige Stickstoffgehalte gelten. Erhöhte Stickstoffkonzentrationen können zu sehr stark erhöhten Werten führen /101/. Die Lösungsenthalpien von Cr und Fe sind in Li sehr ähnlich. Die freie Lösungsenthalpie für Cr in Pb ist in /103/ sehr hoch angegeben. Danach ergeben sich bei Temperaturen um 523-723 K sehr niedrige Sättigungskonzentrationen, deren Richtigkeit angezweifelt werden muß. Auch im Blei sollten die Löslichkeiten von Cr und Fe ähnlich sein.

Die Löslichkeit von Nickel ist in Lithium deutlich höher als die von Eisen und Chrom. Messungen der Nickel-Löslichkeit in Blei wurden im Temperaturbereich 350°C-1300°C vorgenommen /103/. Die Gleichungen der Ausgleichsgeraden bzw. Daten finden sich für beide Flüssigmetalle in Tab. 4.5. Nickel oder hochnickelhaltige Werkstoffe sind wegen der hohen Löslichkeitswerte für Einsatzzwecke in Pb oder Pb-17Li ungeeignet. Messungen haben ergeben, daß die Löslichkeit von Ni in Pb-17Li etwa der in Pb entspricht.

Insgesamt sind die Zahlenangaben in Tab. 4.5 durch den unzureichenden Stand des Wissens über die Löslichkeit von Stahlelementen in Blei und Lithium nur bedingt richtig. So können sie die experimentell gefundene höhere Korrosivität des Bleis bzw. Pb-17Li gegenüber Lithium nicht vollständig erklären. Dies ist insbesondere für das Chrom zutreffend. Ursache für die offensichtlich zu niedrig erhaltenen Werte sind kinetische Hemmungen durch Oxidbildung und mangelnde Benetzung, da diese Erscheinungen bei reinen Elementen, insbesondere Chrom, noch stärker als bei Stählen hervortreten. Somit ist eine Übertragbarkeit der Korrosionsdaten auf technische Legierungen nur eingeschränkt möglich.

4.2.3 Diskussion des Lösungsvermögens von Pb-17Li

Die Messungen der Löslichkeit von Nichtmetallen in Pb-17Li, die für Wasserstoff und Sauerstoff vorgenommen worden sind, deuten daraufhin, daß die Nichtmetalle (H, O, N, C) in der eutektischen Schmelze sehr gering löslich sind. Die intermetallische Phase LiPb scheint demnach nicht wesentlich zur Löslichkeit beizutragen. Die Sättigungskonzentrationen sind unter denen in reinem Blei anzusetzen, was für Sauerstoff und Wasserstoff durch Meßwerte bestätigt worden ist. Die chemische Form der gelösten Stoffe in Pb-17Li ist nicht bekannt;

beim Kohlenstoff spricht manches für die Lösung in elementarer Form (als Graphit). Die Gase, die mit Lithium stabile Verbindungen bilden (LiH , Li_2O , Li_3N), könnten solche Verbindungen teilweise auch in der Legierung bilden, wobei die Phase LiPb bis zu einem gewissen Grad zersetzt würde.

Auf jeden Fall ist die Löslichkeit der Nichtmetalle so gering, daß sie die Wechselwirkung zwischen Pb-17Li und festen Werkstoffen nur sehr gering beeinflussen dürfte. Wechselnde Gehalte an diesen Stoffen stellen daher keine sinnvolle Parametervariation für die Untersuchungen in dieser Arbeit dar.

Die Löslichkeit von Metallen wie Eisen, Chrom und Nickel ist in Pb-17Li bislang nur unzureichend bestimmt worden. Übersichten zur korrosiven Abtragung an Stählen lassen aber erkennen, daß die korrosionsbestimmende Lösung in Pb-17Li größer sein sollte als in Lithium. Dabei ist auch für die Löslichkeit der Übergangsmetalle anzunehmen, daß sie im wesentlichen durch das Blei bestimmt wird. Die intermetallische Verbindung LiPb dürfte nicht dazu beitragen. Gegenüber älteren Meßergebnissen /99, 103/ dürften die von ALI KHAN /100/ gefundenen Zusammenhänge und Meßdaten die zutreffenderen sein. Die deutlich höheren Löslichkeitswerte von Nickel sind größenordnungsmäßig übereinstimmend in Li , Pb und Pb-17Li nachgewiesen worden /100, 103/. Aus alledem geht hervor, daß die Kinetik der Auflösung der Metalle vom korrosiven Charakter der Legierung Pb-17Li bestimmt wird, obwohl die Vorgänge bis zu Temperaturen von 550°C (823 K) durch Benetzungsprobleme gehemmt werden.

5. Stand des Wissens zum Flüssigmetalleinfluß auf die mechanischen Eigenschaften von Strukturwerkstoffen

Die Anwendung von flüssigen Metallen in der Kerntechnik hat schon lange in großem Umfang Untersuchungen zur Verträglichkeit von Werkstoffen mit flüssigen Metallen ausgelöst. Beim Fusionsreaktor ist man auf ein lithiumhaltiges Flüssigmetall angewiesen. Dazu wurden Versuche in Lithium oder lithiumhaltigen Legierungen notwendig, wobei man auf gleiche Werkstoffgruppen (vgl. Kap. 2.3) und Prüftechniken wie bei den Natriumuntersuchungen zurückgriff.

Ein Tokamak-Reaktor kann nur gepulst betrieben werden. Dementsprechend zyklert die Temperatur zwischen einem Maximal- und einem Minimalwert. Letzterer kann bis auf Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes des Flüssigmetalls abfallen. In diesem Temperaturbereich ist bei Vorliegen eines Spannungszustandes im Werkstoff das Phänomen der Flüssigmetallversprödung (LME = Liquid Metal Embrittlement, siehe 5.1) zu befürchten. Die metallphysikalischen Vorgänge stehen hierbei gegenüber korrosionschemischen Phänomenen im Vordergrund. Da die Werkstoffschädigung schnell eintritt, sieht die Prüftechnik die Durchführung kurzzeitiger Zugversuche vor. Die Temperaturbereiche, in denen mit einer LME zu rechnen ist, liegen beim Lithium zwischen 200°C und 250°C und beim Pb-17Li zwischen 250°C und 300°C. Es wird dabei auch von Niedertemperaturversuchen gesprochen.

Hochtemperaturversuche werden im wesentlichen bei 500°C bis 600°C durchgeführt. Dieser Bereich entspricht den maximal zu erwartenden Betriebstemperaturen. Belastungsfreie Versuche sind reine Korrosionsversuche. Sie werden am realistischsten im strömenden Medium eines Flüssigmetallkreislaufs vorgenommen. Die dabei ablaufenden physikalisch-chemischen und metallurgischen Vorgänge werden in langzeitigen Versuchen (bis 100000 h) ermittelt. In den Zeitstand- und Ermüdungsversuchen wird der Korrosionsangriff mit einer mechanischen Belastungskomponente überlagert. Ermüdungsversuche werden als LCF-Versuche (Low Cycle Fatigue) mit hohen Dehnungsamplituden und niedrigen Zyklenzahlen ausgelegt. Die Zeitstandversuche werden bis zu Versuchszeiten von 100 000 h ausgedehnt. Je nach Verhältnis von mechanischer zu thermisch-chemischer Beanspruchung werden in erster Linie entweder Festigkeitseigenschaften oder Korrosionsbeständigkeit ermittelt.

5.1 Die Niedertemperaturversuche

In diese Gruppe fallen Versuche, die im Bereich des Schmelzpunktes des umgebenden Flüssigmetalls durchgeführt werden. Sie dienen in erster Linie dazu, das System flüssig-fest auf die Möglichkeit einer Flüssigmetallversprödung hin zu überprüfen.

5.1.1 Die Flüssigmetallversprödung

Im folgenden soll eine kurze Einführung über den gegenwärtigen Stand des Wissens bezüglich der Flüssigmetallversprödung gegeben werden. Ansonsten sei an dieser Stelle auf die grundlegende Literatur /104-111/ verwiesen.

Die klassische Flüssigmetallversprödung (LME) liegt vor, wenn ein normalerweise duktiler Werkstoff in Gegenwart eines Flüssigmetalls und unter einer mechanischen Belastung die Neigung zum Sprödbbruch zeigt. Die Temperatur liegt dabei im Bereich des Schmelzpunktes des Flüssigmetalls. Das Ausmaß der Versprödung ist in einer verringerten Duktilität und in besonders gravierenden Fällen in herabgesetzten Festigkeitswerten nachweisbar. Die Versprödung tritt schlagartig auf und erfordert im allgemeinen keine Vorschädigung des Materials. Somit ist die LME als ein oberflächenaktiver Vorgang zu sehen, bei dem physikalische Prozesse überwiegen. Steigt die Versuchstemperatur an, so geht das Ausmaß der Versprödung langsam zurück, und der Werkstoff erreicht wieder seine Ausgangsduktilität. Vergleichbare Vorgänge, die oftmals zu Erklärungszwecken herangezogen werden, sind die Wasserstoffversprödung, die Anlaßversprödung und die Spannungsrißkorrosion.

Die Auseinandersetzung mit der LME wird durch die fehlende Vorhersagbarkeit erschwert, so daß allgemeine Vorhersagekriterien und theoretische Erklärungsansätze bisher nicht aufgestellt werden konnten. Die notwendigen aber nicht hinreichenden Voraussetzungen sind eine entsprechend hohe mechanische Spannung, die zu einer mikroskopischen plastischen Verformung führt, und eine ausreichende Flüssigmetallmenge, die in einem gut benetzenden Kontakt mit dem Festkörper steht. Die Reaktionspartner und verschiedene Versuchsparameter können die LME wesentlich beeinflussen. Der Werkstoff kann durch eine gezielte Wärmebehandlung hinsichtlich des inneren Spannungszustandes (Versetzungen, Stapelfehlerenergie) und bezüglich der Dichte der Korngrenzenausscheidungen (interkristalliner Lösungsangriff durch

das Flüssigmetall) soweit beeinflußt werden, daß eine LME-Tendenz unter Umständen unterdrückt wird. Der Zustand des Flüssigmetalls hängt von der chemischen Zusammensetzung und dem Umfang der nichtmetallischen Verunreinigungen ab. Hierdurch wird das Benetzungsverhalten (Oxidfilm wird stärker angegriffen, die Oberflächenspannung des Flüssigmetalls wird herabgesetzt) und das selektive Lösungsverhalten gegenüber den Legierungselementen C, Cr, Ni (Entkohlung der Randzone, Korngrenzenangriff) beeinflußt. Die Versuchsbedingungen lassen sich durch Temperatur, Dehngeschwindigkeit und Vorauslagerungen variieren. So können Vorauslagerungen, insbesondere bei höheren Temperaturen, mikrostrukturelle Veränderungen (Ausscheidungsverhalten, selektive Korrosion) und damit eine Sensibilisierung des Werkstoffes gegenüber LME hervorrufen.

Unter den zahlreichen theoretischen Überlegungen zum Mechanismus der LME sind folgende hervorzuheben:

- Spannungsinduzierte Auflösung des festen Werkstoffes im Flüssigmetall im Bereich der Rißspitze /112/
- Ausbildung einer Legierungszone, die schwächere Bindungskräfte aufweist /113/
- Herabsetzung des Rißwiderstandes der Korngrenzen nach Eindiffusion des Flüssigmetalls in die Korngrenzen oder Subkorngrenzen unter einer existenten Spannung (Korngrenzenversprödung) /114/
- Herabsetzung der freien Oberflächenenergie des Festkörpers durch das benetzende Flüssigmetall /104, 106/
- Herabsetzung der Kohäsionskräfte an der Rißspitze durch die Adsorption eines Flüssigmetallatoms in diesem Bereich ("adsorption induced reduction in cohesion") /115, 116/
- gesteigerte Mikroplastizität an der Rißspitze bedingt durch Gleitvorgänge / Versetzungsbewegungen nach Adsorption des Flüssigmetalls ("adsorption induced localised-slip") /111/.

Die beiden adsorptionsgestützten Mechanismen erklären die LME nach Aussage zahlreicher Literaturstellen mit den geringsten Widersprüchen zu experimentellen Befunden. Nach dem "Decohesion-Modell" werden die atomaren Bindungskräfte im Festkörper an der Rißspitze verringert. Das Flüssigmetall gelangt dabei durch Adsorption an die Rißspitze. Geht man davon aus, daß ein Gleitbruch unter Abgleiten entlang Ebenen maximaler Schubspannung, und daß

ein Trennbruch unter der Zugnormalspannung erfolgt, so hat man daraus folgende Theorie entwickelt. Ein Festkörper besitzt jeweils eine theoretische, ideale Trennschubspannung σ_{\max} und eine Gleitspannung τ_{\max} . Im Zugversuch stellt sich ein konstantes Verhältnis von aufgebrachter Zugnormalspannung σ und Gleitspannung τ ein. Definitionsgemäß erfolgt Sprödbbruch, wenn das Verhältnis σ/τ größer wird als $\sigma_{\max}/\tau_{\max}$. Dies wird nach dem "Decohesion-Modell" möglich, weil durch das an der Rißspitze ($A-A_0$) adsorbierte Flüssigmetallatom (C) neben den Bindungskräften auch σ_{\max} herabgesetzt wird. Jedoch bleibt die Wirkung des Flüssigmetallatoms lokal sehr beschränkt, so daß Gleitbewegungen und somit τ_{\max} unbeeinflusst bleiben. Dadurch wird das Verhältnis $\sigma_{\max}/\tau_{\max}$ kleiner und ein Sprödbbruch wahrscheinlicher. In diesem Zusammenhang bezeichnet man τ_{\max} als einen metallurgischen Gefügeparameter und σ_{\max} als einen dem Umgebungsmedium gegenüber sensitiven Parameter /115-117/.

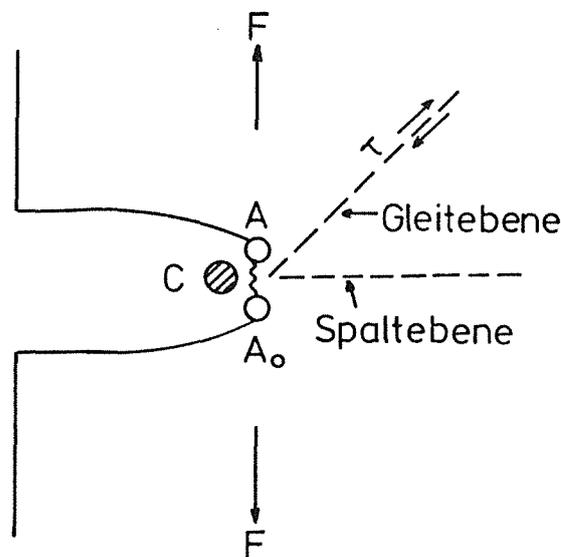


Abb. 5.1: Schematische Darstellung eines unter Spannung und Flüssigmetalleinfluß stehenden Risses.

Der LME-Vorgang beginnt dabei meist an Stellen hoher Spannungskonzentrationen an der Materialoberfläche, da der Chemisorptionsvorgang durch vorhandene Spannungen bzw. Verformungen aktivierbar ist. Die an der Rißoberfläche adsorbierten Flüssigmetallatome gelangen bei fortschreitendem Riß durch Diffusion in der Schmelze rasch an die Rißspitze. Dieser Vorgang wird da-

durch für den Rißfortschritt zur geschwindigkeitsbestimmenden Kenngröße /116/.

Unter dem "localized-slip"-Modell ist ein lokalisierter Prozeß des Mikrofließens und des Zusammenwachsens von Mikroporen zu verstehen. Das Flüssigmetall gelangt ebenfalls über eine Adsorption an die Rißspitze.

LYNCH /111/ erklärt den "flüssigmetallbedingten Sprödbbruch" damit, daß nur eine auf den Bereich vor der Rißspitze beschränkte Versetzungsaktivität auftritt, weil der Adsorptionsvorgang die atomaren Bindungen schwächt und Gleitbewegungen im Gitter erleichtert. Demnach baut sich keine plastische Zone von der Größe wie beim duktilen Bruch auf (Abb. 5.2). Ein Abstumpfen der Rißspitze tritt ebenfalls nicht im gleichen Maße auf. Um die Teilchen vor der Rißspitze bilden sich wesentlich kleinere Hohlräume, die zudem aus der Wechselwirkung zwischen Gleitvorgang und Versetzungsbewegung vor der Rißspitze entstehen. Das Resultat ist eine scheinbar glatte versprödete Bruchfläche, die aber bei mikroskopischer Betrachtung kleine Grübchen als Folge der Mikroplastizität aufweist (Abb. 5.3).

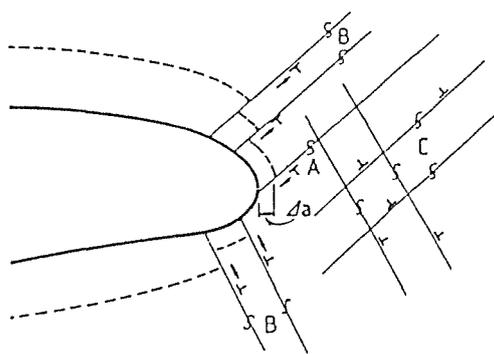


Abb. 5.2:
Mechanismus des duktilen
Bruches:

Um die gesamte Rißspitze herum treten zahlreiche Versetzungen aus, die große Verformungen im Gitter implizieren.

Bereich A: ein Rißfortschritt um Δa

Bereich B: ein starkes Abstumpfen des Risses

Bereich C: die Bildung verschieden großer Hohlräume um vorhandene Teilchen herum.

Die Bruchfläche ist durchsetzt mit großen, tiefen Grübchen

5.1.2 Ergebnisse aus LME-Versuchen

Versuche in Blei liegen längere Zeit zurück und betreffen die Wechselwirkung mit Armco-Eisen und niedrig legierten Stählen. Somit sind die Versuchsergebnisse nicht auf die 12%-Stähle übertragbar. Exemplarisch sei an dieser Stelle auf die Arbeit von M.G. NICOLAS /118/ hingewiesen, in der Versuche aufgeführt sind,

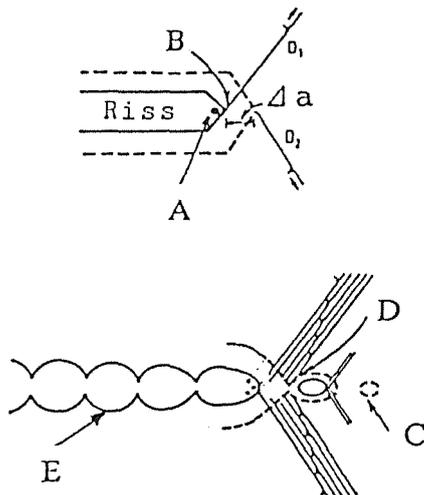


Abb. 5.3:
Mechanismus des flüssigmetall-
bedingten Sprödbruches:

Adsorption schwächt interatomare Bindungen (A); Scherbewegungen werden erleichtert, es bilden sich vermehrt Versetzungen (B); diese werden auf verschiedenen Ebenen (D_i) ins Gitter emittiert und bewirken Rißwachstum Δa ; die Versetzungsaktivitäten bilden zudem kleine Hohlräume vor der Rißspitze (C); Diese wachsen während der Gleitbewegungen zusammen (D). Die Bruchfläche weist nur kleine, flache Grübchen auf (E)

die über eine eindeutige LME im Zusammenhang mit Blei und Bleiverbindungen berichten.

Einige LME-Versuche in flüssigem Lithium wurden in den USA an dem 12%-Cr-Stahl HT 9 durchgeführt /119, 120/. Diese Versuche erbrachten keine Hinweise auf eine LME-Empfindlichkeit dieses Werkstoffes. Eigene Versuche an einer Charge des 1.4914, die für den Einsatz im Schnellen Brutreaktor entwickelt worden war, konnten eine LME nachweisen /121/. Das Ausmaß der LME konnte in vorherigen Auslagerungsversuchen in Lithium bei 550°C noch verstärkt werden. Wesentlich ist dabei die hohe chemische Reaktivität des Lithiums. Daraus resultiert ein hohes Reduktionsvermögen gegenüber Schutzschichten und ein selektiver Lösungsangriff auf Legierungsbestandteile, die entlang den Korngrenzen ausgeschieden sind. Belegt wird dies durch den Auslagerungseffekt (Anrißbildung durch örtlichen Oberflächenangriff) und den interkristallinen Sprödbruch (Korngrenzenversprödung).

Versuche in Pb-17Li wurden mit den martensitischen Chromstählen HT 9 /122, 123/ und der NET-Charge des 1.4914 /124, 125/ durchgeführt. Der NET-Werkstoff zeigt im vergüteten Zustand keinen Effekt gegenüber dem Flüssigmetall /124/.

Durch eine Wärmebehandlung (1300°C) wurde eine Gefügestruktur hervorgerufen, die eine Wärmeeinflußzone (WEZ), wie sie sich nach einem Schweißvorgang üblicherweise ausbildet, simulieren sollte. In einem unvergüteten WEZ-Gefüge trat eine deutliche LME durch Pb-17Li auf /122, 125/. In einem vergüteten WEZ-Gefüge wurde die LME dagegen nicht mehr nachgewiesen /122, 123, 125/.

Jedoch mußte die Vergütungstemperatur hoch genug sein, um eine ausreichende Erholung im Werkstoff zu gewährleisten /122, 125/.

5.2 Die Hochtemperaturversuche

Der Hochtemperaturbereich beginnt bei einer Temperatur oberhalb 450°C, bei der thermisch aktivierte Platzwechsel mit genügend hoher Geschwindigkeit im Material ablaufen. Die chemischen Aktivitäten gelöster Stoffe im flüssigen Medium und gelöster oder ausgeschiedener Stoffe im festen Werkstoff bewirken die chemischen Reaktionen. Die Transportvorgänge laufen durch Diffusion im festen oder flüssigen Zustand ab. Die Grenzflächenvorgänge und die Diffusion verlaufen in Richtung des Gefälles der chemischen Aktivitäten. Im einen Fall tritt eine Verarmung des festen Werkstoffes an gelösten Elementen ein. Im anderen kann ein Lösungsangriff auf den Festkörper erfolgen, der oft entlang der Korngrenzen verläuft. In vielen Fällen beobachtet man sogar eine Kombination beider Vorgänge.

Unterliegt der Werkstoff zusätzlich einer mechanischen Beanspruchung, so kann es an Stellen erhöhter Spannungskonzentrationen zu vermehrten Ausscheidungen kommen. Dies wiederum kann Austauschreaktionen zwischen flüssiger und fester Phase beeinflussen. Wird Ribbildung und Ribwachstum durch die hohe mechanische Spannung vorangetrieben, so treten die Flüssigmetalleffekte meist in den Hintergrund.

5.2.1 Die Flüssigmetallkorrosion

Unter der Flüssigmetallkorrosion ist definitionsgemäß eine Veränderung oder Schädigung des Werkstoffes in Folge der Reaktion mit einem Flüssigmetall zu verstehen. Es handelt sich dabei um eine spezielle Variante der Hochtemperaturkorrosion, bei der elektrochemische Vorgänge wegen der elektrischen Leitfähigkeit der Schmelzen keine Rolle spielen. Lösungsprozesse und Oxydation sind die Grundvorgänge dieser Art von Korrosion /126/. Sie können eine Reihe von Korrosionsphänomenen verursachen:

- selektive Auflösung von Elementen
- interkristalline Durchdringung
- Austausch der Elemente interkristalliner Phasen zum und vom Flüssigmetall

- Massentransport aufgrund von Temperatur-, Konzentrations- und Aktivitätsgradienten.

Das Ausmaß dieser Vorgänge wird sowohl vom Reinheitsgrad des Flüssigmetalls als auch von der Zusammensetzung und Mikrostruktur des Werkstoffes bestimmt. Weitere Einflußfaktoren sind die Temperatur und Dauer des Versuches sowie die Strömungsgeschwindigkeit und das Temperaturprofil. Die Position der Probe im Kreislauf und die Kinetik der chemischen Vorgänge und der Ablagerungsreaktionen können ebenso eine wichtige Rolle spielen /127/. Das Lösungsverhalten metallischer Bestandteile hängt von dem Verhältnis der chemischen Aktivitäten in der festen wie in der flüssigen Phase sowie von der Löslichkeit des Metalls ab. Die Bildung intermetallischer Verbindungen spielt dabei eine große Rolle. Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Lösung von metallischen Elementen und der Austausch nichtmetallischer Elemente meist nebeneinander verlaufen /126, 127/.

Für Korrosionsuntersuchungen im ruhenden Flüssigmetall werden einfache Behälter verwendet. Für Versuche in strömenden Schmelzen benötigt man mehr oder weniger aufwendige Kreisläufe /128, 129/. Solche Kreisläufe sind zur Umwälzung der Flüssigkeiten bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten mit Pumpen ausgerüstet. Niedere Geschwindigkeiten erreicht man auch durch Thermokonvektion. Da in den beiden Kreislaufarten verschiedene Strömungsverhältnisse und Transporteigenschaften vorliegen, die starken Einfluß auf die Reaktionen zwischen der flüssigen und festen Phase haben können, sind Ergebnisse nicht ohne Probleme vergleichbar.

In statischen Systemen ist die Korrosion gering, da die Lösung metallischer wie nichtmetallischer Elemente durch eine sich schnell einstellende Sättigung begrenzt wird. In diesen isothermen und geschlossenen Reaktionssystemen lassen sich besonders gut Parameterstudien durchführen, im wesentlichen zum Einfluß des Verunreinigungsgrades im Flüssigmetall und zu Temperaturänderungen.

Mittels der dynamischen Systeme erhält man einen Einblick in die Auflösungsreaktionen und Massentransportphänomene bei nicht eingestellten chemischen Gleichgewichten. Zur Simulation eines wassergekühlten Blankets, in dem das Flüssigmetall mit sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten umgepumpt wird, werden Thermokonvektionskreisläufe mit ähnlichen Strömungsbedingungen

eingesetzt. Entwicklungsarbeiten für selbstgekühlte Blankets mit hohen Umwälzungsgeschwindigkeiten erfordern die Verwendung von umgepumpten Kreisläufen.

Einige Ergebnisse aus Korrosionsversuchen in Lithium, Blei und Pb-17Li sollen die Korrosivität der Medien aufzeigen. Quantitativ wird die Korrosion dabei durch den Gewichtsverlust der Probe in $[g/m^2]$, den Gewichtsverlust als Funktion der Zeit in $[mg/m^2 \cdot h]$ oder $[g/Jahr]$, die Tiefe der korrosiven Eindringung in $[\mu m]$ oder die Dicke von Ablagerungsschichten in $[\mu m]$ beschrieben.

Die Ergebnisse aus Korrosionsversuchen in Lithium (Tab. 5.1) verdeutlichen die gravierenden Unterschiede zwischen einem statischen und einem dynamischen Versuch, sowie einem Konvektions- und gepumpten Kreislauf. Beim Lithium können nichtmetallische Verunreinigungen verstärkenden Einfluß auf das Korrosionsverhalten ausüben. Stickstoff ist als Li_3N in Lithium nicht unbeträchtlich löslich. Als Reaktionsprodukte mit Legierungselementen an der Stahloberfläche oder den Korngrenzen bilden sich stabile Nitride (z.B.: Li_9CrN_5). Durch hohe Wasserstoffgehalte im Lithium kann eine Art Wasserstoffversprödung oder Entkohlung im Festkörper stattfinden /130,131/.

Schwermetalle wie Blei sind sehr korrosive Medien. Der Korrosionsangriff beruht auf der hohen Löslichkeit und dem hohen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit der festen Elemente /136/. Neuerdings sind Ergebnisse aus Experimenten mit Blei in einem Thermokonvektionskreislauf an einem 9%-Cr-Stahl veröffentlicht worden. Als Testparameter wurden eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,2 m/s, eine Temperatur von 550°C und eine Auslagerungszeit von 750 h genannt. Die Reinigung erfolgte über eine Kaltfalle oder eine Kombination von Kalt- und Heißfalle. Man beobachtete bei Verwendung einer Kaltfalle Reaktionen mit sehr unterschiedlicher Kinetik, einen sehr ungleichmäßigen Angriff und die Bildung zwei-phasiger Pb-Fe und Pb-Cr Schichten. Wurde zusätzlich eine Heißfalle verwendet, stellten sich nur noch sehr schnell ablaufende Reaktionen ein. Der chemische Angriff verteilte sich gleichmäßig auf die Probe, jedoch wurde der Korrosionsabtrag deutlich höher. Der mittlere Durchmesserverlust lag bei 80-100 μm , was einem Gewichtsverlust von ungefähr 0,4 g/m^2 entsprach /137/.

Medium	Werkstoff	Temperatur	Auslagerungszeit	Strömungsgeschwindigkeit	Verunreinigungsgrad	Ergebnis	Lit.
stagnierendes Li	HT9	500°C	300-1000h	-	-	Keine Entkohlung der Randzone, kein Gewichtsverlust, keine Veränderung mechanischer Eigenschaften	/132/
Thermokonvektion, Li	Fe-12Cr-1MoVW	500°C, 600°C	bis 6962 h	25 mm/s	< 100 wppm N ₂ < 150 wppm O ₂	Chromverarmung der Randzone bei 600°C; Ablagerung an Proben niedriger Temperatur; bei 500°C kein Effekt mehr; kein Einfluß eines Temp.-grad. unter ΔT;	/133/
umgepumptes Li	HT9	480°C	bis 6000 h	1 l/min	< 100 wppm N ₂ < 120 wppm H ₂	rascher Lösungsangriff → Grübchenbildung an der Oberfläche; stationäre Reaktion nach 500 h, Cr-Verarmung 12% → 6-8%; Reaktion N ₂ -Stahlelemente wird hervorgerufen;	/134,135/

Tab. 5.1: Ergebnisse aus verschiedenen Korrosionsversuchen in Lithium mit 12% Cr-Stählen

Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über Korrosionsversuche in Pb-17Li.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Korrosionsraten in Pb-17Li gegenüber Lithium um einen Faktor 10 größer sind (siehe Abb. 5.4). Die Mechanismen der Korrosion durch diese beiden Flüssigmetalle sind unterschiedlich. Man beobachtet beim Lithium chemische Reaktionen, die einen selektiven Korngrenzenangriff zur Folge haben. Beim Pb-17Li erfolgt im Randzonenbereich ein Lösungsangriff, dessen Umfang sehr stark von Konzentrationsgefälle (Sättigungsgrad) abhängig ist.

Die Arbeit von WILKINSON /144/ kann zur Bestätigung des Mechanismus der Pb-17Li-Korrosion herangezogen werden. Darin wurde die interkristalline Durchdringung durch LiPb-Legierungen in Abhängigkeit vom Bleigehalt untersucht. Die interkristalline Penetration des Stahles 2 1/4Cr-1Mo nahm mit zunehmendem Bleigehalt stetig ab. In der Zusammensetzung Pb-17Li wurde kein interkristalliner Angriff mehr gefunden.

Aus den Ergebnissen wurden folgende Obergrenzen für die Einsatztemperaturen für einen HT9-Stahl abgeleitet /129/:

Lithium:	statisch:	620°C
	dynamisch:	585°C bei 1,5 m/s
Pb-17Li:	statisch:	475°C
	dynamisch:	450°C bei 1,5 m/s

Medium	Werkstoff	Temperatur	Auslagerungszeit	Strömungsgeschwindigkeit	Ergebnis	Lit.
statisch Pb-17Li	HT9	300°C 500°C	3000 h	-	deutliche Gewichtsverluste: 6,6-7,6 g/m ² ; gleichmäßiger Angriff; keine Beeinträchtigung der Festigkeit	/138/
Thermokonvektion Pb-17Li	Fe-12Cr-1MoVW	500°C ΔT = 150°C	bis 1000 h	25 mm/s	gleichmäßiger Angriff; keine wesentliche Änderung der Oberflächenzusammensetzung; Lösungsvermögen ist treibende Kraft; 14 mg/m ² ·h	/139/
TK Pb-17Li	1.4914	450°C ΔT = 130°C	bis 1000 h	50 mm/s	überaus hohe Werte; möglicherweise zu kurze Versuchszeit; kein interkristalliner Angriff; 90 mg/m ² h	/140/
TK Pb-17Li	1.4914	450°C ΔT = 60°C	bis 3000 h	100 mm/s	deutlicher "down stream"-Effekt: Hinweis auf Lösungsvermögen (Konzentrationsgefälle); 30 μm/y	/141/
umgepumptes Pb-17Li	1.4914	550°C ΔT = 250°C	bis 3700 h	300 mm/s	keine interkristalline Korrosion; einheitlicher Abtrag; Abhängigkeit von der Löslichkeit der Elemente in Pb-17Li; 370 μm/y $\hat{=}$ 140 mg/cm ²	/142/
umgepumptes Pb-17Li	HT9	482°C	bis 2000 h	0,35 l/min	deutlicher Gewichtsverlust; lineare Abhängigkeit von Zeit; einheitlicher Lösungsangriff; aber auch gezielter Korngrenzenangriff; "down stream"-Effekt	/135,143/
umgepumptes Pb-17Li	HT9 -geschweißt -Schweißzone simuliert	425°C	900 h	30 mm/s	geschweißte und geglühte Proben zeigen keinen Unterschied; kein einheitlicher Angriff; Chromverarmung um 10-20%; Korngrenzenangriff WEZ: deutliche Korrosionserscheinungen → 20 μm starke Korrosionsschicht	/123/

Tab. 5.2: Ergebnisse aus verschiedenen Korrosionsversuchen in Pb-17Li mit 12%-Cr-Stählen

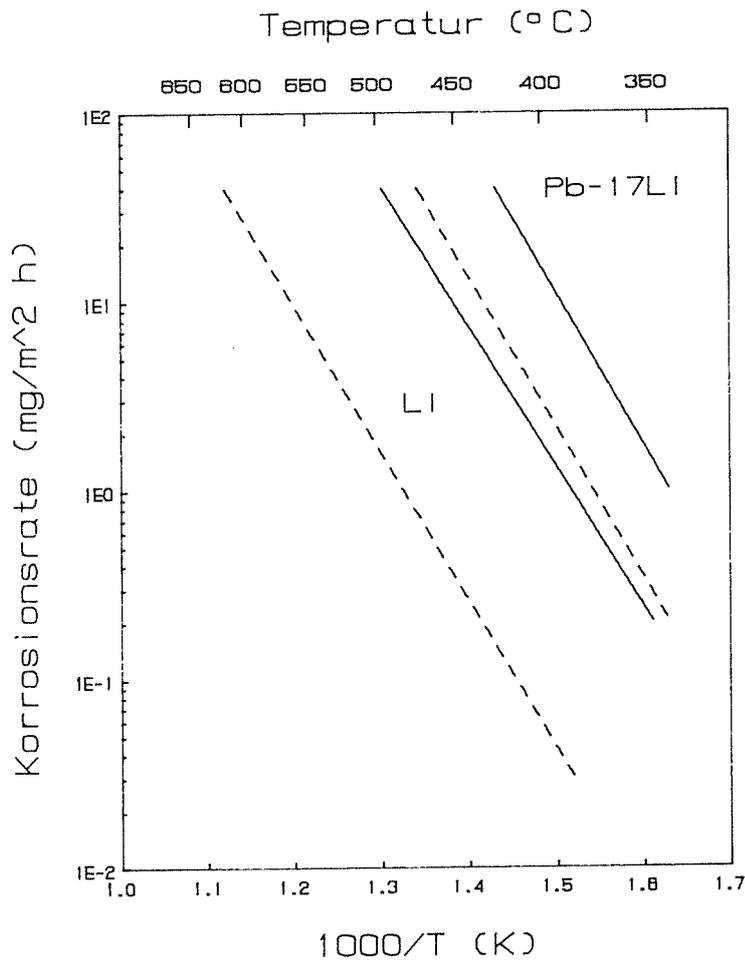


Abb. 5.4:

Einfluß der Temperatur auf die Korrosionsgeschwindigkeit der Werkstoffgruppen Austenit (—) und Martensit (---) in strömendem Lithium und Pb-17Li (1,5 m/s) /129/

5.2.2 Mechanische Versuche im Hochtemperaturbereich

Neben Zugversuchen mit konstanter Dehngeschwindigkeit werden Zeitstandversuche mit konstanter Spannung und Ermüdungsversuche mit konstanter Dehnungsamplitude durchgeführt. Die Versuchsdauer ist dabei von großer Bedeutung, wenn Versuche zur Ermittlung eines Umgebungseinflusses vorgenommen werden. Je länger ein Versuch dauert, umso geringer ist der Einfluß der Belastungskomponente und umso stärker tritt der Korrosionsmechanismus in den Vordergrund.

Während einer Zeitstandbelastung erfolgt eine Schädigung im Inneren des Materials. Versetzungsbewegungen (Quergleitung) oder Diffusionsvorgänge führen dort zu einer Hohlraumbildung. Dieser Schädigungsmechanismus kann

durch ein Flüssigmetall nicht beeinflusst werden. Kommt es jedoch durch das Flüssigmetall zu einem Korrosionsangriff, der eine oberflächennahe Schädigung und Mikrorißbildung zur Folge hat, so kann daraus eine deutliche Verringerung der Standzeit resultieren.

Ermüdungsversuche werden entweder als Dauerermüdungsversuche meist an glatten bzw. gekerbten Rundproben oder als Rißfortschrittsversuche an CT-Proben durchgeführt. Erstere Versuchsart sagt etwas über das Verhältnis von Spannungs-Dehnungs-Zustand und Lebensdauer aus. Aussagen über Rißwachstum während des Schädigungsprozesses gewinnt man nur über Rißfortschrittsversuche. Bei zyklischer Beanspruchung einer zylindrischen Probe konzentriert sich die Schädigung auf die Randzone der Probe. Diese steht gleichzeitig unter dem Einfluß des korrosiven Mediums, welches die Rißeinleitungsphase durch lokalen Angriff deutlich verkürzen kann. Dieser Einfluß verstärkt sich, wenn das Medium frische Oberflächen (Aufplatzen von Schutzschichten) vorfindet. Wird dagegen durch sehr hohe Beanspruchung oder durch mechanisch eingebrachte Kerben die Rißeinleitungsphase vermindert, ist der Einfluß des Mediums nicht mehr so deutlich ausgeprägt. Mittels der Rißfortschrittsversuche kann man den Einfluß des Mediums auf das Rißwachstum untersuchen. So bekommt man Hinweise auf mögliche Adsorptionsvorgänge an der Rißspitze, die zu einer Schwächung der Bindungskräfte im Festkörper führen und damit die Rißgeschwindigkeit beeinflussen (vgl. Kap. 5.1.1). Darüberhinaus erkennt man die Zusammenhänge zwischen der Transportgeschwindigkeit des Flüssigmetalls an die Rißspitze und der Rißgeschwindigkeit.

Kriechversuche sind sehr zeitaufwendig, und Ermüdungsversuche erfordern einen großen konstruktiven und apparativen Aufwand. Daher liegen nur wenige Ergebnisse aus Zeitstand- und Ermüdungsversuchen in Flüssigmetallen vor. CHOPRA et al. /146/ haben Kurzzeitermüdungsversuche (Low-cycle-fatigue) in strömendem Lithium an dem 12%-Cr-Stahl HT9 bei 482°C durchgeführt. Wie schon bei den LME- und Korrosionsversuchen ergab sich in reinem Lithium kein Effekt. Man fand sogar heraus, daß die Lebensdauer gegenüber Luftversuchen gesteigert wurde. In stark mit Stickstoff verunreinigtem Lithium sank die Zahl der Zyklen bis zum Bruch um den Faktor 2-5 (Abb. 5.5). Nachuntersuchungen zeigten, daß interkristalline Korrosion stattgefunden hatte, die über die ganze

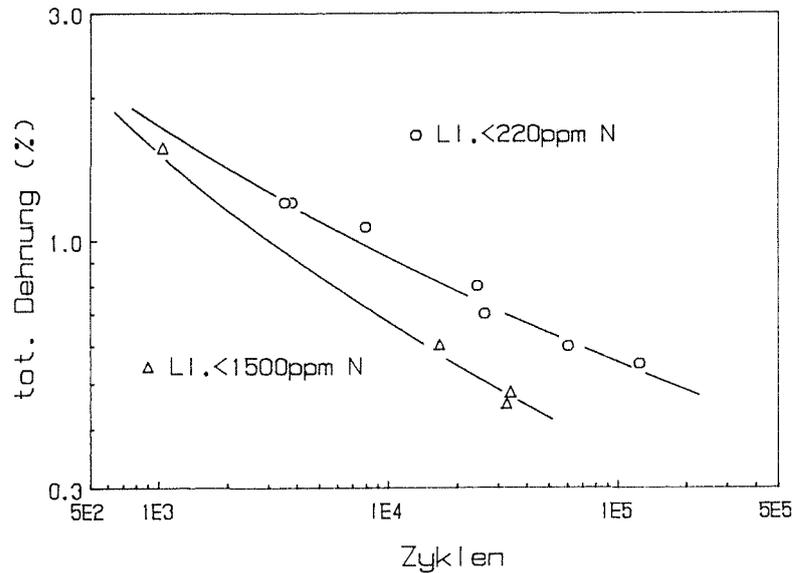


Abb. 5.5: Ergebnisse aus LCF-Versuchen: HT9, Li-Kreislauf, 483°C, $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; die Kurve aus Luftversuchen ist mit der für Li mit < 1500 ppm N identisch /146/

Probenoberfläche verteilt die Bildung vieler Oberflächenrisse zur Folge hatte. Der Effekt wurde mit kleiner werdender Dehngeschwindigkeit größer. Das flüssige Lithium hat eine schnellere Rißentstehung bewirkt. Zudem beobachtete man einen Übergang von interkristallinem Anriß zum transkristallinen Riß. Dies ist ein Hinweis darauf, daß ebenso eine Versprödung an der Rißspitze stattgefunden hat.

Zeitstandversuche in Lithium bis zu 1000 h bei 482°C und 22-136 MPa erbrachten keine Hinweise darauf, daß der Korrosionsvorgang durch eine anliegende mechanische Spannung beeinflussbar ist /145, 146/.

Über Rißfortschrittsversuche an einem 12%-Cr-Stahl in Lithium liegen keine Ergebnisse vor. Spencer et al. /147/ führten solche Versuche an einem 2 1/4 Cr-Stahl bei 400-600°C durch. Sie fanden in Lithium bei 400°C und 500°C eine deutlich höhere Rißgeschwindigkeit und die Ausbildung eines transkristallinen Spaltbruches. Sie erklärten die Vorgänge mit den Mechanismen der Flüssigmetallversprödung.

Es liegen keine veröffentlichten Ergebnisse über derartige Versuche in Pb-17Li vor. CHOPRA et al. /143/ berichten über Zugversuche bis zu Temperaturen von 454°C bei verschiedenen Dehngeschwindigkeiten in Pb-17Li. Demnach gibt es keinen Effekt durch das Flüssigmetall auf das Werkstoffverhalten im Zugversuch.

6. Beschreibung der durchgeführten mechanischen Versuche und Nachuntersuchungen

Die in den jeweiligen Versuchen verwendeten Versuchskapseln und Prüfanordnungen sowie die dazugehörigen Auswertungsverfahren werden im folgenden beschrieben. Die angewendeten Nachuntersuchungen werden in einem weiteren Unterkapitel erläutert.

6.1 Die mechanischen Versuche

Alle Versuche wurden unabhängig vom Umgebungsmedium - Luft, Argon oder Flüssigmetall - in Kapseln durchgeführt. Damit sollte ein Einfluß unterschiedlicher Meßaufbauten auf die Versuchsergebnisse ausgeschlossen werden.

Die Vorbereitungen der Kapseln für die Versuche im Flüssigmetall waren für alle Versuchsarten ähnlich. Nach der Vormontage wurden die Kapseln in eine Argon-Schutzgasbox geschleust. Diese verfügte über eine Umwälzanlage mit regenerierbarem Reiniger für Sauerstoff, Feuchte und Stickstoff. Der Reinigungsvorgang erfolgte dabei durch Umwälzung über ein Molekularsieb und einen Cu-Katalysator-Filter. Das Argon wies eine Reinheit von 99,999% mit 2,2 vpm Stickstoff und 1,6 vpm Sauerstoff auf (entspr. Analysenzertifikat der Fa. MESSER-GRIESHEIM). Während der Vormontage wurde in der Schutzgasbox eine Menge des Pb-17Li aufgeschmolzen, die später in die Kapseln abgefüllt wurde. Nach dem Füllvorgang kühlte das Flüssigmetall in der Glovebox auf Raumtemperatur ab. Die Endmontage erfolgte bei den kleineren Kapseln ebenfalls in der Box und bei den größeren Testvorrichtungen außerhalb an Normalatmosphäre.

Um die Kapseln wurden mehrere Heizmanschetten gelegt (in den jeweiligen Zeichnungen nicht dargestellt). Die Temperaturregelung und -erfassung wurde über ein doppelpoliges Thermoelement, das außen auf der Kapsel befestigt war, durchgeführt. Ein zusätzliches Thermoelement, das im Inneren der Kapsel in das Pb-17Li-Bad eingetaucht war, wurde zu Kontrollzwecken herangezogen. Denn es hatte sich herausgestellt, daß die eingesetzten Ni-CrNi-Thermoelemente bei Temperaturen über 400°C wegen der hohen Nickellöslichkeit in Pb-17Li angegriffen und teilweise aufgelöst wurden. Somit konnten sie über lange Versuchszeiträume keine sicheren Meßwerte wiedergeben. Um den Wärmeverlust durch Strahlung möglichst gering zu halten, wurden die Kapseln in entsprechende Isolierungen gepackt.

Die Auslagerungen der Proben erfolgten in Kapseln, die entsprechend der angegebenen Dauer in einem Glühofen eingesetzt waren. Nach Ablauf der Auslagerungszeit wurden die Proben unter Schutzgas ohne vorherige Reinigung direkt in die Versuchskapseln eingebaut.

Das Flüssigmetallvolumen wurde je nach Versuchsdauer für zwei bis drei Versuche verwendet. Von dem gebrauchten Pb-17Li wurden stichprobenartig Proben zur chemischen Analyse genommen. Vor einem erneuten Füllvorgang wurden die mit Flüssigmetall verschmutzten Teile der Kapseln mit einer Ätzlösung gereinigt. Diese bestand aus drei Teilen Essigsäure (CH_3COOH) und einem Teil 30%-iger Perhydrol-Lösung (H_2O_2 , Produktname der Fa. MERCK). Reste dieser Lösung wurden abschließend mit Wasser und Aceton entfernt.

Die wärmebehandelten Proben (vgl. Kap. 3.1) wurden vor dem Einbau nochmals in einem Acetonbad gereinigt. Nach Versuchsende und Ausbau wurden die Proben innerhalb der Glovebox in einem Natriumbad (bei ca. 130°C) vom Pb-17Li gereinigt. Das Natrium wurde durch Eintauchen der Proben in destilliertes Wasser entfernt. Anschließend konnten die Proben für Nachuntersuchungszwecke verwendet werden.

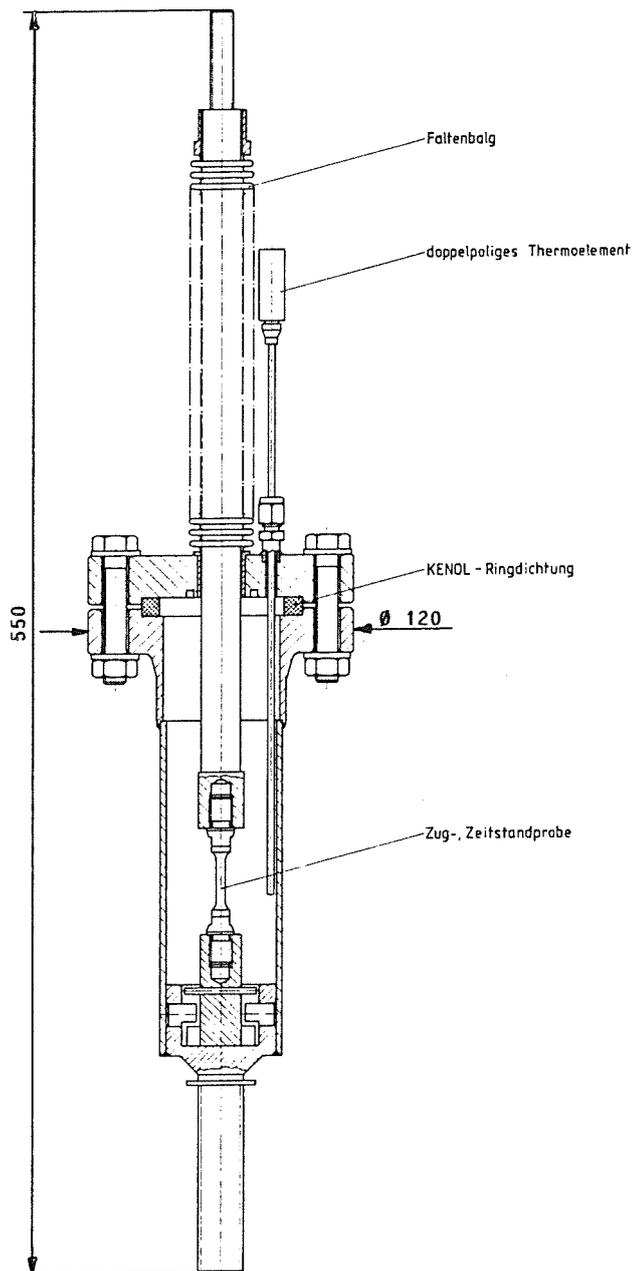
6.1.1 Zugversuche

Versuchskapsel und Probenform sind in Abb. 6.1 und 6.2 dargestellt. Bei der Werkstoffauswahl für die Kapsel wurde darauf geachtet, daß die Komponenten, die mit Pb-17Li in Kontakt kommen, aus vergleichbarem Material wie der Versuchswerkstoff sind. Diese Komponenten wurden daher aus dem Werkstoff X 22 CrMoV 12 1 (1.4923) gefertigt. Im Flüssigmetallbereich wurde auf die möglichst artgleiche Werkstoffpaarung geachtet, um gleiche chemische Potentiale bzw. Aktivitäten und vergleichbare Wechselwirkungen zwischen Festkörper und Flüssigmetall zu gewährleisten. Die anderen Kapselteile bestanden aus Chrom-Nickelstählen (z.B.: X 5 CrNi 18 9, 1.4301 oder X 10 CrNiMoTi 18 10, 1.4571).

Das Versuchsprogramm der Zugversuche zielte darauf ab, das Phänomen der Flüssigmetallversprödung zu untersuchen (Kap. 5.1.1). Die Einzelheiten der Testparameter sind Tab. 6.1 zu entnehmen.

Abb. 6.1:

Versuchskapsel und deren Hauptabmessungen für Zug- und Zeitstandversuche



Die Versuche wurden an einer elektromechanischen Prüfmaschine der Fa. INSTRON (Serie 8000) durchgeführt. Während des Versuches wurde über einen X-Y-Schreiber die Kraft über dem Kolbenweg aufgezeichnet. Diese Kurve wurde anschließend über ein Programm digitalisiert und ausgewertet. Die

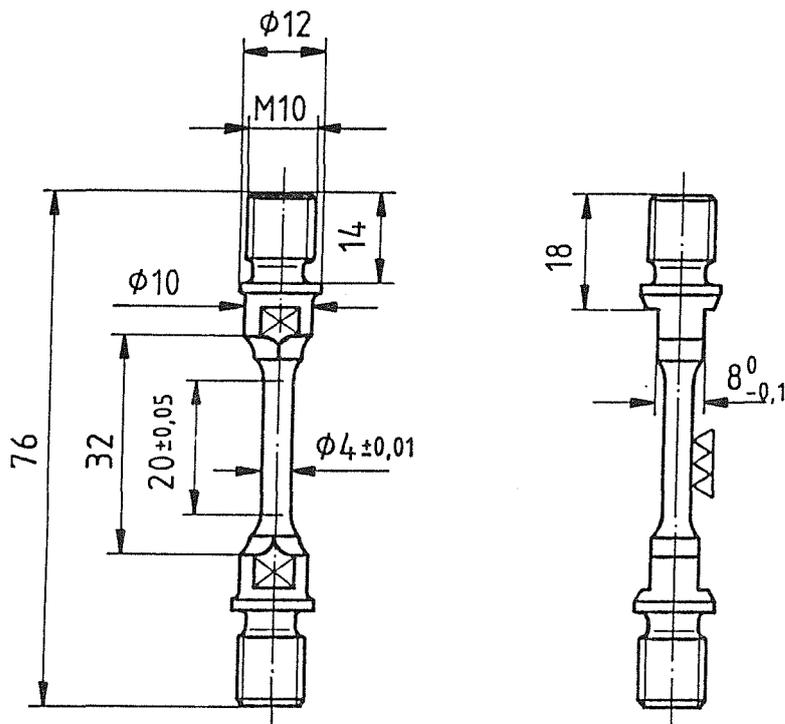


Abb. 6.2:

Abmessungen der Probe für Zug- und Zeitstandversuche

Temperatur in °C	RT; 240; 300
Medium	Luft; Pb-17Li; Pb; Li
Maschinengeschwindigkeit in mm/min	1; 50; 100
Verformungsgeschwindigkeit in s ⁻¹	$8,3 \cdot 10^{-4}$; $4,1 \cdot 10^{-2}$; $8,3 \cdot 10^{-2}$
Auslagerungszeiten in Pb-17Li bei 550°C in h	0; 500; 1000; 1500

Tab. 6.1: Parameterfeld der Zugversuche

Versuchsdurchführung und -auswertung wurde entsprechend den einschlägigen Normen /148, 149/ durchgeführt.

Bei der Auswertung der Ergebnisse galt es, die Streuungen der Meßwerte pro Parameterfeld abzuschätzen, um vergleichende Betrachtungen bezüglich echter Unterschiede der Festigkeits- und Dehnwerte anstellen zu können /150/. Bei der Anwendung der statistischen Formeln wurde auf einschlägige Literatur zurückgegriffen /151-153/. Um die Berechnungen zu erleichtern, wurden spezielle Basic-Programme in einen Rechner eingegeben /154, 155/.

Aus den Prüfwerten wurden folgende statistische Kennzahlen abgeleitet:

$$\text{arithmetischer Mittelwert } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (6.1)$$

Um den Mittelwert näher beschreiben zu können, muß auch die Streuung der Daten angegeben werden:

$$\text{Varianz } s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (6.2)$$

$$\text{Standardabweichung } s = \sqrt{s^2} \quad (6.3)$$

$$\text{Standardabweichung des Stichproben-Mittelwertes } s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (6.4)$$

Zur Ermittlung der Abweichung verschiedener Mittelwerte gelten folgende Beziehungen:

$$T_t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{2} \cdot s_{\bar{x}}} \quad (6.5)$$

$$\text{mit } s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{s_{\bar{x}1}^2 + s_{\bar{x}2}^2}{2}} \quad (6.6)$$

Gilt $T_t > t_{\alpha}$, so liegt eine signifikante Abweichung vor. t_{α} wird als STUDENT'scher Faktor bezeichnet und kann aus Tabellenwerten entnommen werden /152/.

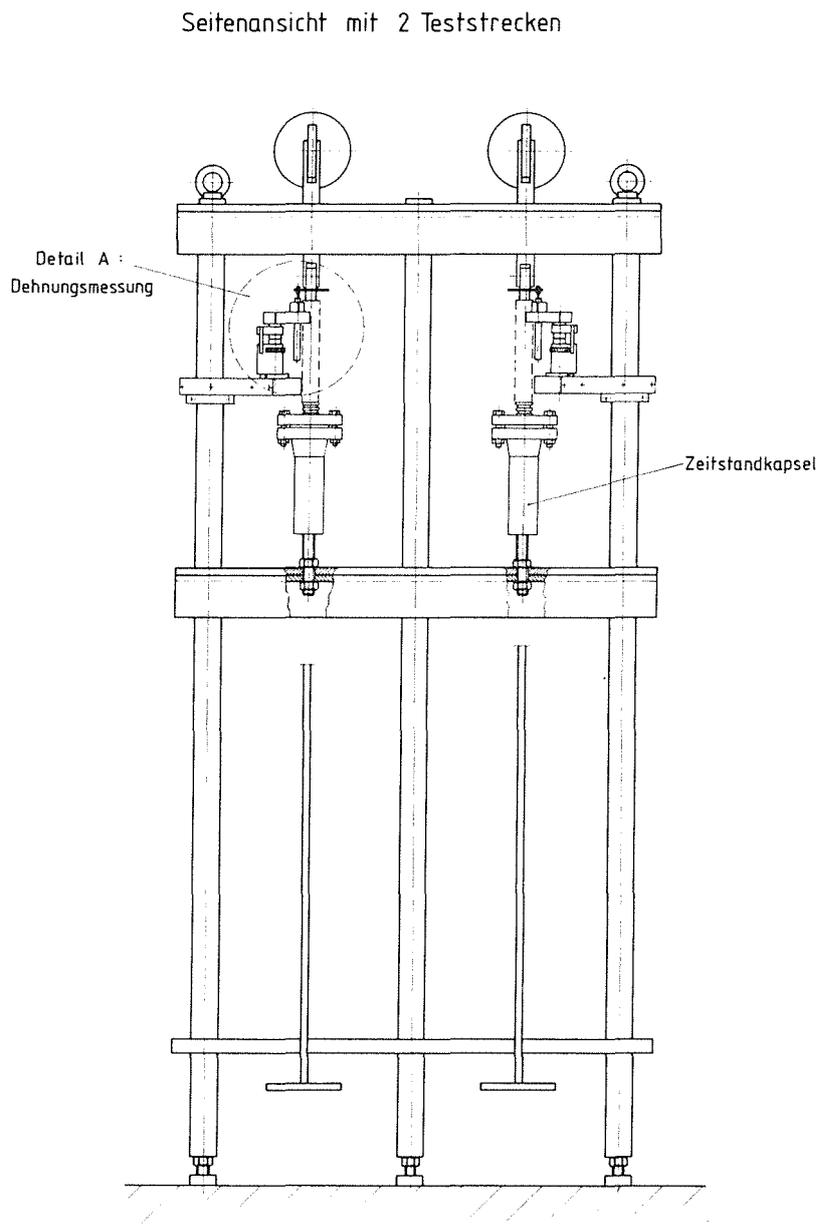
6.1.2 Zeitstandversuche

Für diese Versuche wurden die gleichen Kapseln und Proben wie im Zugversuch (Abb. 6.1 und 6.2) verwendet. Bei der Fertigung der Zeitstandproben wurde auf eine sehr eng tolerierte Maßhaltigkeit geachtet. Es sollte damit vermieden werden, daß die Zeitstanddaten von Abmessungsunterschieden zusätzlich beeinflußt werden. Der Einfluß von Zylindrizitätsfehlern auf das sekundäre und tertiäre Kriechverhalten kann sehr deutlich ausfallen /156/.

Die Kapseln wurden in eine eigens dafür konstruierte Prüfanlage eingebaut (Abb. 6.3). Die Probenbelastung erfolgte über ein Hebelsystem mit einer konstanten Gewichtslast. Die Dehnung der Proben wurde kontinuierlich über induktive Wegaufnehmer gemessen (Abb. 6.4). Mit Hilfe eines mikroprozessorgesteuerten Vielstellenmeßgerätes (HBM-UPM 60) konnte man die Meßwerte von Temperatur und Dehnung jederzeit registrieren. Die abgespeicherten Meßwerte wurden nach Versuchsende in ein Graphikprogramm eingelesen und verarbeitet.

Abb. 6.3:

Ansicht der Zeitstandprüfanlage



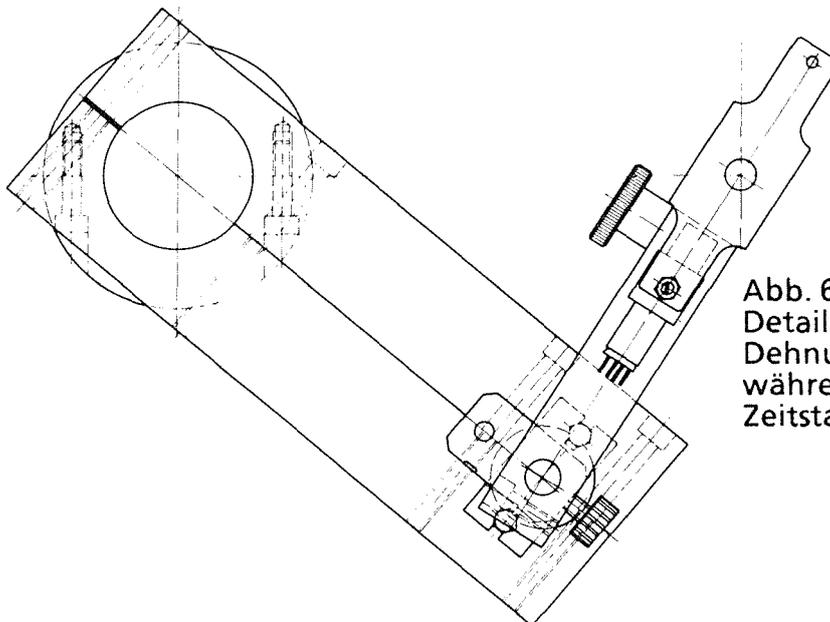
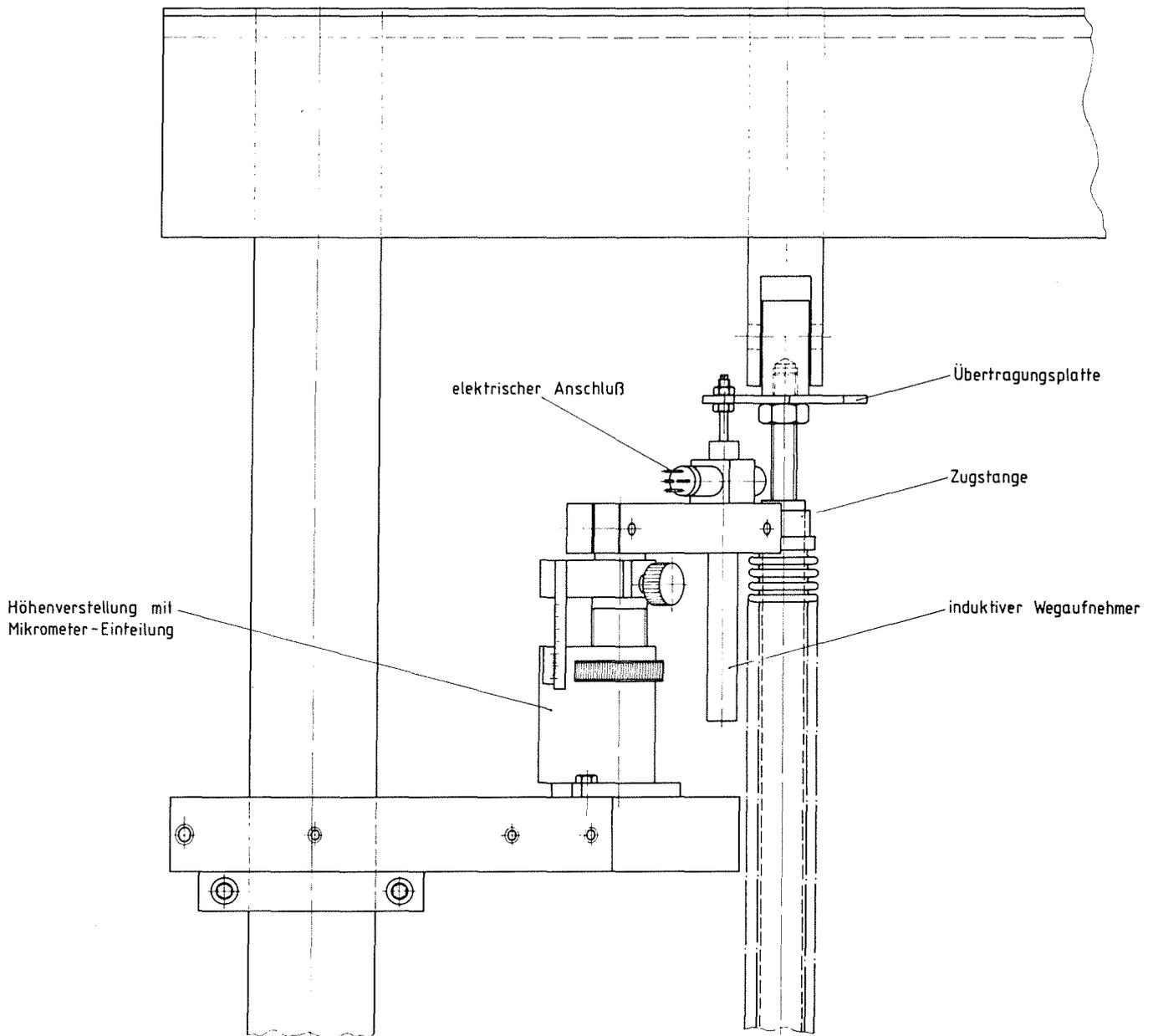
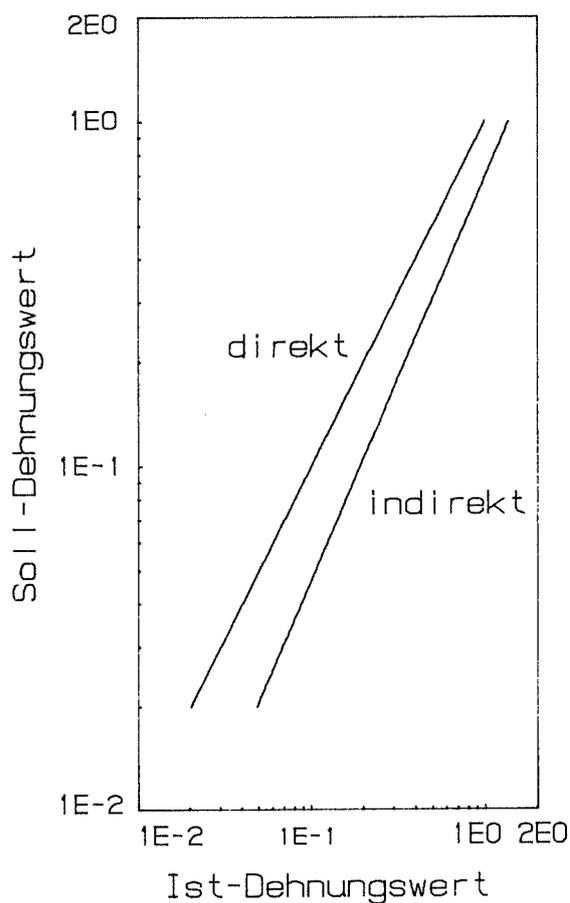


Abb. 6.4:
Detailansicht der
Dehnungsmessung
während des
Zeitstandversuches

In dieser Anlage wurden hauptsächlich die Versuche in Pb-17Li durchgeführt. Die Dehnung wurde ohne die Belastungsdehnung erfaßt. Da die Dehnungsmessung nicht direkt an den Proben, sondern außerhalb der Kapsel durchgeführt wurde, waren die anfänglichen Meßwerte von Eigendehnungen des Kapselsystems überlagert. Die Abweichungen zwischen direkter und indirekter Messung sind hinlänglich bekannt [157]. Das Ausmaß dieses Effektes konnte ermittelt werden und ist in Abb. 6.5 wiedergegeben. Aufgrund dieser Abweichungen konnten die Zeitdehngrenzen nicht ermittelt werden, da im primären Kriechbereich zu starke Streuungen auftraten, die nicht korrigiert werden konnten. Der sekundäre und tertiäre Kriechbereich konnte dagegen gut erfaßt und wiedergegeben werden.

Abb. 6.5:



Verhältnis von Soll-Dehnungswert und Ist-Dehnungswert bei direktem und indirektem Meßverfahren

Ein Großteil der Versuche an Luft wurde in einer anderen Prüfeinrichtung (ebenfalls mit Gewichtsbelastung) durchgeführt. Direkte Vergleiche mit eigenen Luft-Kapselversuchen ließen aber keinen Einfluß der verschiedenen Prüfsysteme erkennen.

Die wesentlichen Versuchsparameter waren die Temperatur und die Belastung. Die Versuche erfolgten bei Temperaturen von 500°C, 550°C und 600°C sowohl in Luft als auch in Pb-17Li. Die Belastung wurde so gewählt, daß sich ein Standzeitspektrum von 100-2000 h ergab. Proben, die vorher in Pb-17Li ausgelagert worden waren, wurden ebenfalls in das Versuchsprogramm aufgenommen. Referenzversuche in reinem Blei wurden abschließend durchgeführt. Bei der Versuchsdurchführung und -auswertung wurden die allgemein geltenden Normen berücksichtigt /149, 158/.

Für die Darstellung und Auswertung der Zeitstanddaten bieten sich mehrere Möglichkeiten /159/, die teilweise auch in dieser Arbeit angewendet wurden (vgl. Kap. 7). Man unterscheidet zwischen graphischen, graphisch-numerischen und rein numerischen Verfahren. Hintergrund all dieser Verfahren ist die Tatsache, daß der experimentelle Aufwand zu groß und kaum zu realisieren ist, um Aussagen über die Zeitstandfestigkeit von Werkstoffen im Bereich von 10^5 - 10^6 h zu ermitteln. Daher ermittelt man durch kurzdauernde Versuche bei höheren Temperaturen die Zeitstandfestigkeit und versucht das Verhalten bei niedrigeren Temperaturen und langen Versuchszeiten zu extrapolieren /160/.

Die graphischen Verfahren erfassen die Versuchswerte getrennt je nach Temperatur. Die sich aus den Meßpunkten ergebenden Kurven werden zeichnerisch zu längeren Zeiten hin verlängert. Meistens wird in diesem Fall die Spannung gegenüber der Zeit bis zum Versagen der Probe doppellogarithmisch aufgetragen. Das Verfahren ist leicht und schnell anwendbar, birgt aber ebenso hohe Ungenauigkeiten und Risiken falscher Extrapolation in sich.

Die numerischen Verfahren sind Modellfunktionen, die rein numerische Beziehungen zwischen Temperatur, Zeitstandfestigkeit und Beanspruchungsdauer herstellen. Wie genau die Funktionen diese Zusammenhänge korrelieren, ist durch ausführliche Meßreihen noch nicht bestätigt worden.

Bei der Extrapolation von Zeitstandwerten finden die graphisch-numerischen Beziehungen bislang die meiste Anwendung. Auf graphischem Wege wird eine Master-Kurve durch numerisch ermittelte Datenpunkte gelegt. Diese Datenpunkte werden durch verschiedene Parameter ermittelt, die für einen Spannungswert konstant sind. Die Parameter setzen Temperatur und Zeit in einen bestimmten Zusammenhang und besitzen zusätzlich werkstoffspezifische

Konstanten. Ausführliche Untersuchungen anhand von experimentellen Daten /161, 162/ wiesen folgende Methoden als die akzeptabelsten aus:

$$\text{Manson-Haferd/163/}: P(\sigma) = \frac{T - T_a}{\log t - \log t_a} \quad (6.7)$$

$$\text{mit } T_a, \log t_a = \text{const}$$

$$\text{Orr-Sherby-Dorn/164/}: P(\sigma) = t_B + \exp - \left(\frac{Q}{R \cdot T} \right) \quad (6.8)$$

$$\text{mit } Q = \text{const}$$

$$\text{Larson-Miller/165/}: P(\sigma) = T(C + \log t_B) \quad (6.9)$$

$$\text{mit } C = \text{const}$$

Die in den Gl. (6.7) - (6.9) enthaltenen Konstanten sollen die komplizierten metall-physikalischen Vorgänge im Werkstoff und deren Auswirkungen auf dessen Verformungs- und Spannungszustand erfassen. Dies ist mit einigen Unsicherheiten behaftet, da auch Prüftemperatur und Versuchsdauer Einfluß auf die Konstanten nehmen können /166, 167/. Werkstoff und Extrapolationsverfahren müssen daher meist aufeinander abgestimmt werden.

In weiteren Gleichungen werden sekundäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_s$, Spannung σ und Standzeit t_B miteinander in Beziehung gesetzt /168/. Unter der Annahme, daß nur ein Schadensmechanismus in einem bestimmten Beanspruchungsbereich wirkt, haben MONKMAN und GRANT /169/, folgende Beziehung aufgestellt:

$$t_B \cdot \dot{\epsilon}_s = c \quad (6.10)$$

Bei Versuchen mit langen Standzeiten kann somit nach Erreichen der sekundären Kriechgeschwindigkeit auf die endgültige Standzeit über das Monkman-Grant-Produkt geschlossen werden.

Ein weiterer Zusammenhang wird durch die NORTON'sche Beziehung erfaßt /170/:

$$\dot{\epsilon}_s = \dot{\epsilon}_0 \cdot \sigma^n \quad (6.11)$$

$$\dot{\epsilon}_0 = \text{const}, n = \text{Norton-Exponent}$$

Wenn man Gl. (6.11) in (6.10) einsetzt, erhält man folgenden Zusammenhang zwischen Standzeit und Spannung:

$$t_B = \frac{c}{\dot{\epsilon}_0} \cdot \frac{1}{\sigma^n} = \frac{c'}{\sigma^n} \quad (6.12)$$

6.1.3 Ermüdungsversuche

Diese Versuche untergliedern sich in Kurzzeitermüdungsversuche (Low Cycle Fatigue-LCF) und Untersuchungen zum Ermüdungsrißwachstum (Fatigue Crack Growth - FCG).

6.1.3.1 Kurzzeitermüdung (LCF)

Die Versuche wurden an einer elektromechanischen Prüfmaschine der Fa. INSTRON (Serie 8000) durchgeführt. Die Versuchssteuerung und -auswertung erfolgte mittels eines computergesteuerten LCF-Programmes. Die Versuche wurden dehnungsgesteuert durchgeführt. Weitere Einzelheiten zum Testprogramm sind Tab. 6.2 zu entnehmen.

Versuchsart	dehnungsgesteuert
Zyklusform	Dreieck
Abschaltkriterium	$\sigma_{\max}/2$ des 2^{n-1} -ten Zyklus
Frequenz in Hz	0,1
tot. Dehnungsamplitude in %	0,6; 0,75; 1,0; 1,25
Versuchstemperatur in °C	550°C
Medium	Argon, Pb-17Li
E-Modul in N/mm ²	173 000

Tab. 6.2: Versuchsparameter für die durchgeführten LCF-Versuche

Während des Versuches wurden die minimalen und maximalen Werte von Spannung, totaler Dehnungs- und plastischer Dehnungsamplitude in vorher festgelegten Zyklusabständen und ebenso die Anzahl der Zyklen (1 Zyklus = 1 Schwingenspiel, d.h. eine volle Schwingung der Beanspruchung mit dem Dehnungswert $\epsilon_t/2$ um die Nullage /171/) abgespeichert. Nach Ende des Versuches wurden die Werte im Rahmen eines Meßprotokolls ausgedruckt. Eine graphische Darstellung des Spannungsverlaufs über der Zyklenzahl war ebenso möglich. Eine Aufzeichnung der Hysteresen war wegen der hohen Frequenz jedoch nicht möglich.

Der Versuch wurde automatisch vor dem Versagen der Probe gestoppt. Das Abschaltkriterium war wie folgt definiert: Bei fortschreitender Zykluszahl N wurde der Spannungswert des 2^{n-1} -ten Zyklus ($2^n < N$) ermittelt. Fiel der Spannungswert bei fortlaufendem Versuch, d.h. steigender Zykluszahl N im Bereich zwischen dem 2^{n-1} -ten bis zum 2^n -ten Zyklus um 50% ab ($n =$ ganzzahlig), so schaltete die Maschine ab.

Weitere Bezeichnungen und Definitionen sind den einschlägigen Normen ASTM-E 606 und E 1150 /149/ und DIN /171/ zu entnehmen. Diese Normen wurden ebenso bei der Auswahl der Probenform (Abb. 6.6) berücksichtigt. Bei der endgültigen Festlegung der Abmessungen wurden Probengeometrien berücksichtigt, die von anderen Mitarbeitern des Instituts für LCF-Versuche an Luft verwendet wurden. Um die Versuchsergebnisse miteinander vergleichen zu können, mußten nach Möglichkeit geometrische, statistische und insbesondere technologische Größeneinflüsse ausgeschlossen werden. Diese Einflußfaktoren wurden zunächst bezüglich der Dauerschwingfestigkeit untersucht /172, 173/. Aber auch im LCF-Bereich konnten Größeneinflüsse, wenn auch in abgeänderter Form, nachgewiesen werden /174, 175/. Korreliert werden diese Größeneinflüsse meist mit dem Anteil der Fehlstellen oder dem Spannungszustand in einem Gefüge.

Abb. 6.7 zeigt die verwendete Versuchskapsel. Bei der Auslegung und Konstruktion wurden frühere Erfahrungen mit berücksichtigt /171/. Bei der Konstruktion mußte auf eine hohe Steifigkeit des Gesamtsystems und eine spielfreie Übertragung der Belastung auf die Probe geachtet werden. Dennoch konnte der Nachteil eines jeden externen Dehnungs-Meßverfahrens, nämlich die Überlagerung des eigentlichen Meßwertes durch Dehnungsanteile des

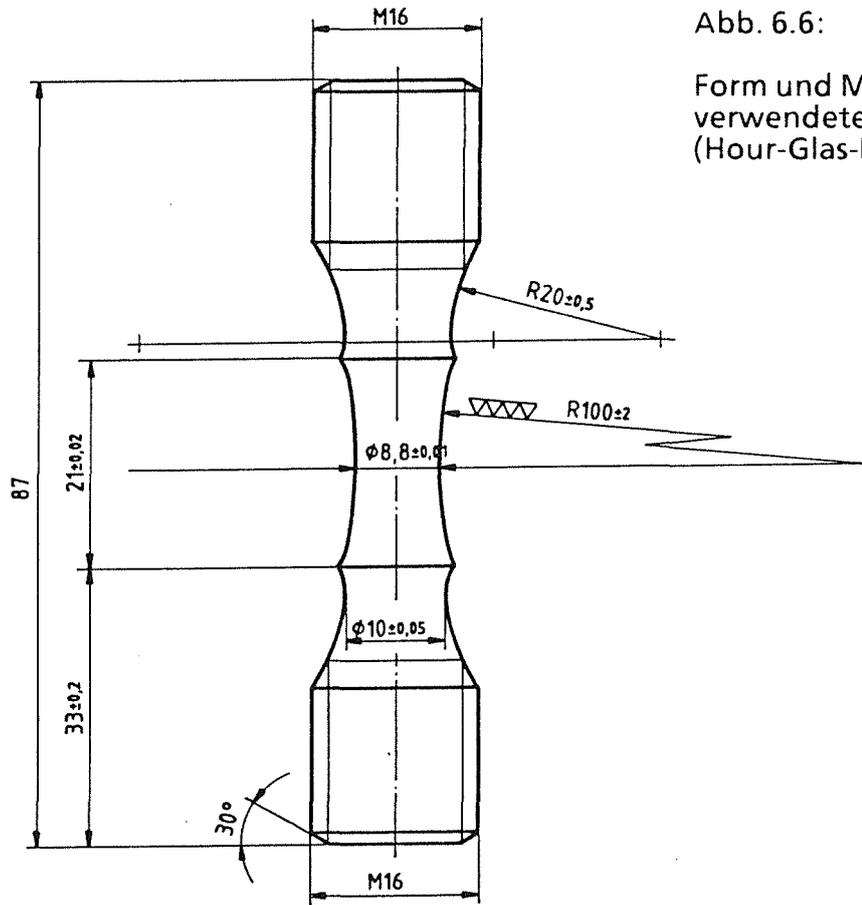


Abb. 6.6:

Form und Maße der
verwendeten Proben
(Hour-Glas-Probe)

Gesamtsystems, nicht verhindert werden. Daher wurde ein umfangreiches Eichprogramm durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Dehnmeßstreifen (DMS) auf der Meßlänge der Probe aufgebracht. Der Einsatz von DMS in der Spannungsanalyse der Mechanik ist weit verbreitet /177, 178/. In vorliegendem Fall mußte die Dehnung der Probe über einen DMS erfaßt werden /179, 180/. Der funktionale Zusammenhang zwischen elektrischer und mechanischer Kenngröße folgt aus Gleichung (6.13).

$$\frac{\Delta l}{l} = \varepsilon = \frac{C}{K} \cdot \frac{U_A}{U_E} \quad (6.13)$$

K = K -Faktor des Meßstreifens, C = Faktor je nach Brückenschaltung

U_A = Ausgangsspannung, U_E = Eingangsspannung

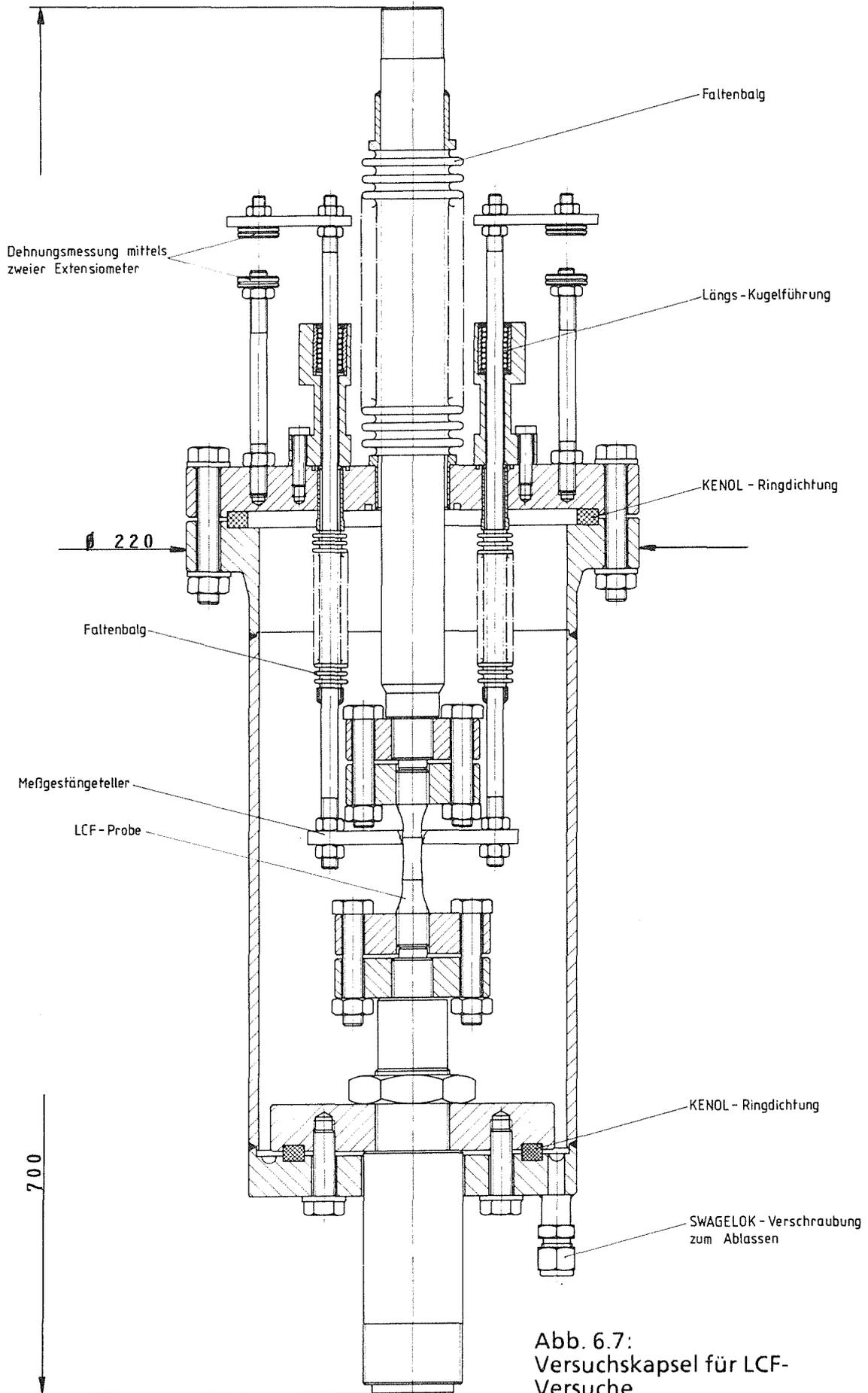


Abb. 6.7:
Versuchskapsel für LCF-
Versuche

Der DMS wurde über einen Meßverstärker so abgeglichen, daß die Spannungsanzeige direkt einem bestimmten Dehnwert entsprach. Nach dem Abgleichvorgang wurde ein Versuch mit DMS und direkter Messung über einen Extensometer durchgeführt. Dabei wurden jeweils Rampen bis zu einem bestimmten Dehnungswert gefahren, die Meßwerte verglichen und wieder entlastet. Die Übereinstimmung war sehr gut. Danach wurde die Kapsel zusammengebaut und die Maschine durch äußere Dehnungssteuerung wieder in einzelnen Rampen gefahren. Parallel dazu wurden die DMS-Meßwerte aufgenommen. Beim Vergleich stellten sich die erwarteten Abweichungen ein. Die außen gemessenen Werte waren um einen Faktor 1,6 zu groß. Dieser Faktor wurde bei einer Vielzahl angesteuerter Einzeldatenwerte bei RT und 300°C, sowie bei zyklischer Belastung (Registrierung über x-y-Schreiber) bestätigt. Dieser Faktor wurde bei den Versuchen bzw. ihren Auswertungen stets berücksichtigt.

Im Bereich der LCF-Versuche ist die Beanspruchungsamplitude größer als die Elastizitätsgrenze des Werkstoffes. Es tritt plastisches Fließen auf. Man spricht daher auch von Plastoermüdung /181/. Somit liegen vollkommen andere Verhältnisse als bei Versuchen mit hohen Lastspielzahlen (Wöhler-Versuch bzw. HCF-High Cycle Fatigue) vor, da in diesem Fall die Verformung im elastischen Bereich liegt. Somit haben sich für die Auswertung von LCF-Versuchen spezielle Darstellungsverfahren entwickelt.

Grundlegend waren die Arbeiten von MANSON und COFFIN /182/, in denen die plastische Dehnung, die den Ermüdungsschaden verursacht, in Verbindung mit der Lebensdauer gebracht wurde. Das Manson-Coffin-Gesetz lautet für Bereiche erhöhter Temperatur

$$N_f^K \cdot \Delta \varepsilon_p = C \quad (6.14)$$

mit: N_f = Zyklen bis zum Bruch; $\Delta \varepsilon_p$ = plastische Dehnungsamplitude.

Anhand dieser Beziehung läßt sich die Ermüdungslebensdauer bei großen plastischen Dehnamplituden gut beschreiben.

Für eine weitere Darstellung von LCF-Versuchen unterscheidet man zwischen

- a) dem zyklischen Spannungs-Dehnungs-Verhalten und
- b) dem Ermüdungs-Lebensdauer-Verhalten /183, 184/.

Zu a) Die totale Dehnungsamplitude setzt sich aus einem elastischen und plastischen Anteil zusammen:

$$\frac{\Delta \varepsilon_t}{2} = \frac{\Delta \varepsilon_e}{2} + \frac{\Delta \varepsilon_p}{2} \quad (6.15)$$

oder
$$\frac{\Delta \varepsilon_t}{2} = \frac{\Delta \sigma}{2E} + \frac{\Delta \varepsilon_p}{2} \quad (6.16)$$

Zwischen der zyklischen Spannungsamplitude und dem plastischen Dehnungsanteil gilt die Beziehung:

$$\frac{\Delta \sigma}{2} = K' \cdot \left(\frac{\Delta \varepsilon_p}{2} \right)^{n'} \quad (6.17)$$

mit K' : zyklischer Festigkeitskoeffizient
 n' : zyklischer Verfestigungskoeffizient.

Gl. (6.17) in (6.16) eingesetzt, ergibt die Beziehung (6.18), anhand derer das zyklische Spannungs-Dehnungs-Verhalten eines Werkstoffes beschrieben wird:

$$\frac{\Delta \varepsilon_t}{2} = \frac{\Delta \sigma}{2E} + \left(\frac{\Delta \sigma}{2K'} \right)^{1/n'} \quad (6.18)$$

Zu b) Aus Versuchen mit konstanter Spannungsamplitude (hohe Lastwechselzahlen) wurde folgende Korrelation zwischen der Spannungsamplitude und der Lebensdauer hergeleitet:

$$\frac{\Delta \sigma}{2} = \sigma'_f (N_f)^b \quad (6.19)$$

mit σ'_f : Dauerfestigkeitskoeffizient
 b : Dauerfestigkeitsexponent

Aus Versuchen mit konstanter Dehnungsamplitude (kleine Lastwechselzahlen) gilt entsprechend MANSON-COFFIN:

$$\frac{\Delta \varepsilon_p}{2} = \varepsilon'_f (N_f)^c \quad (6.20)$$

mit ϵ'_f : Ermüdungs-Zähigkeitskoeffizient
c: Ermüdungs-Zähigkeitsexponent

Gl. (6.19) beschreibt den elastischen und Gl. (6.20) den plastischen Beanspruchungsfall. Beide Anteile können zusammengesetzt werden:

$$\frac{\Delta \epsilon_t}{2} = \frac{\sigma'_f}{E} (N_f)^b + \epsilon'_f (N_f)^c \quad (6.21)$$

Gl. (6.21) beschreibt die Beziehung zwischen Dehnung und Lebensdauer, die oft zur Darstellung des LCF-Verhaltens von Werkstoffen herangezogen wird. Bei der Auftragung dieser Beziehungen mittels experimentell ermittelter Werte aus Versuchen mit unterschiedlichen Gesamtdehnungsamplituden ist darauf zu achten, daß die Werte des plastischen Dehnungsanteils (vgl. Gl. 6.20) bei ungefähr der Hälfte der Lebensdauer genommen werden. In diesem Bereich des Versuchsverlaufes liegt ein stabiler Werkstoffzustand vor. Demzufolge ist der plastische Dehnungsanteil in dieser Phase ebenfalls konstant. Weiterführende neuere Arbeiten berichten über Korrekturen der oben genannten Beziehungen im Hinblick auf genauere Extrapolationsmethoden sowie über die Verwendung von Rechenprogrammen in der Auswertung /185, 186/.

6.1.3.2 Ermüdungsrißwachstum (FCG)

In diesem Teilgebiet der Bruchmechanik wird die Ausbreitung eines als vorhanden angenommenen Risses untersucht. Ziel der Untersuchungen ist es, unter Berücksichtigung vieler Faktoren, wie Belastung, Temperatur, Medium eine Aussage über das Rißwachstum in einem Werkstoff zu bekommen /187-189/.

In der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluß des Flüssigmetalls auf die Rißgeschwindigkeit untersucht werden. Dabei muß die Änderung der Rißlänge in Beziehung zur Zyklenzahl gebracht werden. Über das ΔK -Konzept wird die Rißwachstumsgeschwindigkeit in Form der Rißverlängerung pro Lastzyklus da/dN als charakteristische Größe für das Ermüdungsrißwachstum dargestellt. Sie wird in einen funktionalen Zusammenhang mit der Belastungsgröße ΔK gebracht. Trägt man da/dN über ΔK doppellogarithmisch auf, so ergibt sich ein sigmoidaler Kurvenverlauf (Abb. 6.8), den man in drei Regionen unterteilen kann. In den Bereichen I und III nähert sich die Kurve jeweils asymptotisch einem unteren Grenzwert ΔK_{th} und einem oberen Grenzwert ΔK_c .

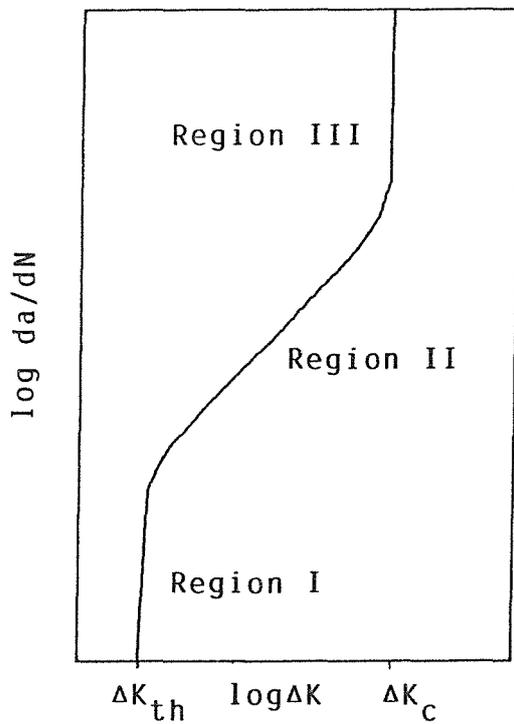


Abb. 6.8:
Schematischer Verlauf der
Rißgeschwindigkeit über der
zyklischen Spannungsintensität

Im mittleren Bereich, in dem die überwiegende Anzahl aller FCG-Untersuchungen durchgeführt werden, liegt ein linearer Zusammenhang zwischen da/dN und ΔK vor. Er wird mit dem Paris-Gesetz beschrieben:

$$\text{Region II} \quad \frac{da}{dN} = C \cdot (\Delta K)^n \quad (6.22)$$

Weitere Gleichungen, die sowohl die verschiedenen Versuchsparameter als auch die Grenzwerte ΔK_{th} und ΔK_c miteinfassen und damit eine umfassende Beschreibung des sigmoidalen Kurvenverlaufes erreichen sollen, wurden in der Folgezeit aufgestellt und hinsichtlich ihrer Richtigkeit überprüft /190, 191/. Mit Hilfe der bruchmechanischen Methoden und der daraus resultierenden mathematischen Zusammenhänge will man die Betriebssicherheit technischer Strukturen, die Risse oder ähnliche Fehler aufweisen, abschätzen können. Dazu muß man Kenntnis über Art und Geschwindigkeit des Rißwachstums besitzen. Gleiche Überlegung hat man angestellt, um Modelle zu entwickeln, die den Beanspruchungsbereich beim LCF-Versuch beschreiben /192, 193/. Bei allen Lebensdauerberechnungen bzw. -modellen bereitet jedoch die genaue Nachbildung der Betriebsbeanspruchung die größten Schwierigkeiten.

Für die Bestimmung der Rißgeschwindigkeit da/dN muß die Rißlänge während des Versuches gemessen werden. Dazu wurde die Compliance-Methode angewendet. Diese Methode erfordert die Messung der Rißöffnung v der Probe während des Versuches.

Die Compliance C , die die Nachgiebigkeit einer angerissenen Probe mit zunehmender Rißlänge beschreibt, errechnet sich aus der gemessenen Rißöffnung v nach Gl. 6.23 zu

$$C = \frac{B \cdot E}{P} \cdot v = f(a/B) \quad (6.23)$$

mit B : Probenbreite, E : Elastizitätsmodul und P : Last.

Weitere Einzelheiten zur Versuchsdurchführung sind der ASTM-Norm E 647-86a /149/ zu entnehmen.

Es existieren für die Beziehung (6.23) analytische Ausdrücke, die die Erstellung einer Eichkurve nicht benötigen. Ihre Gültigkeit beschränkt sich jedoch nur auf ganz bestimmte Punkte der Probe, an denen über einen Wegaufnehmer (clip on gage) die Rißöffnung v gemessen wird (Abb. 6.9). Die Rißlänge kann daraus direkt berechnet werden (Gl. (6.24)).

$$a = \frac{a}{W} = \sum_{i=0}^5 C_i \cdot U^i \quad (6.24)$$

mit
$$U = \left[\sqrt{\frac{B \cdot E}{P} \cdot v + 1} \right]^{-1} \quad (6.25)$$

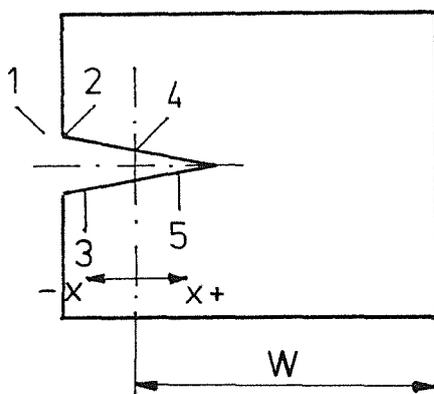


Abb. 6.9:

Meßpunkte an der CT-Probe, an denen die Berechnung der Rißlänge aus der Compliance möglich ist

Die Konstanten C_i variieren je nach Meßpunkt 1-5 und sind tabelliert /194/. Mit dem Wert a läßt sich ΔK nach Gl. (6.26) ermitteln.

$$\Delta K = \frac{\Delta P}{B\sqrt{W}} \frac{2+a}{(1-a)^{3/2}} \cdot \left[\sum_{i=0}^4 C_i' a^i \right] \quad (6.26)$$

C_i' sind wiederum Konstanten, die für jeden Meßpunkt gelten.

Wird die Rißöffnung v nicht an einem der Punkte 1-5 (P_{1-5} bzw. X_{1-5}/W) gemessen, so kann die Compliance an diesem Meßpunkt P_x (bzw. X_x/W) nach Gl. (6.27) berechnet werden:

$$\frac{B \cdot E}{P} \cdot v_x = \left(\frac{x_o/W - X_x/W}{x_o/W - x_{1-5}/W} \right) \cdot \left(\frac{B \cdot E}{P} \cdot v_{1-5} \right) \quad (6.27)$$

$$\text{mit } x_o/W = \sum_{i=1}^5 C_i'' \cdot a^i \quad (6.28)$$

C_i'' sind erneut Konstanten. x_o/W definiert die Rotationsachse.

In das vorhandene da/dN -Programm wurden die Werte für den E-Modul, Probenabmessungen B und W ; die Frequenz, der Lastbereich ΔP , der R-Faktor, der Meßpunkt x_{1-5}/W eingegeben.

$$\Delta P = P_{max} - P_{min} \quad (6.29)$$

$$R = P_{min} / P_{max} \quad (6.30)$$

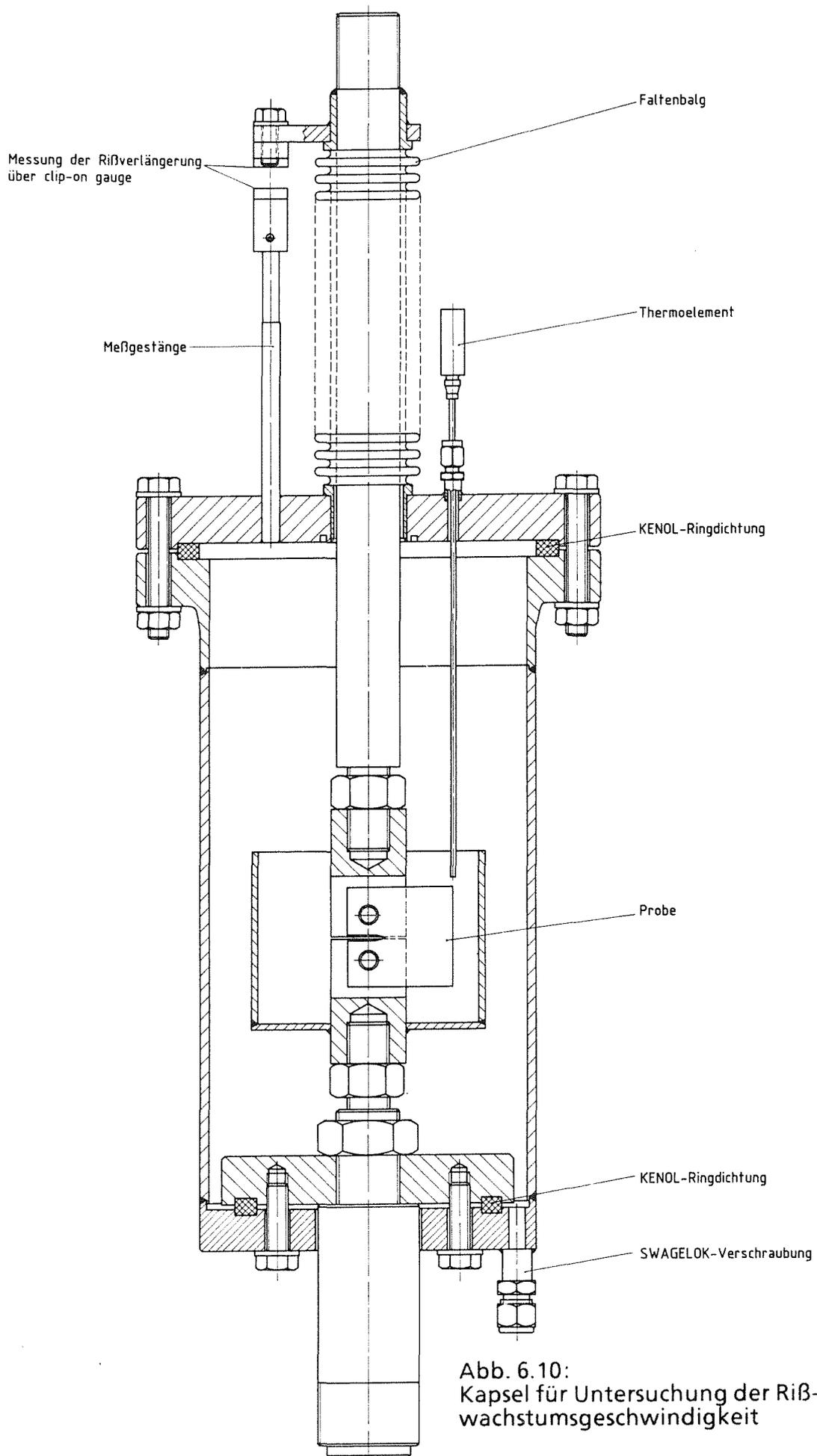
Die Rißöffnung wurde über den COD-Geber gemessen. Damit konnten a , a , da/dN und ΔK berechnet werden. Weitere Einzelheiten zur Meßtechnik mittels Compliance-Technik sind /195-198/ zu entnehmen.

Wie in allen bisherigen Versuchen wurde auch hier die Rißöffnung außerhalb der Kapsel gemessen (Abb. 6.10). Die Messung erfolgte somit an einem Punkt P_x . In einem Iterationsverfahren, das in dem Programm enthalten war, konnte nach Angabe eines X_x/W die exakte Anfangsrißlänge berechnet werden. Diese exakte Rißlänge war aus dem Anschwingen, das bei direkter Messung über einen bekannten Meßpunkt durchgeführt wurde, bekannt. Durch Vorversuche, bei denen während des Versuches durch Lasterhöhung Markierungen auf der

Bruchfläche der Probe aufgebracht wurde, sollte überprüft werden, ob die außerhalb gemessene Rißlänge auch bei weiter fortschreitendem Riß mit der tatsächlichen Rißlänge übereinstimmt. Dabei stellte sich heraus, daß die über das äußere Meßsignal berechnete Rißlänge im Laufe des Versuches größer als die tatsächliche Rißlänge wurde (Abb. 6.11).

Ab einer gewissen Rißlänge blieb die Abweichung konstant. Dieser Fehler wurde in den Meßprotokollen nicht entfernt, da in erster Linie der Einfluß unterschiedlicher Umgebungsmedien (Argon-Pb-17Li) untersucht werden sollte. Dieser sollte sich jedoch unabhängig von dem Meßfehler darstellen lassen.

Tab. 6.3 faßt die Versuchsparameter zusammen. Die Versuche wurden lastgesteuert mit konstanter Lastamplitude ΔP und bei dreieckförmiger Schwingung gefahren. Das Parameterfeld wurde nicht variiert. Die einzige Unterscheidung resultiert bei den Proben aus der Lage des Risses zur Walzrichtung (Längs: L-Proben, Quer: Q-Proben).



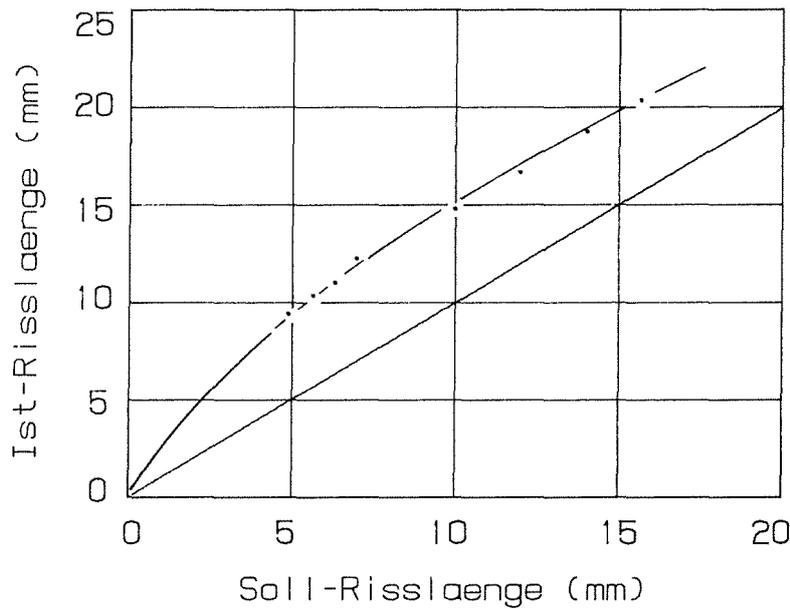


Abb. 6.11:

Abweichung der Rißlänge, die aus der Compliance-Messung errechnet wurde, von der tatsächlichen Rißlänge der Probe

Frequenz in Hz	ΔP in KN	R-Faktor -	Temperatur in °C	Medium -	E-Modul in MPa	Anschwing- rißlänge mm
2	5,4	0,1	550	Argon/Pb-17Li	173000	3

Tab. 6.3: Eingestellte Versuchswerte der FCG-Versuche

Abb. 6.12 sind die Abmessungen der verwendeten CT-Proben zu entnehmen. Die Maße der Probe ergeben sich aus dem Maß W (hier $W = 40$ mm). Dabei gilt für die Probengröße nach ASTM E 647-86a/149/

$$(W - a) \geq \left(\frac{4}{\pi}\right) \cdot \left(\frac{K_{max}}{R_p}\right)^2 \quad (6.31)$$

Die Probenbreite soll in dem Bereich

$$\frac{W}{20} \leq B \leq \frac{W}{4} \quad (6.32)$$

liegen.

Bei der Festlegung der endgültigen Probenbreite B wurde eingehend der Einfluß der Probenbreite auf die Rißausbreitungsgeschwindigkeit anhand einer Literaturrecherche untersucht. Das Ergebnis war nicht eindeutig, wenn auch die Mehrzahl berichtet, daß B ohne Einfluß auf die Versuchsergebnisse ist. Untersuchungen an Reineisen /199/ und niederlegierten Stählen /200, 201/ ergaben, daß mit kleiner werdender Probendicke die Rißgeschwindigkeit zunimmt. Der

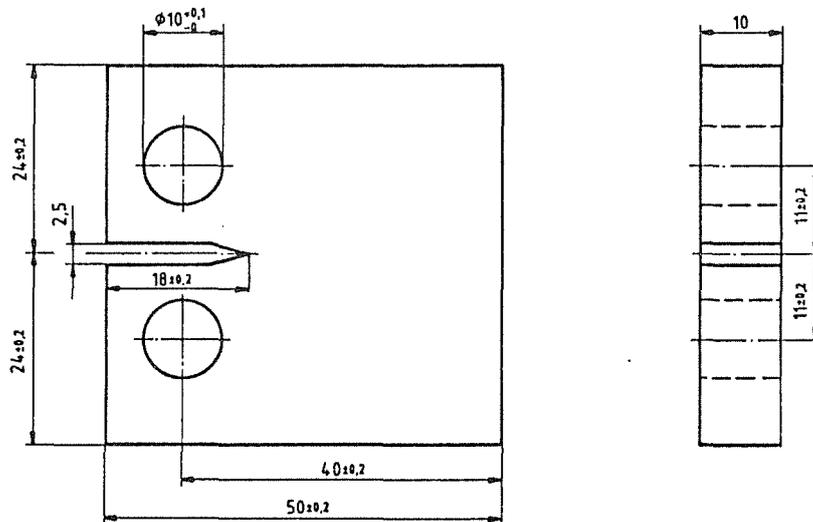


Abb. 6.12: Abmessungen der eingesetzten CT-Probe

umgekehrte Effekt wurde bei Aluminium-Legierungen /202/ und rostfreien Stählen /203/ gefunden. Kein Einfluß zeigte sich bei Versuchen an niederlegierten Ni-Mo-V und Cr-Mo-V-Stählen /204, 205/, an Mn-Mo-Ni Stahl /206/, an austenitischen Werkstoffen AISI 304 und 316 /207-209/, an hochfesten Stählen /210, 211/ aber auch ebenso an Flußstahl /212/ und Reineisen /213, 214/. Übereinstimmend wurde festgestellt, daß die Belastung (hier Spannungsintensität ΔK) der wesentliche Faktor ist, der die Rißgeschwindigkeit bestimmt. So kann ein hohes bzw. niedriges ΔK -Niveau einen großen Einfluß hervorrufen bzw. unterdrücken. Von daher ist es auch möglich, daß gleiche Werkstoffgruppen unterschiedliche Ergebnisse bezüglich des Geometrieinflusses erbringen, weil in den Versuchen ein unterschiedliches ΔK eingestellt wurde. Manche Beobachtungen werden auch mit dem Bruchmodus korreliert. Demnach liegt kein Einfluß vor, wenn beim Rißwachstum eine duktile Streifenbildung beobachtet wurde. Der Rißausbreitungsmechanismus bleibt vom Spannungszustand unbeeinflußt. Ein weiterer Erklärungsansatz resultiert aus der Größe der plastischen Zone und dem vorliegenden Zustand (ebene Dehnung EDZ oder

ebene Spannung ESZ). Solange ein ebener Dehnungszustand vorliegt, bleibt die Rißgeschwindigkeit unbeeinflußt. Ändert sich jedoch die Größe der plastischen Zone und erfolgt ein Übergang zum ebenen Spannungszustand, so steigt die Rißgeschwindigkeit. Meist wird dies auch aus den Bruchflächen sichtbar, die dann Scherlappen aufweisen.

6.2 Nachuntersuchungen

Die Metallographie wurde zunächst herangezogen, um das Gefüge des Stahles sowie der Pb-17Li-Legierung im Ausgangszustand darzustellen. Die Metallographie sollte des weiteren erste Hinweise auf die Wechselwirkungen zwischen Werkstoff und Flüssigmetall liefern. Besonderes Augenmerk wurde auf die Randzonen der Proben gelegt. Es konnten sich Korrosionsschichten und Anrißbildungen nachweisen lassen. Aber auch die Verformungen im Gefüge in der Nähe des Bruches konnten dargestellt werden.

Für die Untersuchungen an den Stahlproben wurden jeweils Längsschliffe von den Proben hergestellt. Dabei wurden zweierlei Ätzungen angewendet. Die Röchling-Ätzung (1 g Pikrinsäure, 10 ml Salzsäure 1,19, 10 ml Salpetersäure 1,4 und 80 ml Alkohol) diente zur Darstellung des martensitischen Gefüges. Mit einer speziellen Ätzung (100 ml Äthanol, 1 g Pikrinsäure und 5 ml Salzsäure) wurden die Austenit-Korngrenzen sichtbar gemacht /215/. Die Präparation für das Pb-17Li sah wie folgt aus: Schleifen zunächst mit SiC-Papier, Polieren mit Diamantpaste und schließlich Ätzpolitur mit Al_2O_3 . Da während dieser Vorgänge, die an Atmosphäre durchgeführt wurden, rasche Reaktionen mit Stickstoff über Lithium und Sauerstoff über Blei eintraten, mußten die Proben immer wieder mit Ammoniumtetrat (mit destilliertem Wasser verdünnt) behandelt werden.

Härtemessungen wurden an metallographischen Schliffen vorgenommen. Die Prüfbedingungen mit HV 0,5 und HV 1,0 lagen im Kleinlastbereich /216/. Die Härteprüfeindrücke wurden an mehreren Stellen der Meßlänge in Querrichtung gesetzt. Es sollten somit Härteprofilverläufe vom Probenrand bis zur Probenmitte aufgenommen werden. Diese Profile lassen erkennen, ob sich durch metallurgische und/oder medienbedingte Gefügeveränderungen Verschiebungen in der Härte ergeben haben.

Das Raster-Elektronenmikroskop (REM) diente dazu, die Oberflächenmorphologie der Proben im Bruchbereich und auf der Mantelfläche zu untersuchen. Dabei konnten Wabenstrukturen, in Bruchwaben sitzende Partikel aber auch Anrisse und lokale Korrosionsangriffe im Bereich der Mantelfläche sehr gut abgebildet werden /217/. Ebenso konnten auch Proben untersucht werden, die nicht vom Pb-17Li gereinigt worden waren. Der Ferromagnetismus des untersuchten Werkstoffs beeinflusste bei hohen Vergrößerungen die Bildschärfe nachteilig. Die Untersuchungen wurden an einem Philips REM 505 durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 30 kV. Details bezüglich der elektronenoptischen und gerätetechnischen Grundlagen werden in der weiterführenden Literatur /218-220/ beschrieben.

Im Transmission-Elektronenmikroskop (TEM) wurden Metallfolien und Kohlenstoffreplikas untersucht. Die Untersuchungen wurden an einem Raster (Scanning)-TEM (STEM) mit einer Spannung von 200 kV durchgeführt. Das STEM ermöglicht sowohl hochauflösende Abbildungen als auch qualitativ hochwertige Beugungs- und spektroskopische Analysen /221/.

Die Funktionsweise aller Verfahren, die der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung sowie der Struktur der Werkstoffe dienen, basiert auf dem gleichen Prinzip. Die Materialprobe wird z.B. durch elektromagnetische Strahlung angeregt. Die Bausteine des Materials (Atome, Moleküle, Kristallgitter) werden in einen Zustand erhöhter Energie überführt. Die zusätzliche Energie emittieren diese Bausteine in Form einer charakteristischen Sekundärstrahlung, wenn sie in ihren Ausgangszustand zurückkehren. Wertet man diese Signale aus, so erhält man die Informationen über den Mikrobereich der Werkstoffe. Die Auswertung erfolgt über die Spektroskopie, die Diffraktometrie und die Mikroskopie /222/.

Bei der Mikroskopie wird unter Verwendung von Linsen aus dem Intensitätsverhältnis von Sekundärstrahlung und ungestreuter Strahlung die Morphologie der Werkstoffe erhalten /219/. Die Mikroskopie wurde bei der Betrachtung der Metallfolien angewandt. Die Folienpräparation dafür ist recht aufwendig (siehe dazu /223/). An Hand der Folien konnte man die Austenitkorngrenzen, die Lattenstruktur und -grenzen des Martensits, jede Art von Ausscheidungen und Phasen sowie Versetzungen deutlich sichtbar machen.

Mit der Spektroskopie kann man eine Elementanalyse durchführen. Bei den Verfahren wird die Energieverteilung der von dem bestrahlten Material kommenden Sekundärstrahlung (in diesem Falle Röntgenstrahlung) ermittelt und den Elementen zugeordnet. Bei der Untersuchung der Kohlenstoffreplicas wurde das Verfahren der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) angewendet. Damit sollten die Fe/Cr-Verhältnisse der Korngrenzenausscheidungen in Abhängigkeit von verschiedenen Versuchsbedingungen bestimmt werden. Eingeschränkt wird das Verfahren durch die Tatsache, daß leichte Elemente nicht nachgewiesen werden können. (Dies ist heute mit der Energieverlustspektroskopie: electron energy loss spectroscopy, EELS /224/ möglich. Das verwendete STEM verfügte darüber noch nicht).

Das Verfahren der Auger-Elektronenspektroskopie gehört zur Gruppe der oberflächen-analytischen Verfahren. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit ist es für den Nachweis leichter Elemente ($Z \geq 3$) geeignet. Bei diesem spektroskopischen Verfahren wird beim Messen der Energieverteilung der Sekundärstrahlung die Energie der Auger-Elektronen gemessen. Denn neben der Röntgenstrahlung kann auch die beim Übergang freiwerdende Energie an ein Atomelektron übertragen werden, welches als Auger-Elektron das Atom verläßt. Bei niedrigen Ordnungszahlen überwiegt dabei die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines Auger-Elektrons /225, 226/. Darüberhinaus ist es über spezielle Präparathalter und mechanische Vorrichtungen möglich, im Hochvakuum des Gerätes "in situ" innere Grenzflächen freizulegen und ohne Atmosphäreneinfluß zu analysieren /227/.

Im vorliegenden Fall wurde ein Querschliff von der Probe angefertigt und in das Gerät eingesetzt. Dort wurde vor der Messung die Oberfläche durch Ar^+ -Ionen um ca. 200 nm abgetragen. Anschließend wurde ein Profil der Elemente an bestimmten Oberflächenpunkten aufgenommen. Es wurden Langzeit-Versuchsproben untersucht, da hier die größten metallurgischen Gefügeveränderungen zu erwarten waren. Ebenso wurden frisch freigelegte Bruchflächen untersucht.

Die Mikrosonde, ebenfalls ein oberflächenanalytisches Verfahren, wurde verwendet, um Konzentrationsprofile einzelner Stahlelemente vom Rand bis Probenmitte aufzuzeichnen. Besonderes Interesse lag dabei auf dem Verlauf des Kohlenstoffgehaltes. Bei der Mikrosonde wird eine wellenlängendispersive Röntgenanalyse durchgeführt. Die Analyse erfolgt dabei über einen Kristallmonochromator, der eine hohe spektrale Auflösung gewährleistet /218/.

Ein weiteres Nachuntersuchungsverfahren war die GDOS (glow discharge optical spectroscopy). Eine Gasentladung in der Glimmlampe führt zur Materialabtragung und gleichzeitig zur Anregung. Der Nachweis erfolgt über ein optisches Spektrometer. Die Probe wird während der Untersuchung durch ein Ionenbombardement mit einer durchschnittlichen Abtragsrate von 500 Å/sec abgedünnt. Gemessen wird die Intensität von Spektrallinien der analysierten Elemente im Bereich des sichtbaren Lichtes /228/.

Die Methode wurde wegen der sehr hohen Auflösung zur Untersuchung einer möglichen Kohlenstoffdiffusion bei Proben, die in Pb-17Li: 500 h bei 550°C ausgelagert waren, herangezogen.

Über eine Lithium-Mikroanalyse sollte der Nachweis erbracht werden, ob Lithium beim Korrosionsangriff durch Pb-17Li in die Korngrenzen des Stahles eindringt. Dieser Reaktionsmechanismus der Korngrenzendurchdringung ist vom reinen Lithium her bekannt. Zu diesem Zweck wird die Stahlprobe mit einem Protonenstrahl in einer Ionenmikrostrahlanlage beschossen. Das Lithium wird über einen Detektor durch die Alpha-Teilchen, die durch die ${}^7\text{Li}$ (p, α)-Reaktion emittiert werden, in einer dreidimensionalen Elementanalyse nachgewiesen /229/.

In der chemischen Analytik wurden metallische und nichtmetallische Bestandteile im Pb-17Li nach Einsatz in verschiedenen Versuchen bestimmt. Wasserstoff und Sauerstoff wurden mit Hilfe der Vakuum-Heißdampf-Extraktion bestimmt. Stickstoff wurde mit der Mikro-Kjeldahl-Methode nachgewiesen. Dabei wird die Pb-17Li-Probe in Säure aufgelöst, und anschließend wird die alkalisch gemachte Lösung photometriert. Für die Kohlenstoffmessung wurde die Probe im Kohlenstoffanalyse-Automaten in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Das entstehende CO_2 wird infrarot-spektrometrisch gemessen. Die Metalle Cr, Ni, Li u.a. wurden nach Auflösen der Pb-17Li-Probe in Säure mit zwei verschiedenen Verfahren nachgewiesen. Dazu gehörten die Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) und die optische Emissionsspektrometrie mit Anregung über ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICPOES) /230/.

7. Die Ergebnisse der Versuche

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche dargestellt. Sie werden im anschließenden Kapitel 8 diskutiert und bewertet.

7.1 Zugversuche

In den Tabellen 7.1-7.4 sind die Ergebnisse aller Zugversuche aufgeführt. Die Abbildungen 7.1-7.3 zeigen ausgewählte charakteristische Kurvenverläufe, die in den Zugversuchen ermittelt wurden.

Aus diesen Abbildungen geht hervor, daß die Bruchdehnung vom Medium unbeeinflusst bleibt. Der Werkstoff zeigt in allen Versuchen eine hohe Duktilität. Die technische Spannung, die sich aus der ermittelten Zugkraft und dem Ausgangsquerschnitt der Probe berechnet, wird im Pb-17Li-Versuch gegenüber einem vergleichbaren Luftversuch (vgl. Abb. 7.1) verringert. Die Vorauslagerungen in Pb-17Li bringen eine geringe Erniedrigung der Werkstofffestigkeit (Abb. 7.3 u. 7.4). Der Abfall der Festigkeitswerte wird durch die statistischen Untersuchungen als echter Effekt nachgewiesen. Unter Anwendung der Beziehung (6.5) läßt sich ein signifikanter Unterschied der Werte nachweisen ($T_t > t_{\alpha}$ -Kriterium wird erfüllt). Tab. 7.5 faßt die statistischen Kennwerte einer eigens dafür durchgeführten Meßreihe von 8 Versuchen in Luft zusammen, die jedoch etwas von den übrigen Versuchswerten abweichen. Dies wird auf ein unterschiedliches Ausgangsmaterial zurückgeführt, da diese Versuche zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit durchgeführt wurden. Tab. 7.6 verdeutlicht die Streuung der eigentlichen Meßwerte aus Versuchen in Pb-17Li anhand der Mittelwerte und deren Standardabweichung.

Der Abfall der technischen Spannung wird auf einen Flüssigmetalleinfluß zurückgeführt. Ein leichter Alterungseffekt im Gefüge durch die lange Auslagerung wird beim Probenwerkstoff angenommen. Härtemessungen (Abb. 7.5) zeigen, daß entsprechende Veränderungen durch Auslagerung aufgetreten sind. Messungen der Fe/Cr-Verhältnisse (Tab. 7.7) an Ausscheidungen, die an Kohlenstoffreplicas (Abb. 7.6 a, b) ermittelt wurden, weisen dagegen nicht auf Veränderungen des Gefüges hin.

Die Bildreihen 7.7 - 7.10 können den Einfluß des Flüssigmetalls auf das Werkstoffverhalten verdeutlichen. Abb. 7.7 a, b zeigen einen typischen sehr

duktilen Teller-Tasse-Bruch. Dieser findet sich auch bei den Proben wieder, die in Pb-17Li ohne bzw. mit Auslagerung geprüft werden (Abb. 7.8a, 7.9a). In den Versuchen an Luft stellt sich eine Mikrorißbildung im Bereich der Oxidschicht ein, die auf dem Werkstoff haftet (Abb. 7.7. c). Durch den Angriff des Pb-17Li weitet sich diese Mikrorißbildung lokal zu einer Anrißbildung aus, da das Flüssigmetall einen direkten Kontakt mit der frischen Werkstoffoberfläche bekommt. Die in die Matrix der Werkstoffe vordringenden Anrisse erreichen eine Tiefe von ungefähr 40-50 μm (Abb. 7.8 b). Aufgrund ihrer Kerbwirkung führen diese Anrisse zu einer Spannungserhöhung im Randbereich der Probe, die das Rißwachstum von außen ins Probeninnere fördert. Diese Annahme stützt sich auf die Tatsache, daß der Scherspannungsanteil im Bruch zugenommen und der Bereich des ebenen Gleitbruches abgenommen hat (vgl. Abb. 7.7. a und 7.8. a). Der Vorgang läuft schnell ab und führt zu einer Minderung des tragenden Querschnitts. Die Kraft, die zum Versagen der Probe führt und somit die aus ihr ermittelte technische Spannung, verringert sich dementsprechend (Abb. 7.1).

Nimmt man an, daß die Querschnittsfläche durch einen oder mehrere Anrisse um 100-150 μm geschädigt wird, so muß mit dieser Restquerschnittsfläche gerechnet werden. Trägt man die Spannung auf und bezieht diese auf den verminderten Querschnitt, dann treten keine Unterschiede zwischen Luft und Pb-17Li auf (Abb. 7.2). Die Zugfestigkeit als Matrixeigenschaft bleibt ebenso wie der Bruchmodus unverändert, wie auch die mikrostrukturellen Untersuchungen nachweisen. In den Tab. 7.1 und 7.2 sind daher sowohl die technischen Spannungen als auch die auf den reduzierten Probenquerschnitt bezogenen, somit korrigierten, Festigkeitswerte ($R_{m,\text{korrigiert}}$) für die Pb-17Li Versuche angegeben.

Während der Vorauslagerung erfährt das Probenmaterial in der Randzone einen Korrosionsangriff und im Werkstoffinneren über einen Alterungsprozeß eine geringe Festigkeitsabnahme. Die Korrosion verursacht während der Auslagerung durch lokale Auflösungsvorgänge eine Oberflächenschädigung des Werkstoffes (Abb. 7.9.c). Dies führt im Zugversuch in Pb-17Li zu einer teilweise verstärkten Anrißbildung (Abb. 7.10 a, b). Der Scherspannungs-Bruchbereich nimmt weiter zu, das Rißwachstum von außen scheint zum dominierenden Faktor zu werden, da Waben im Gleitbruchbereich kleiner und flacher werden (Abb. 7.9 b). Das läßt darauf schließen, daß die Verformungen in diesem Bereich abgenommen haben. Beide Vorgänge, Korrosion und Alterung, bewirken in diesem Fall eine wahre, wenn auch geringe, Festigkeitsabnahme.

Frühere eigene Versuche mit Lithium hatten bei diesem Werkstoff eine Flüssigmetallversprödung aufzeigen können /110/. Daher wurden auch Zugversuche in Blei und Lithium durchgeführt, um die durch die Komponenten des Pb-17Li bewirkten Effekte zu ermitteln (Tab. 7.4). Das Ergebnis fällt sehr eindeutig aus: kein Effekt beim Blei, klare Flüssigmetallversprödung beim Lithium (Abb. 7.12 - 7.13). Unter dem Lithiumeinfluß entstehen übergroße Anrisse (Abb. 7.13 b) und ein fast verformungsloser Teller-Tasse-Bruch. Diese Anrißbildung beeinflußt im Gegensatz zum Pb-17Li jedoch nicht die maximale Zugkraft. Die Flüssigmetallversprödung durch Lithium setzt demnach nach Überschreiten der Zugfestigkeit mit Beginn des Einschnürvorganges ein. Lithium wird durch eine Korngrenzschädigung aktiv, die eine hohe Verformung im Werkstoff voraussetzt. Dagegen vermag das Lithium keine vergleichbare Matrixschädigung wie das Pb-17Li einzuleiten.

Die Abb. 7-14 - 7.15 verdeutlichen Ausgangspunkt und Verlauf eines Teller-Tasse-Bruches. Der Bruch setzt im Bereich von Einschlüssen ein. Es bilden sich Hohlräume (Waben) um diese Einschlüsse. Diese werden dabei selbst zerrissen oder aber von der Matrix getrennt. In den Bruchwaben sind sie bei entsprechender Vergrößerung wieder nachzuweisen. Der vorliegende Stahl enthält in seiner Matrix Niobkarbide und Zirkoncarbonitride als Einschlüsse.

Probe	Auslagerung	V _m (mm/min)	σ _{tech.} (MPa)	R _{m,korrigiert} (MPa)	A (%)	A _g (%)	Z (%)
2	keine	1	710	770	17,2	6	65,3
3	- " -	1	720	781	17,5	5	66,9
4	- " -	50	703	763	18,0	5,8	69,3
5	- " -	50	697	756	18,6	6,1	65,2
6	- " -	100	694	753	18,6	6,3	68,7
7	- " -	100	707	767	19,0	6,3	74,5
13	500 h; 550°C	1	672	729	18,5	6,2	70,2
14	- " -	1	692	751	17,2	5,3	62,3
15	- " -	50	696	755	18,8	5,8	70,3
17	- " -	50	672	729	19,2	6,5	71,3
18	- " -	100	672	729	18,4	6,1	72,0
25	1000h;550°C	1	642	696	18,3	5,7	66,4
26	- " -	1	647	702	18,3	5,4	69,4
27	- " -	50	630	683	19,4	5,7	70,2
28	- " -	50	637	691	20,0	7,5	69,6
29	- " -	100	640	694	20,8	7,4	70,5
37	1500h;550°C	1	645	700	17,3	5,4	63,6
38	- " -	1	645	700	19,3	7,0	66,6
42	- " -	1	665	721	17,9	5,7	64,7
39	- " -	50	649	704	19,9	7,1	68,7

Tab. 7.1: Resultate der Zugversuche in Pb-17Li bei 240°C für den Werkstoff X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Probe	Auslagerung	V_m (mm/min)	$\sigma_{tech.}$ (MPa)	$R_{m,korrigiert}$ (MPa)	A (%)	A_g (%)	Z (%)
8	keine	1	680	738	18,0	5,5	66,9
9	- " -	1	664	720	17,8	5,4	64,2
11	- " -	50	668	725	17,5	5,2	69,3
12	- " -	100	660	716	18,5	6,1	72,5
19	500 h; 550°C	1	644	698	18,4	6,1	69,3
20	- " -	1	648	703	17,7	5,8	64,0
21	- " -	50	628	681	18,2	5,7	72,5
22	- " -	50	636	690	18,0	5,7	69,7
23	- " -	100	652	707	18,0	5,4	71,5
24	- " -	100	652	707	17,3	5,3	67,5
31	1000h;550°C	1	633	687	18,3	6,3	64,8
32	- " -	0,01	670	727	18,1	7,3	64,5
40	1500h;550°C	1	637	691	17,9	6,1	64,6
41	- " -	0,01	665	721	19,1	7,5	65,1

Tab. 7.2: Resultate der Zugversuche in Pb-17Li bei 300°C; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Probe	Temp. (°C)	V _m (mm/min)	R _m (MPa)	A (%)	A _g (%)	Z (%)
49	20	1	814	20,4	7,0	70,5
50	20	1	790	21,1	7,8	69,3
51	20	100	830	20,3	7,7	66,3
52	300	1	738	18,0	5,0	69,8
53	300	100	673	17,1	5,3	71,1
54	300	0,01	718	16,8	5,2	67,6

Tab. 7.3: Resultate der Zugversuche an Luft für den Werkstoff X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Probe	Auslagerung	Prüfmedium	Temperatur (°C)	R _m (MPa)	A (%)	Z (%)
86	0	Pb	350	732	16,0	61,5
142	0	Pb	350	747	15,5	61,3
157	200 h, Pb	Pb	350	721	17,1	65,8
158	200 h, Pb	Pb	350	742	17,1	66,1
159	200 h, Li	Li	200	731	11,2	26,9
160	200 h, Li	Li	200	742	11,0	32,7

Tab. 7.4: Resultate der Vergleichsversuche in Blei und Lithium, X 18 CrMoVNb 12 1 (Manet-1)

Kenngröße	Mittelwert	Varianz	Standardabweichung	Standardabweichung des Mittelwertes
Zugfestigkeit R_m in MPa	702,4	156,7	12,5	4,4
Bruchdehnung A in %	14,9	0,4	0,6	0,2
Brucheinschnürung Z in %	69,5	2,1	1,4	0,8

Tab. 7.5: Statistische Auswertung von Zugversuchs-Kennwerten aus einer nachträglich durchgeführten Meßreihe von 8 Proben; Luft, $T = 300^\circ\text{C}$; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Versuchstemperatur in $^\circ\text{C}$	Auslagerungsdauer in h	$R_{m,\text{korr}}$ in MPa	A in %	Z in %
240	0	765 (3,5)	18,1 (0,3)	68,3 (1,3)
240	500	739 (4,8)	18,4 (0,3)	69,2 (1,6)
240	1000	693 (2,5)	19,9 (0,0)	69,2 (0,6)
240	1500	706 (4,1)	18,6 (0,5)	65,9 (1,0)
300	0	725 (3,7)	17,9 (0,2)	68,2 (1,5)
300	500	697 (3,8)	17,9 (0,2)	68,6 (1,2)
300	1000	706 (13)	18,2 (0,1)	64,6 (0,1)
300	1500	706 (10)	18,5 (0,4)	64,8 (0,2)

Tab. 7.6: Mittelwerte mit der dazugehörigen Standardabweichung des Mittelwertes (Werte in Klammern) für Zugfestigkeit R_m (korrigiert $\hat{=}$ auf geminderten Querschnitt bezogen), Bruchdehnung A und Brucheinschnürung Z; Versuche in Pb-17Li mit verschieden lang ausgelagerten Proben; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Probe	(Fe/Cr) ₁	(Fe/Cr) ₂
Luft; 300 $^\circ\text{C}$	0,74	0,37
Pb-17Li; 240 $^\circ\text{C}$	0,76	0,34
Pb-17Li; 240 $^\circ\text{C}$; 1000 h ausgelagert	0,86	0,33

Tab. 7.7: (Fe/Cr)_i-Verhältnisse an Ausscheidungen gemessen; 1 $\hat{=}$ große Ausscheidungen; 2 $\hat{=}$ kleine Ausscheidungen (vgl. Abb. 7.6 a, b); X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

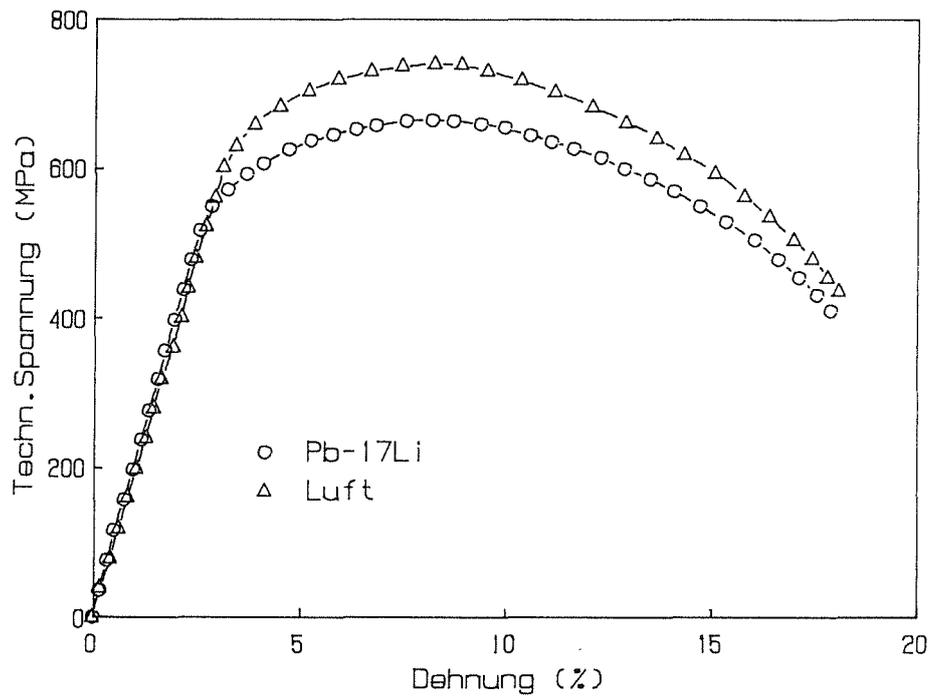


Abb. 7.1: Verlauf der technischen Spannung (bezogen auf den Probenausgangsquerschnitt) während des Zugversuches in Luft und Pb-17Li; $T = 300^{\circ}\text{C}$, $v_m = 1 \text{ mm/min}$; X 18 CrMoVNb 12 1; (MANET-1)

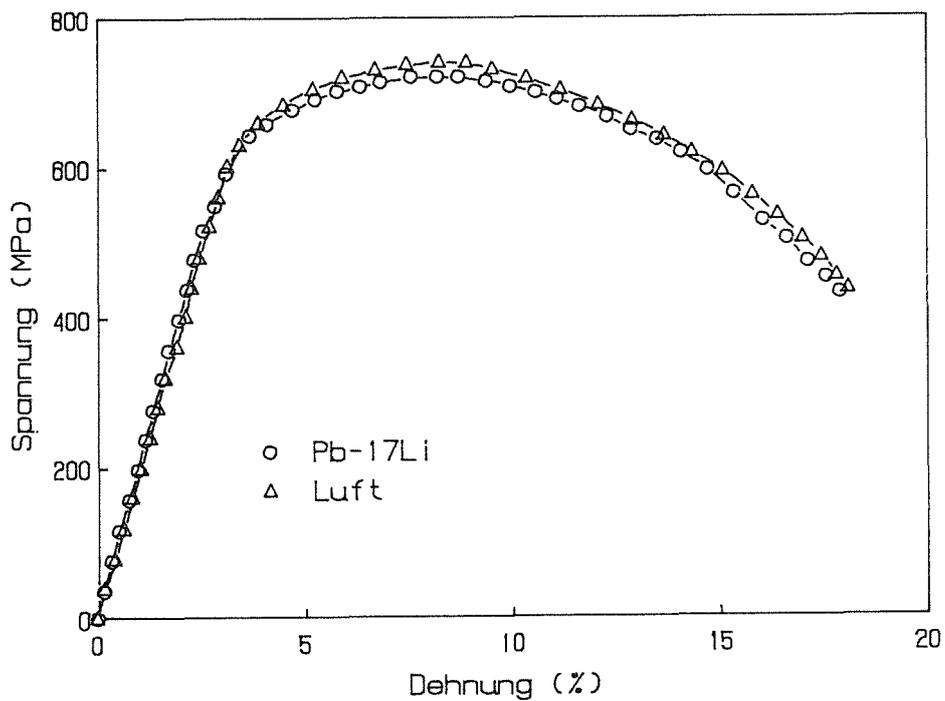
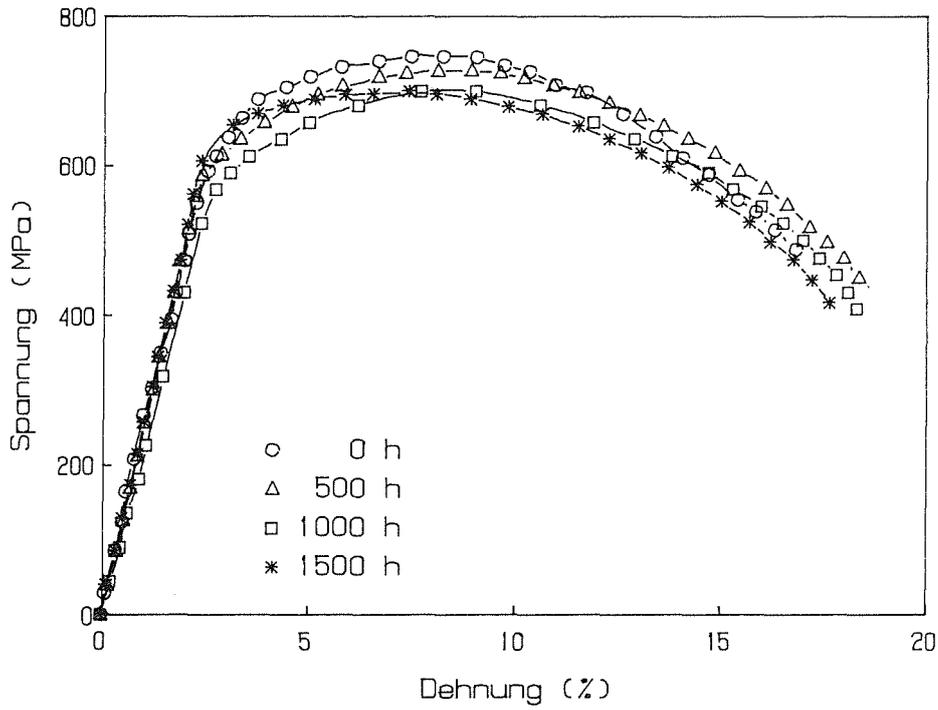
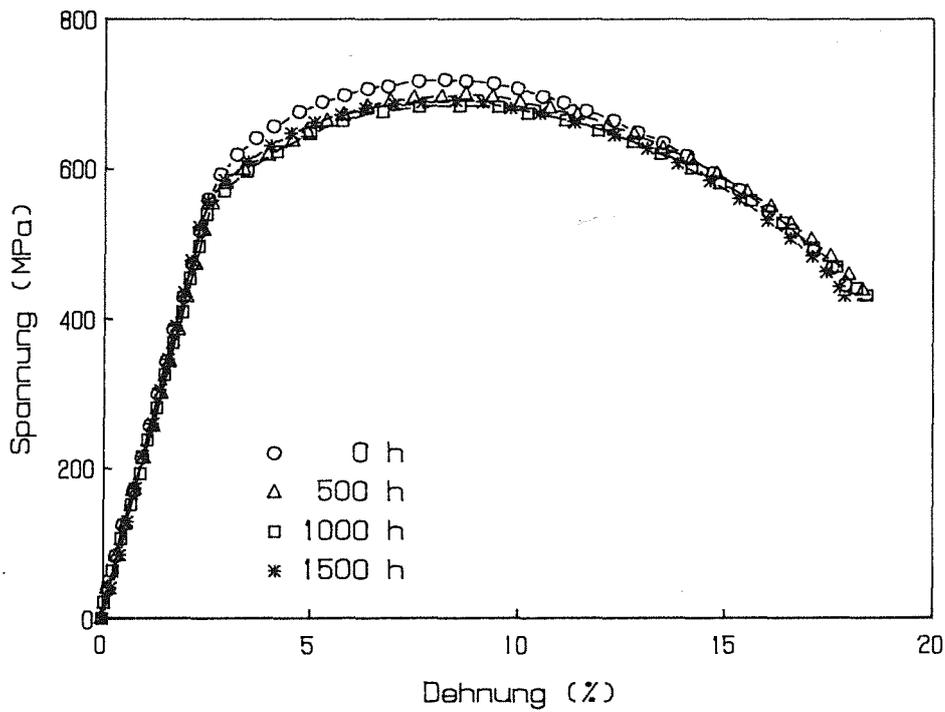


Abb. 7.2: Spannungsverlauf während der gleichen Versuche wie in Abb. 7.1, wobei die Spannungswerte aus den Pb-17Li-Versuchen auf den reduzierten Probenquerschnitt hin korrigiert sind



a)



b)

Abb. 7.3 a,b: Einfluß von verschiedenen Auslagerungszeiten (0 h, 500 h, 1000 h, 1500 h) auf das Verhalten im Zugversuch in Pb-17Li; a) $T = 240^{\circ}\text{C}$; b) $T = 300^{\circ}\text{C}$; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

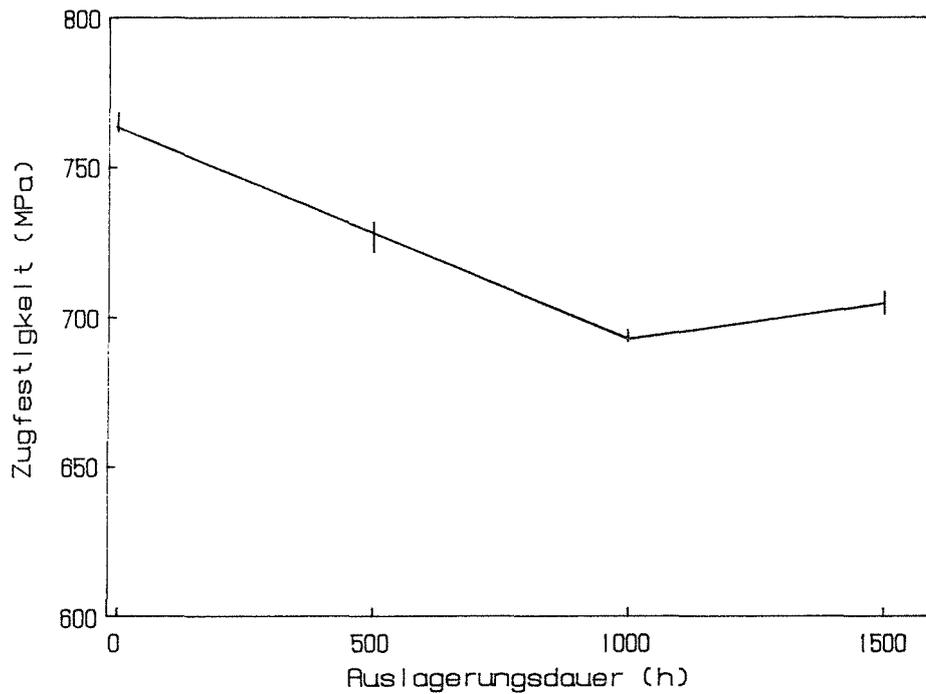


Abb. 7.4: Verlauf der Zugfestigkeit bei Proben, die bei $T = 550^{\circ}\text{C}$ verschieden lang in Pb-17Li ausgelagert wurden; Zugversuche in Pb-17Li; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

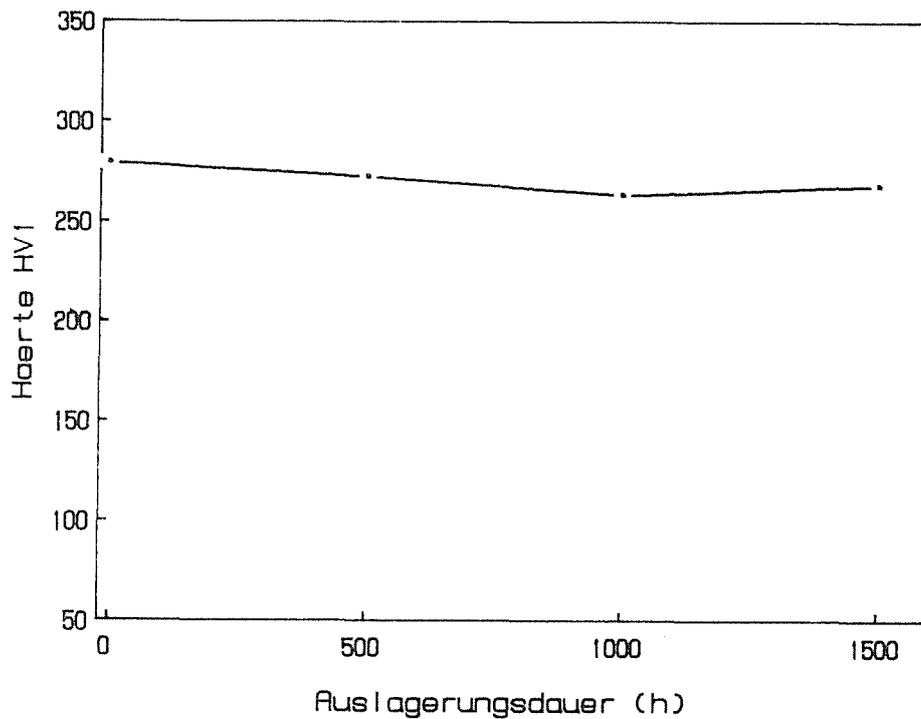


Abb. 7.5: Verlauf der Härte nach verschiedenen Auslagerungsdauern bei 550°C ; Zugversuche in Pb-17Li; X 18 CrMoV Nb 12 1 (MANET-1)

Abb. 7.6 a, b:

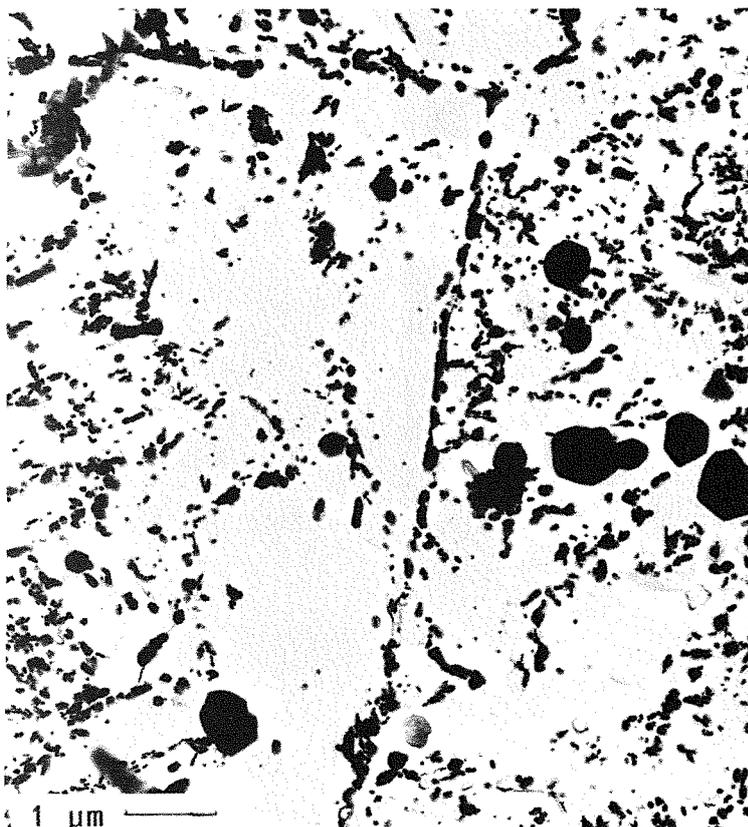
Verschieden große
Ausscheidungen im
Gefüge des
X 18 CrMoVNb 12 1
(MANET-1) im Bereich
Korngrenze und
Gefüge

a) TEM-Aufnahme an
Folie

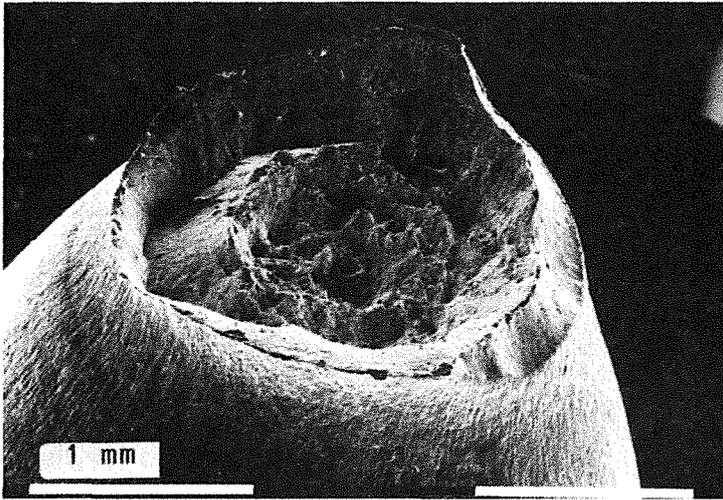
b) TEM-Aufnahme an
Kohlenstoffreplica



a)



b)



a)

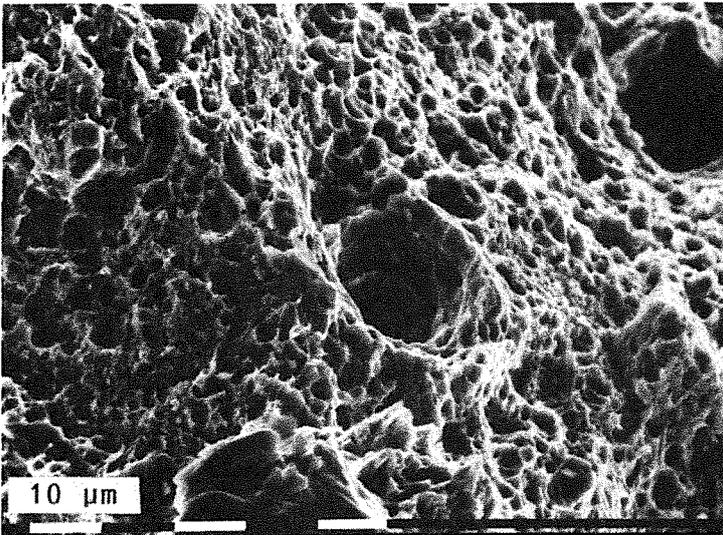
Abb. 7.7 a-c:

REM und Metallographie einer Probe, die an Luft zerrissen wurde;
X 18 CrMoVNb 12 1
(MANET-1)

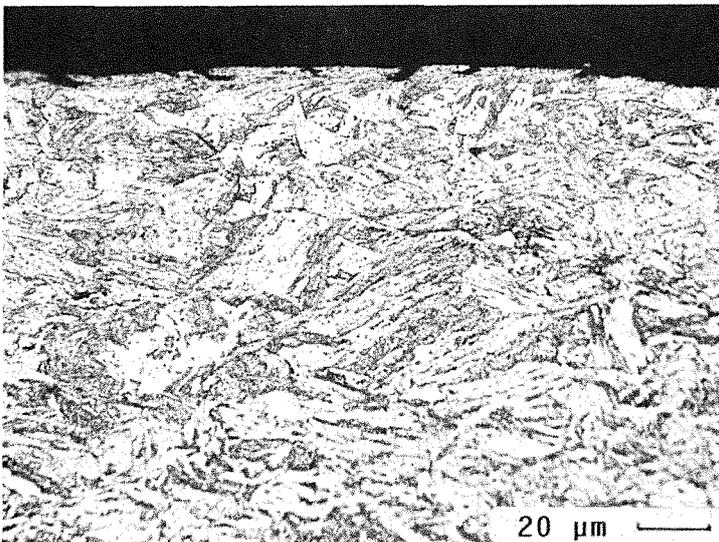
a) typischer Teller-Tasse-Bruch

b) große und kleine, duktile Wabenstruktur

c) Anrißbildung
Vergr. 500-fach



b)



c)

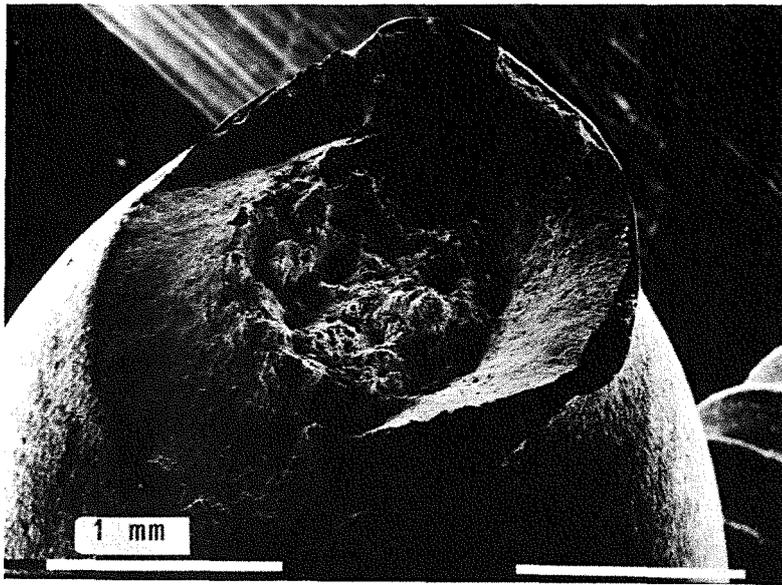
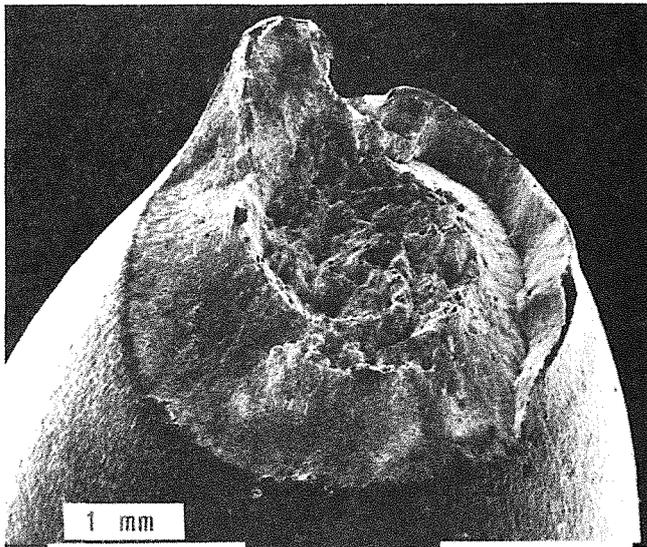


Abb. 7.8 a-b: REM und Schliffbild einer Probe, die in Pb-17Li geprüft wurde; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1); a) Bruchbereich; b) vergrößerte Anrißbildung; Vergr. 500-fach

Abb. 7.9 a-c:

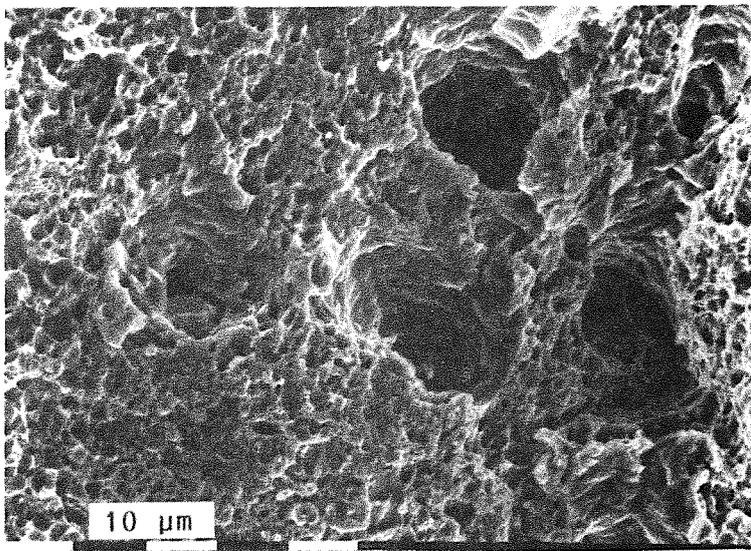
Aufnahmen einer Probe, die nach 1000 h Auslagerung in Pb-17Li zerrissen wurde; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



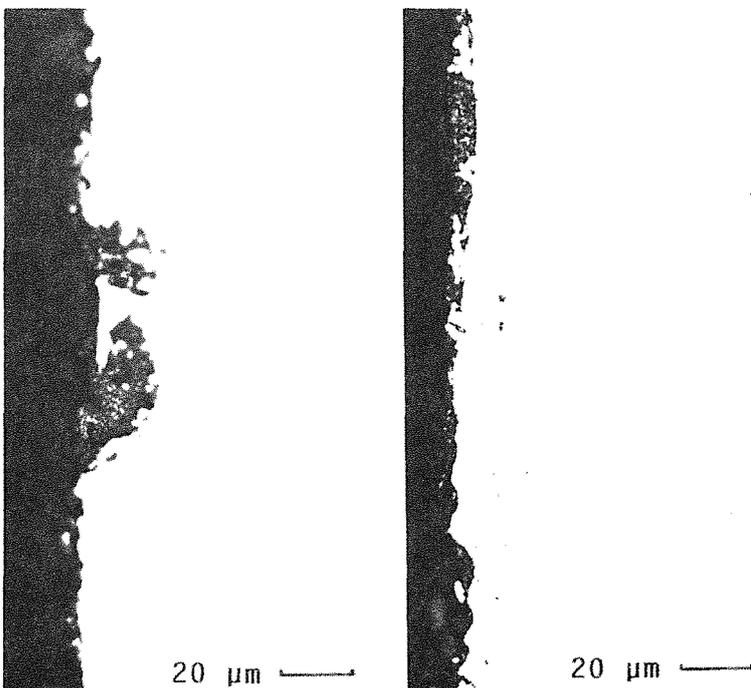
a) Bruchbereich mit Teller-Tasse-Bruch

b) Wabenstruktur

c) Mantelbereich mit deutlichen Korrosionsspuren; Vergr. 500-fach



b)



c)

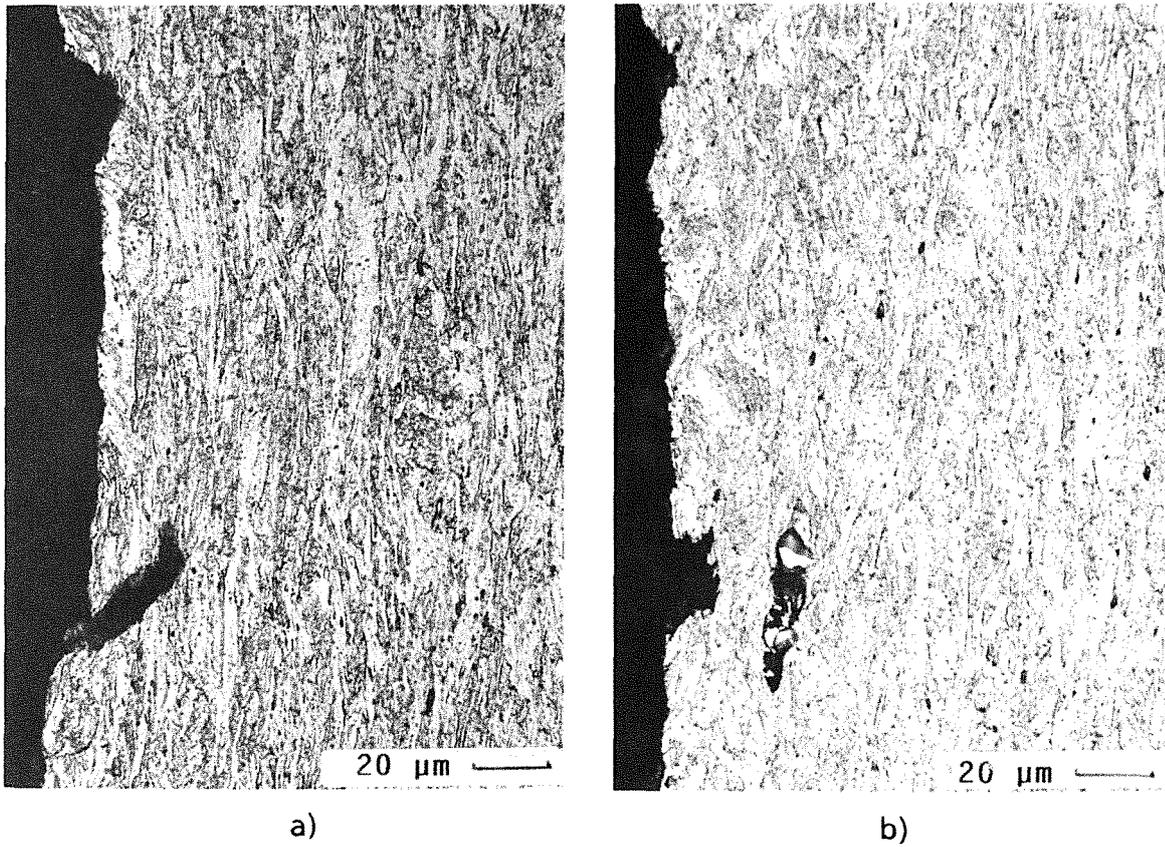


Abb. 7.10 a, b: Deutliche korrosive Oberflächenschädigung und Anrißbildung einer ausgelagerten Probe nach Zugversuch in Pb-17Li; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

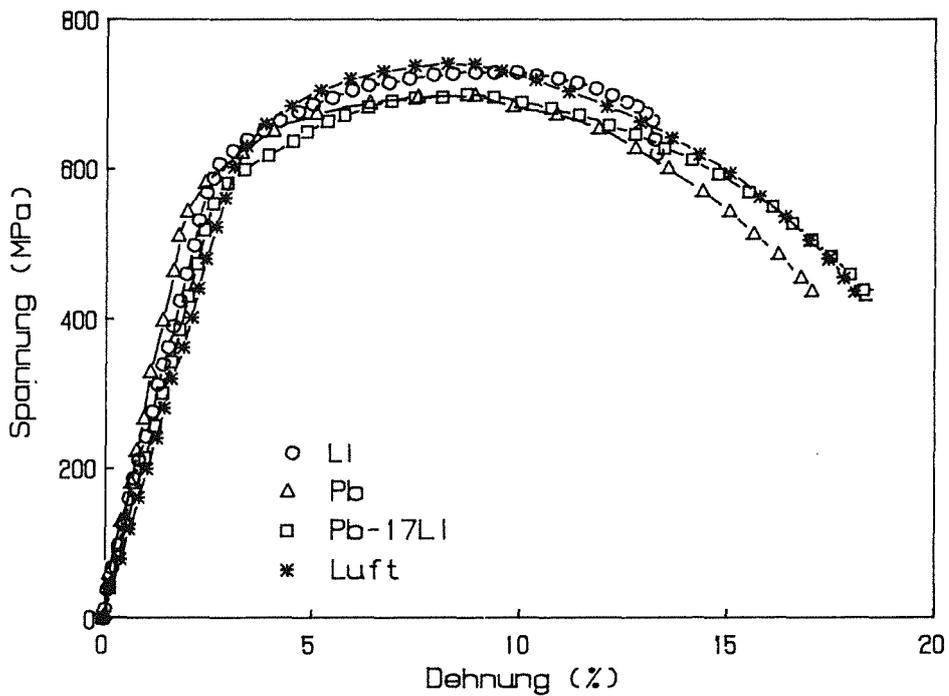


Abb. 7.11: Zugversuche in Luft, T = 300°C; in Pb-17Li, T = 300°C; in Pb, T = 350°C und in Li, T = 200°C; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

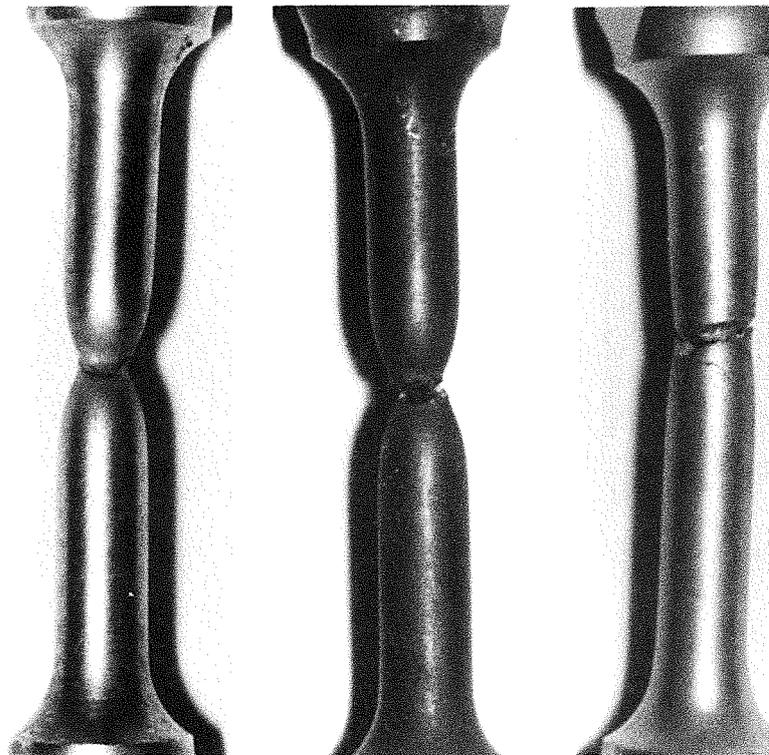


Abb. 7.12 a-c:

Brucheinschnü-
rung in der
Meßlänge nach
Versuch

a) in Pb-17Li

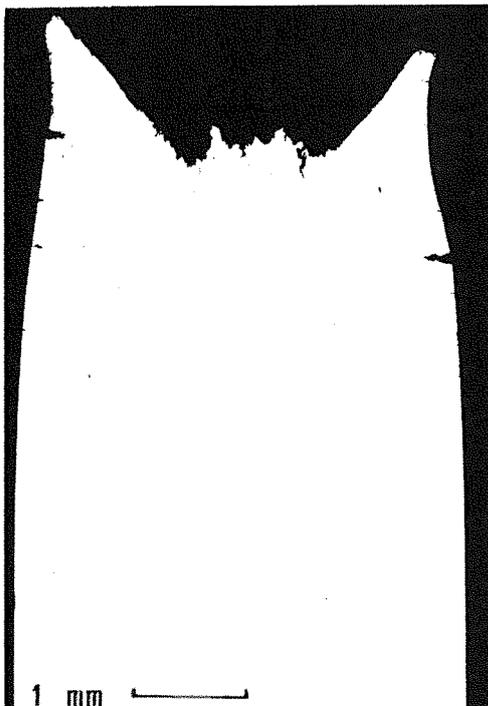
b) in Pb

c) in Li;
X18CrMoVNb 12 1
(MANET-1)

a)

b)

c)

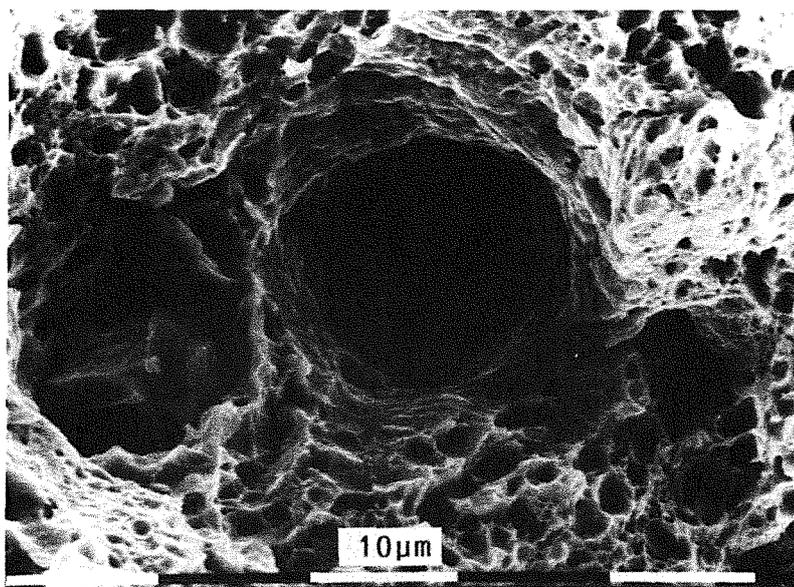


a)

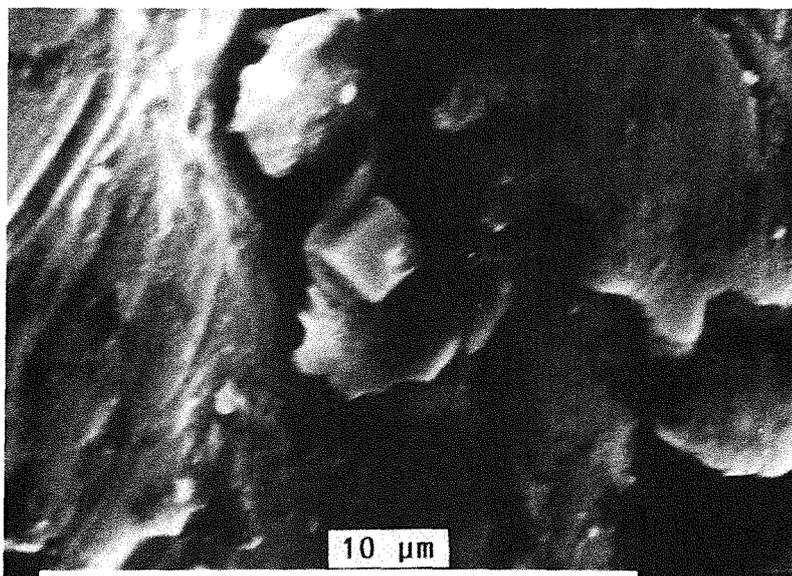


b)

Abb. 7.13 a, b: Metallographie der in Li zerrissenen Probe;
X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1);
a) verformungsloser Teller-Tasse-Bruch; Vergr. 15-fach
b) starke Anrißbildung; Vergr. 500-fach

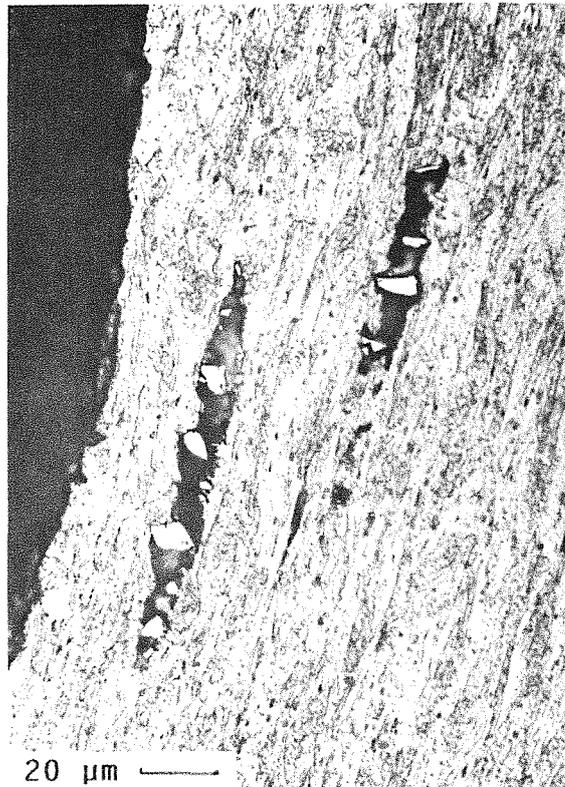


a)

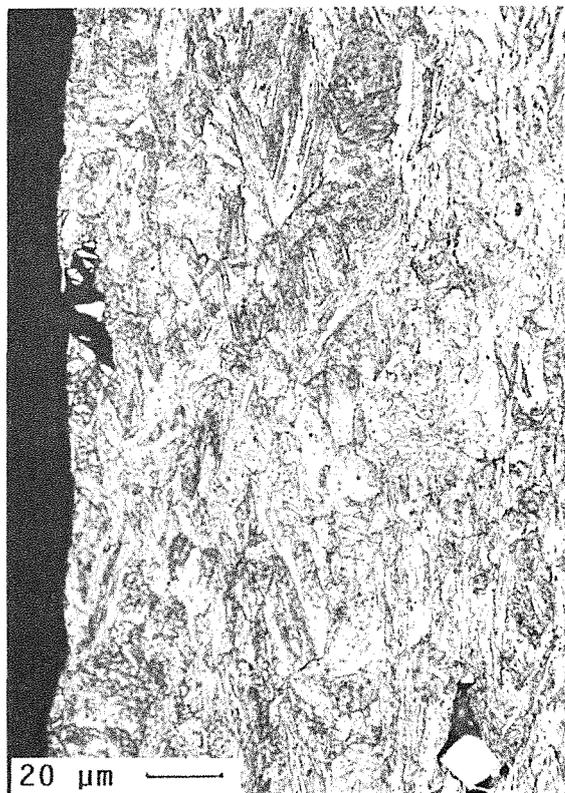


b)

Abb. 7.14 a, b: In Waben sitzende Einschlüsse, die den Teller-Tasse-Bruch bewirken;
X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



a)



b)

Abb. 7.15 a, b: Hohlrumbildung um Einschlüsse a) im Gefüge und b) im Randbereich bei hoher Verformung X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

7.2 Ermüdungsversuche

Auch die Resultate der LCF- und FCG-Versuche werden hier gemeinsam in einem Kapitel zusammengefaßt.

7.2.1 Kurzzeitermüdung (LCF)

Die Versuchsparameter und die Ergebnisse sind in den Tabellen 7.8-7.9 zusammengestellt. Die in den Abbildungen aufgetragenen Werte $\Delta\varepsilon_p/2$ und $\Delta\sigma/2$ wurden den Versuchsprotokollen zu dem Zeitpunkt entnommen, da 50% der Lebensdauer erreicht waren. Die angegebenen Zyklen entsprechen den Zyklen, die bis zum Erreichen des Abschaltkriteriums (vgl. Kap. 6.1.3.1) von der Probe ertragen wurden.

Abb. 7.16 gibt einen Überblick über die Lebensdauer der Proben in den verschiedenen Medien. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Lebensdauer in Pb-17Li über der in Argon liegt. Das Bild ändert sich, wenn vorkorrodierte Proben untersucht werden. Jedoch auch sie zeigen noch ein besseres Verhalten als in Argon. Ein ähnliches LCF-Verhalten ist auch von Lithium her bekannt (vgl. Kap. 5.2.2 und Abb. 5.5).

In den Abb. 7.17 a-d ist der Verlauf der Oberspannung während des Versuches für die verschiedenen Dehnungsamplituden und Umgebungsmedien aufgetragen. Man sieht, daß der Werkstoff bei zyklischer Beanspruchung deutlich entfestigt. Bei kleineren Dehnungsamplituden deutet sich an, daß in den Argonversuchen ein geringeres Entfestigungsverhalten eintritt. Besonders deutlich tritt dieser Effekt bei den Versuchen mit $\Delta\varepsilon_t = 0,75\%$ hervor (Abb. 7.17 b). Bei einer Gesamtbetrachtung aller Kurvenverläufe muß dieser Unterschied relativiert werden. Er ist sicherlich nicht ausschließlich auf die unterschiedlichen Medien zurückzuführen. Vielmehr sind auch die Streuungen der Meßwerte enthalten, die sich für diese Darstellung besonders ungünstig auswirken. Die vergleichsweise kurzen Lebensdauern des Werkstoffes in den Argonversuchen treten auch in diesen Abbildungen deutlich hervor. Insgesamt läßt sich entnehmen, daß das Verformungsverhalten des Werkstoffes vom Medium unbeeinflußt bleibt. Dagegen weisen die unterschiedlichen Lebensdauern auf ein verändertes Versagensverhalten hin.

In den nachfolgenden Abbildungen 7.18-7.22 sind die in Kap. 6.1.3.1 aufgeführten Beziehungen (Gl. (6.14)-(6.21)) graphisch dargestellt. Trägt man die Spannungsamplitude über der plastischen Dehnungsamplitude auf (Abb. 7.18), ergeben sich die Unterschiede aus dem teilweise geringeren Entfestigungsverhalten in den Argon-Versuchen. Entsprechend Gleichung (6.17) errechnen sich die Konstanten K' und n' zu: in Argon: $K' = 447 \text{ MPa}$, $n' = 8,9 \cdot 10^{-2}$; in Pb-17Li: $K' = 386 \text{ MPa}$, $n' = 5,9 \cdot 10^{-2}$. Die Gleichungen (6.20) - (6.22) sind in den Abbildungen 7.19 - 7.22 graphisch dargestellt. Aus den Kurven wurden die Konstanten ermittelt, die in Gl. (6.21) benötigt werden:

$$\text{Argon: } \frac{\Delta \varepsilon_t}{2} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot (N_f)^{-0,092} + 0,3 \cdot (N_f)^{-0,59}$$

$$\text{Pb-17Li: } \frac{\Delta \varepsilon_t}{2} = 9 \cdot 10^{-3} \cdot (N_f)^{-0,092} + 0,8 (N_f)^{-0,61}$$

In den Abbildungen 7.22 a, b hat das veränderte Versagensverhalten (kurze Lebensdauer) in den Argon-Versuchen eine Verschiebung der Lage der Geraden und der Gesamtkurve zur Folge. Die angegebenen Konstanten sind aus einer kleinen Anzahl von Versuchen ermittelt, und von entsprechend eingeschränkter Sicherheit.

Anhand von Nachuntersuchungen mit Hilfe der Metallographie und dem REM sollten weitere Ansätze für die Erklärung von Unterschieden in der Lebensdauer gefunden werden (Abb. 7.23-7.29). Zunächst erkennt man in Abb. 7.23 a, daß sich während der Versuche in Argon Anrisse im Bereich der Probenoberfläche bilden. Am Versuchsende bei Erreichen des Abschaltkriteriums wurde die durchschnittliche Länge dieser Anrisse mit $20 \mu\text{m}$ ermittelt. Auch scheint die Oberfläche angegriffen zu sein, was aus der sehr rauhen Oberfläche zu schließen ist. Abb. 7.23 b zeigt den Hauptriß, der zum Versagen der Probe führte. Dieser hat sich am Ende nochmals verzweigt, ein Hinweis darauf, daß der Riß auf einen sehr festen Einschuß (Karbid, Nitrid) gestoßen ist.

In den Abb. 7.24 a-c und 7.25 a, b werden Proben gezeigt, die in Pb-17Li untersucht wurden. Es wird eine ausgeprägte Korrosionsschicht sichtbar (Abb. 7.24 a, b). Auch im Pb-17Li bilden sich Anrisse (Abb. 7.24 c). Im Vergleich zur Argon-Probe liegt die Anrißtiefe jedoch nur zwischen $5-10 \mu\text{m}$, obwohl bei dieser Probe bis zum Erreichen des Abschaltkriteriums eine längere Standzeit (3500 Zyklen) als in Argon (1200 Zyklen) ermittelt wurde. Dagegen scheint die Anzahl

der Anrisse in Pb-17Li zugenommen zu haben, was als Konsequenz aus der längeren Standzeit zu erwarten ist. Die Anrisse sind in Abb. 7.25 a hervorgehoben. Abb. 7.25 b dokumentiert den duktilen Schadensverlauf. Man erkennt deutlich die Schwingungslinien (striations), die dem Bereich 2 der Bruchausbreitung (Makrorißausbreitung) zugeordnet werden können. Ebenso wird sichtbar, daß erhöhte lokale plastische Verformungen im Bereich um die Bruchwabe (ehemaliger Einschluß) hier zu einem Rißfortschritt geführt haben.

In Abb. 7.26 wird die korrosive Wirkung des Pb-17Li anhand der Mantelfläche einer vorausgelagerten Probe (1000 h, 550°C) verdeutlicht. Unter dem Flüssigmetalleinfluß vor und während des Versuches stellt sich eine ausgeprägtere Anrißbildung ein. Ebenso hat die Rauigkeit der Oberflächenstruktur deutlich zugenommen. Die Abb. 7.27 a zeigt einen von zwei Hauptrissen (7.28). Die Vorschädigung durch die Auslagerung hat auf der Probenoberfläche die Probe an zwei Stellen derartig geschädigt, daß zwei gleichwertige Hauptrisse entstanden sind.

Abb. 7.27 b gibt aber auch einen Hinweis auf einen weiteren Effekt durch das Flüssigmetall. So scheinen die Rißspitzen unter dem Einfluß des Flüssigmetalls durch chemische Auflösungseffekte abgestumpft zu werden. In diesem Fall erniedrigt sich die Rißwachstumsgeschwindigkeit bzw. das Rißwachstum kommt gar zum Stillstand. Dies erklärt auch die kleinere Anrißtiefe der Proben, die in Pb-17Li geprüft wurden. Auf weitere Einzelheiten wird im Diskussionsteil näher eingegangen werden.

Probe	$\Delta\varepsilon_t(\%)$	$\dot{\varepsilon}\cdot 10^{-3}(s^{-1})$	N_f	Erster Zyklus			Letzter Zyklus
				σ_{max} (MPa)	σ_{min} (MPa)	$\Delta\varepsilon_p / 2(\%)$	$\Delta\varepsilon_p / 2(\%)$
42	0,6	1,2	13900	355	-444	0,068	0,126
43	0,6	1,2	18400	396	-318	0,093	0,194
36	0,75	1,5	4900	415	-438	0,128	0,251
37	0,75	1,5	3600	443	-437	0,120	0,235
44	0,75	1,5	5950	451	-446	0,115	0,277
34	1,0	2,0	2200	468	-536	0,209	0,412
40	1,0	2,0	3500	499	-550	0,196	0,294
41	1,0	2,0	3700	493	-497	0,213	0,376
38	1,25	2,5	2650	523	-533	0,319	0,503
39	1,25	2,5	2150	499	-529	0,328	0,423
15	0,75	1,5	2300	377	-420	0,144	0,259
16	0,75	1,5	3200	354	-453	0,141	0,213
13	1,0	2,0	2050	465	-466	0,230	0,371
14	1,0	2,0	2250	493	-491	0,215	0,384

Tab. 7.8: Ergebnisse der LCF-Versuche in Pb-17Li bei 550°C und 0,1 Hz; die Proben 13-16 waren vorher 1000 h bei 550°C in Pb-17Li ausgelagert; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Probe	$\Delta \epsilon_t (\%)$	$\dot{\epsilon} \cdot 10^{-3} (s^{-1})$	N_f	Erster Zyklus			Letzter Zyklus
				$\sigma_{max} (MPa)$	$\sigma_{min} (MPa)$	$\Delta \epsilon_p / 2 (\%)$	$\Delta \epsilon_p / 2 (\%)$
50	0,6	1,2	7900	373	-414	0,072	0,173
55	0,6	1,2	7950	433	-389	0,062	0,164
51	0,75	1,5	3200	461	-448	0,112	0,205
57	0,75	1,5	2000	466	-496	0,097	0,200
45	1,0	2,0	1250	521	-551	0,190	0,360
47	1,0	2,0	1050	498	-539	0,200	0,342
52	1,25	2,5	900	493	-528	0,329	0,507
53	1,25	2,5	720	534	-543	0,313	0,481

Tab. 7.9: Ergebnisse der LCF-Versuche in Argon bei 550°C und 0,1 Hz; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

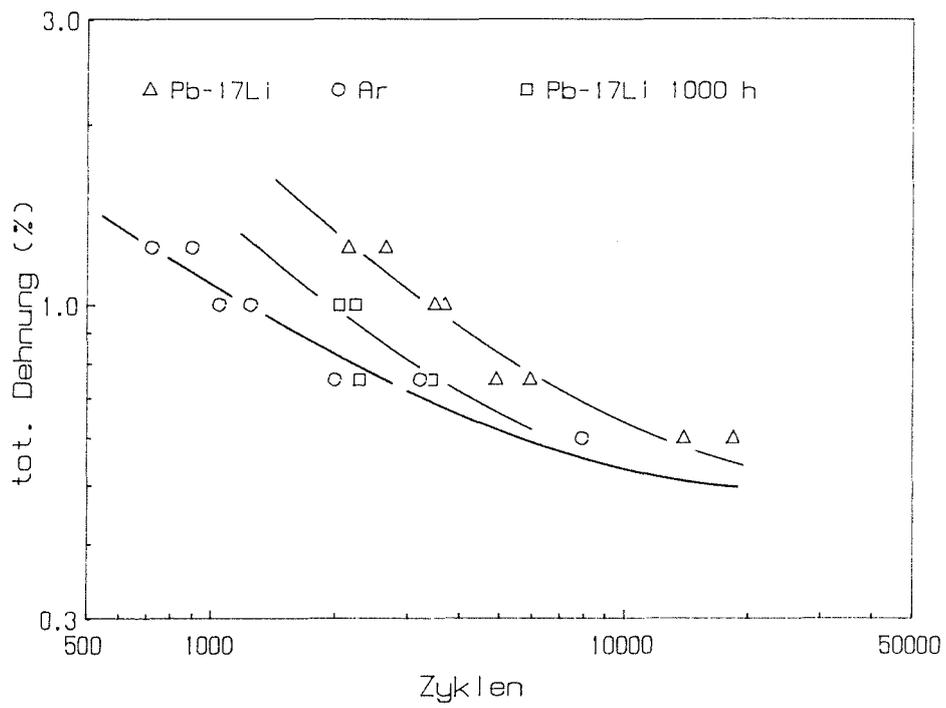


Abb. 7.16: Lebensdauer (Zyklus bis Abschaltkriterium) für verschiedene Dehnungsbeanspruchungen (Schwingbreite) in Argon, in Pb-17Li mit/ohne Vorauslagerung (1000 h, 550°C); X 18 Cr Mo V Nb 12 1 (MANET-1)

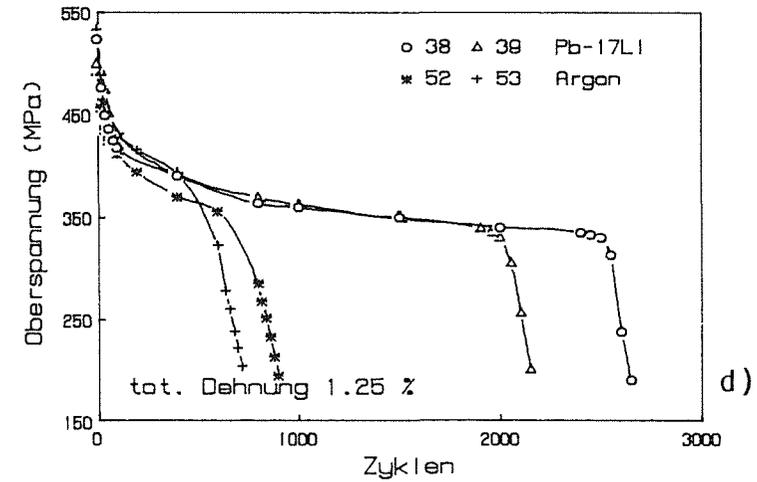
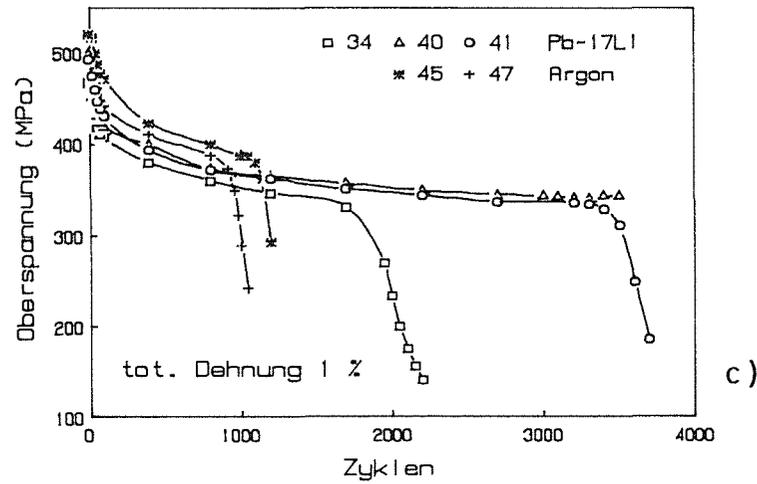
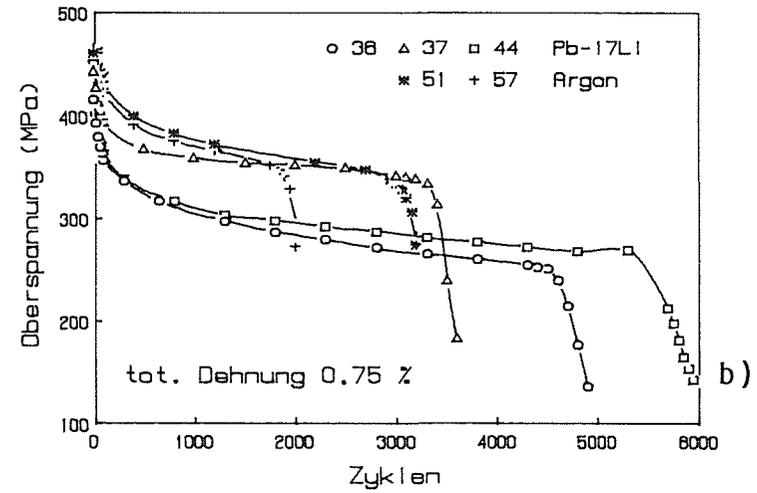
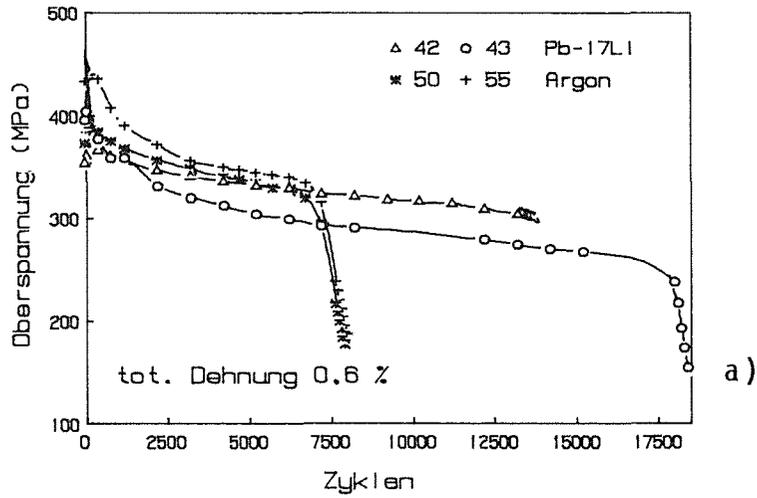


Abb. 7.17 a-d: Verlauf der Oberspannung während der Versuche in Argon und in Pb-17Li für die verschiedenen Dehnbreiten: a) $\Delta \epsilon_t = 0,6\%$; b) $\Delta \epsilon_t = 0,75\%$; c) $\Delta \epsilon_t = 1\%$; d) $\Delta \epsilon_t = 1,25\%$; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

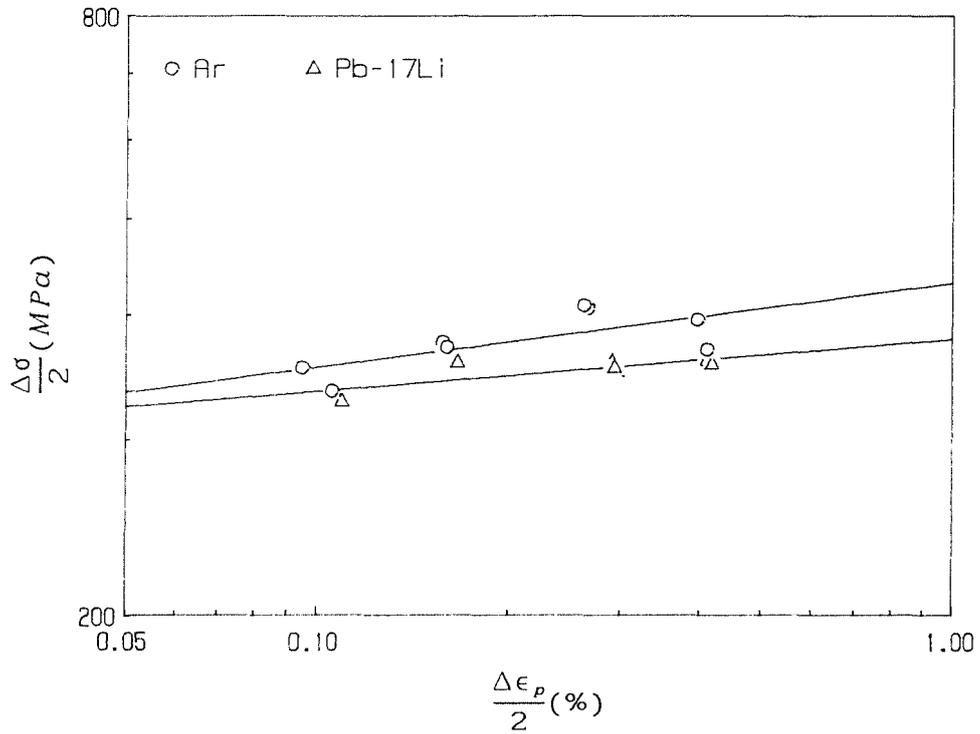


Abb. 7.18: Zusammenhang zwischen Spannungs- und plastischer Dehnungsamplitude (entspr. Gl. 6.17) für Argon und Pb-17Li; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

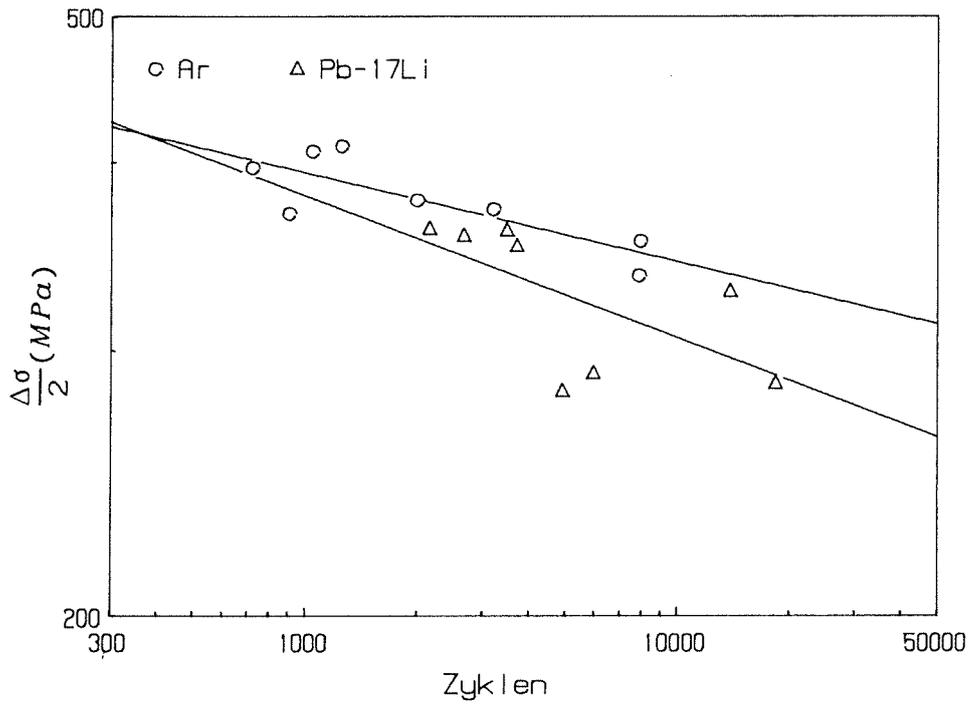


Abb. 7.19: Darstellung der Spannungsamplitude gegen die Zyklenzahl (Gl. (6.19)); X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

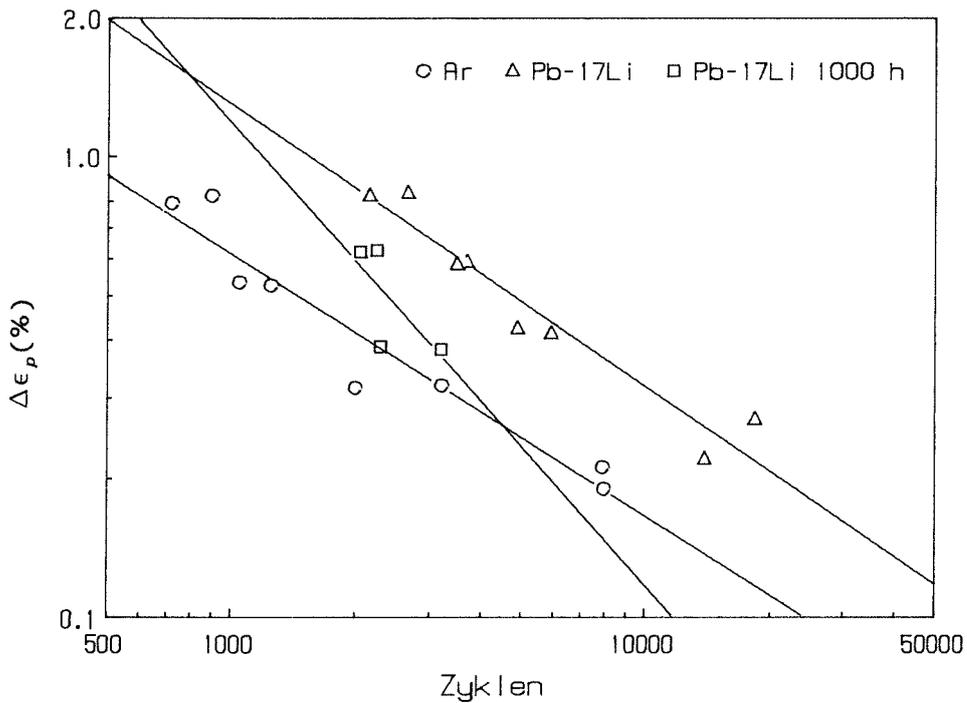


Abb. 7.20: Darstellung von plastischer Dehnungsamplitude gegen die Lebensdauer (Gl. (6.20), MANSON-COFFIN); X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

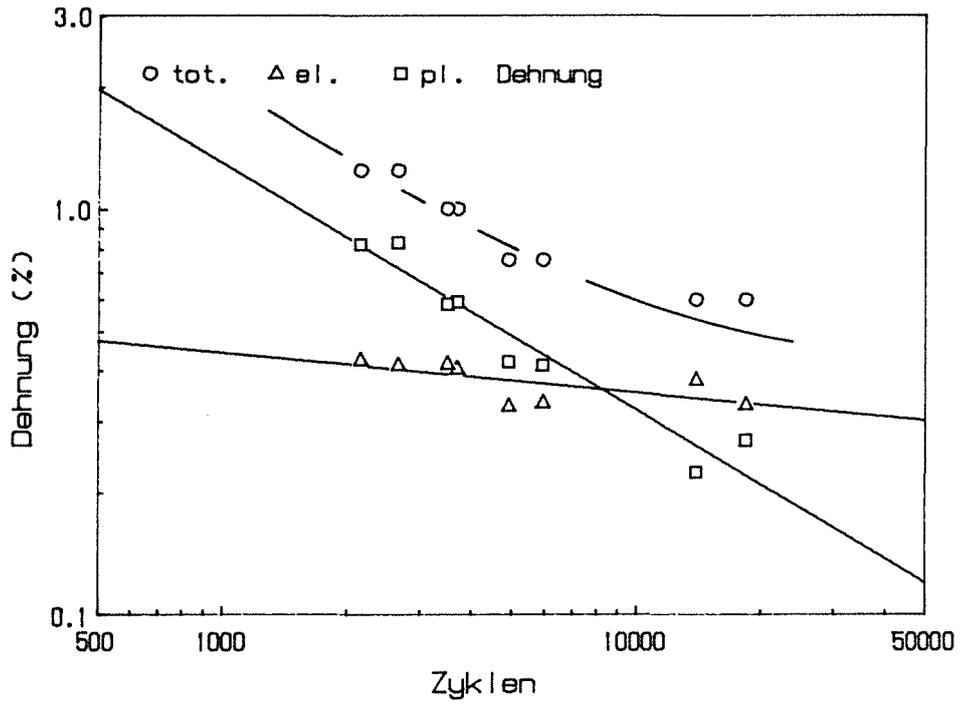


Abb. 7.21: Dehnungs-Lebensdauerkurven in Pb-17Li;
X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

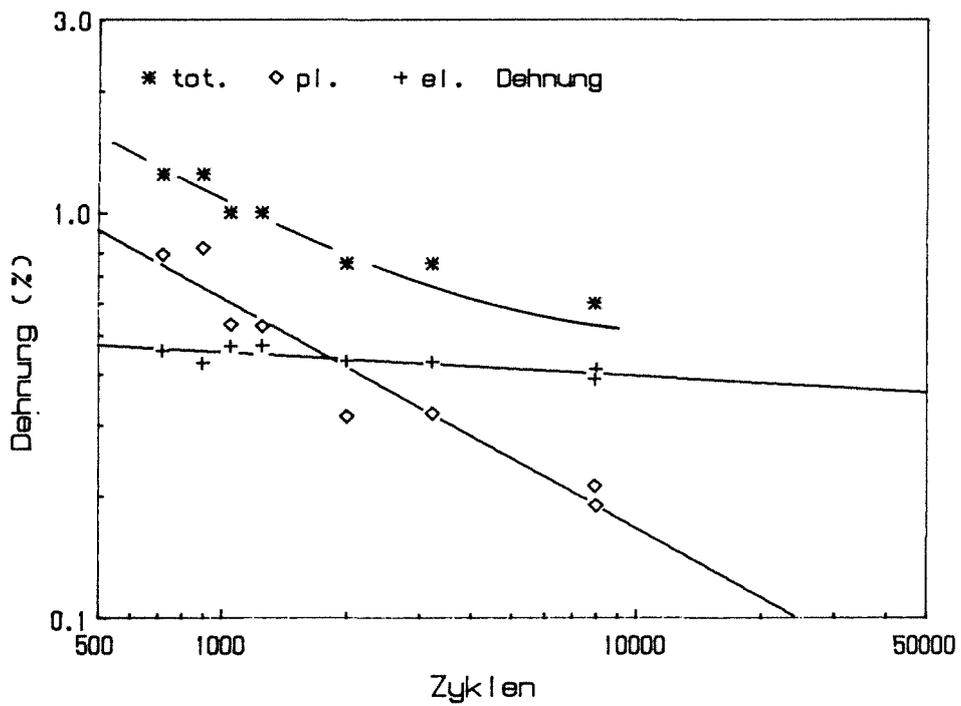
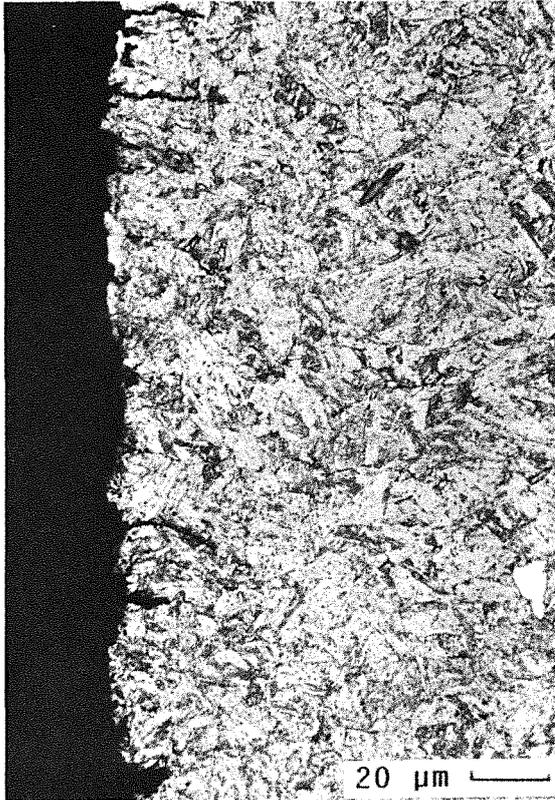


Abb. 7.22: Dehnungs-Lebensdauer Kurven
in Argon; X 18 CrMoVNb 12 1 (Manet-1)

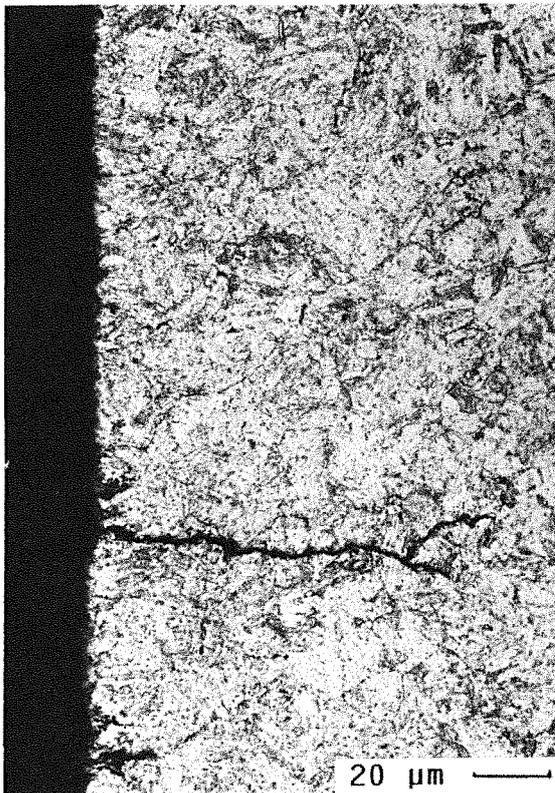
Abb. 7.23 a, b:

Probe aus Argon-Versuch mit
 $N_f \approx 1200$

- a) Anrißbildung
- b) Hauptriß X 18 CrMoVNb 12 1
(MANET-1)



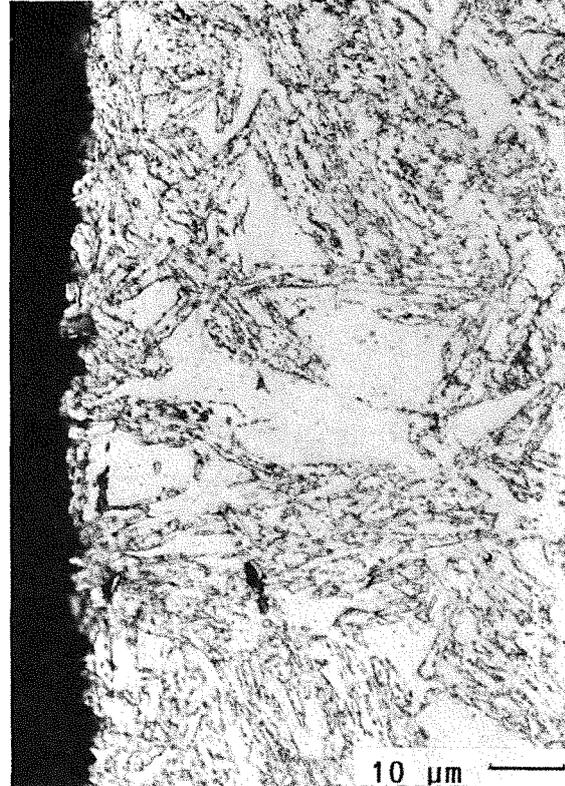
a)



b)



a)

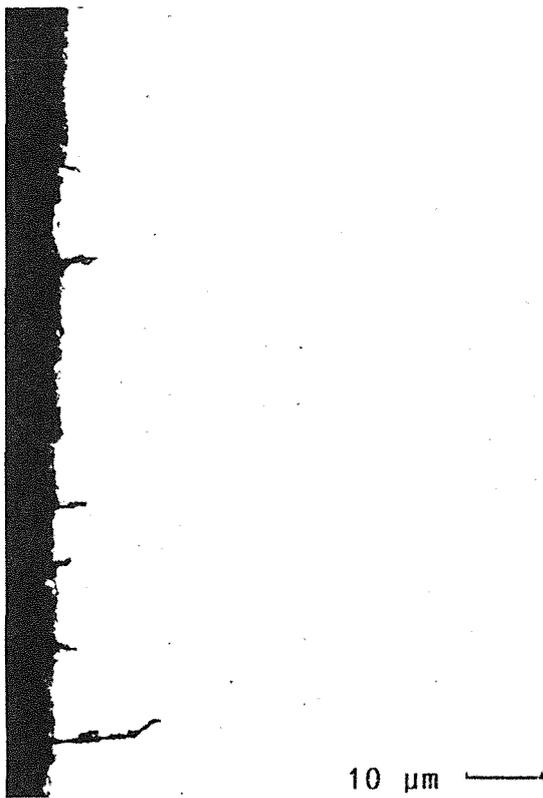


b)

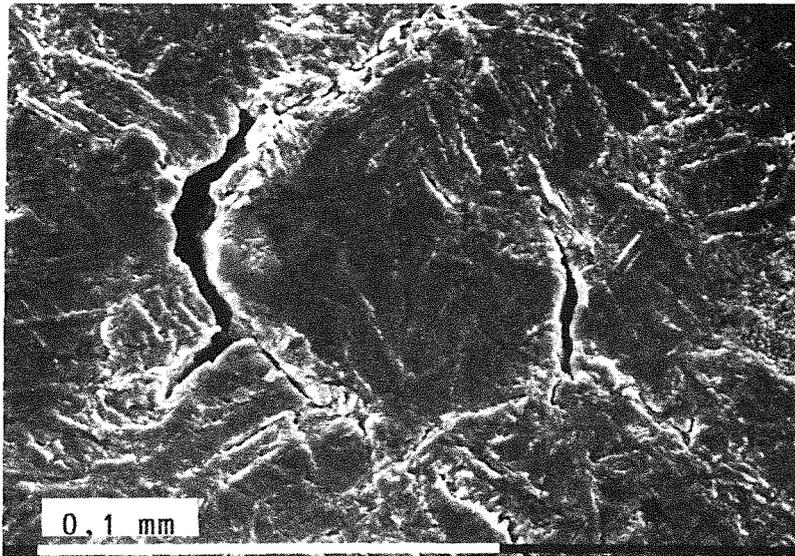
Abb. 7.24 a-c:

Proben in Pb-17Li mit $N_f \approx 3500$;
Hinweis auf Korrosionsabtrag (a, b)
und Bildung zahlreicher Anrisse (c)
X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

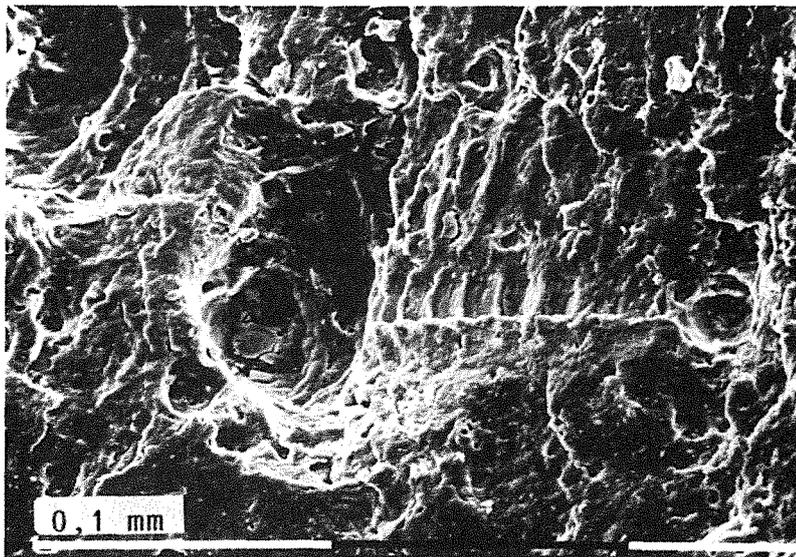
- a) Vergr. 500-fach
- b, c) Vergr. 1000-fach



c)

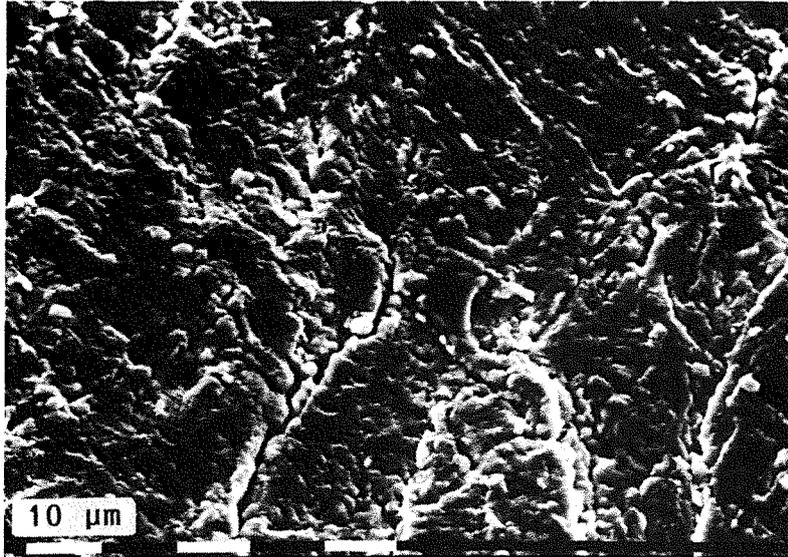


a)

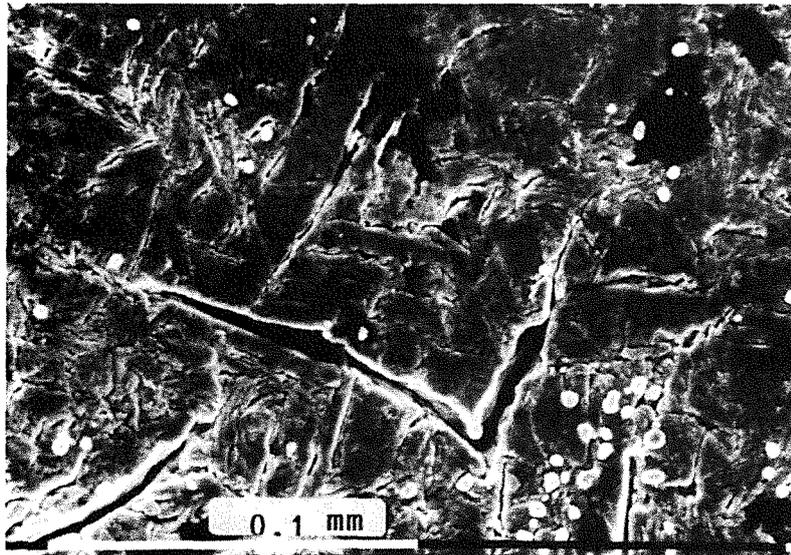


b)

Abb. 7.25 a, b: REM-Aufnahmen von Proben in Pb-17Li mit $N_f \approx 3500$; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1); a) Bildung zahlreicher Anrisse auf der Mantelfläche; b) Schwingungstreifen auf Bruchfläche

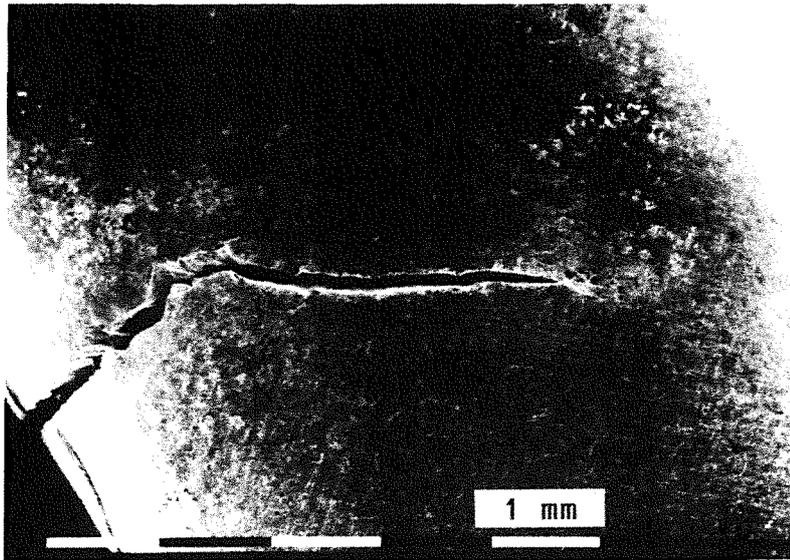


a)

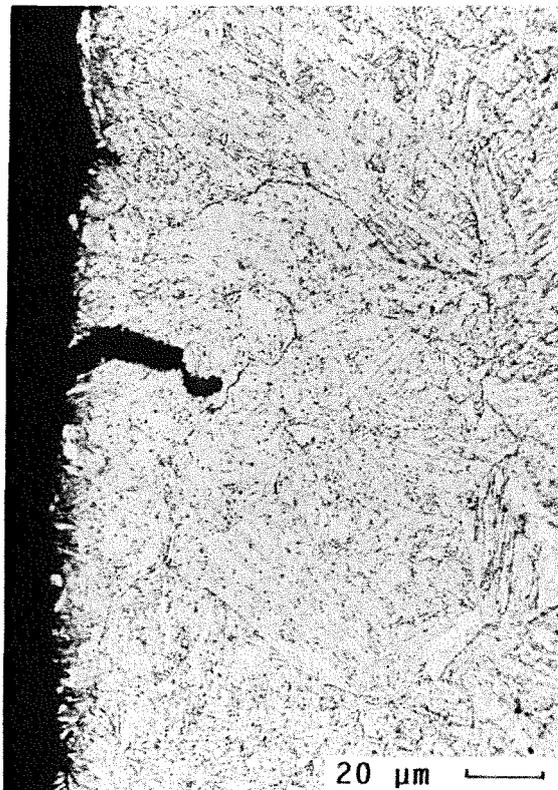


b)

Abb. 7.26 a, b: Struktur der Mantelfläche einer vorausgelagerten Probe nach Versuch Pb-17Li mit $N_f \approx 2000$; a) deutlicher Flüssigmetallangriff und b) Anrißbildung; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



a)



b)

Abb. 7.27 a, b:
Bei 550°C vorkorrodierte Probe in Pb-
17Li geprüft mit $N_f \approx 2000$;
a) Ausbildung des Hauptrisses, der
Versagen herbeiführt;
b) Abstumpfen eines Anrisses durch
Flüssigmetall, Vergr. 500-fach

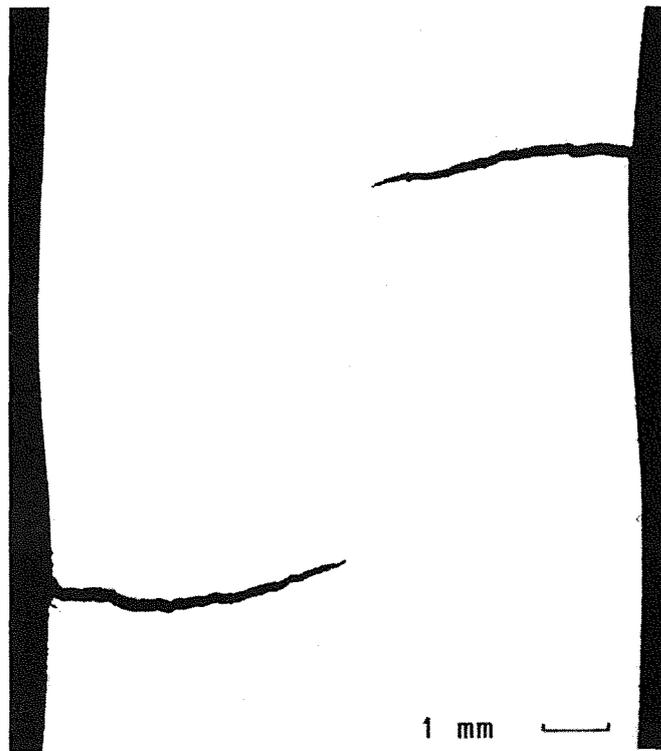


Abb. 7.28: Bedingt durch Vorkorrosion (1000 h, 550°C) erfolgt Ausbildung von zwei Hauptrissen; Vergr. 8-fach
X 18CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

7.2.2 Ermüdungsrißwachstum (FCG)

Diese Versuche sollten zeigen, ob durch das Flüssigmetall die Rißgeschwindigkeit beschleunigt wird, wenn es an der Rißspitze mit dem Werkstoff eine Wechselwirkung eingeht.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 7.10 und 7.11 und den Abbildungen 7.29-7.31 zusammengefaßt. Die Unterschiede in der Anzahl der Zyklen ist auf die ein- bis zweimal erfolgten Rißmarkierungen zurückzuführen. Zum Zwecke dieser Markierungen wurde die Last von $\Delta P = 5,4 \text{ kN}$ auf $\Delta P = 7,2 \text{ kN}$ erhöht. Damit wurde es möglich, die tatsächliche Rißlänge durch optische Messung zu ermitteln und mit den Ergebnissen der indirekten Meßmethode zu vergleichen. Die unterschiedlichen Zykluszahlen sind jedoch von geringer Bedeutung, da sie die eigentliche Versuchsauswertung, die Darstellung von da/dN über ΔK , nicht beeinflussen.

Die Abb. 7.29-7.31 zeigen, daß bei diesen Versuchen nur geringe Streuungen der Rißgeschwindigkeit in Abhängigkeit von ΔK zu verzeichnen waren. Nur bei den Argon-Werten der Längsproben gab es gewisse Abweichungen. Doch liegen die Kurven nicht nur für Quer- (Abb. 7.30) und Längsproben (Abb. 7.29) untereinander, sondern sogar unabhängig vom Medium (Abb. 7.31) sehr dicht beieinander. Somit ergibt sich für das Paris-Gesetz die allgemeine anwendbare Formulierung:

$$\left(\frac{da}{dN} \right) = 6 \cdot 10^{-21} \cdot (\Delta K)^{5,8}$$

Aus den S-förmigen Kurvenverläufen kann man ebenso die Grenzwerte ΔK_{th} und ΔK_c abschätzen. Wegen der geringen Abweichungen der Kurven untereinander werden folgende Werte angegeben:

$$\Delta K_{th} \approx 4,2 \cdot 10^2 \text{ N mm}^{-3/2}; \quad \Delta K_c \approx 1,2 \cdot 10^3 \text{ N mm}^{-3/2}$$

In Abb. 7.32 erkennt man die unterschiedlichen Rißfronten auf einer Probe. Besonders bei den Anrissen, die sich durch die unterschiedlich hohe Belastung ΔK deutlich voneinander abheben, wird deutlich, daß die Krümmung der Rißfront den Normbestimmungen entspricht.

Abb. 7.33 zeigt die sehr flache Bruchfläche im Bereich des stabilen Rißwachstums. Je weiter der Riß fortschreitet, umso höher wird die Belastung ΔK

und mit ihr die Rißgeschwindigkeit. Die Rißfläche wird aufgeraut (Abb. 7.34 a) und hat am Ende das charakteristische Aussehen eines Gewaltbruches.

Auf weitere Detailstudien und -nachuntersuchungen wurde bei diesen Versuchen verzichtet, da keine weiteren Erkenntnisse zur Wechselwirkung Pb-17Li und X 18 CrMoVNb 12 1 zu erwarten waren.

Probe	Riss _A (mm)	Riss _E (mm)	ΔK_A (Nmm ^{-3/2})	ΔK_E (Nmm ^{-3/2})	Zyklen	Rißmarkierung
L15	11,32	24,82	456	1180	186136	1mal
L16	11,37	25,13	455	1210	340164	1mal
L17	11,0	25,12	445	1220	216243	1mal
L18	11,06	24,60	446	1150	223319	-
L20	11,15	25,09	450	1200	292330	1mal
Q16	11,33	24,45	453	1150	285174	-
Q17	11,79	25,04	468	1190	185558	-
Q18	11,66	24,59	462	1130	244145	-

Tab. 7.10: Ergebnisse der Untersuchungen zum Ermüdungsrißwachstum; A $\hat{=}$ Versuchsanfang; E $\hat{=}$ Versuchsende; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1); Versuchsmedium: Pb-17Li (vgl. Tab. 6.3)

Probe	Riss _A (mm)	Riss _E (mm)	ΔK_A (Nmm ^{-3/2})	ΔK_E (Nmm ^{-3/2})	Zyklen	Rißmarkierung
L12	11,08	24,19	447	1150	330241	2mal
L13	11,33	24,22	456	1150	365597	2mal
L14	11,44	25,78	454	1330	328743	2mal
L19	11,15	24,27	448	1140	192186	1mal
Q12	11,37	24,61	452	1150	189204	-
Q13	11,73	24,61	464	1110	172179	-
Q15	11,67	24,41	462	1130	165379	-

Tab. 7.11: Ergebnisse der Untersuchungen zum Ermüdungsrißwachstum; A $\hat{=}$ Versuchsanfang; E $\hat{=}$ Versuchsende; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1); Versuchsmedium: Argon (vgl. Tab. 6.3)

Abb. 7.29 a, b:

Abhängigkeit der
Rißgeschwindigkeit von der
Spannungsintensität

- a) Längsprobe in Argon
- b) Längsprobe in Pb-17Li
X 18 CrMoVNb 12 1
(MANET-1)

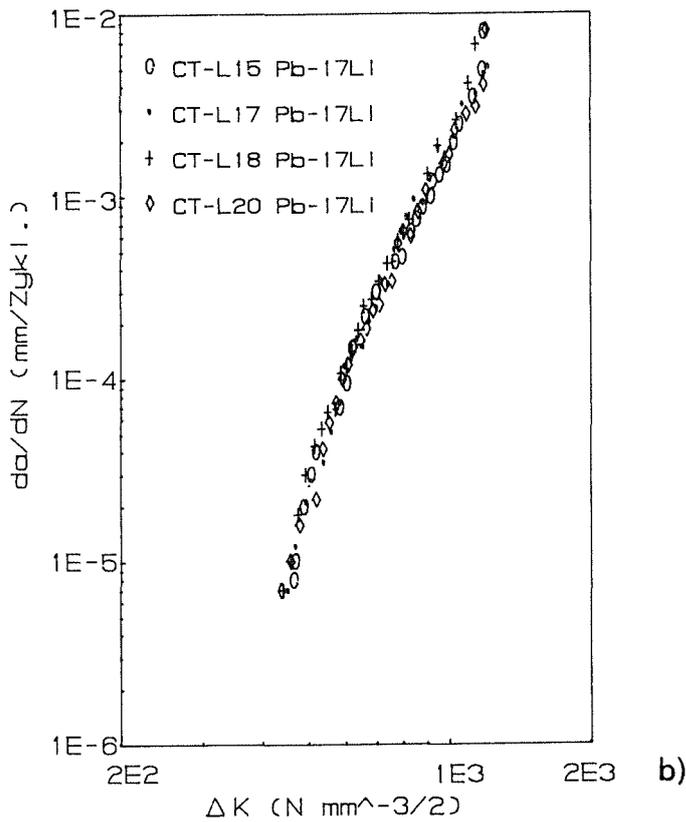
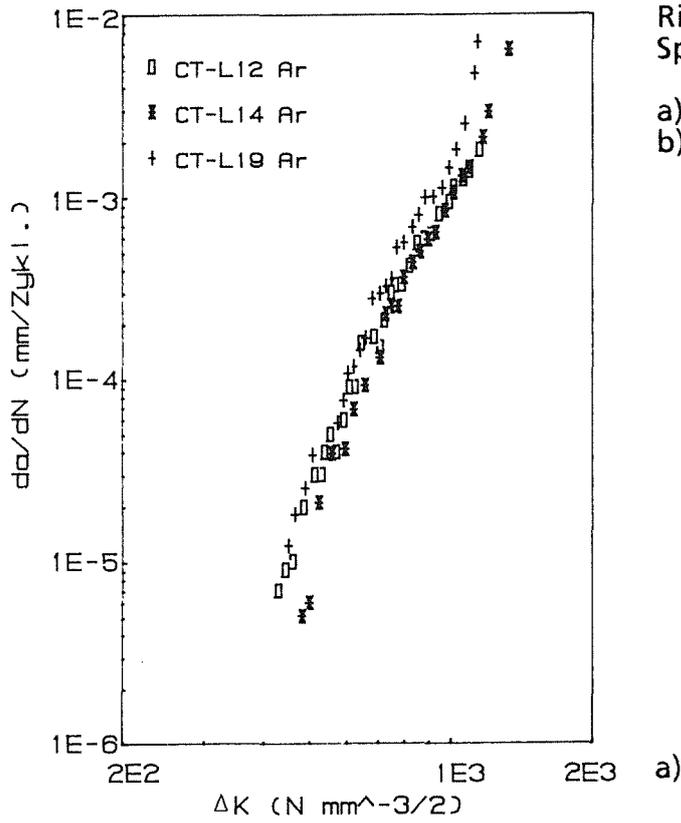
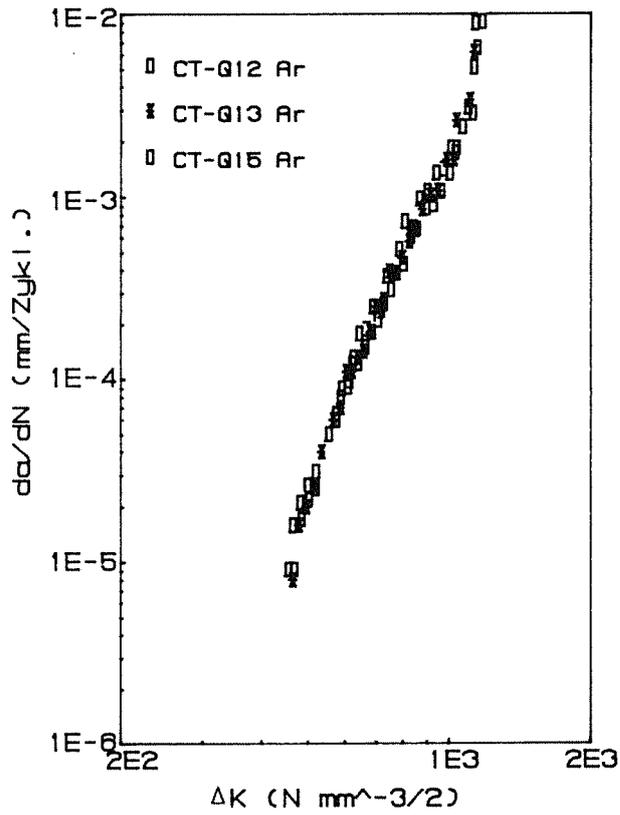


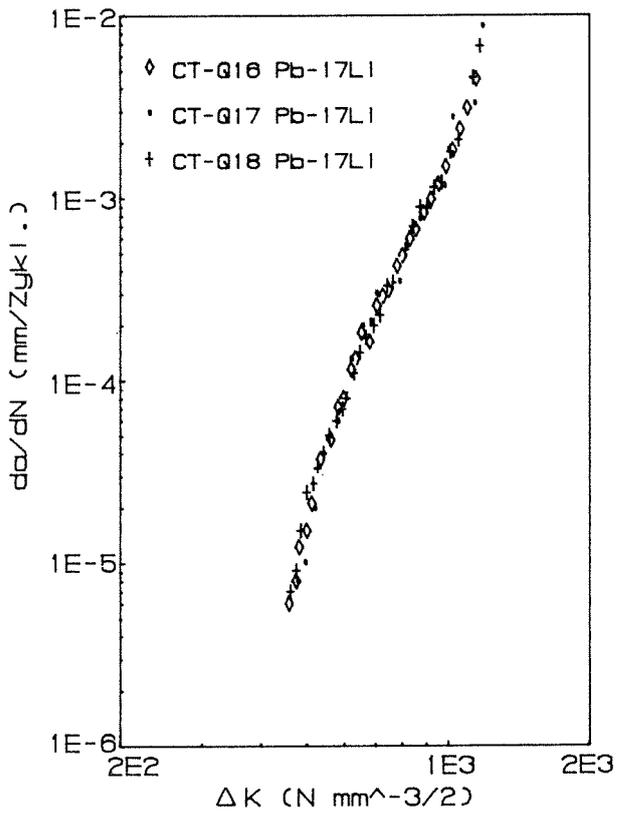
Abb. 7.30 a, b:

Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit von der Spannungsintensität

- a) Querproben in Argon
- b) Querproben in Pb-17Li
X 18 CrMoVNb 12 1
(MANET-1)



a)

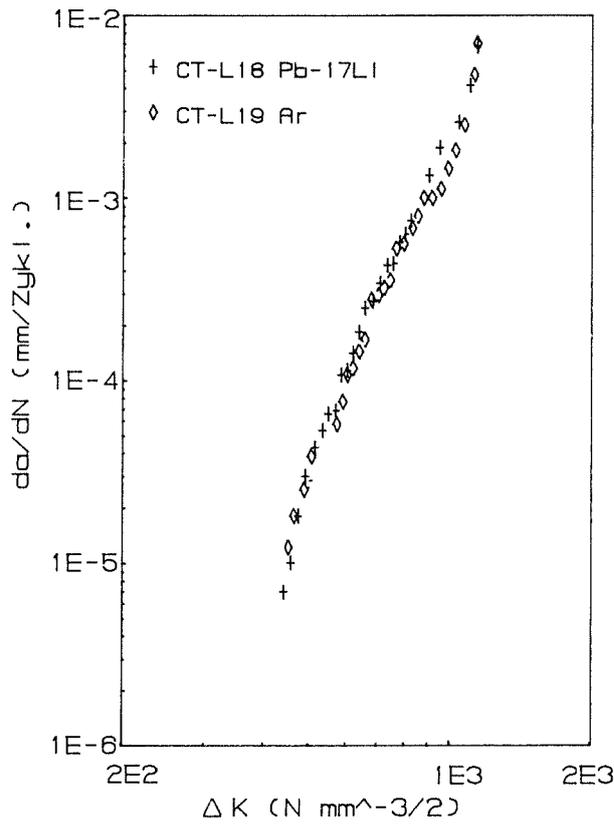


b)

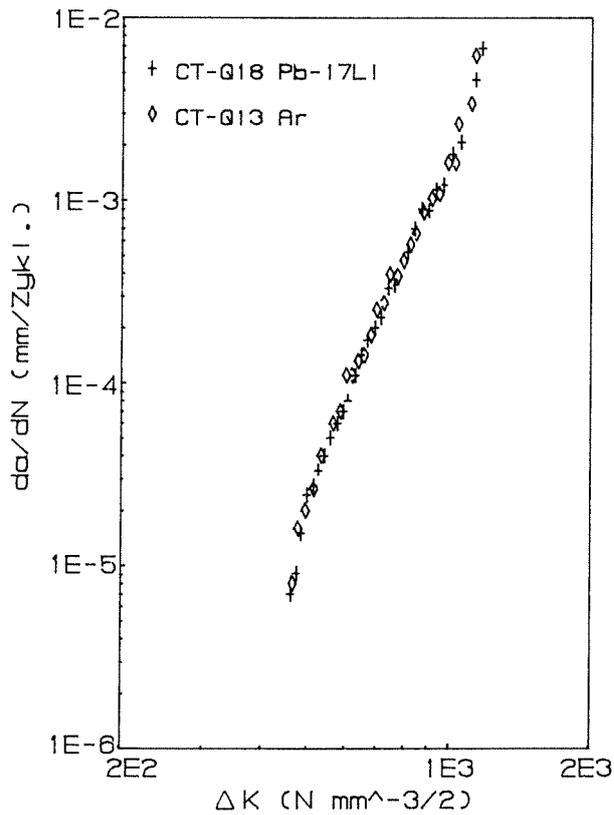
Abb. 7.31 a, b:

Vergleich der Rißwachstums-
geschwindigkeit in Pb-17Li und
Argon

- a) Längsproben
 - b) Querproben
- X 18 CrMoVNb 12 1
(MANET-1)



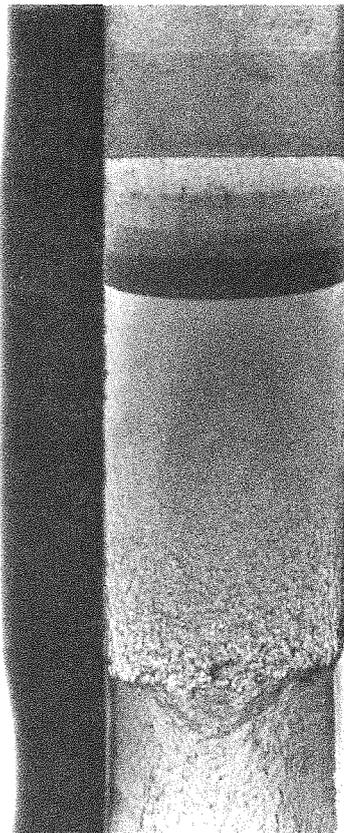
a)



b)

Abb. 7.32:

Verschiedene Rißfronten auf CT-Probe



- a) mechanischer Riß
 - b) Anschwingrisse
 - c) Ermüdungsriß
 - d) Gewaltbruch
- b) X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

c)

d)

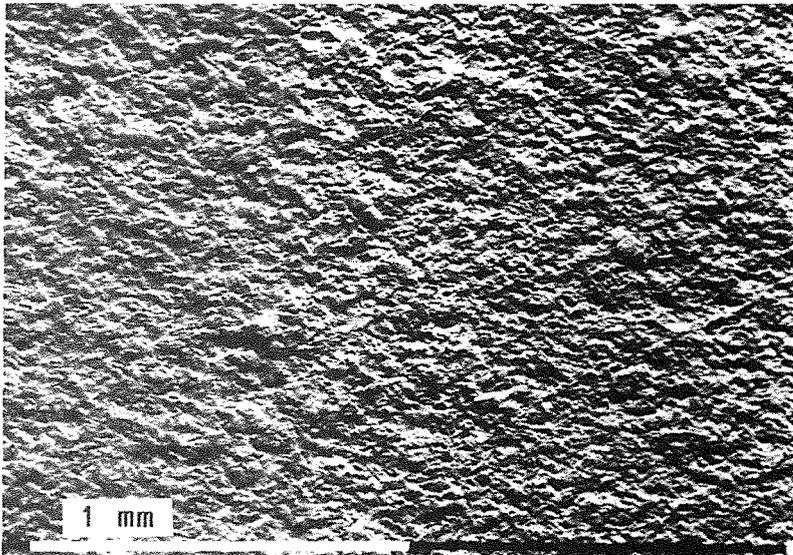
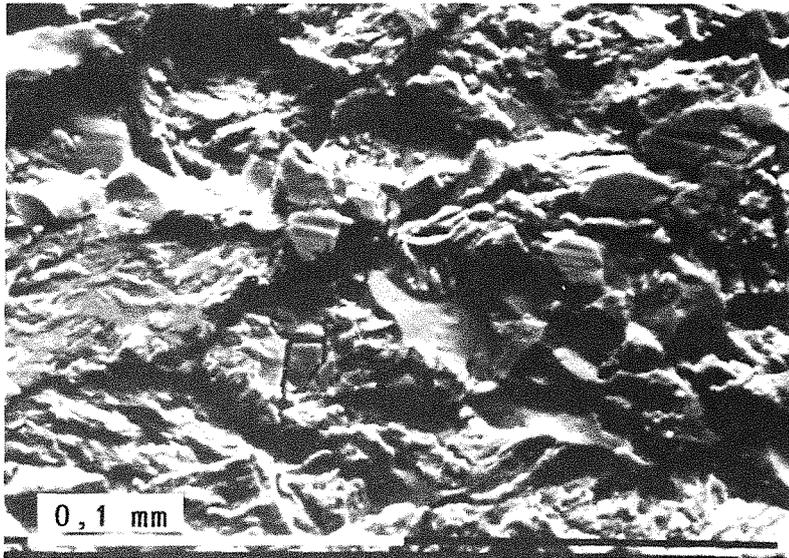
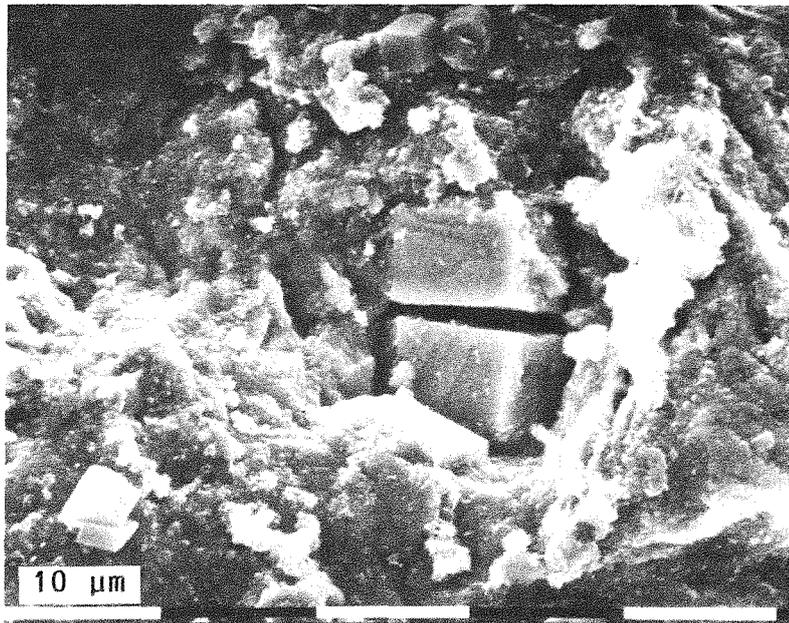


Abb. 7.33: Vergrößerte Darstellung der Ermüdungsrißfläche im Bereich der stabilen Rißausbreitung; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



a)



b)

Abb. 7.34 a, b:

Detailvergrößerungen aus der Endrißphase; a) deutlich aufgerauhte Bruchfläche; b) charakteristische Freilegung von Zirkonnitriden in Gewaltbruchfläche; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

7.3 Zeitstandversuche

Zeitstanduntersuchungen wurden schwerpunktmäßig bei 550°C vorgenommen. Darüberhinaus wurden Versuche in Pb-17Li bei 500°C und 600°C sowie an Luft bei 500°C, 600°C und 650°C durchgeführt. Die gesamten Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 7.12-7.17 und in den Abbildungen 7.35 a und b zusammengestellt. Zusätzlich wurden Versuche mit vorausgelagerten Proben und Tests in reinem Blei in das Versuchsprogramm aufgenommen. Diese Versuche zeigten deutliche Abweichungen von dem Zeitstandverhalten in Pb-17Li bei 550°C. Deshalb wurden hierzu auch Nachuntersuchungen vorgenommen (vgl. Abb. 7.36 a).

Aus den Zeitstandfestigkeitskurven (Abb. 7.36 b) und den Zeitstandkurven (Abb. 7.37) geht hervor, daß im Spannungsbereich $200 \text{ MPa} < \sigma < 250 \text{ MPa}$, dem ein Standzeitbereich von $250 \text{ h} < t_B < 1000 \text{ h}$ entspricht, keine Unterschiede in Bezug auf das Prüfmedium feststellbar sind. Bei Versuchsdauern über 1500 h ($\sigma < 190 \text{ MPa}$) kommt es zu einer deutlichen Verringerung der Standzeit bei Versuchen in Pb-17Li gegenüber Luft (Abb. 7.38). Die Kriechkurven lassen auch erkennen, daß der sekundäre Kriechbereich bei den Versuchen in Pb-17Li etwas ausgeprägter ist und somit länger andauert. Dies geht auf Kosten des tertiären Bereiches, der eine verkürzte Phase darstellt. In den Abb. 7.39 a, b und 7.40 wird daher die Kriechgeschwindigkeit über der Versuchszeit, die auf die Gesamtzeit bezogen ist, aufgetragen. Damit wird der Einfluß verschieden langer Versuche bei gleicher Spannung ausgeschlossen. In Abb. 7.40 kann der Effekt bestätigt werden. Die Abb. 7.39 a, b können dies nur tendenziell andeuten. Es läßt sich entnehmen, daß die minimale Kriechgeschwindigkeit in den Pb-17Li-Versuchen auf einem niedrigeren Niveau liegen, aber zum Versuchsende hin steigt die Kriechgeschwindigkeit deutlich stärker an.

Diese Ergebnisse können in Einklang gebracht werden mit den Resultaten, die man durch die Vermessung der Probenmeßlänge nach Versuchsende erhalten hat. Dabei wird die Abnahme des Durchmessers im Verlauf der Meßlänge ermittelt (jeweils für eine gebrochene Probenhälfte). Es stellt sich heraus, daß bei den Luftproben über die Meßlänge hin eine gleichmäßigere Verformung und Abnahme des Durchmessers stattfindet. Bei den Pb-17Li-Proben konzentriert sich die Verformung auf den unmittelbaren Bereich um den Bruch. Die Abb. 7.41 gibt dies exemplarisch für eine Luft- und eine Pb-17Li-Probe wieder.

In dem weiteren Auswertungsprogramm werden die Beziehungen von Larson-Miller (Gl. (6.9), Abb. 7.42), Monkman-Grant (Gl. (6.12), Abb. 7.43) und Norton (Gl. (6.11), Abb. 7.44 a, b) graphisch dargestellt. Bei der Larson-Miller-Extrapolation werden alle Werte aus Versuchen an Luft und von den Werten aus Pb-17Li-Versuchen nur die bei 550°C berücksichtigt, da die Versuchsergebnisse bei 500°C und 600°C in Pb-17Li zu starke Streuungen aufweisen. Auch im Larson-Miller-Diagramm wird das Abknicken der Zeitstandfestigkeitskurve bei 550°C und kleinen Spannungen deutlich. Die Auswertung der Zusammenhänge von minimaler Kriechgeschwindigkeit und Standzeit (Monkman-Grant, Abb. 7.43) erbringt keine neuen Informationen. Es zeigt sich nur, daß die Pb-17Li-Werte in einem breiten Streuband um die Ausgleichsgerade liegen. Die Steigung bei der Geraden hat den gleichen Wert. Unterschiede ergeben sich im K-Wert:

$$\text{Pb-17Li:} \quad \log(t_B) + 0,78 \log(\dot{\epsilon}) = -0,57$$

$$\text{Luft:} \quad \log(t_B) + 0,78 \log(\dot{\epsilon}) = -0,49.$$

In Abb. 7.44 ist die minimale Kriechgeschwindigkeit über der Spannung aufgetragen. Aus den eingezeichneten Ausgleichsgeraden lassen sich folgende Ausdrücke für das Norton-Gesetz ableiten:

$$\text{für Pb-17Li:} \quad \dot{\epsilon} = 4,4 \cdot 10^{-20} \cdot \sigma^{6,48}$$

$$\text{und für Luft:} \quad \dot{\epsilon} = 1,5 \cdot 10^{-22} \cdot \sigma^{10}$$

Die Genauigkeit der Konstanten ist wegen der hohen Streuung der Werte eingeschränkt.

Die bislang dargestellten Ergebnisse weisen alle auf die verkürzte Standzeit im Pb-17Li bei Versuchen hin, die länger als 1500 h dauern. Jedoch lassen sich keine Schlüsse auf einen veränderten Kriechmechanismus (ähnliche Zeitstandkurven) oder einen Versprödungseffekt (gleiche Einschnürdehnung und Bruchdehnung) ziehen. Untersuchungen im REM und im Lichtmikroskop sollen hier weiterhelfen (siehe Abb. 7.45-7.55).

Wie in den Zeitstandkurven lassen sich auch in einer Betrachtung im REM keine Unterschiede an den Proben, die mit $\sigma = 250$ MPa belastet wurden, erkennen. Abb. 7.45 a, b zeigt für beide Proben einen duktilen Wabenbruch. Das Bruchbild ist sehr charakteristisch für einen verformungsreichen Bruch, wie er schon bei den Zugversuchen diagnostiziert wurde (vgl. Abb. 7.7 und 7.9).

Auch im mittleren Spannungsniveau ($\sigma \approx 210$ MPa) sind makroskopisch keine Unterschiede zu erkennen. Die Abbildungen 7.46a,b und 7.47a,b weisen sowohl für die Luft- als auch für die Pb-17Li-Probe ein duktiler Bruchverhalten nach. Im metallographischen Schliff der Luftprobe (Abb. 7.46c) ist zu erkennen, daß die Luftatmosphäre zu einer durch Oxydation angegriffenen Oberfläche geführt hat. Das metallographische Schliffbild der Pb-17Li-Probe (Abb. 7.48a) verdeutlicht die Hohlraumbildung um Gefügeeinschlüsse herum, die den Bruch auslösen. Aus Abb. 7.48b geht hervor, daß im verformungsarmen Bereich der Meßlänge kein Angriff durch das Flüssigmetall auf den Werkstoff stattfindet. An den beiden Pb-17Li-Partikeln, die auf dem Probenmantel noch haften, ist sogar zu erkennen, daß keine vollständige Benetzung stattgefunden hat.

Im Bereich kleinerer Belastungsspannungen ($\sigma < 190$ MPa) ändert sich bei der in Luft eingesetzten Probe bezüglich Bruchverhalten und -form (Abb. 7.49a,b) nichts. Die Abbildungen 7.50a,b dokumentieren den deutlich stärkeren Korrosionsangriff durch die Atmosphäre, der eine sehr grobe Oberflächenstruktur zur Folge hat. Zudem erkennt man, daß die Oxidschicht mit vielen Mikrorissen durchsetzt ist (7.50 a). Diese Effekte beschränken sich nur auf eine dünne Randschicht. Während für das Bruchverhalten der Pb-17Li-Probe ebenfalls keine erkennbaren Veränderungen auftreten (Abb. 7.51a,b), zeigen die Aufnahmen von der Randzone eindeutige Effekte. Diese Effekte sind jedoch weiterhin von dem Spannungs- und Verformungszustand in der Randzone abhängig. So ist der untere Teil der Meßlänge vom Flüssigmetall unberührt (Abb. 7.52a). Man erkennt wiederum auf der Mantelfläche noch anhaftende Pb-17Li-Partikel. In Abb. 7.52b wird deutlich, daß in der Randzone in Bruchnähe ein ausgeprägter korrosiver Materialabtrag stattfindet. Befindet sich in diesem Bereich ein in der Matrix eingeschlossener Partikel, so führt das höhere Spannungsfeld zu einem rascheren Aufreißen der Mantelfläche. An diesen Stellen kommt es zu einem massiven Korrosionsangriff (Abb. 7.53a,b). In anderen hochverformten Bereichen der Meßlänge bilden sich dagegen eine Vielzahl von Anrissen aus, die bei weitem ausgeprägter sind als bei der Luftprobe (Abb. 7.54a,b). Die Risse erstrecken sich bis zu einer Tiefe von $10 \mu\text{m}$ ins Probeninnere. Die Anrißbildung bzw. Hohlraumbildung in der Randzone bedingt durch das Flüssigmetall können für das frühzeitigere Versagen der Probe verantwortlich gemacht werden.

Dieser Eindruck findet seine Bestätigung in Bildern einer Probe, die annähernd 2500 h im Zeitstandversuch einer Flüssigmetallschmelze ausgesetzt war (Abb.

7.55a,b). Es zeigt sich, daß ein Korrosionsangriff stattgefunden hat (Abb. 7.55b). Jedoch ist auch zu erkennen, daß der Materialabtrag gegenüber einer Probe mit 1800 h weniger Standzeit nicht wesentlich zugenommen hat. Zumal die herabgesetzte Prüfspannung bei weitem keine vergleichbare Anrißbildung verursachen kann (Abb. 7.55a).

Eine Auslagerung der Proben im Pb-17Li (1000-1500 h bei 550°C) führte zu einer teilweise drastischen Herabsetzung der Standzeiten (Abb. 7.36a). Wie die Angaben zur Bruchdehnung bestätigen, zeigen die Proben dabei eine höhere Duktilität. Lag die Bruchdehnung bislang bei Werten zwischen 20 und 30%, so beträgt sie nun 40-50% (bei vergleichbarem Belastungsniveau). Die Verringerung der Standzeit fällt nach einer Auslagerung von 1500 h deutlicher aus als nach 1000 h. Jedoch ist der Effekt auch von der Prüfspannung abhängig. Bei einer Belastung $\sigma > 220$ MPa zeigen sich ähnliche Verhältnisse unabhängig von der Länge der Auslagerungszeit. Bei niedrigeren Spannungen $\sigma < 180$ MPa weisen die 1000h-ausgelagerten Proben keine so ausgeprägte Standzeitverkürzung auf (Abb. 7.36a). Untersuchungen anhand metallographischer Schlitte konnten keinen Nachweis einer Vorschädigung des Materials erbringen (Abb. 7.56a,b). Spuren eines korrosiven Materialabtrages sind nicht zu erkennen, was bei einer ebenmäßigen Abtragung nur schwer möglich ist. Die Bilder ähneln denen der Proben, die ohne Auslagerung vergleichbar kurze Standzeiten bei höherer Belastung aufweisen.

Eine bei weitem nicht so ausgeprägte Standzeitverkürzung wie nach Auslagerung ergab sich bei den Versuchen in reinem Blei (Abb. 7.36a). Dieser Befund wird durch metallographische Untersuchungen gestützt. So zeigt sich ein deutlicher Materialabtrag in der Randzone (Abb. 7.57). Auch in diesem Fall liegt nur eine ebenflächig wirksame Korrosion vor. Versprödungseffekte sind auszuschließen, da das Materialverhalten bezüglich der Dehnungswerte weiterhin duktilen Charakter aufweist.

In Abb. 7.58 a-c werden zwei Proben miteinander verglichen, die in Luft und Pb-17Li bei jeweils 600°C untersucht wurden. Bei der Luftprobe verursacht eine Oxydation als Korrosionseffekt die Ausbildung vieler Anrisse im Bereich des Bruches. Auch die Bruchform zeigt eine abgewandelte Teller-Tassen-Form mit einer Zipfelbildung (Abb. 7.58a). Im Schliffbild (Abb. 7.58b) ist eine deutliche Korrosionsschicht zu erkennen. Die Pb-17Li-Probe dagegen zeigt keine dieser Veränderungen (Abb. 7.58c). Die Bruchform entspricht weiterhin einem duktilen

Teller-Tasse-Bruch und die Mantelfläche weist keine Anrisse, hervorgerufen durch einen möglichen Flüssigmetallangriff, auf.

Mikrohärte-Profile vom Probenrand bis zur Probenmitte im Bereich des Bruches und der unteren Meßlänge wurden aufgenommen (Abb. 7.59a,b). Es konnten keine Aufhärtungs- bzw. Entfestigungseffekte, die auf einen Flüssigmetallfluß hätten zurückgeführt werden können, nachgewiesen werden. Im Bereich des Bruches findet man erwartungsgemäß bedingt durch den hohen Verformungszustand ein höheres Härteniveau. Dabei sind die Härtewerte starken Streuungen unterworfen (Abb. 7.59a). Im unteren Bereich liegen die Werte dichter beisammen (Abb. 7.59b). Sie nehmen hier Werte an, wie sie auch im Ausgangsmaterial gefunden wurden.

Der Effekt der Auf- bzw. Entkohlung in Randschichten wurde ebenfalls untersucht. Zu diesem Zweck wurden in drei Schritten jeweils 100 µm starke Schichten abgedreht. Die Kohlenstoffgehalte wurden im Kohlenstoff-Analyseautomaten ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.18 zusammengetragen. In den beiden tieferen Schichten stellt sich ein konstanter Wert um 0,12% C ein. In der ersten Schicht zeigen die Analysenwerte eine stärkere Streuung und etwas erhöhte Werte. Diese Erhöhung ist rein fabrikationstechnisch bedingt und bekannt, wie beim Ausgangsmaterial mit 0,19% deutlich wird. Bei den Pb-17Li-Proben fällt der Wert auf 0,15% ab und gleicht sich damit der Matrixzusammensetzung an. Insgesamt gesehen lassen die Ergebnisse keine Interpretation bezüglich einer deutlichen Entkohlung zu. Diese Befunde wurden an einzelnen Proben mit der GDOS-Profilanalyse bestätigt.

Mittels der wellenlängendispersiven Röntgenanalyse in der Mikrosonde wurden Profile der Atom- und Gewichtsprozent verschiedener Stahlelemente ermittelt. Das Profil wurde vom Randbereich bis ungefähr in die Mitte der Probe in 15 Meßschritten aufgenommen. Die Untersuchungen fanden an einer Pb-17Li-Zugprobe (Nr. 21), an einer ausgelagerten Zeitstandprobe (Nr. 44) und einer nicht ausgelagerten Zeitstandprobe (Nr. 74, $t_B = 1968$ h) jeweils in Pb-17Li sowie einer Zeitstandprobe an Luft (Nr. 90, $t_B = 2066$ h) statt. Die Mittelwerte sind in Tab. 7.19 zusammengetragen. Deutliche Veränderungen sind keine erkennbar. In der graphischen Darstellung (Abb. 7.60) sind die Schwankungen in den Mittelwerten auf einzelne hohe Peaks zurückzuführen sind, wenn bei der Analyse Karbidausscheidungen getroffen wurden. In solchen Fällen wurden

dabei $(Fe, Cr, Mo)_{23}C_6$ Ausscheidungen erfaßt. Die Anteile an Cr, Mo und C sind stark erhöht und der Fe-Gehalt korrespondierend dazu erniedrigt.

Im chemisch-analytischen Labor des Institutes wurde der Lithiumgehalt sowie die Anteile an Stahlelementen und nichtmetallischen Verunreinigungen im Pb-17Li ermittelt (Tab. 7.20). Vergleicht man die Analysewerte, wenn die Probenentnahme aus der Kapselmitte heraus stattfand, so zeigen sich keine Unterschiede zwischen Ausgangsmaterial und im Versuch eingesetztem Pb-17Li. Der Lithiumanteil pendelt zwischen 0,6-0,7%. Die Gehalte der Stahlelemente und Nichtmetalle liegen im Bereich einiger $\mu\text{g/g}$. Wurde dagegen von der Pb-17Li-Oberfläche eine Probe genommen, so fand man einige Veränderungen vor. Diese sind von der Einsatzdauer des Pb-17Li abhängig. Nach 160 h findet man schon eine gewisse Erhöhung des Lithiumgehaltes (0,95). Die Gehalte von Fe, Cr und Ni liegen um eine Zehnerpotenz höher. Auch der Gehalt an O_2 und H_2 ist deutlich erhöht. Bei der Analyse eines länger eingesetzten Pb-17Li (1829 h) zeigt sich, daß sich diese Tendenz fortsetzt. Man muß zu diesen Zahlenangaben einschränkend hinzufügen, daß während des Versuches in der Versuchskapsel eine Leckage aufgetreten war (Abb. 7.61-7.62). Dadurch kam es zu einem Kontakt des Pb-17Li mit der Atmosphäre, was die hohen Gehalte an O_2 und H_2 erklärt. Die starke Affinität des Lithiums zum Sauerstoff führte zu einer entsprechenden Anreicherung von Lithium in der Oberflächenschicht. Auch der Anteil gelöster Stahlelemente in dieser Schicht ist größer geworden.

Eine detaillierte Betrachtung der Abb. 7.61 und 7.62 gibt weitere Aufschlüsse. So kann es in Spalten, in die Pb-17Li eindringen kann, zu einer ausgeprägten Spaltkorrosion kommen. Dabei wird Schweißgut besonders stark aufgelöst. Die Schweißnaht bekommt ein schwammartiges, poröses Aussehen. Dies führt nach entsprechend langer Einwirkzeit zur Leckage (7.61a,b). Aus den Abbildungen 7.62a,b geht deutlich die unterschiedlich gute Eignung der Austenite und Martensite im Pb-17Li hervor. Der Austenit weist eine starke interkristalline Korngrenzenkorrosion auf. Aber auch ein oberflächenhafter Abtrag ist zu erkennen. Der Martensit zeigt dagegen den schon oft beobachteten, oberflächigen Materialabtrag. Nach den 3000 Betriebsstunden und durch das immer wieder erneuerte Pb-17Li scheint sich jedoch eine Korrosionsschicht ausgebildet zu haben.

Auch von einigen Zeitstandproben wurden Kohlenstoff-Replicas angefertigt und im TEM analysiert. Abb. 7.63 gibt stellvertretend für andere Proben die

Verteilung und unterschiedliche Größe der Ausscheidungen wieder. Die Ergebnisse der EDS zeigen keine nennenswerten Verschiebungen bei den verschiedenen Proben (siehe Tab. 7.21). Es konnte nur eine Chromanreicherung besonders in den großen Ausscheidungen gegenüber dem Ausgangsmaterial festgestellt werden. Diese liegt auf gleichem Niveau, wie sie schon bei der Analyse der Zugversuchsproben nachgewiesen wurde (vgl. Tab. 7.7).

Weitere Untersuchungen im TEM fanden an Folien statt. Vergleicht man Abb. 7.64 und 7.65, d.h. Luftprobe mit Pb-17Li-Probe aus Zeitstandversuchen $t_B \approx 2000$ h, so sind keine unterschiedlichen mikrostrukturellen Veränderungen zu erkennen. Beide Gefüge zeigen eine sehr geringe Versetzungsdichte. Es sind sogar versetzungsfreie Bereiche zu erkennen, in denen eine gewisse Erholung eingesetzt hat (Abb. 7.64b). Die verschiedenen Ausscheidungen, die die ehemaligen Lattengrenzen aufweisen, sind ebenfalls zu erkennen (Abb. 7.64a). Die Lattenstruktur ist jedoch fast vollständig aufgelöst. Sie ist nur noch aufgrund der ausgerichteten Lage der Ausscheidungen zu erkennen. Man erkennt, daß eine Subkornbildung eingesetzt hat (Abb. 7.65a). Die Versetzungen setzen an den Lattengrenzen an (Abb. 7.65b).

Abschließend wurden analytische Untersuchungen mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) durchgeführt. Abb. 7.66 zeigt ein für die Matrixzusammensetzung typisches Spektrum vom Ausgangsmaterial. Da der Analysepunkt im Randbereich lag, ist auch ein C-Peak im Spektrum vorhanden.

Die Abb. 7.67-7.70 sind die Ergebnisse der AES-Untersuchungen an einer ausgelagerten Probe zu entnehmen. Abb. 7.67a zeigt den Querschliff mit den Positionen der Analysepunkte. Ein Kohlenstoff-Mapping deutet auf eine homogene Kohlenstoff-Verteilung hin (Abb. 7.67b). Die Analysespektren weisen nur einen Unterschied bezüglich des Kohlenstoffpeaks auf. Im randnahen Bereich kann wie beim Ausgangsmaterial ein Kohlenstoffanteil in der Matrix nachgewiesen werden (P_2 , Abb. 7.68a). Im Probeninneren nimmt die C-Konzentration ab und fällt unter die Nachweisgrenze (Abb. 7.68b). Der gleiche Effekt konnte bei der Untersuchung verschieden tiefer Randschichten beobachtet werden (vgl. Tab. 7.18).

Diese Probe wurde zusätzlich im UHV gebrochen. Der Bruch zeigt ein deutlich duktileres Verhalten (Abb. 7.69a). Auf der Bruchfläche erkennt man die Ausbildung einer großen Wabe um einen Partikelkern. Um diese große Wabe

ordnen sich die kleinen, flachen Waben an. Dieses Bruchbild ist aus dem duktilen Versagen der Zug- und Zeitstandversuche bekannt. Die Analyse des bruchauslösenden Partikels konnte ein Zirkoncarbonitrid nachweisen (ZrC_xN_y). Die AES-Untersuchung eines Punktes im Randbereich eines Zirkonnestes kann Segrationsprodukte von S, Mn und N nachweisen. Der Kohlenstoffpeak und der erhöhte Chrompeak weisen auf vorhandene Chromkarbide hin (Abb. 7.70).

Untersuchungen am Querschliff einer Zeitstandprobe im Pb-17Li ($t_B = 1685$ h) wurden zunächst im Randbereich (Abb. 7.71) und anschließend etwas mehr im Probeninneren durchgeführt (Abb. 7.73a). Man erkennt wiederum die typische Fe, Cr, C-Zusammensetzung der Matrix in Randnähe (Abb. 7.72a). Ebenso gelang die Erfassung und Analyse eines Matrixpartikels, eines Niobkarbids (NbC). Der kleinere Stickstoffpeak läßt die Vermutung zu, daß eine NbN_xC_y -Verbindung vorliegt (Abb. 7.72b). Der Punkt P2 im Probeninneren (Abb. 7.73a) konnte als $Cr_{23}C_6$ -Ausscheidung analysiert werden (Abb. 7.73b).

Abschließend wurde zu Vergleichszwecken eine Probe untersucht, die in einem dynamischen Pb-17Li-Kreislauf 2631 h ausgelagert worden war. Man erkennt einen deutlichen Korrosionsangriff, der sich bis zu einer Tiefe von $5\ \mu\text{m}$ in das Innere der Probe erstreckt (Abb. 7.74a). Das Augerspektrum in Punkt 1 konnte eine leichte Chromverarmung nachweisen (Abb. 7.74b). Auch fällt auf, daß der sonst vorhandene Kohlenstoffpeak nicht auftritt. Somit kann man hier auch eine gewisse Entkohlung registrieren. Die Analyse in Bereichen außerhalb des Probenrandes erbrachten keine nennenswerten Veränderungen.

Probe	Spannung (MPa)	Bruchzeit (h)	$\dot{\epsilon}_{\min}$ (h ⁻¹)·10 ⁻⁵	A (%)	Z (%)
151	120	2240	0,9	32,0	82,3
123	130	2414	1,01	27,0	82,6
105	150	1718	1,16	26,7	83,5
85	160	1636	0,51	25,5	78,7
102	160	2004	2,50	38,5	82,4
70	170	1387	0,88	17,8	72,3
80	170	1530	0,85	16,5	78,8
100	170	1647	2,10	28,5	84,9
55	180	1437	1,89	19,0	77,1
101	180	807	4,10	39,2	84,4
109	180	1415	1,60	20,5	80,3
122	180	1228	1,46	26,5	74,95
67	190	1689	1,04	20,0	75,7
74	190	1968	1,48	35,2	82,5
95	190	1829	1,53	28,7	79,2
98	190	1012	4,78	28,7	82,3
57	200	1152	2,68	20,0	78,6
106	200	724	3,50	19,5	78,1
58	210	997	2,93	19,0	76,1
59	220	837	2,99	19,0	80,5
60	230	382	9,69	21,0	78,5
69	230	649	4,68	19,0	77,7
61	240	472	8,12	19,5	80,4
65	250	244	13,05	18,3	75,2
104	250	285	16,70	23,5	78,0
66	260	209	16,48	21,0	75,7
68	270	91	39,80	18,0	78,0

Tab. 7.12: Ergebnisse der Zeitstandversuche in Pb-17Li bei 550°C; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Probe	Temperatur (°C)	Spannung (MPa)	Bruchzeit (h)	$\dot{\epsilon}_{\min}$ (h ⁻¹)·10 ⁻⁵	A (%)	Z (%)
72	500	290	1567	1,36	18,0	78,1
128	- " -	310	580	6,34	22,5	80,3
131	- " -	325	264	18,52	19,5	75,6
76	- " -	340	865	3,73	19,5	76,4
139	- " -	340	279	16,00	26,5	77,6
133	- " -	360	12	580,00	26,0	78,6
136	- " -	360	38	154,00	27,5	84,9
126	600	80	385	7,29	71,0	88,1
124	- " -	100	211	19,50	60,5	89,8
127	- " -	100	265	12,70	79,0	87,7
120	- " -	110	294	22,50	51,0	82,1
130	- " -	120	95	51,40	54,5	87,6
78	- " -	140	353	10,56	26,0	88,4
132	- " -	140	145	36,10	54,5	80,3
75	- " -	160	198	16,12	39,5	83,5
73	- " -	180	65	45,69	20,5	79,8

Tab. 7.13: Ergebnisse der Zeitstandversuche in Pb-17Li bei 500°C und 600°C;
X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Probe	Spannung	Bruchzeit (h)	$\dot{\epsilon}_{\min}$ (h ⁻¹)·10 ⁻⁵	A (%)	Z (%)
89	170	2799	0,41	47,5	86,0
90	180	2066	0,92	41,5	87,7
119	190	2403	0,96	34,0	81,9
62	210	807	5,86	33,7	85,5
137	210	2325	1,30	26,0	80,1
63	230	465	11,62	35,5	85,9
138	230	583	6,82	20,5	72,4
64	250	253	21,86	31,0	81,8
148	250	754	3,78	27,0	81,9
3082	300	69	61,2	21,6	78,7

Tab. 7.14: Ergebnisse der Zeitstandversuche in Luft bei 550°C; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Probe	Temperatur (°C)	Spannung (MPa)	Bruchzeit (h)	$\dot{\epsilon}_{\min}$ (h ⁻¹)·10 ⁻⁵	A (%)	Z (%)
3178	500	300	1492	2,3	24,0	82,3
134	- " -	360	434	7,4	24,0	75,8
150	- " -	380	352	9,1	19,0	78,7
3136	- " -	420	17	226,0	26,8	76,9
3110	600	100	1743	0,6	46,0	90,2
3090	- " -	120	1114	1,1	24,2	86,9
3203	- " -	150	677	5,6	30,0	87,7
3115	- " -	180	404	5,5	23,2	84,0
3145	- " -	200	188	14,0	30,4	88,4
3122	650	40	6500	0,3	29,8	86,0
2039	- " -	60	716	3,6-9,6	48,0	87,0
3099	- " -	70	325	2,1	53,8	92,4
3219	- " -	90	201	10,0	32,0	89,4

Tab. 7.15: Ergebnisse der Zeitstandversuche in Luft bei 500°C, 600°C und 650°C; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Probe	Spannung (MPa)	Bruchzeit (h)	$\dot{\epsilon}_{\min}$ (h ⁻¹)·10 ⁻⁵	A (%)	Z (%)
34	160	954	5,96	41,5	88,3
35	180	476	12,3	41,0	86,1
36	200	308	22,8	36,5	83,4
33	220	44	193,0	50,5	86,8
48	160	102	108,0	49,0	87,4
44	180	236	56,1	35,5	81,6
43	200	170	38,9	42,5	86,1
45	220	48	221,0	43,0	84,0
46	250	4	1626,0	54,0	84,1

Tab. 7.16: Ergebnisse der Zeitstandversuche in Pb-17Li bei 550°C an ausgelagerten Proben; 34-36: 1000 h; 43-48: 1500 h; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Probe	Spannung (MPa)	Bruchzeit (h)	$\dot{\epsilon}_{\min}$ (h ⁻¹)·10 ⁻⁵	A (%)	Z (%)
144	210	276	20,07	34,0	84,0
145	230	136	32,30	28,0	81,7
149	250	98	42,10	28,0	79,4

Tab. 7.17 Ergebnisse der Zeitstandversuche in Pb bei 550°C; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

Proben	Kohlenstoff-Anteil in abgedrehter Schicht in %		
	0-100µm	100-200µm	200-300µm
Nullprobe	0,19	0,12	0,11
Zeitstand in Luft; 2066h	0,21	0,12	0,13
Zeitstand in Pb-17Li; ausgel. 1500h	0,15	0,13	0,13
Zeitstand in Pb-17Li; 200h	0,15	0,12	0,13

Tab. 7.18: Analyse des Kohlenstoffgehaltes von verschieden tief gelegenen Randschichten X 18 CrMoNb121 (MANET-1)

Elemente	Atom- und Gewichtsprozent in verschiedenen Proben							
	21 Zug, Pb-17Li		44 Zeitstand, Pb-17Li ausgelagert		74 Zeitstand, Pb-17Li		90 Zeitstand, Luft	
	A	G	A	G	A	G	A	G
Fe	85,0	85,8	84,4	85,3	84,2	83,5	85,4	85,7
Cr	12,3	11,5	12,8	12,0	13,1	11,9	11,9	11,1
Ni	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8
Mo	0,4	0,7	0,7	1,0	0,5	0,9	0,4	0,8
C	0,1	--	0,1	--	0,1	--	0,1	--

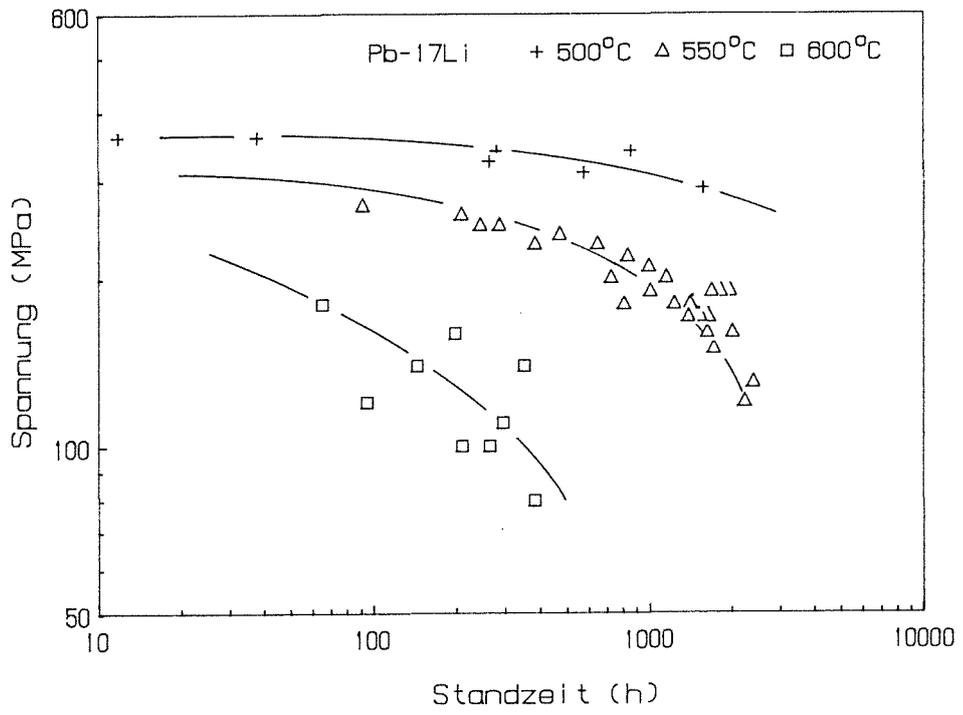
Tab. 7.19: Mittelwerte der Atom- (A) und Gewichtsprozent (G) verschiedener Stahlelemente in unterschiedlichen Proben (siehe Tab. 7.2, 7.15, 7.11, 7.13); Spektralanalyse durch Mikrosonde; X 18 CrMoVNB121 (MANET-1).

Analysen-Nr.	Bemerkung	Gehalt an in (%)					
		Li	Fe	Cr	Ni	O ₂	H ₂
81/88	Nullprobe	0,67	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
438/86	nach 1000 h Mittelwert	0,68	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	/	/
177/87	nach 1968 h (Mittelwert)	0,60	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	/	/
236/88	nach 162 h Oberfläche	0,9	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,9	$3,2 \cdot 10^{-2}$
235/88	Mitte	0,7	$1,0 \cdot 10^{-2}$	/	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
212/88	nach 1829 h Oberfläche	7,6	1,2	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	4,9	0,5
213/88	Mitte	0,7	0,1	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

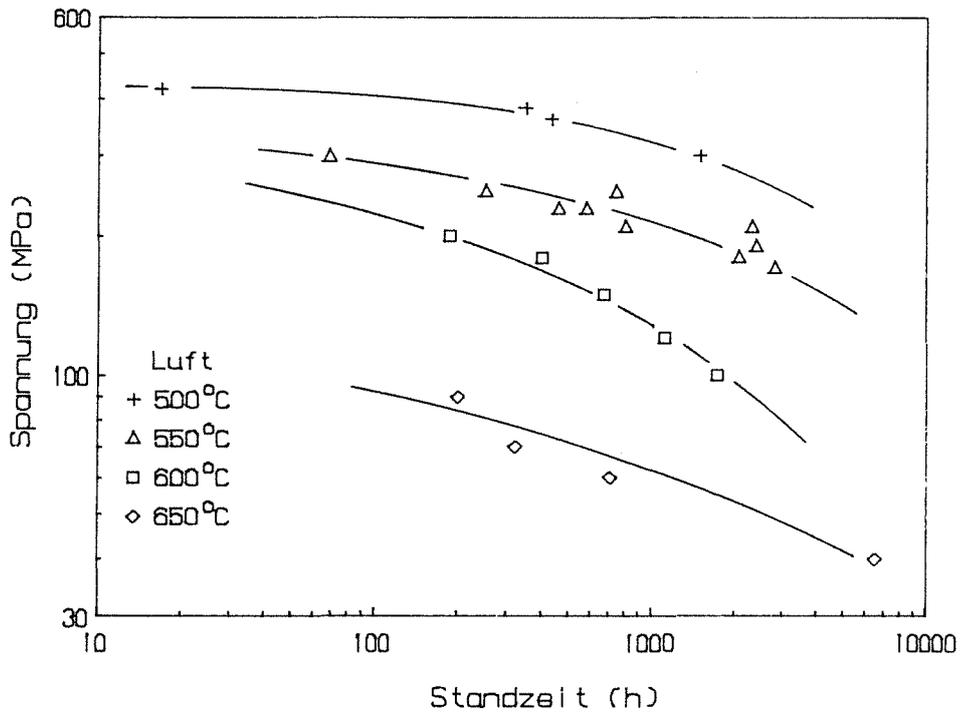
Tab. 7.20: Ergebnisse der chemischen Analytik bezüglich der Gehalte an Lithium, Stahlelementen und Nichtmetallen in Pb-17Li

Probe	(Fe/Cr) ₁	(Fe/Cr) ₂
Ausgangsmaterial	1,09	0,37
Nr. 44 ausgelagert Zeitstandversuch in Pb-17Li, 236 h	0,75	0,32
Nr. 74 Zeitstandversuch in Pb-17Li, 1968 h	0,82	0,33
Nr. 90 Zeitstandversuch in Luft, 2066 h	0,77	0,33

Tab. 7.21: (Fe/Cr)_i-Verhältnisse größer ($\hat{=}$ 1) und kleiner ($\hat{=}$ 2)
Ausscheidungen X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



a)



b)

Abb. 7.35a,b: Zeitstandfestigkeitskurven für verschiedene Temperaturen a) in Pb-17Li; b) in Luft; X 18 CrMoV Nb 12 1 (MANET-1)

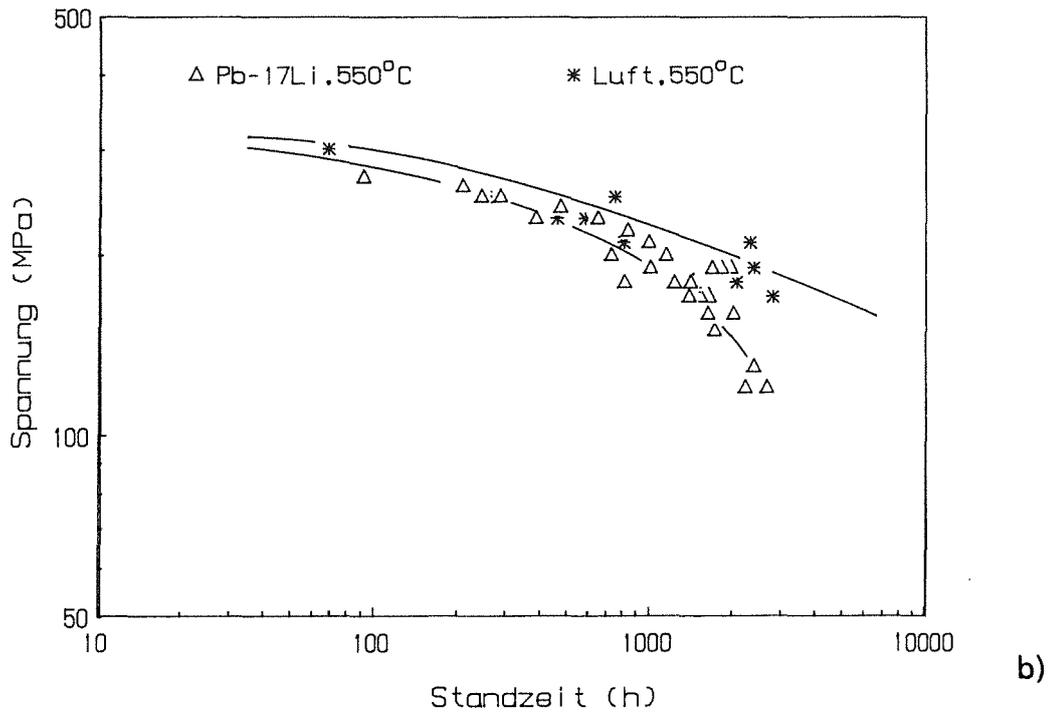
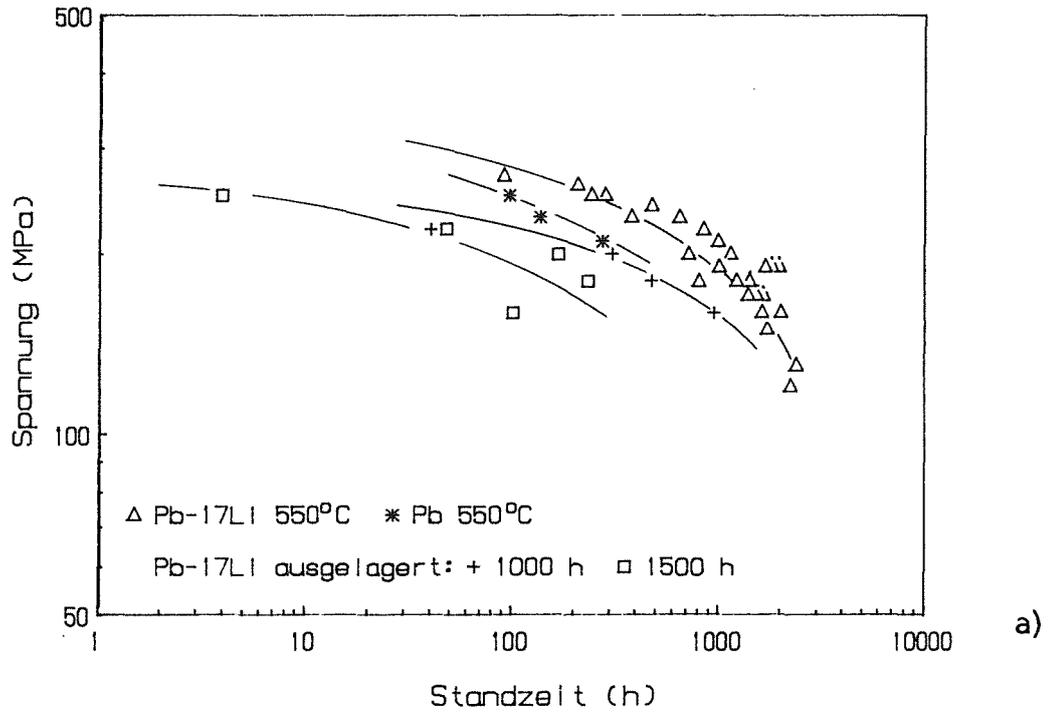


Abb. 7.36a,b: Vergleich der Zeitstandfestigkeit bei 550°C
a) Pb-17Li, Pb und ausgelagerte Proben in Pb-17Li;
b) Luft und Pb-17Li; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

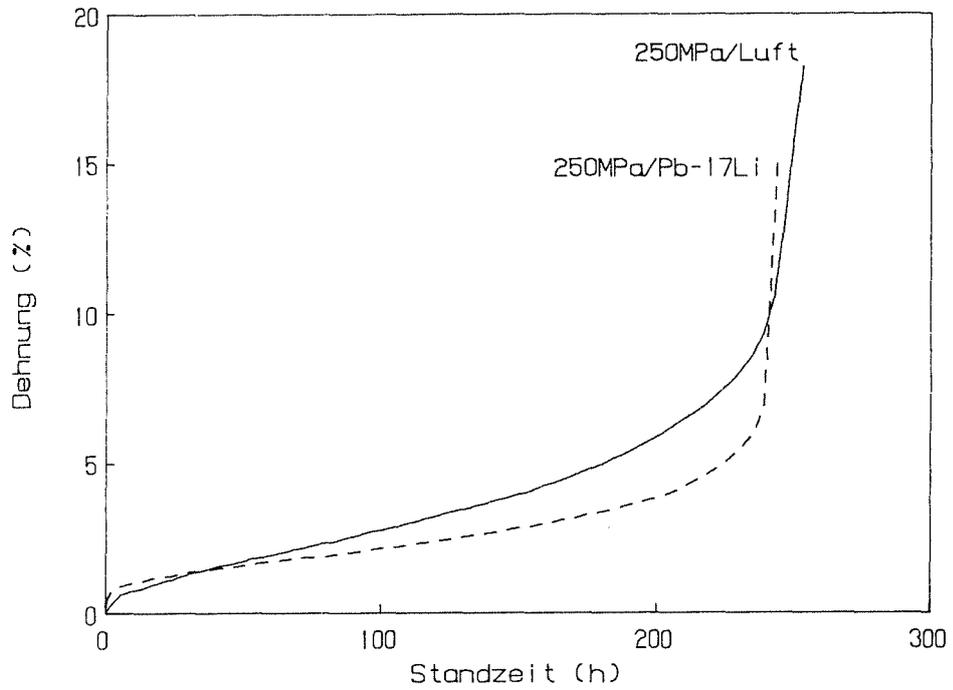


Abb. 7.37: Zeitstandkurven bei 550°C in Pb-17Li und Luft, $\sigma = 250$ MPa; Belastungsdehnung wurde abgezogen; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

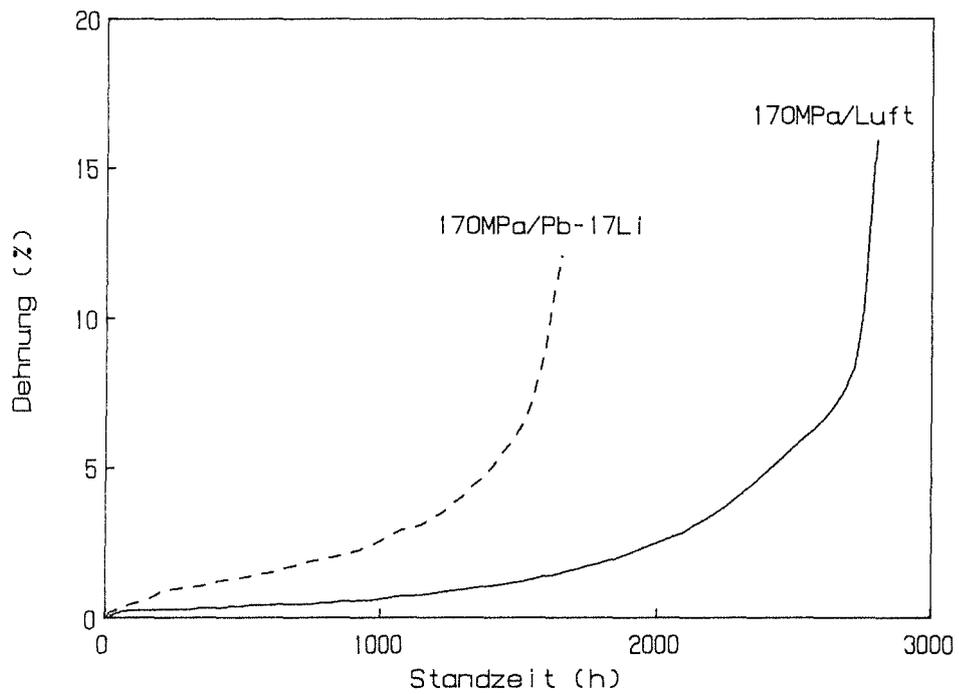


Abb. 7.38: Zeitstandkurven bei 550°C in Pb-17Li und Luft, $\sigma = 170$ MPa; Belastungsdehnung wurde abgezogen; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

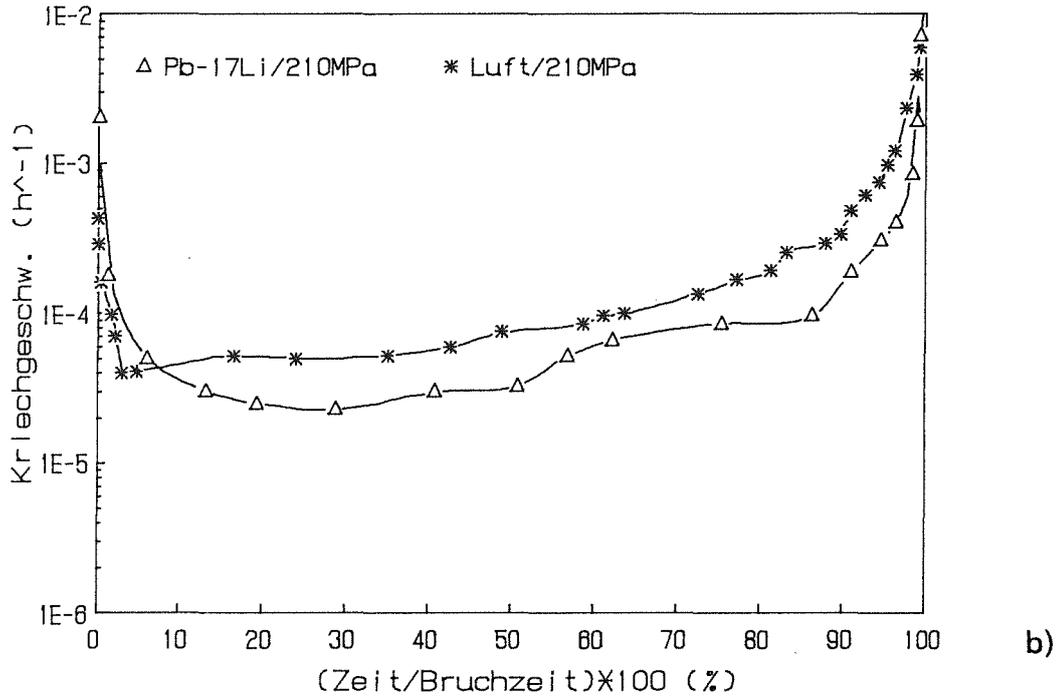
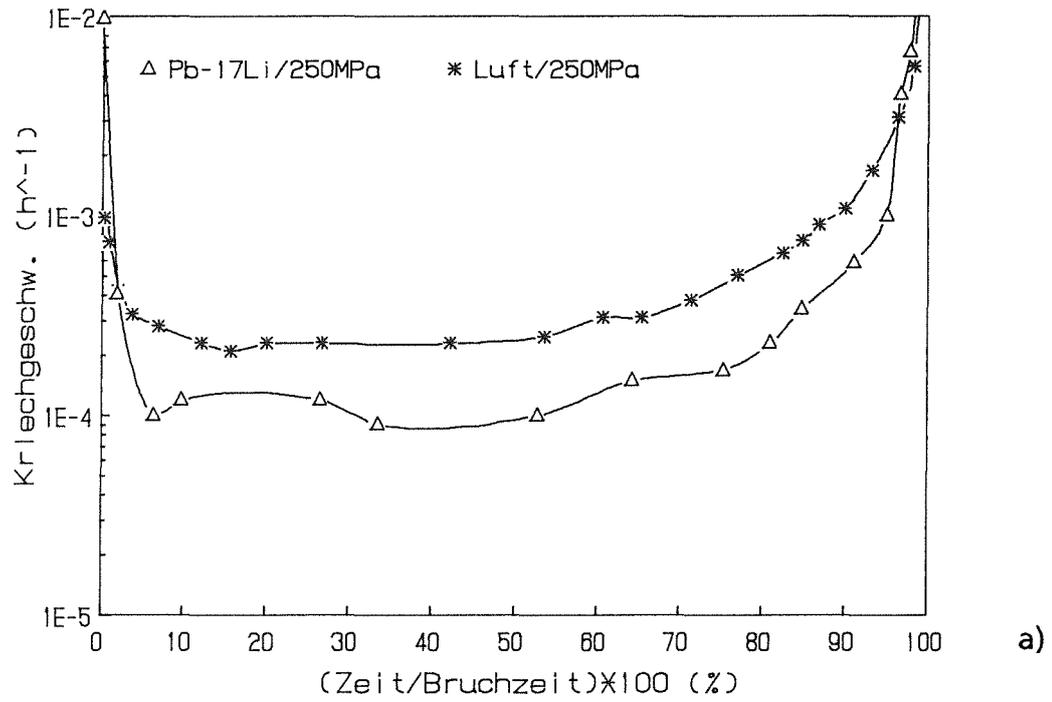


Abb. 7.39a,b: Vergleich des Zusammenhanges zwischen Kriechgeschwindigkeit und Versuchsdauer in Pb-17Li und Luft; a) $\sigma = 250$ MPa; b) $\sigma = 210$ MPa; X 18 CrMoVNb12 1 (MANET-1)

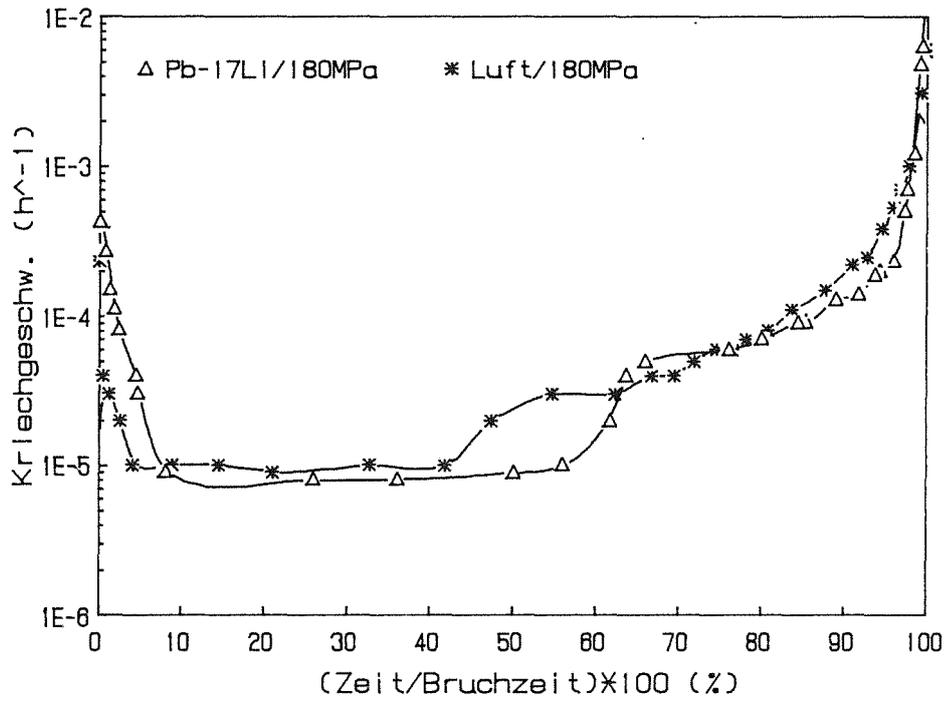


Abb. 7.40: Vergleich der Abhängigkeit von Kriechgeschwindigkeit und Versuchsdauer in Pb-17Li und Luft bei $\sigma = 180$ MPa; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

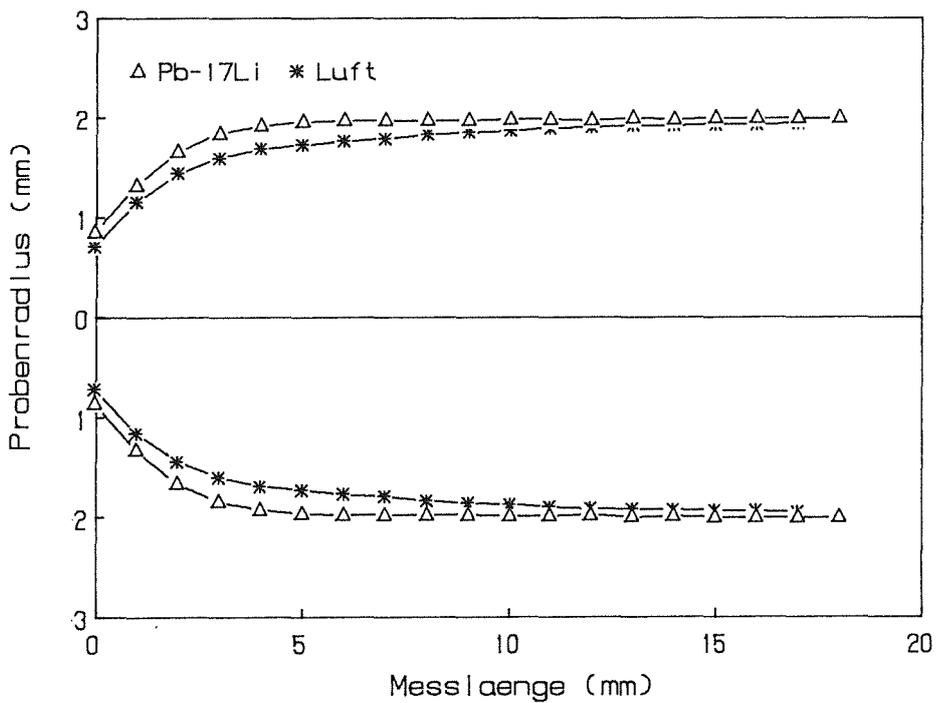


Abb. 7.41: Verlauf der Brucheinschnürung (dargestellt am Verlauf des Radius) bei Luft- und Pb-17Li-Probe; $\sigma = 230$ MPa; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

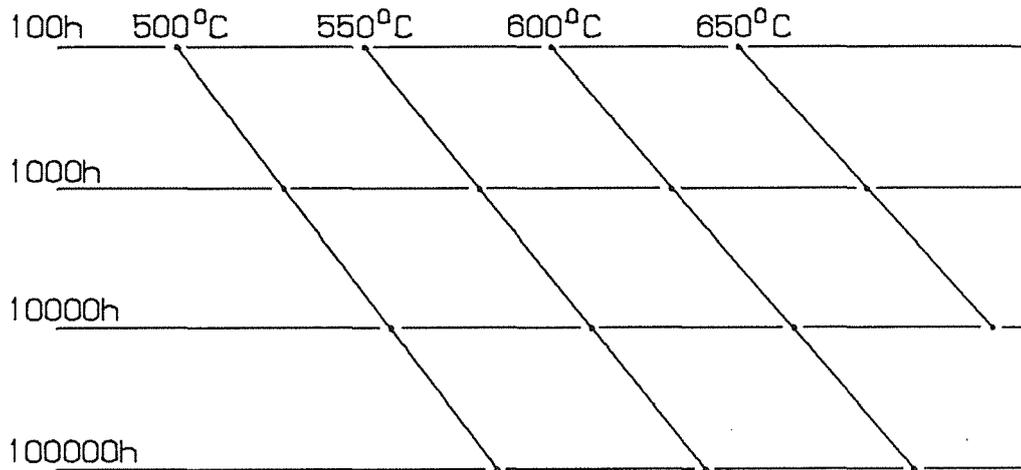
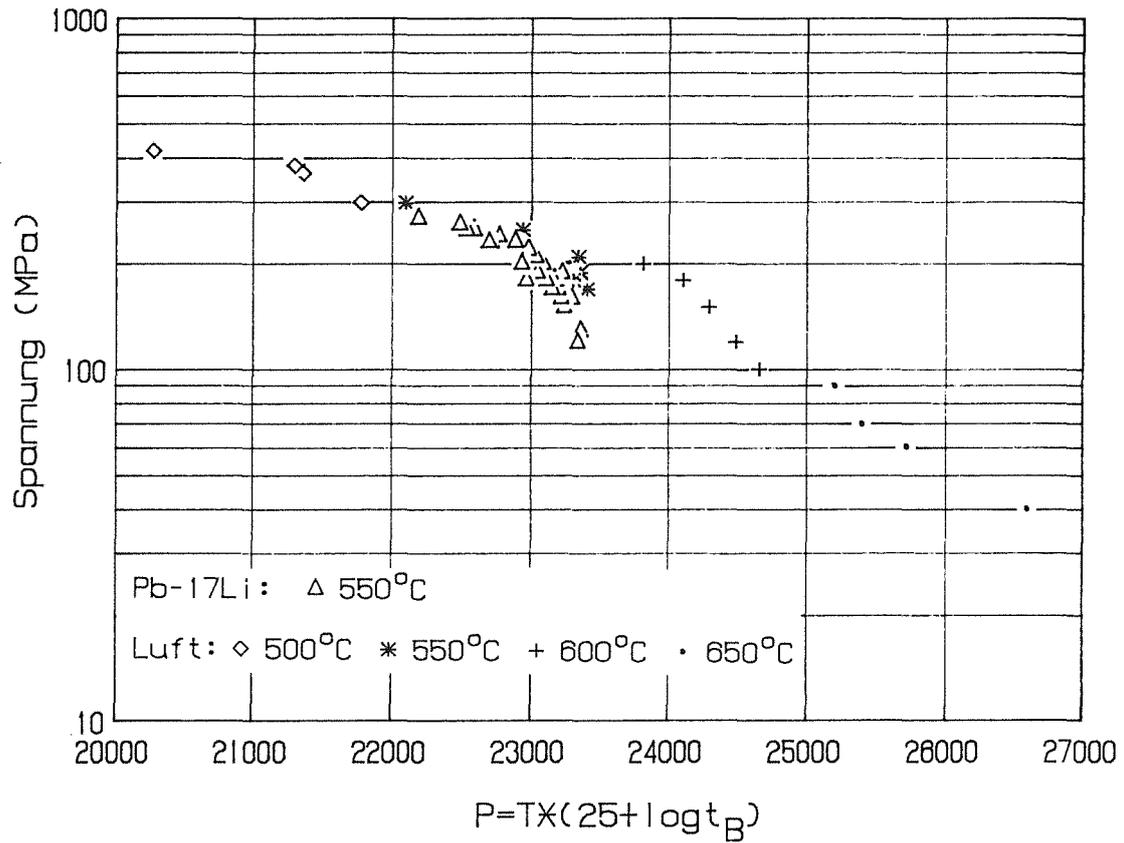


Abb. 7.42: Larson-Miller-Hauptkurve für Pb-17Li bei 550°C sowie Luft bei 500°C-650°C; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

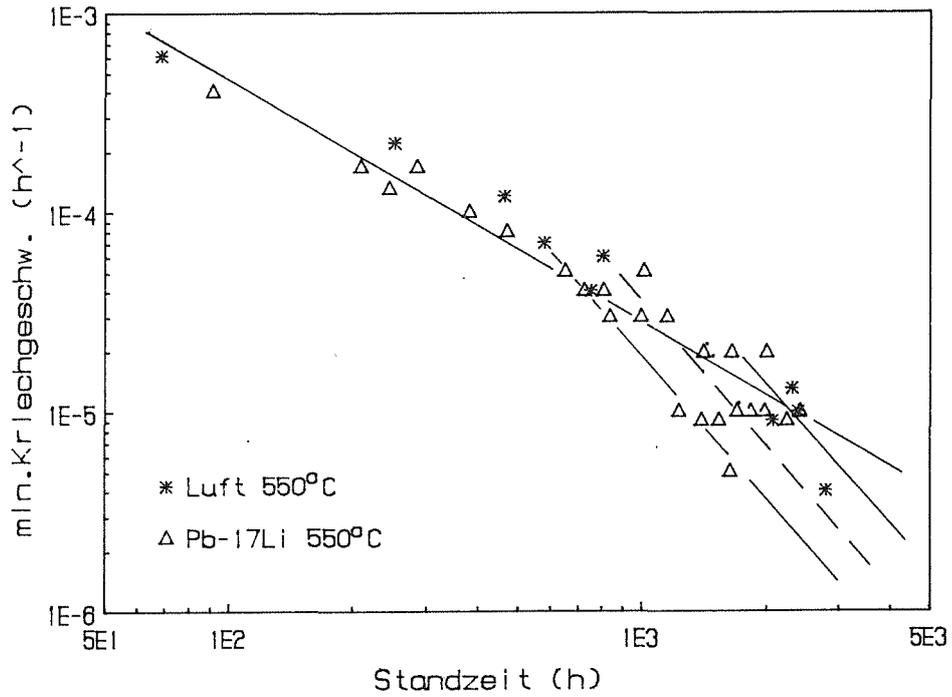


Abb. 7.43: Abhängigkeit der minimalen Kriechgeschwindigkeit von der Standzeit (Monkman-Grant) für Versuche in Luft und Pb-17Li bei 550°C; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

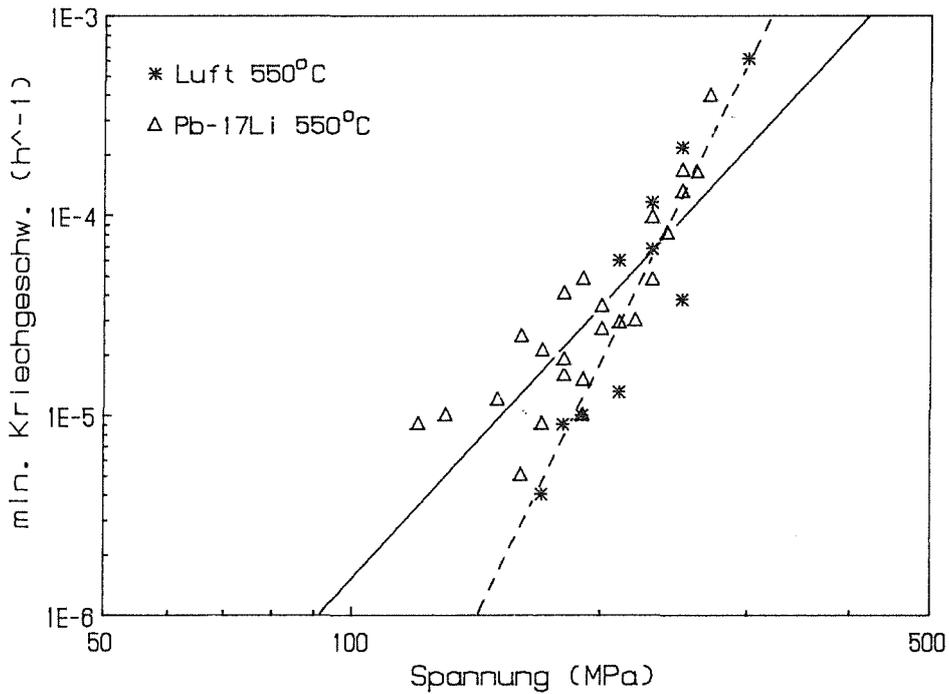
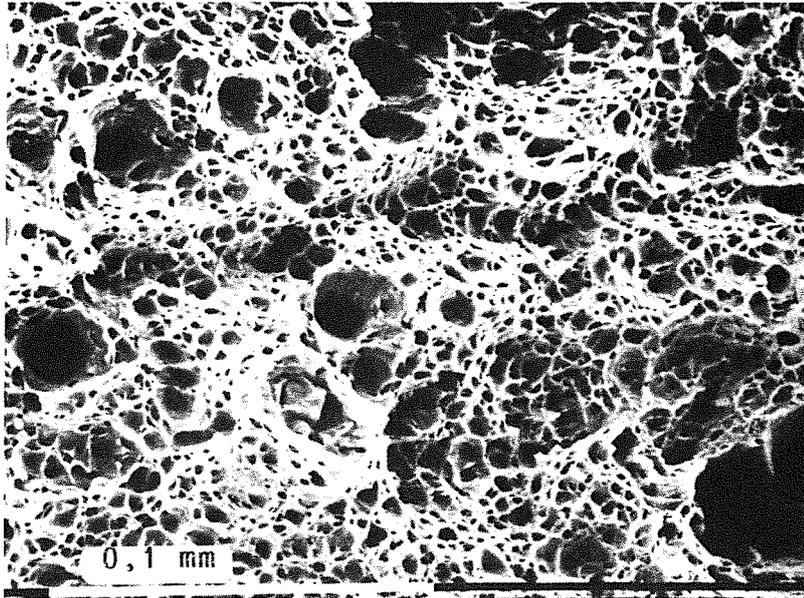
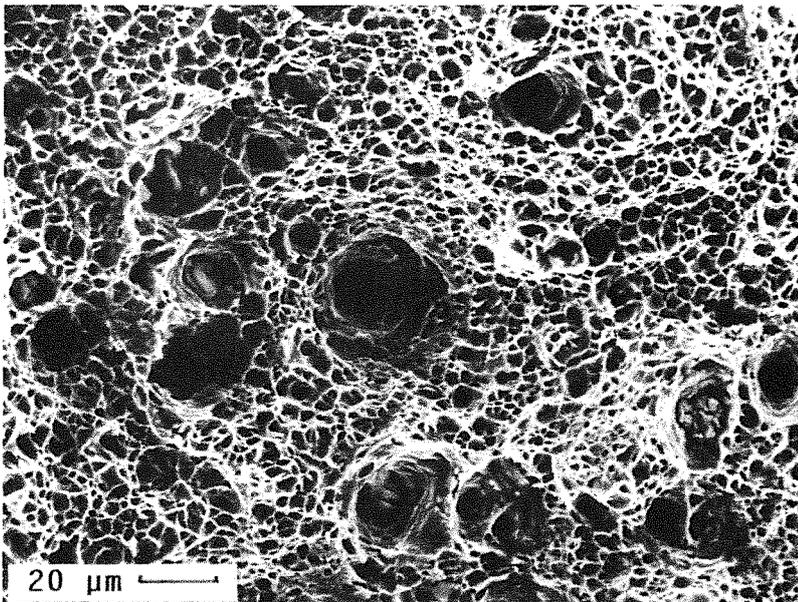


Abb. 7.44: Zusammenhang von Spannung und minimaler Kriechgeschwindigkeit (Norton-Gesetz); X 18 CrMoVNb12 1 (MANET-1)



a)



b)

Abb. 7.45a,b: Duktiler Wabenbruch von Zeitstandproben bei $\sigma = 250$ MPa; a) Pb-17Li, $t_B = 244$ h; b) Luft $t_B = 253$ h; X 18 CrMoV Nb 12 1 (MANET-1)

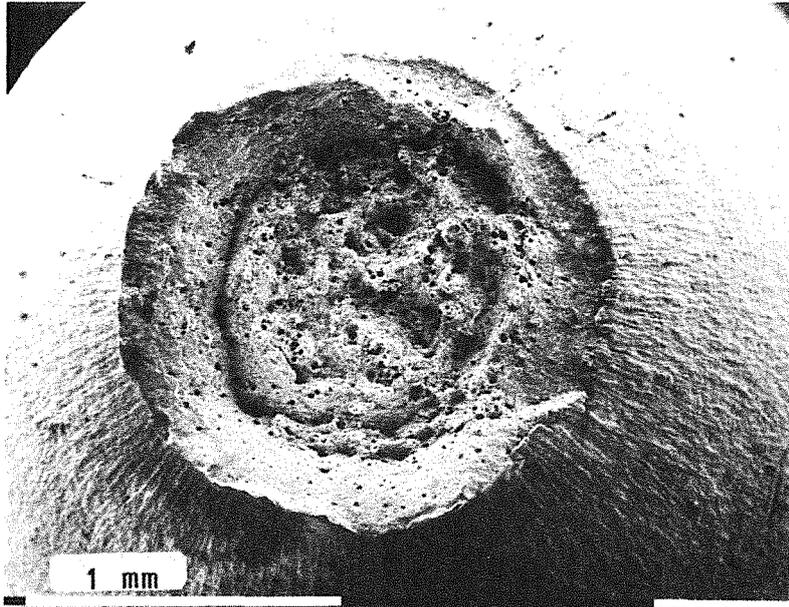
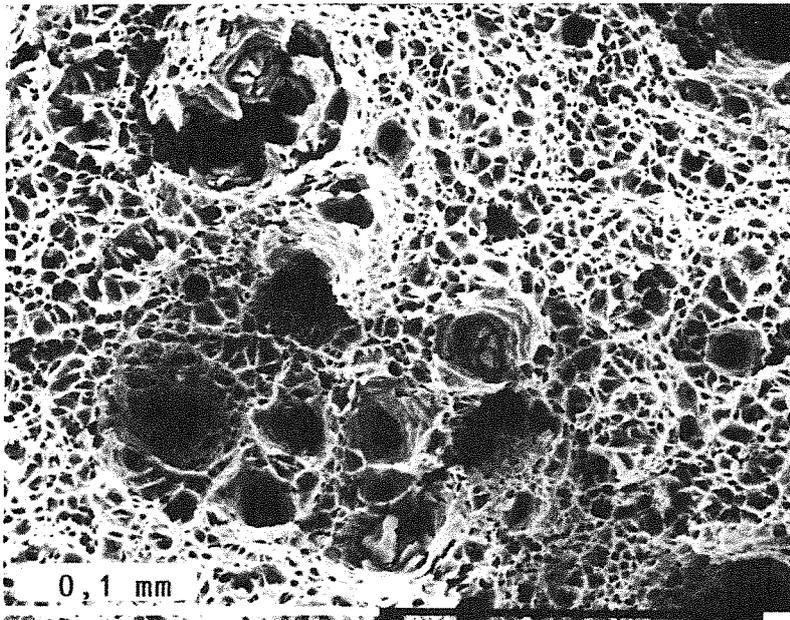
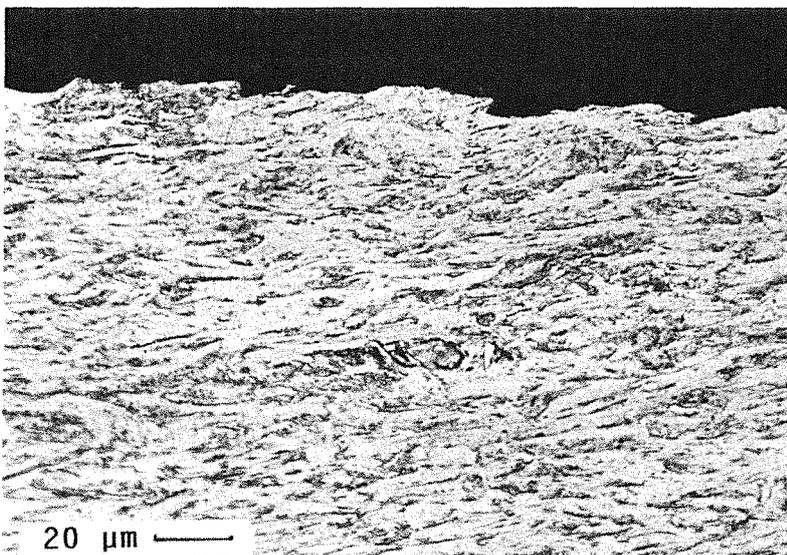


Abb. 7.46a-c:
Probe aus Zeitstand-
versuch in Luft, $\sigma = 210$
MPa, $t_B = 807$ h
a,b) Bruch
c) Metallographie von
randnaher Zone
X 18 CrMoVNb 12 1
(MANET-1)

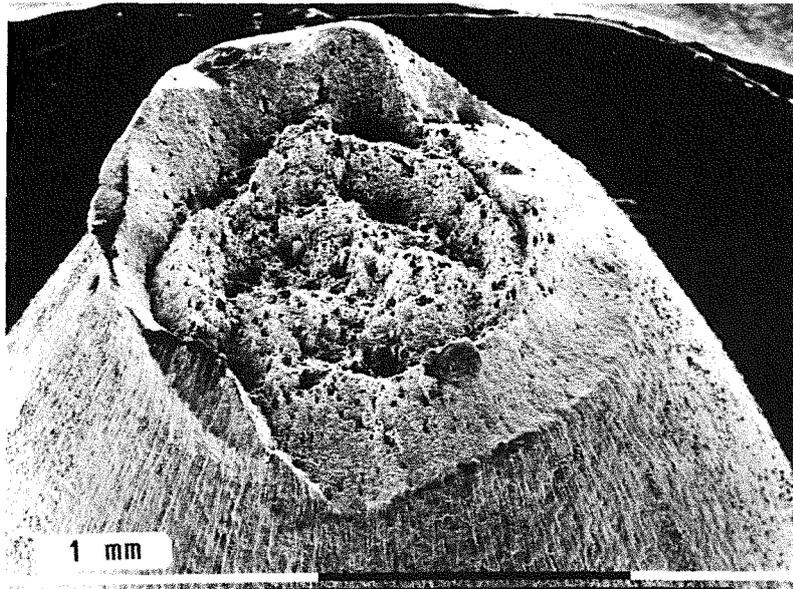
a)



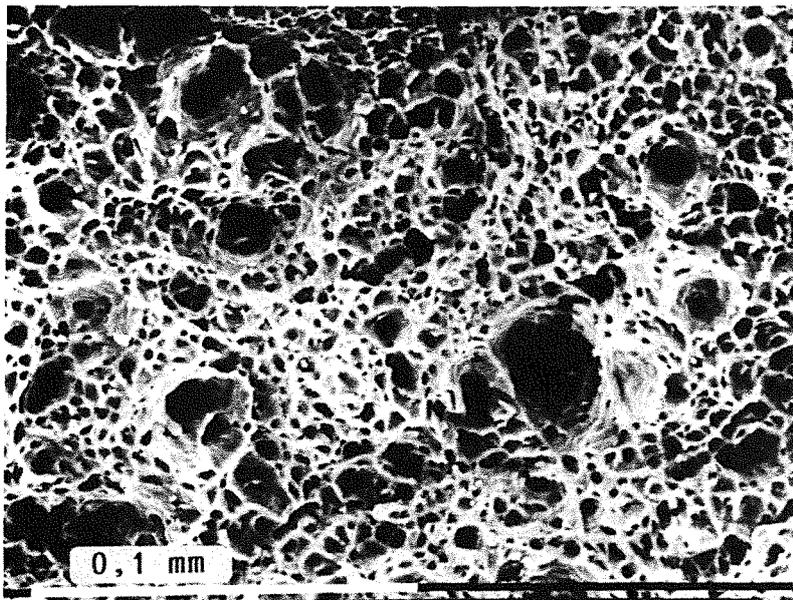
b)



c)

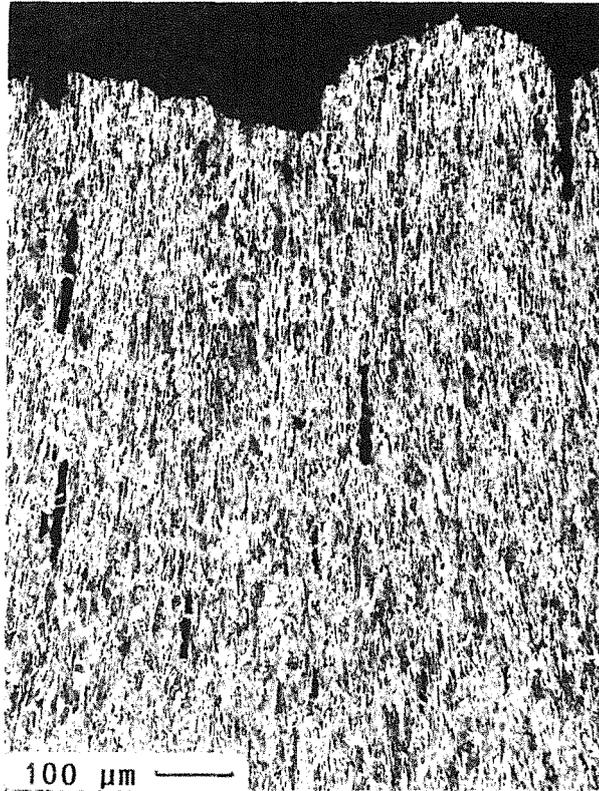


a)

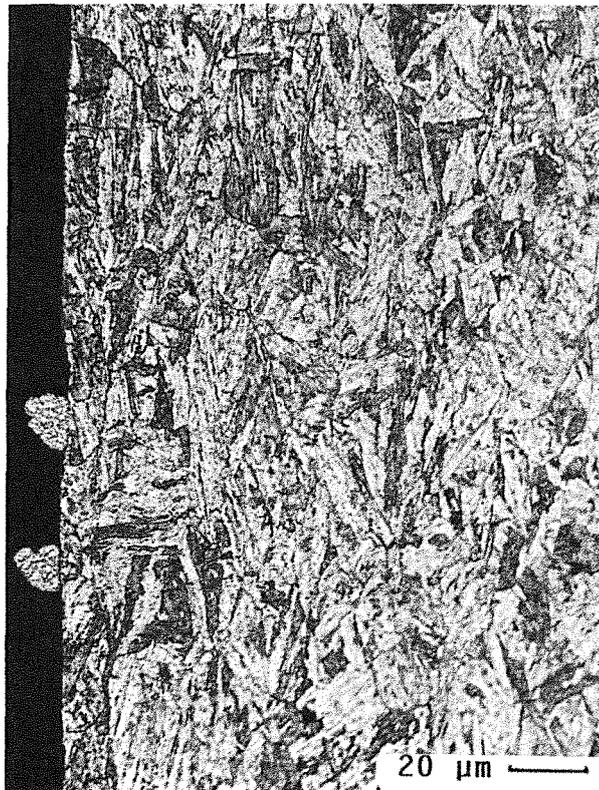


b)

Abb. 7.47a,b: Zeitstandprobe in Pb-17Li; $\sigma = 210$ MPa, $t_B = 997$ h; a) Bruch und Brucheinschnürung; b) duktile Bruchwaben; X 18 CrMoVNb12 1 (MANET-1)

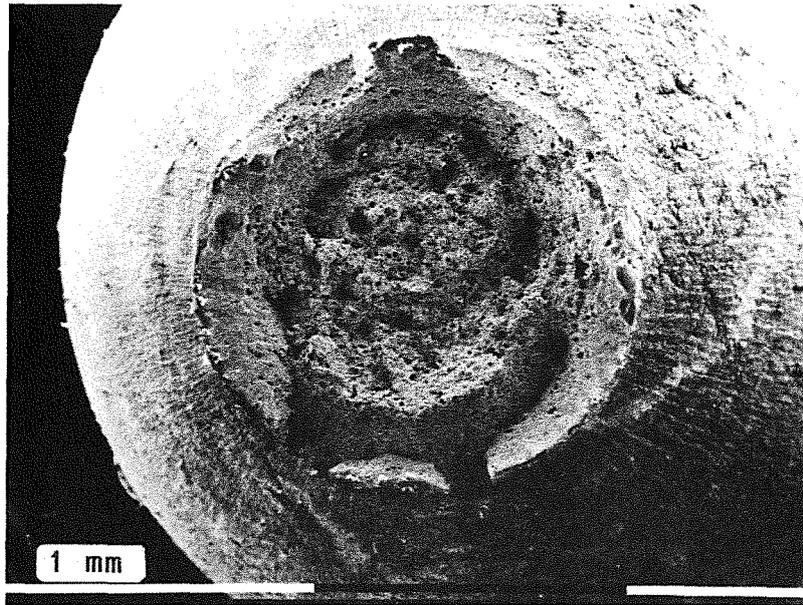


a)

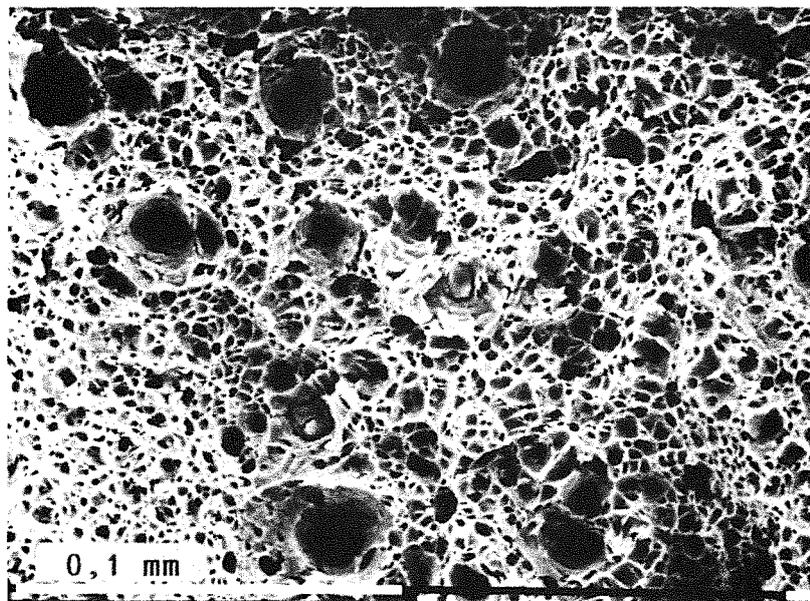


b)

Abb. 7.48a,b: Zeitstandprobe in Pb-17Li; $\sigma = 210$ MPa, $t_B = 997$ h; a) Metallographischer Schliff aus Bruchbereich mit Hohlrumbildung; b) Schliff aus unverformtem Teil der Meßlänge; X 18 CrMoVNb12 1 (MANET-1)

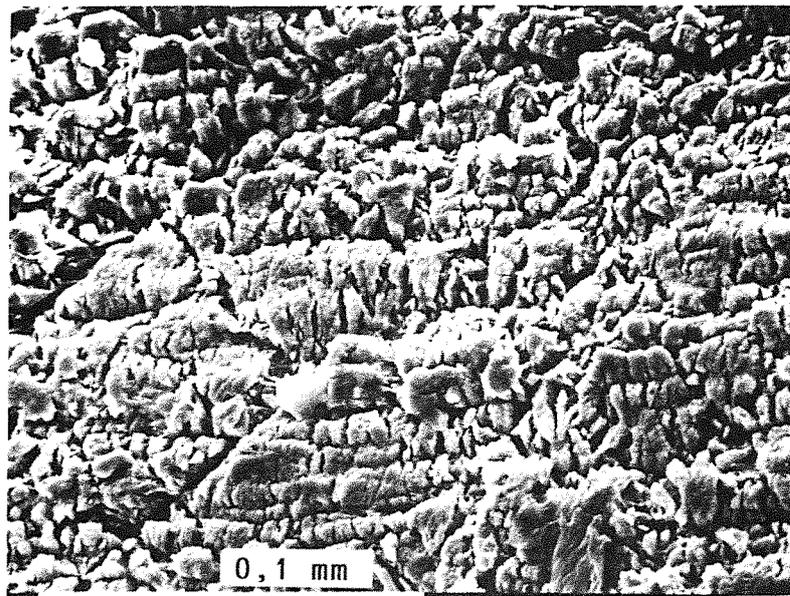


a)

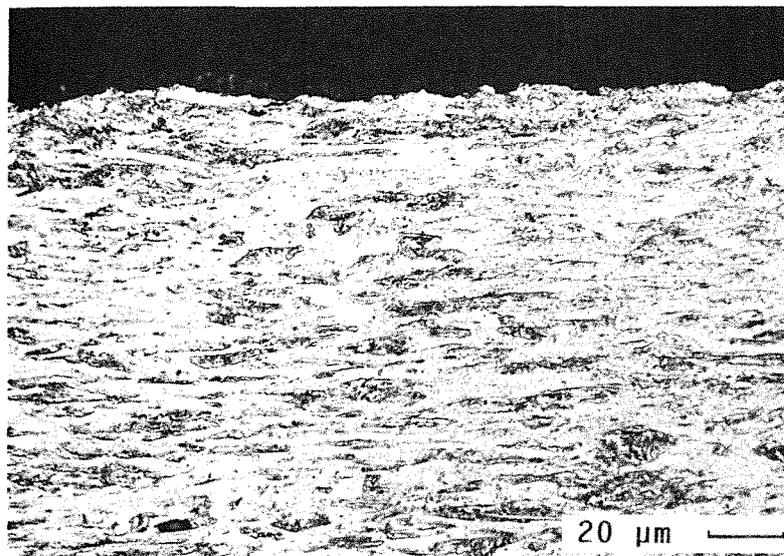


b)

Abb. 7.49a,b: Zeitstandprobe in Luft; $\sigma = 170$ MPa, $t_B = 2799$ h; a) verformungsreicher Bruch mit b) duktiler Wabenstruktur; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

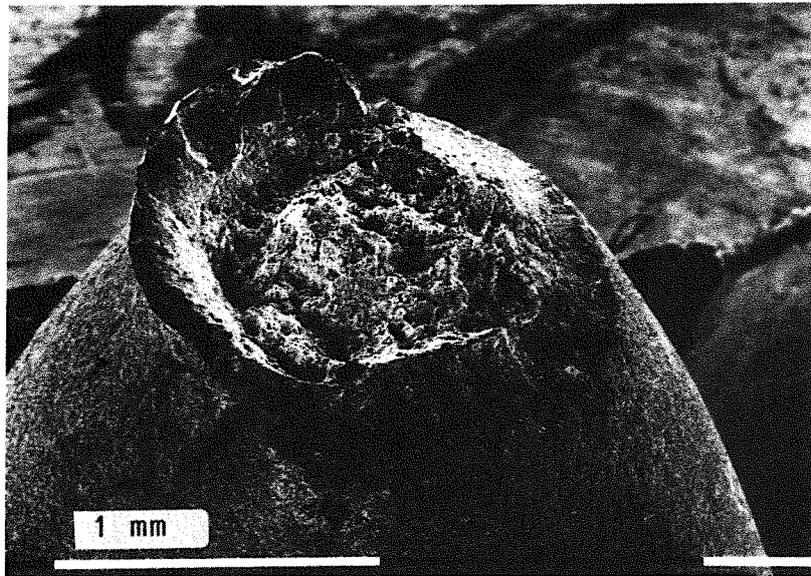


a)

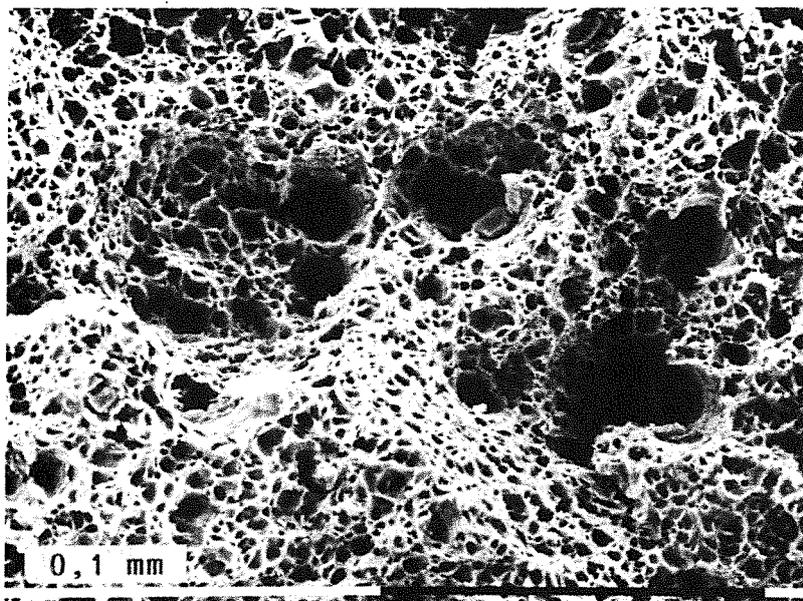


b)

Abb. 7.50a,b: Zeitstandprobe in Luft; $\sigma = 170 \text{ MPa}$, $t_B = 2799 \text{ h}$; a) REM-Aufnahme der anrißbehafteten Mantelfläche; b) Schlifffdarstellung des randnahen Probenbereiches; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



a)

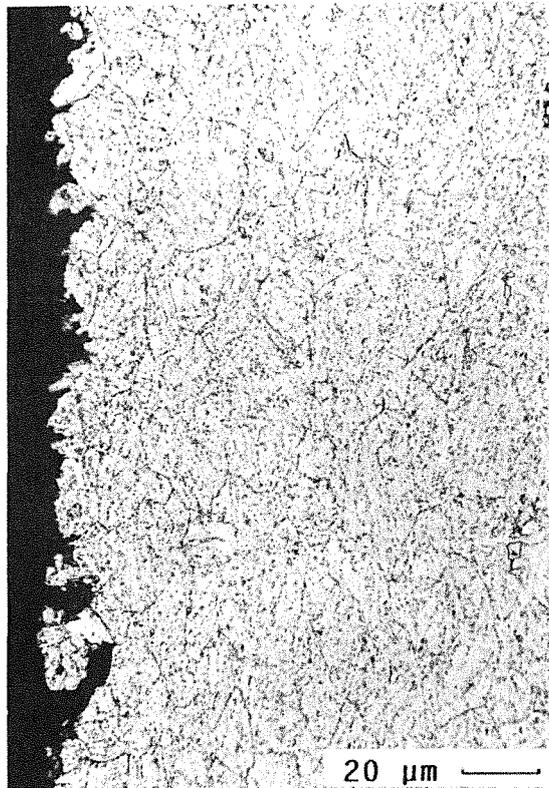


b)

Abb. 7.51a,b: Zeitstandprobe in Pb-17Li; $\sigma = 170$ MPa, $t_B = 1647$ h; a) makroskopisches und b) mikroskopisches Aussehen des Bruches; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



a)



b)

Abb. 7.52a,b: Zeitstandprobe in Pb-17Li; $\sigma = 170$ MPa, $t_B = 1647$ h; Metallographische Schliffbilder aus a) unverformtem und b) verformtem und angegriffenem Teil der Meßlänge; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

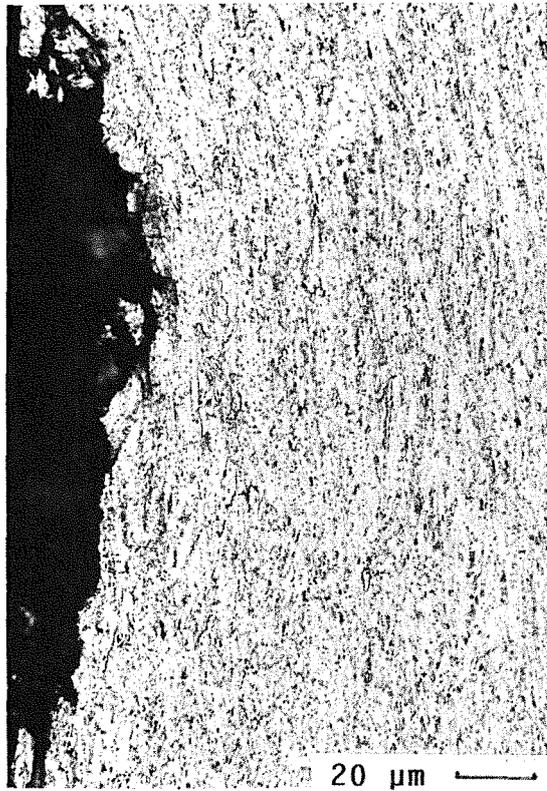
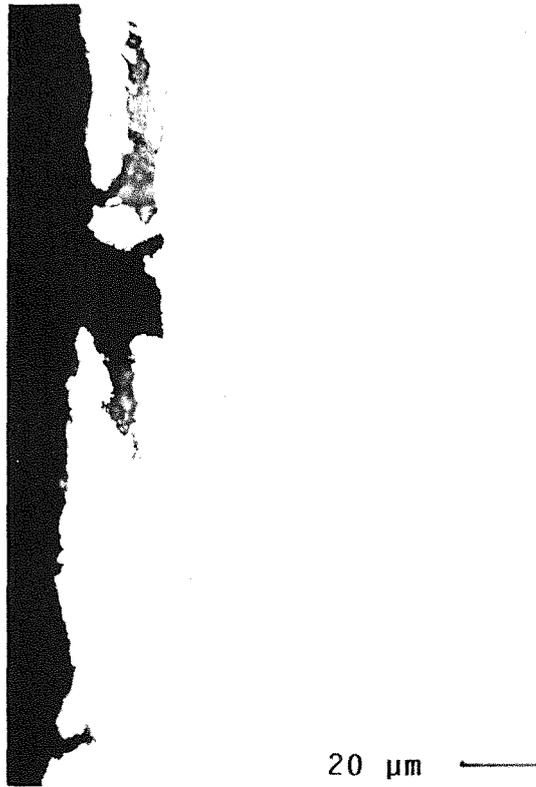


Abb. 7.53a,b: Zeitstandprobe in Pb-17Li; $\sigma = 170$ MPa, $t_B = 1647$ h; durch Flüssigmetall angegriffene Randzone der Probe; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

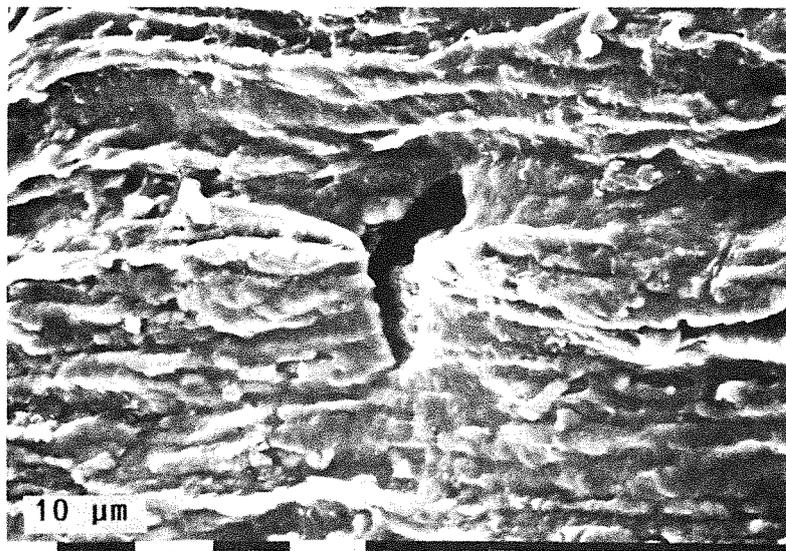
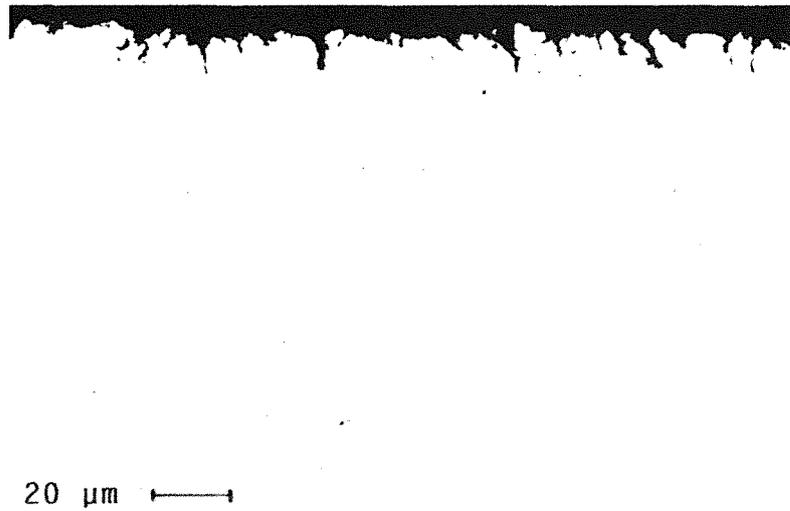
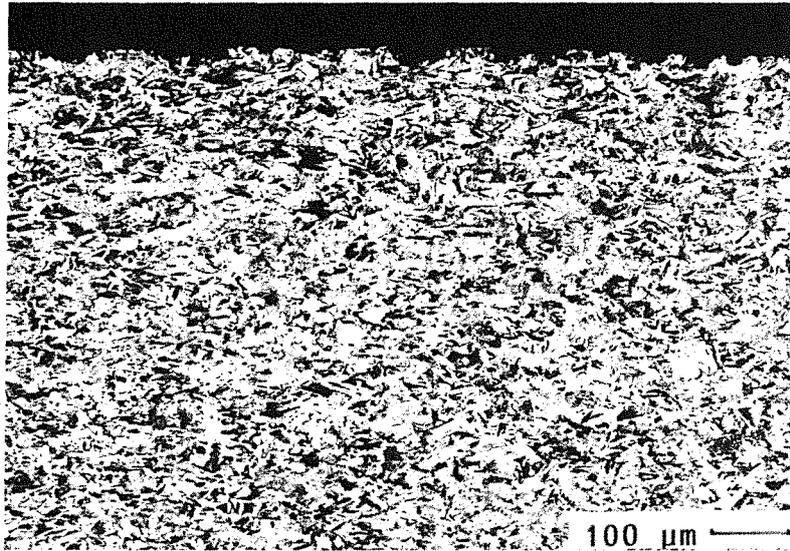
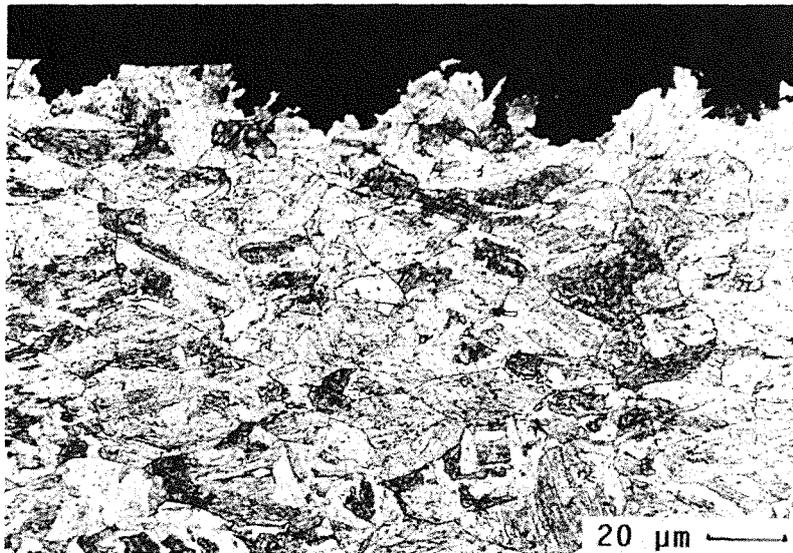


Abb. 7.54a,b: Zeitstandprobe in in Pb-17Li; $\sigma = 170$ MPa, $t_B = 1647$ h; a) Darstellung der Anrißbildung im metallographischen Schliff; b) REM-Aufnahme von Mantelfläche mit Anriß; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



a)



b)

Abb. 7.55a,b: Zeitstandprobe in in Pb-17Li; $\sigma = 130$ MPa, $t_B = 2414$ h; Korrosiver Materialabtrag durch Pb-17Li im Randbereich; a) 100 fache b) 500 fache Vergrößerung; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



a)



b)

Abb. 7.56a,b: Metallographische Schlitte von Gefüge und Randzone ausgelaugter Proben
a) 1000 h, $\sigma = 220$ MPa, $t_B = 44$ h
b) 1000 h, $\sigma = 220$ MPa, $t_B = 48$ h
X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

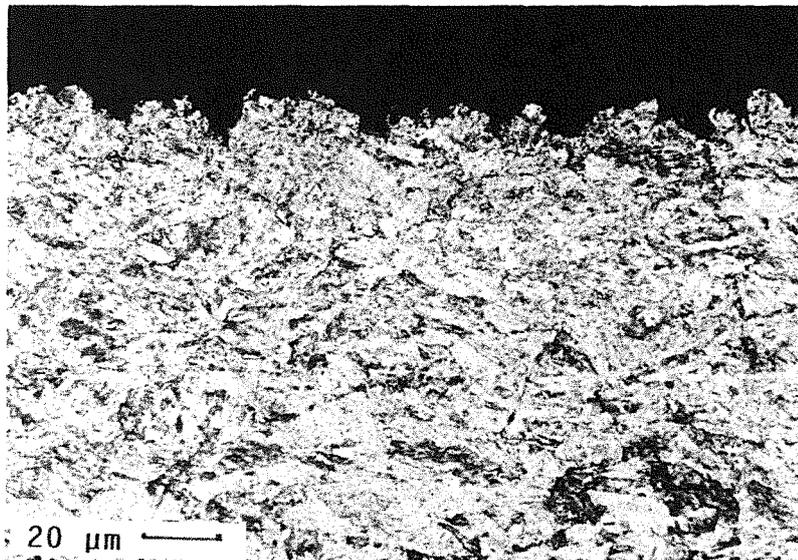


Abb. 7.57: Zeitstandprobe in Pb, $\sigma = 210$ MPa; $t_B = 276$ h; metallographischer Schliff von Randbereich mit angegriffener Mantelfläche; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

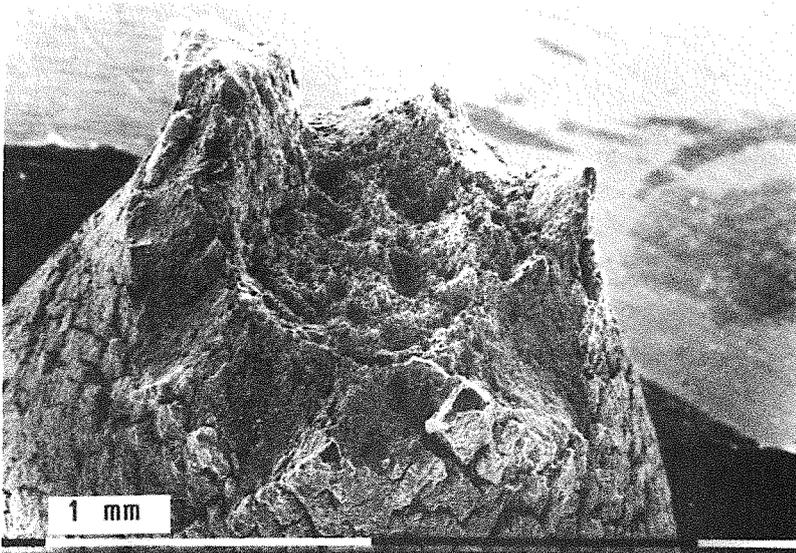
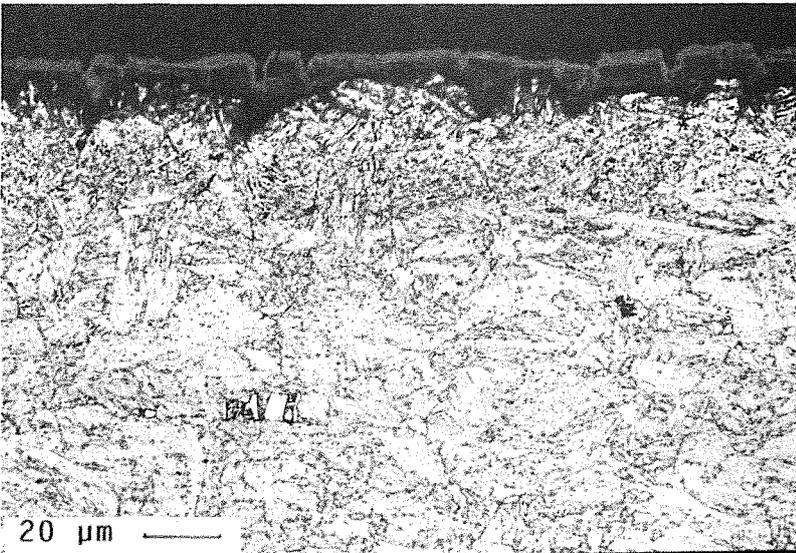
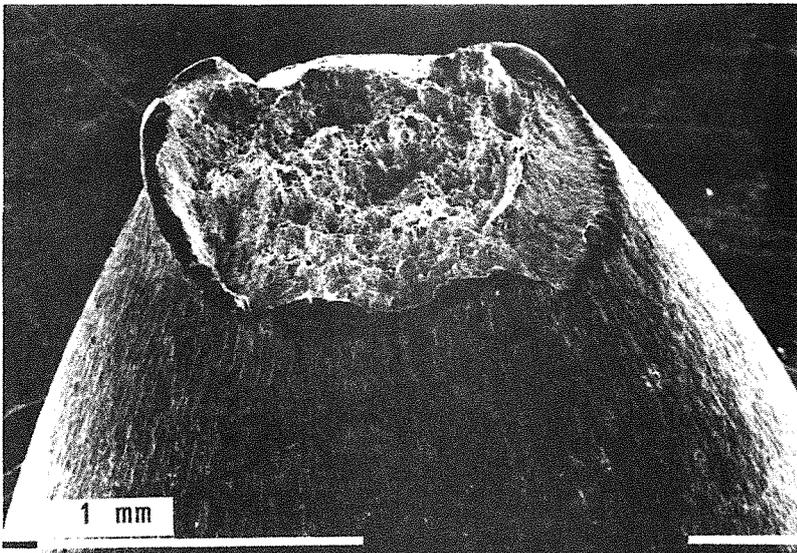


Abb. 7.58a-c:
Zeitstandproben bei 600°C
a,b) in Luft, $\sigma = 140$ MPa, t_B
= 233 h;
c) in Pb-17Li, $\sigma = 140$ MPa,
 $t_B = 353$ h;
X 18 CrMoVNb 12 1
(MANET-1)

a)



b)



c)

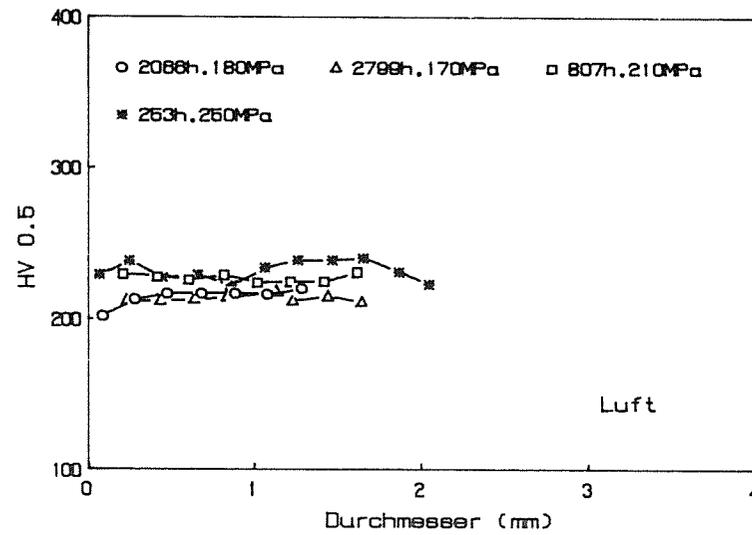
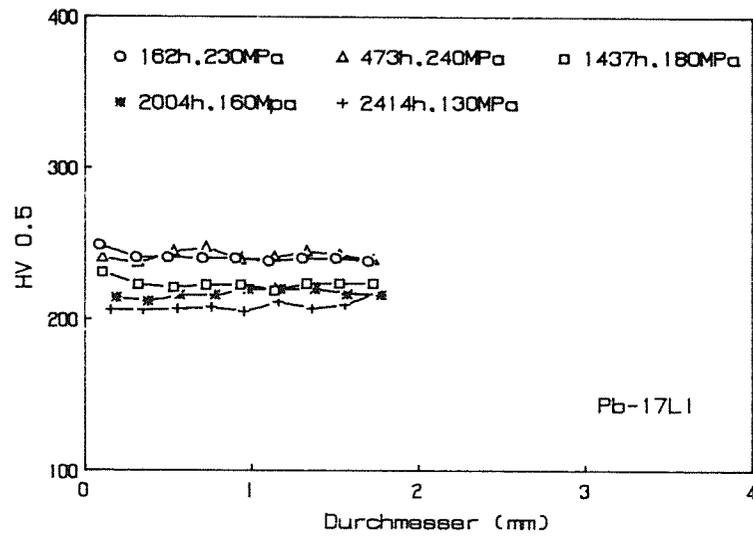
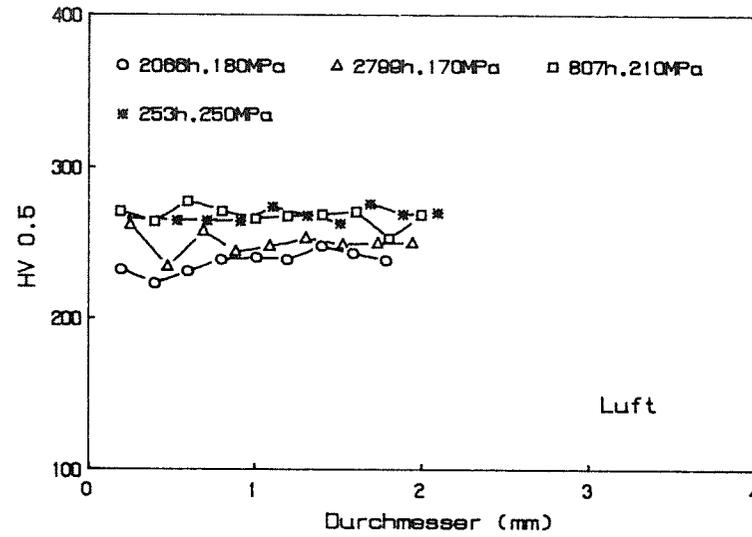
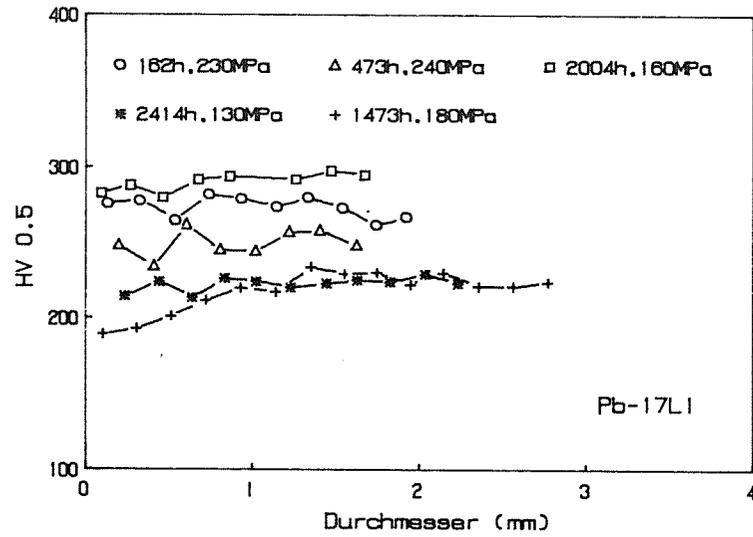


Abb. 7.59a,b: Ergebnisse der Mikrohärtemessungen an Proben aus Versuchen in Pb-17Li und Luft; a) im Bruchbereich; b) im unteren Teil der Meßlänge; X 18 CrMoV Nb 12 1 (MANET-1)

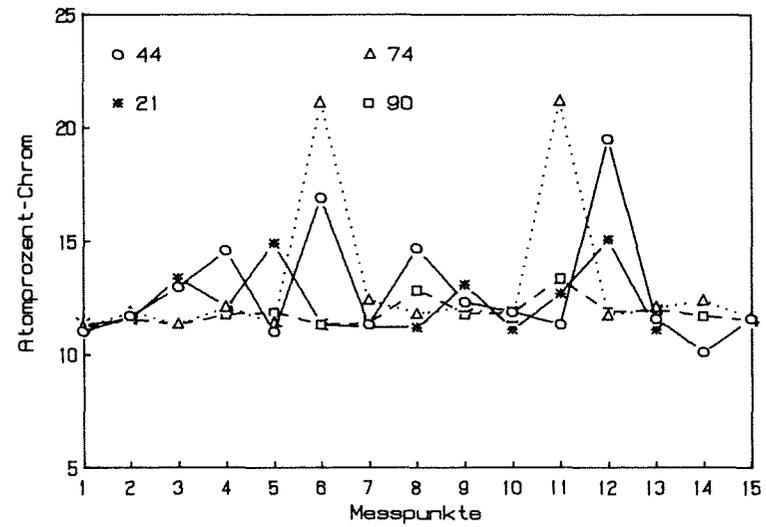
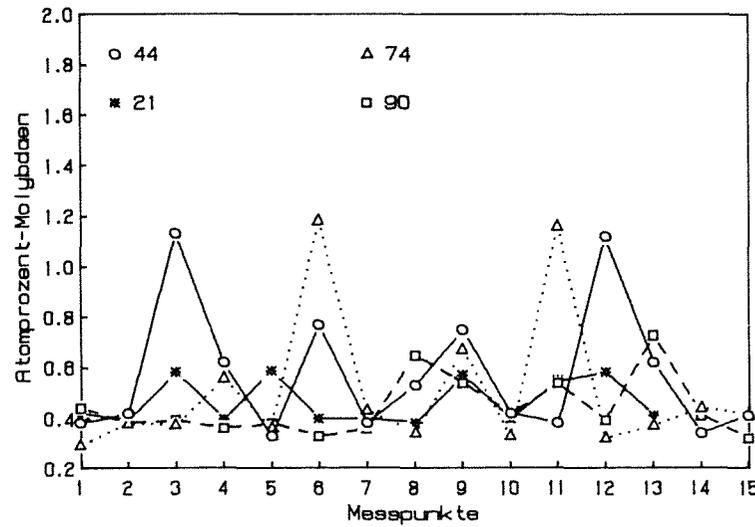
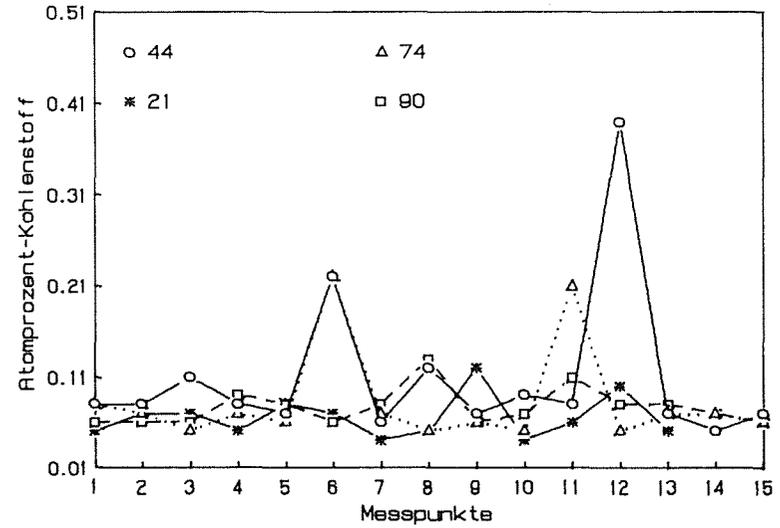
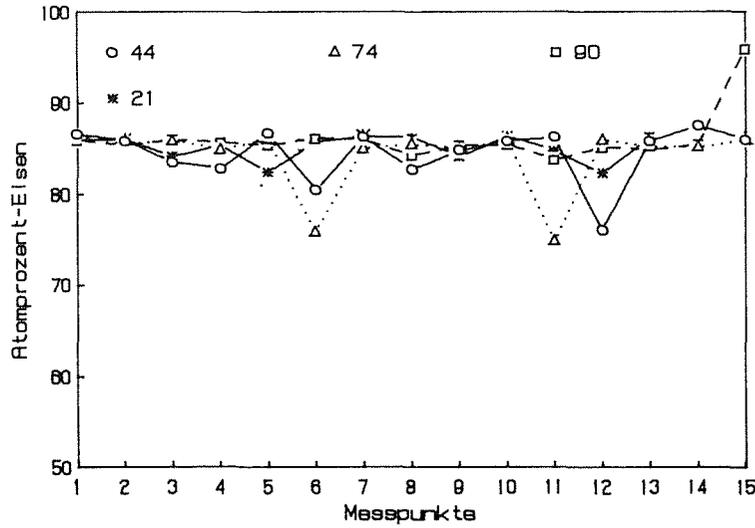


Abb. 7.60: Ergebnisse der spektralen Analyse durch die Mikrosonde an verschiedenen Proben; 21 ≙ Zugprobe; 44 ≙ ausgelagerte Zeitstandprobe und 74 ≙ nicht ausgelagerte Zeitstandprobe, beide in Pb-17Li; 90 ≙ Zeitstandprobe an Luft; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

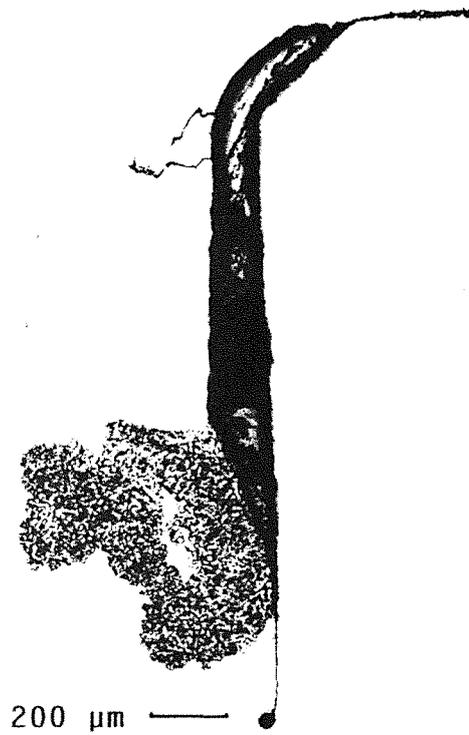
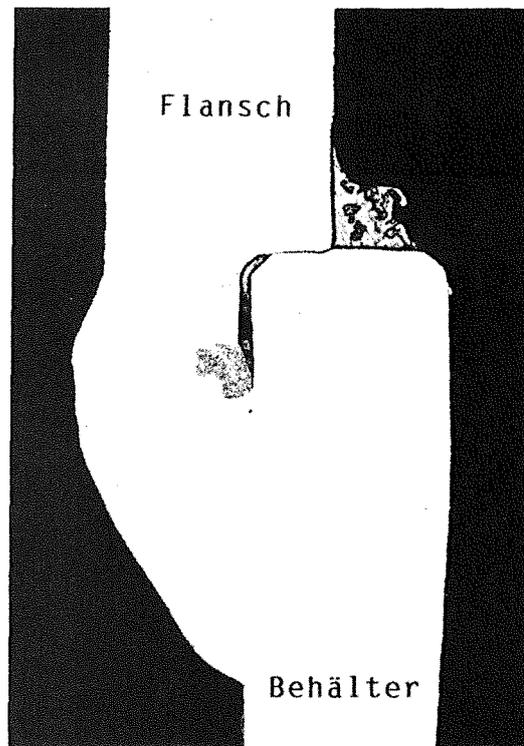
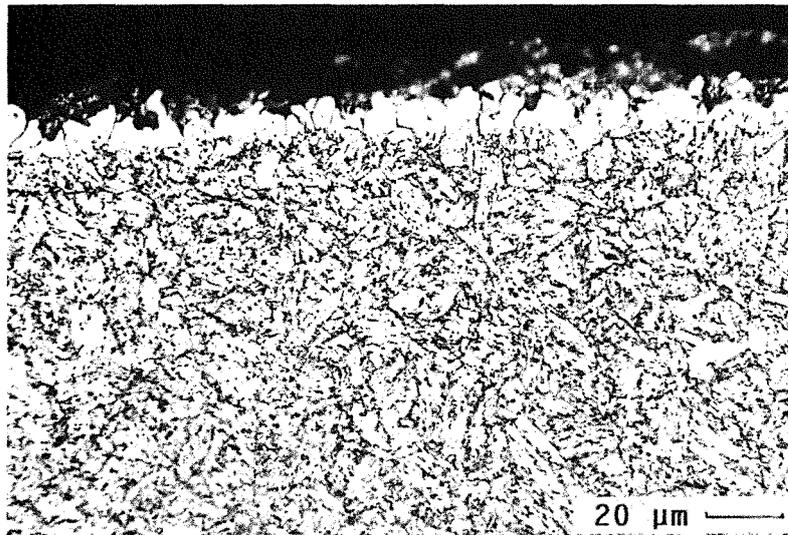
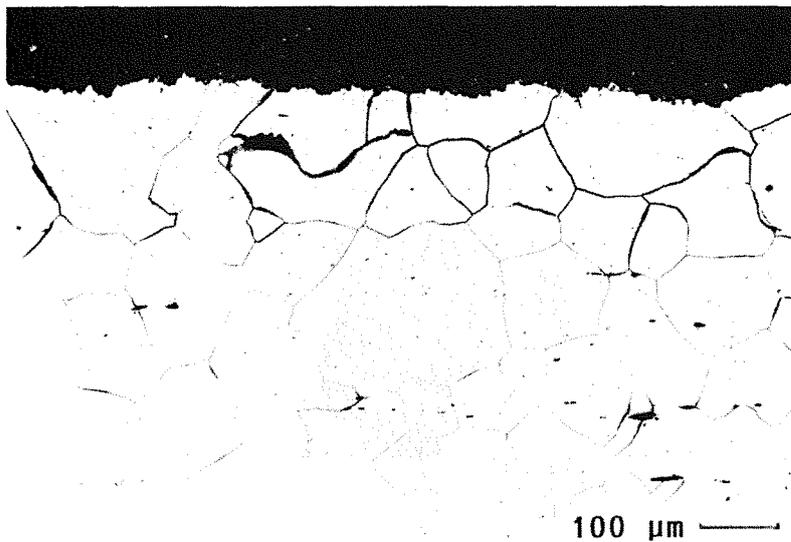


Abb. 7.61a,b: Spaltkorrosion an der Stoßstelle von Flansch (Austenit) und Behälterrohr (Martensit) a) Überblick, b) angegriffenes Schweißgut und Rißbildung im austenitischen Werkstoff



a)



b)

Abb. 7.62a,b: Unterschiede im Korrosionsverhalten a) Martensit: starker Lösungsangriff der Behälterwand nach 3000 Betriebsstunden; b) Austenit: Korngrenzenangriff

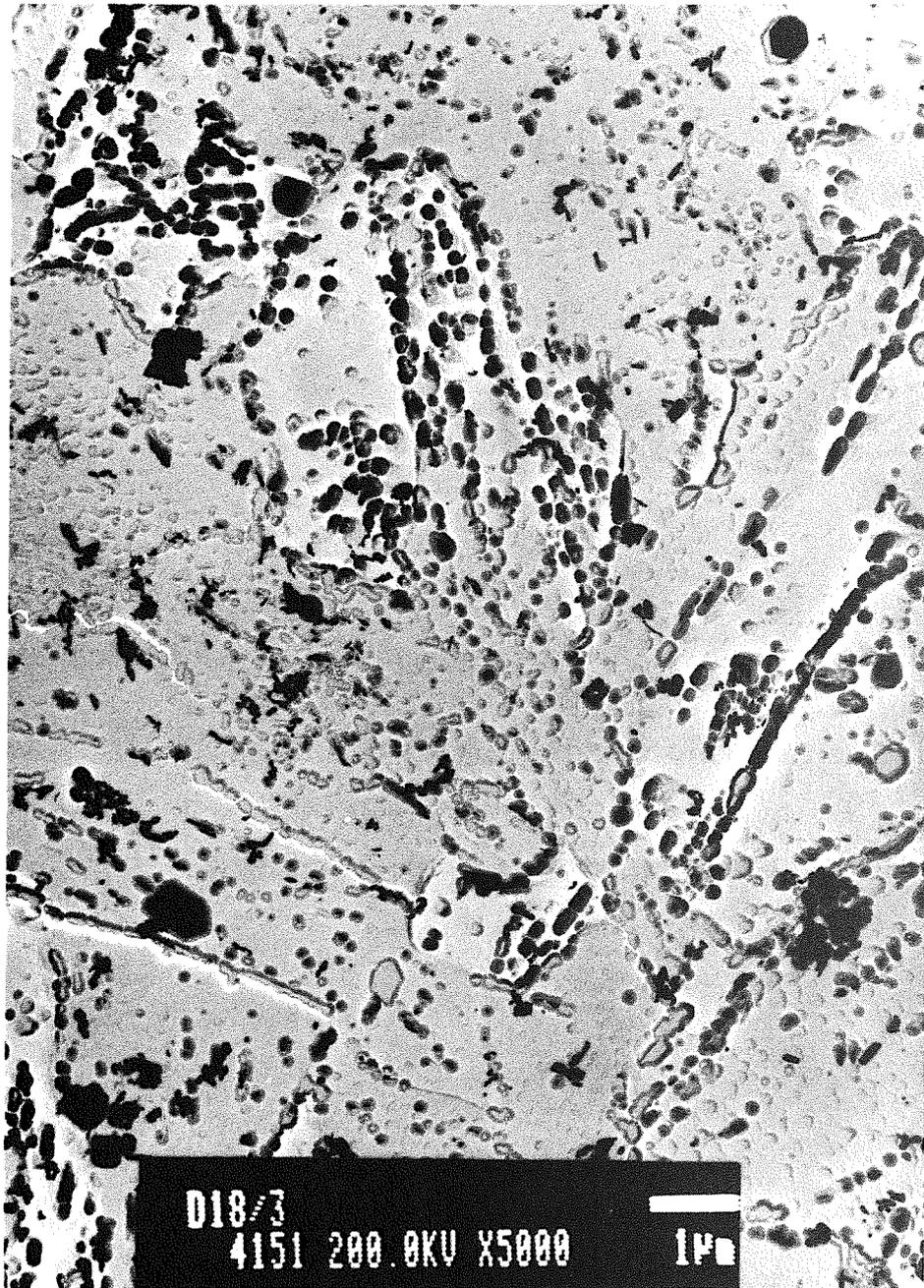


Abb. 7.63: Verteilung und Größe von Ausscheidungen: abgebildet durch Kohlenstoffreplika im TEM; Zeitstandprobe ind Pb-17Li mit 1968 h; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

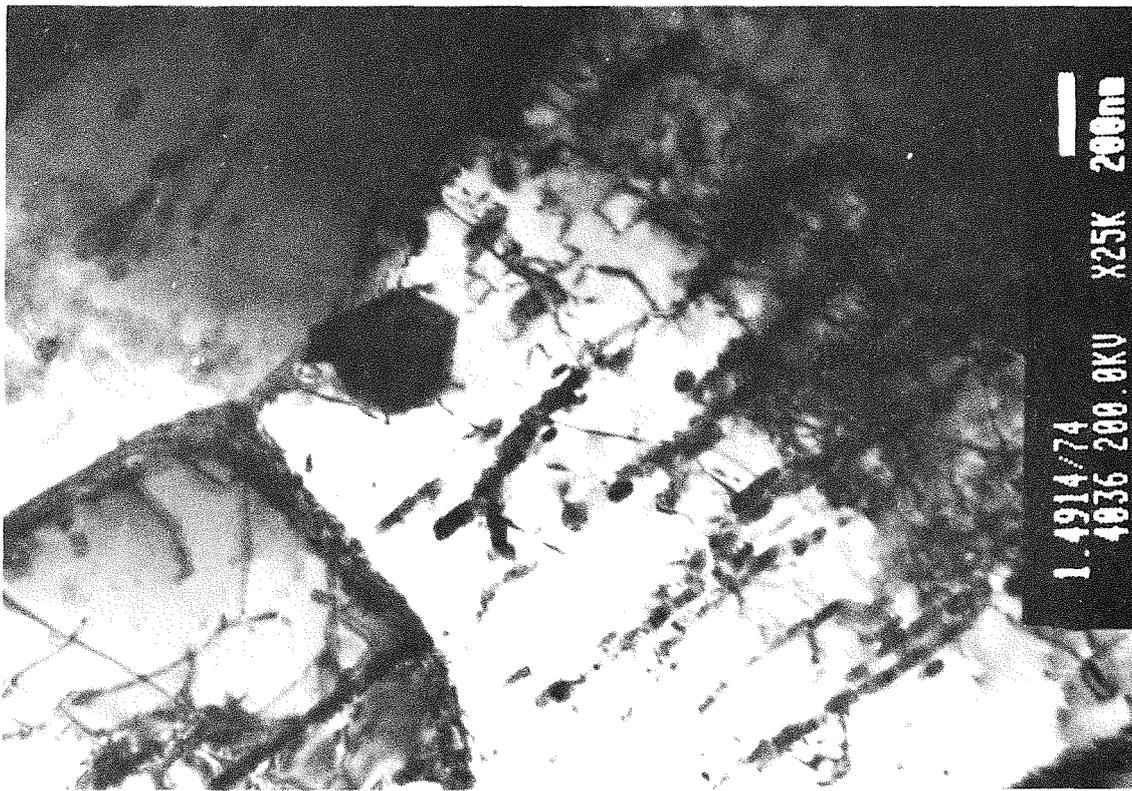


a)

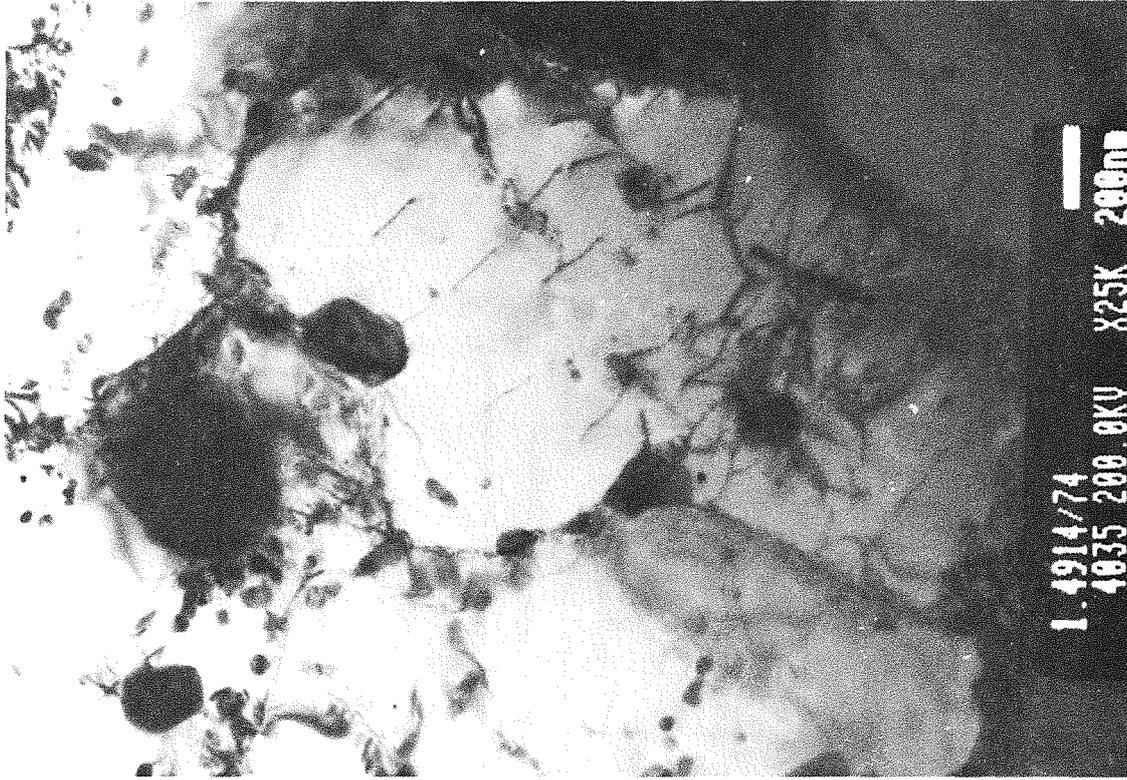


b)

Abb. 7.64 a,b: TEM-Aufnahme von Mikrostruktur einer Zeitstandprobe in Luft, $\sigma = 180 \text{ MPa}$, $t_B = 2066 \text{ h}$; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



a)



b)

Abb. 7.65 a, b: TEM-Aufnahmen von Mikrostruktur einer Zeitstandprobe in Pb-17Li; $\sigma = 190$ MPa, $t_b = 1968$ h; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

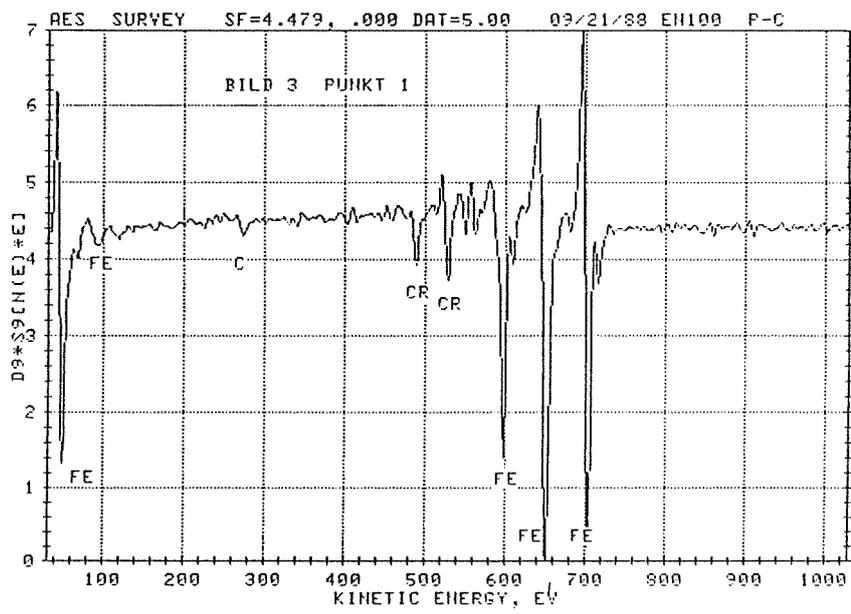
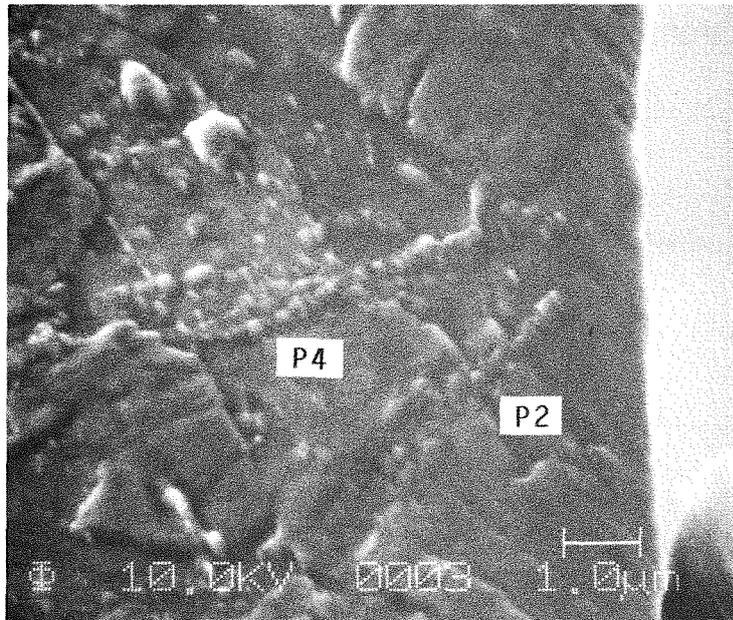
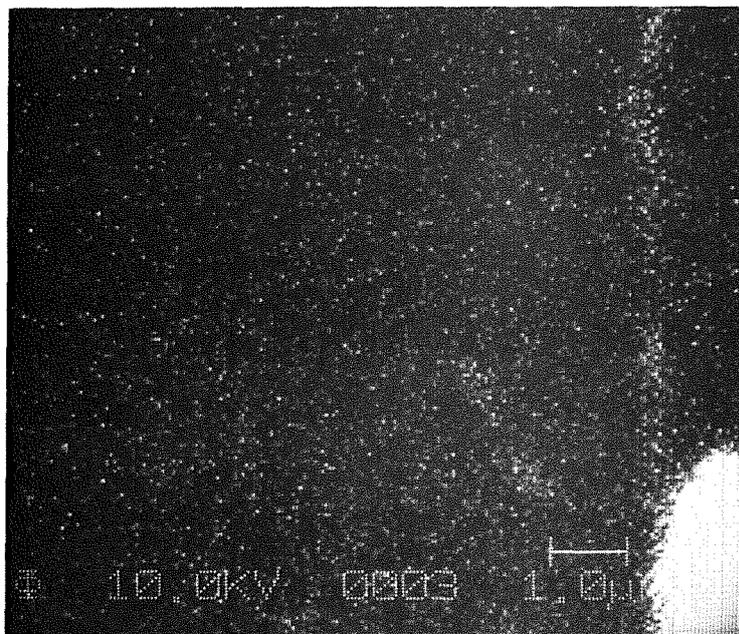


Abb. 7.66: AES einer Probe im Ausgangszustand; Verteilung der Stahlelemente; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



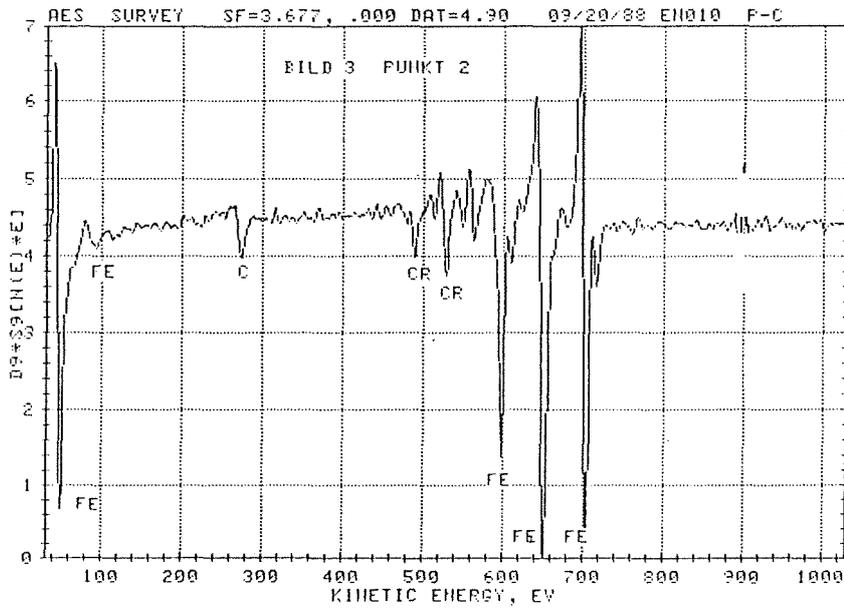
a)



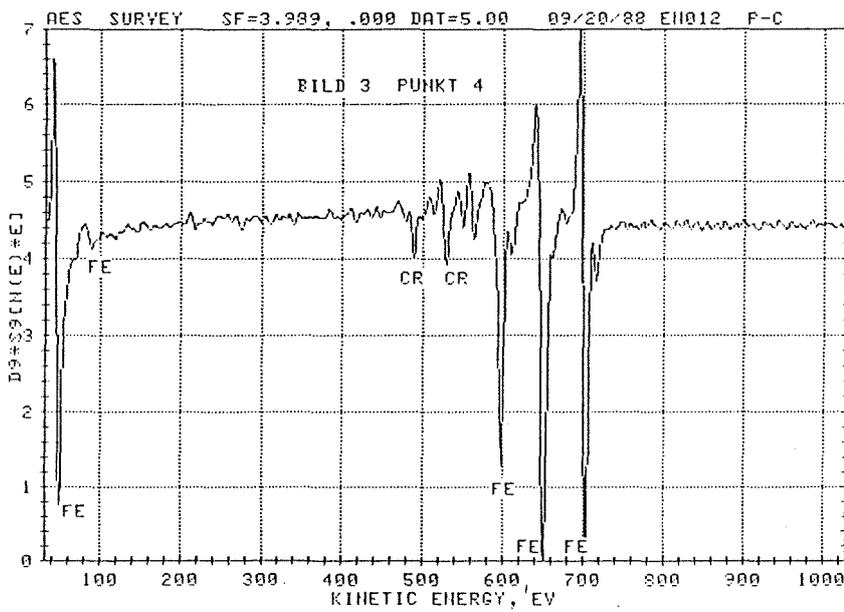
b)

Abb. 7.67:

In Pb-17Li ausgelagerten Proben
a) Abschnitt aus dem Untersuchungssegment mit Analysepunkte P2 und P4 (vgl. Abb. 7.68 a, b)
b) Kohlenstoff-Mapping
X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

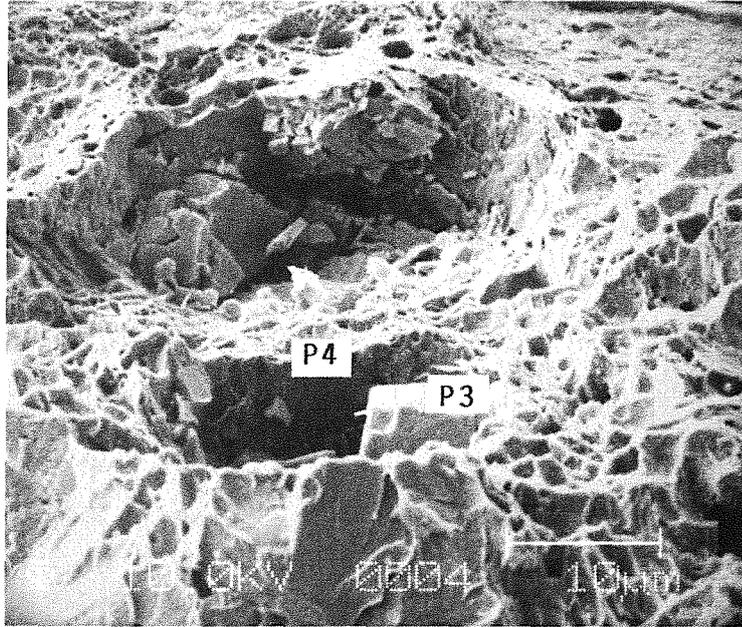


a)

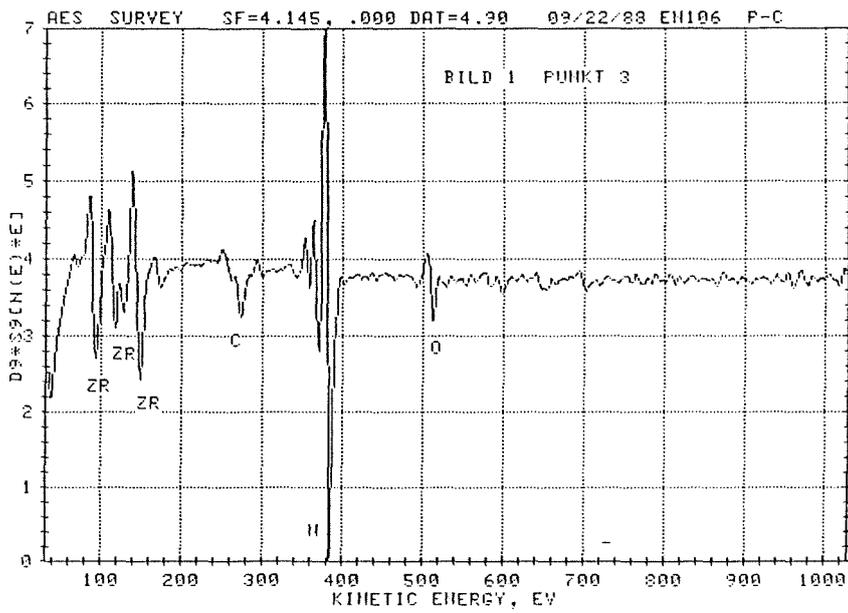


b)

Abb. 7.68 a, b: AES an ausgelagerter Probe
a) P2; b) P4 (vgl. Abb. 7.67 a)
X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



a)



b)

Abb. 7.69 a, b: a) Bruchbild einer im UHV gebrochenen Probe; b) AES eines Zirkoncarbonitrids X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

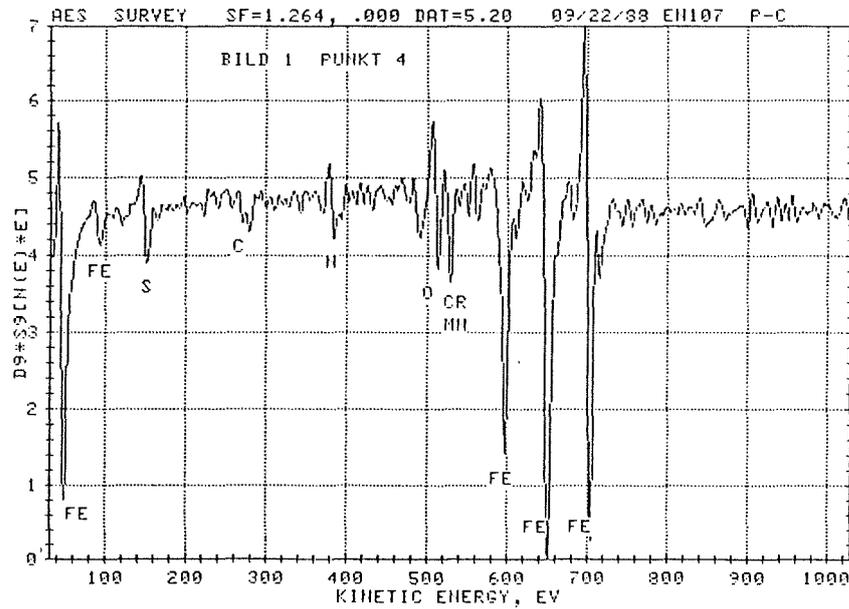


Abb. 7.70: AES des Randbereiches eines Zr-Nestes in der Bruchfläche (P4)
(vgl. Abb. 7.69 a)
X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

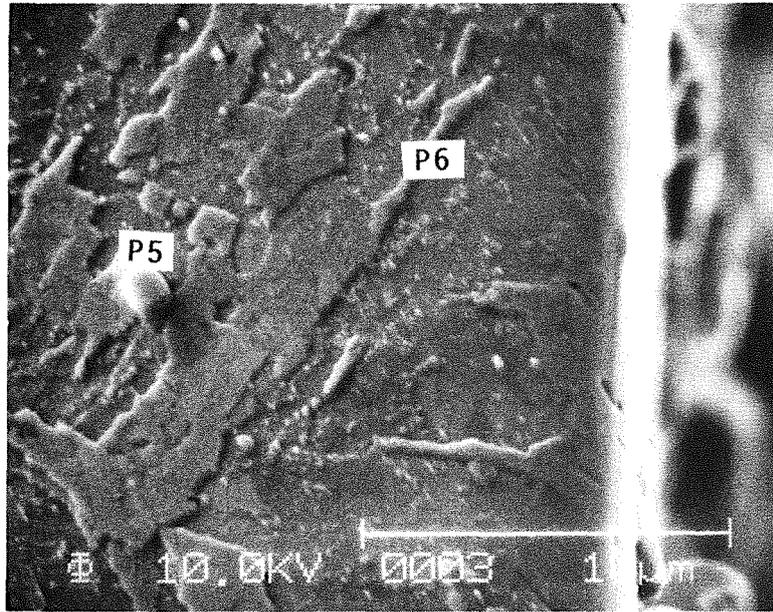
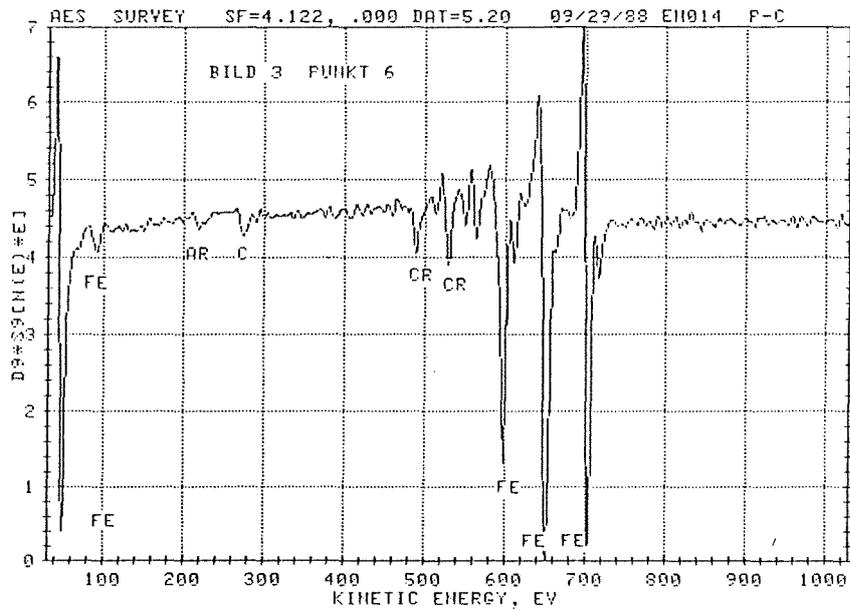
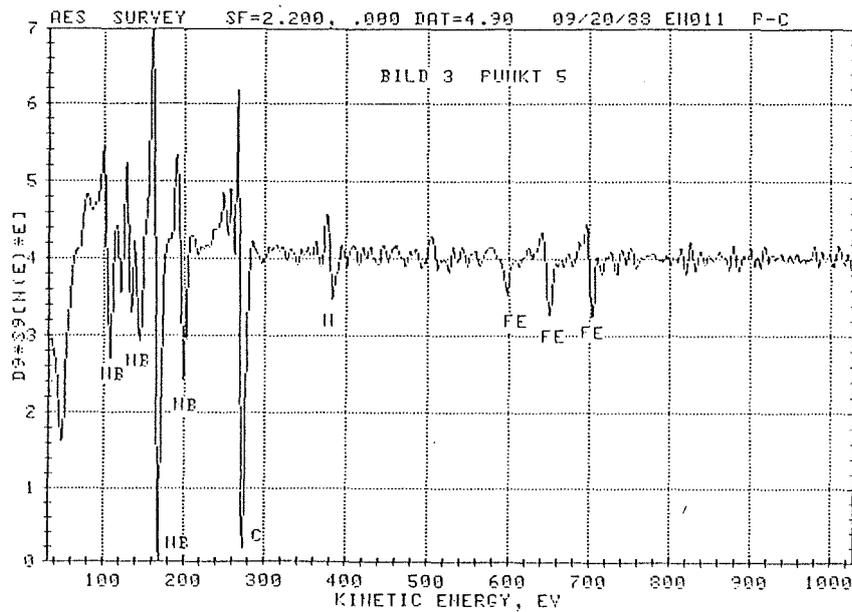


Abb. 7.71: Ausschnitt aus dem Untersuchungssegment mit Analysepunkten P5 und P6 (vgl. Abb. 7.72 a, b), Zeitstandprobe in Pb-17Li, $\sigma = 190$ MPa, $t_B = 1689$ h; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

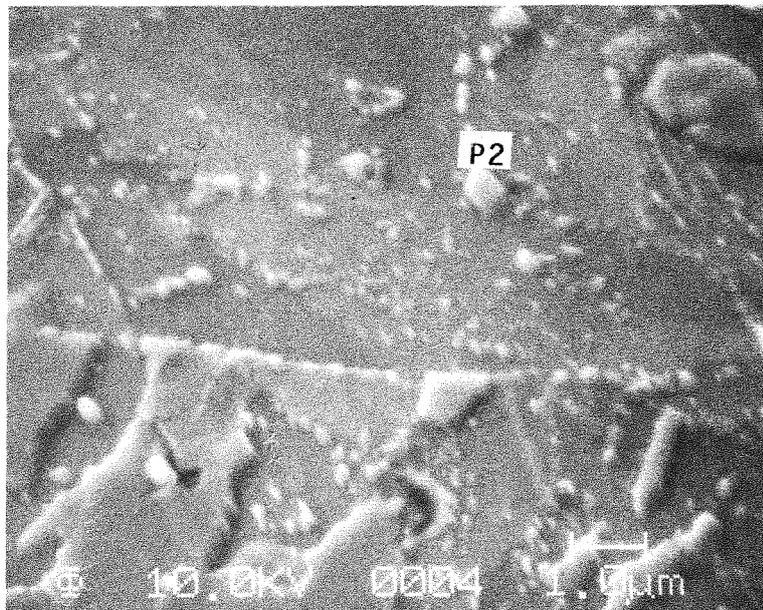


a)

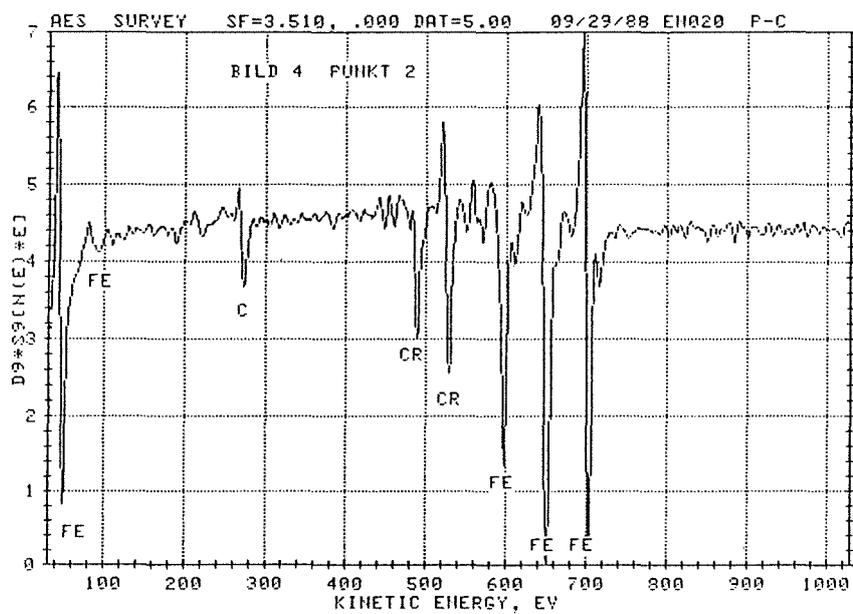


b)

Abb. 7.72 a, b: AES einer Zeitstandprobe in Pb-17Li $\sigma = 190$ MPa, $t_B = 1689$ h; a) Stahlelemente (P6) b) NbC_xN_y-Partikel (P5) (vgl. Abb. 7.71) X 18 CrMoVnb 12 1 (MANET-1)



a)

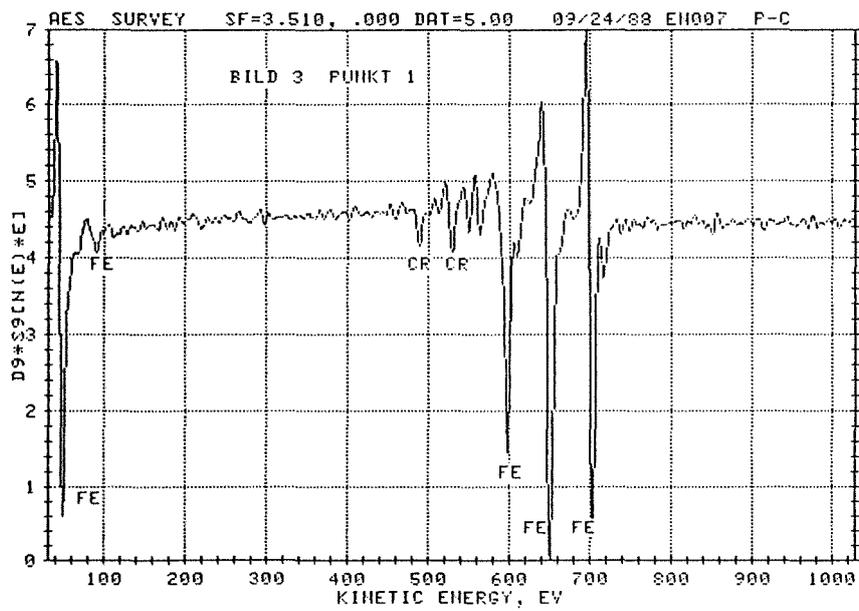


b)

Abb. 7.73 a, b: a) Untersuchungssegment der Zeitstandprobe, $\sigma = 190$ MPa, $t_B = 1689$ h, 10 μ m vom Rand entfernt mit Analysepunkt P2; b) AES von P2; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)



a)



b)

Abb. 7.74 a, b: a) Ausschnitt aus dem Untersuchungssegment mit Analysepunkt P1, Korrosionsprobe aus Pb-17Li Kreislauf; b) AES von P1; X 18 CrMoVNb 12 1 (MANET-1)

8. Diskussion der Befunde

In einer kurzen Zusammenfassung stellen sich die wesentlichen Versuchsergebnisse wie folgt dar: Im Zugversuch an Luft besitzt der Werkstoff ein sehr duktilen Verhalten, was in dem verformungsreichen Kegel-Tasse-Bruch nachgewiesen werden kann. Durch den Einfluß des flüssigen Pb-17Li werden die Zugproben durch eine deutliche Anrißbildung und ein anschließendes Rißwachstum in ihrer tragenden Querschnittsfläche verringert. Die erforderliche Zugkraft vermindert sich dementsprechend. Die Zugfestigkeit, bezogen auch den verringerten Querschnitt bleibt konstant. Es stellt sich keine Versprödung ein, da der Bruchmodus weiterhin duktil bleibt. Zugversuche in Pb-17Li mit Proben, die zwischen 500-1500 h in Pb-17Li vorher ausgelagert waren, weisen eine geringe Festigkeitsabnahme aus. Die Ergebnisse aus Zugversuchen in reinem Blei ähneln denen in Pb-17Li. In Lithium dagegen tritt eine Flüssigmetallversprödung auf wobei die Einschnürungsdehnung deutlich verringert wird. Die Festigkeit des Werkstoffes bleibt jedoch unverändert.

In den Zeitstandversuchen mit Versuchszeiten unter 1000 h wird die Zeitstandfestigkeit des Werkstoffes durch das Flüssigmetall nicht nachteilig beeinflusst. Bei Versuchszeiten über 1000 h läßt sich ein Flüssigmetalleffekt nachweisen, der in Form einer Oberflächenschädigung infolge Korrosion auftritt. Diese Schädigung konzentriert sich auf Fehlstellen in der Oberfläche und leitet ein vorzeitiges Versagen der Probe ein. Mikrostrukturelle Gefügeveränderungen im Werkstoff werden nicht beobachtet. Die Vorauslagerung der Proben führt in den Zeitstandversuchen in Pb-17Li zu einer sehr starken Verkürzung der Lebensdauer. Da Korrosionseffekte eine wichtige Rolle bei diesen Versuchen spielen, sind die Standzeiten im korrosiveren Blei geringer als in Pb-17Li. Der Bruchmodus, wie im Zugversuch ein duktiler Kegel-Tasse-Bruch, bleibt unabhängig vom Umgebungsmedium unverändert.

In den Versuchen zum Ermüdungsrißwachstum werden keine mediumsbedingten Veränderungen der Rißwachstumsgeschwindigkeit festgestellt. In den Kurzzeitermüdungsversuchen wird die Standzeit durch das Pb-17Li gegenüber Argon verlängert. In Argon bildet sich während des Versuches eine spröde Oxydationsschicht aus. In Pb-17Li dagegen kann dies nicht erfolgen, da das Sauerstoffpotential in Pb-17Li sehr gering ist. Pb-17Li hat in diesen Versuchen eine "Schutzmantel"-Funktion, zumal die Versuche zu kurz sind, um eine Flüssigmetallkorrosion zu ermöglichen.

In der anschließenden Diskussion sollen anhand der Versuchsergebnisse die charakteristischen Wechselwirkungen zwischen der eutektischen Flüssigmetall-Legierung Pb-17Li und dem Stahl X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914) herausgestellt werden. Auf folgende Diskussionspunkte wird näher eingegangen werden:

1. Mikrostruktureller Werkstoffzustand des Stahles; daraus resultierend seine mechanischen Eigenschaften und sein Bruchverhalten unter einachsiger Beanspruchung; S. 180
2. Probleme der Benetzung; S. 190
3. Zeitstandverhalten in Pb-17Li; Stabilität der Mikrostruktur und korrosiver Oberflächenangriff; S. 193
4. Einfluß und Wirkungsweise der atmosphärischen Oxydation und deren Folgen für die Ergebnisse der Versuche; S. 202
5. Vergleich der Schädigungsvorgänge in Blei, Lithium und Pb - 17Li sowie der Beständigkeit austenitischer und martensitischer Werkstoffe in diesen Flüssigmetallen; S. 207

Zu 1) Martensitische Werkstoffe befinden sich nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht, sondern nehmen einen metastabilen oder eingefrorenen Zustand ein. Bei Raumtemperatur liegt ein martensitisches Gefüge in der kubisch-raumzentrierten Struktur des α -Eisens vor. Bei Temperaturen über 911°C erfolgt die Umwandlung in die kubisch-flächenzentrierte Struktur des γ -Eisens, auch Austenit genannt. Über 1400°C befindet sich die Phase des kubisch-raumzentrierten δ -Eisens.

Durch schnelle Abkühlung aus dem γ -Gebiet erhält man ein stark verspanntes α -Eisen-Gefüge, den Martensit. Der im kfz-Gitter gelöste Kohlenstoff (maximal 8.9 At-% bzw. 2 Gew-%) kann in dem krz-Gitter aufgrund der kleineren Zwischengitterplätze nicht vollkommen gelöst werden (maximal 0.095 At-% bzw. 0.02 Gew-%). Die Kohlenstoffatome werden in einem Zwangslösungszustand gehalten, und führen zu einem verspannten Gitter, was einen harten bzw. festen Werkstoffzustand zur Folge hat. Durch anschließende Wärmebehandlungen ($450^{\circ}\text{C} < T < 750^{\circ}\text{C}$) kann dieser Verspannungszustand, der durch einen hohen

Versetzungsanteil im Gitter geprägt ist, abgebaut werden. Härte und Festigkeit nehmen dabei ab, und die Duktilität nimmt zu.

Die Mikrostruktur des Werkstoffes wird durch die interstitiellen C-Atome und durch substitutionelle Legierungszusätze (bei der vorliegenden Charge des 1.4914: Cr, Mo, V, Nb) nachhaltig geprägt. Die Legierungselemente bilden Karbide und intermetallische Phasen mit dem α -Eisen /231-234/. Die Gehalte an Verunreinigungen wie Phosphor, Schwefel und Stickstoff sind im Gefüge des MANET-1 auf ein Minimum reduziert.

Die Werkstoffeigenschaften solcher Stähle, die ein Umwandlungsgefüge besitzen, werden somit durch Legierungszusätze, Verunreinigungsanteile (insbesondere Schwefel, Phosphor und Stickstoff) und gezielte Wärmebehandlungen (Austenitisierungs- und Anlaßglühen) bestimmt. Daraus resultieren die mikrostrukturellen Eigenschaften wie Größe der ehemaligen Austenitkörner, Größe der Lattenpakete, Größe und Verteilung der Karbide und die Versetzungsdichte aber auch die mechanischen Eigenschaften wie Härte, Festigkeit, Duktilität /235, 236/.

In den Versuchen unter einachsiger Belastung (Zug- und Zeitstandversuch) wird stets ein duktiler Kegel-Tasse-Bruch beobachtet. Die Bruchflächen sind geprägt durch die für diese Bruchform charakteristischen Wabenstrukturen (Abb. 7.7-7.9). In den Zugversuchen wird keine Veränderung durch eine Flüssigmetallversprödung im Pb-17Li nachgewiesen, und in den Zeitstandversuchen wird ebenfalls unabhängig vom Medium, Versuchsdauer und Auslagerungszeit jeweils die duktile Form des Gleitbruches beobachtet (Abb. 7.45-7.47, 7.49, 7.51). Obwohl der Bruchmodus vom Medium unbeeinflusst bleibt, wird der Bruchverlauf durch besondere Eigenheiten des Werkstoffes geprägt, worauf nachfolgend eingegangen wird.

Der untersuchte Werkstoff zeigt in seinen Kraft-Dehnungs-Kurven einen kontinuierlichen Übergang aus dem elastischen in den elastisch-plastischen Verformungsbereich (Abb. 7.1-7.3). Dabei treten nach Überschreiten der Streckgrenze auch Veränderungen der Oberflächentopographie in Form von Mikrorissen auf. Diese Mikrorißbildung nimmt mit steigender Verformung zu. Von der Anrißtiefe her beschränkt sie sich im Luftversuch auf die Oxydationsschicht, die auf dem Werkstoff haftet. Eine Schädigung der eigentlichen Werkstoffmatrix erfolgt nicht (Abb. 7.7c). Die Neigung des

Werkstoffs zur Mikrorißbildung im Bereich der Passivschicht ist ein wichtiger Faktor, wenn zusätzlich ein Flüssigmetalleinfluß hinzukommt. Die Schutzfunktion der Passivschicht wird teilweise aufgehoben und das Flüssigmetall erhält schnell einen direkten Kontakt mit der Werkstoffmatrix. Im Zusammenhang mit dem Wirkungsmechanismus des Pb-17Li wird darauf näher eingegangen werden.

Die plastische Verformung beruht auf der Erzeugung und Bewegung von Versetzungen sowie deren Wechselwirkung mit Hindernissen. Die Versetzungen liegen in Gleitebenen der Körner mit unterschiedlicher Dichte vor. Mit plastischer Verformung nimmt die Anzahl der Versetzungen zu. Gleichzeitig werden sie in ihrer Bewegungsfreiheit durch Hindernisse blockiert. Damit wird der Verfestigungsvorgang im Gefüge eingeleitet /237/. Als Hindernisse können Korngrenzen, Ausscheidungen und sekundärphasige Einschlüsse wirksam werden. Wesentlich ist dabei die Wechselwirkung zwischen den Versetzungen und den Korngrenzen. In Korngrenzen hinein laufende Versetzungen sind für das Korngrenzengleiten und die Keimbildung von Ausscheidungen wichtig (Versetzungssenke). Das Aussenden von Versetzungen ermöglicht die plastische Verformung des Kornes (Versetzungsquelle). Wirkt die Korngrenze als Gleithindernis für Versetzungen ($T < 0,3 T_m$), so bauen sich elastische Verzerrungsfelder auf /238, 239/. Diese Spannungs- und Verzerrungsfelder leiten unter der zusätzlich von außen wirkenden Spannung die Hohlrumbildung an den Korngrenzenteilchen ein. Die Festigkeit eines Werkstoffes hängt sehr stark mit diesen Vorgängen zusammen.

In dem martensitischen Werkstoff existieren neben einer schon vorhandenen, hohen Versetzungsdichte eine Vielzahl wirksamer Hindernisse. Dies sind die ehemaligen Austenitkorngrenzen, die Lattengrenzen, die Lattenpaketgrenzen (später auch zusammenfassend als Matrixgrenzen bezeichnet), Tripelpunkte und in der Matrix eingeschlossene Sekundärphasen (vgl. Abb. 7.6a). In den verschiedenen Matrixgrenzen finden sich unterschiedlich große Karbide (Abb. 7.6b). Die großen Karbide sind den ehemaligen Austenitkorngrenzen sowie den Lattenpaketgrenzen zuzuordnen. Sie lassen sich als $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen bestimmen mit $M = Cr$ und Fe . An den Lattengrenzen liegen kleinere Ausscheidungen vom Typ M_7C_3 und $M = Cr, Mo$ und Fe vor (vgl. Abb. 7.60, 7.73) /235/. Des weiteren können vereinzelt kohlenstofffreie Ausscheidungen, deren Zusammensetzung bislang nicht näher bestimmt werden konnte, mit Hilfe einer EELS-Analyse nachgewiesen werden /240/. Als Sekundärphasen wurden

kugelförmige Niobkarbide (NbC) und würfelförmige Zirkoncarbonitride (Zr-(C,N)) identifiziert (vgl. Abb. 3.8, 7.69, 7.71, 7.72). Insbesondere die Niobkarbide können einen Anteil bis zu 40% an den Gesamtausscheidungen annehmen. Der Kohlenstoff ist im wesentlichen an das Niob gebunden. Das unterstützt die Ergebnisse der Analysen intermetallischer Verbindungen an den Korngrenzen, da freier Kohlenstoff für eine ausgeprägte Karbidbildung nicht mehr in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Darüberhinaus findet sich kaum noch im Gefüge gelöster Kohlenstoff, was insbesondere für Diffusionsvorgänge von entscheidender Bedeutung ist.

In den charakteristischen Wabenstrukturen der verschiedenen Bruchflächen (Abb.: 7.7, 7.9, 7.14, 7.45-7.47, 7.49, 7.51) deutliche Größenunterschiede auf. Das ist aus der Wechselwirkung der Versetzungen mit den in der Größe variierenden Hindernissen erklärbar. Aufgrund dessen kommt es an diesen Stellen zu hohen Spannungskonzentrationen. Hohlraumbildung setzt nun zunächst dort ein, wo zu ihrer Bildung die geringsten Spannungen und Dehnungen benötigt werden. Diese Bedingung ist bei den großen Partikeln erfüllt. Beim untersuchten Werkstoff 1.4914 werden die großen Partikel von den Zirkoncarbonitriden gebildet. Mit zunehmender plastischer Verformung beteiligen sich auch kleine Partikel an der Hohlraumbildung. Diese kleinen Waben entstehen um intermetallische oder Karbid-Teilchen, die an den Korn-, Latten- und Lattenpaketgrenzen ausgeschieden sind. Dabei hat sich gezeigt, daß in einem hochangelassenen, martensitischen Werkstoffzustand ausschließlich eine Trennung von Matrix und Teilchen erfolgt /241/. Neben der hohen elastisch-plastischen Verformbarkeit der Matrix ist dies im wesentlichen auf die sphärische Form der Partikel zurückzuführen. Diese kleinen Partikel müssen dabei eine kritische Partikelgröße annehmen, um als Hohlraumbildner wirksam zu werden.

Aus den Abb. 7.10, 7.14, 7.15 und 7.69 geht die Bedeutung der Zr-(C,N)-Partikel als Hohlraumbildner und damit als bruchleitende Phase deutlich hervor. Dabei wird entweder der Bruch des Partikels (Abb. 7.15a) oder eine Trennung der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix (Abb. 7.15a) beobachtet. Im letzteren Fall sind die Partikel in den Bruchwaben nachweisbar (Abb. 7.14). Der Übergang vom einen zum anderen Vorgang wird durch lokale Segregationsvorgänge bestimmt, die die Grenzflächenfestigkeit verändern. Das Deformationsverhalten der Matrix spielt eine weitere wesentliche Rolle. Zudem ist die Art des Spannungszustandes, ob dreiaxig wie in der Einschnürzone oder in der plastischen Zone an einer Reißspitze oder ob einachsig wie im Randbereich,

ausschlaggebend. In jedem Fall muß die Festigkeit der Partikel-Matrix-Grenzfläche erreicht werden (lokales Spannungskriterium). Ist die Grenzflächenfestigkeit größer als die Partikelfestigkeit, tritt Partikelbruch auf und umgekehrt. Dabei kann eine ungünstige Geometrie (großes Seiten-/Längsverhältnis) des Partikels dessen Bruch begünstigen. Um eine Hohlräumbildung voraussagen zu können, muß man das Spannungsfeld um die Partikel kennen. Dabei muß das Deformationsverhalten von Partikel und Matrix als Randparameter eingehen, was zu umfangreichen Rechenformeln führt /242/. Gleichung (8.1) ist als ein Kriterium für Partikelbruch anzuwenden:

$$\sigma = \sqrt{\frac{6 \cdot \gamma \cdot E}{q^2 \cdot d}} \quad (8.1)$$

mit d: Partikeldurchmesser, q: Spannungskonzentrationsfaktor, γ : Oberflächenenergie. Es wird ein Bezug zwischen elastischer Energie im Partikel und der Oberflächenenergie der neu gebildeten Hohlraumfläche hergestellt /243/.

Die makroskopische Form des Teller-Tasse-Bruches ist auf den dreiachsigen Spannungszustand im Werkstoffinneren des Einschnürbereiches zurückzuführen. Dieser Spannungszustand setzt sich aus der Normalspannung (σ_{\max}) und den beiden gleich großen Radial- und Umfangsspannungen (σ_{\min}) zusammen. Die Werkstoffverformung erfolgt über 45° geneigte Gleitebenen. Diese Schubspannungssysteme leiten eine radiale Ausbreitung des Bruches ein. Es bildet sich die ebene Fläche des Bruches aus. Mit fortschreitendem Riß ändert sich der Spannungszustand an der Rißspitze. Es liegt nur noch ein zweiachsiger Spannungszustand und demzufolge nur noch ein Ebenenpaar maximaler Schubspannung vor. Durch Abkippen des Rißes um 45° bilden sich die Scherspannungslippen aus /244, 245/.

Aus den Zugversuchen ging hervor, daß das Pb-17Li keine Flüssigmetallversprödung verursacht. Die Erwartungen tendierten anfänglich dahin, eine derartige Versprödung nachweisen zu können. So nahm man an, daß das Zusammenwirken eines sehr korrosiven Mediums in Form des Bleis mit einem stark reduzierendem und korngrenzenaktiven Medium in Form des Lithiums eine deutliche LME verursachen könnte. Wie schon in Kapitel 4 angesprochen, stellt die eutektische Legierung Pb-17Li nicht eine Summe der chemischen Reaktivitäten der einzelnen Elemente dar, sondern die jeweiligen Aktivitäten

sind entsprechend der Verbindungsbildung in der Gesamtlegierung erniedrigt (vgl. Kap. 4.2.3 und Punkt 5).

Die Zugversuche in Pb-17Li bleiben jedoch nicht ganz ohne Effekt. Ermittelt man aus der im Versuch erforderlichen Zugkraft die auf den Probenausgangsquerschnitt bezogene technische Spannung und trägt diese über der Probendehnung auf, so erkennt man einen Spannungsabfall im Zugversuch in Pb-17Li gegenüber dem in Luft (Abb. 7.1). Berücksichtigt man den Schädigungseffekt durch Pb-17Li, der eine Minderung des tragenden Querschnitts zur Folge hat, bei der Berechnung der Festigkeit, so treten diese Unterschiede nicht mehr auf (Abb. 7.2). In den Abbildungen 7.3 und 7.4 wird verdeutlicht, daß die Auslagerung tatsächlich eine Tendenz zu einer Festigkeitsabnahme erbrachte.

Eine Abnahme der Festigkeit würde bedeuten, daß sich in der Matrix mikrostrukturelle Gefügeveränderungen ergeben haben müßten, da die Brucheinleitung (Hohlraumbildung und -wachstum) im Werkstoffinneren abläuft. Dieser kann sicherlich nicht durch ein von außen kurzzeitig einwirkendes Medium bei relativ niedriger Temperatur beeinflußt werden, zumal der Bruchmodus, der duktile Kegel-Tasse-Bruch, weiterhin beobachtet wird. Zwar kann bei einer vollständig auftretenden LME mit ausgeprägtem Spröbruch auch eine Festigkeitsabnahme eintreten, doch gilt meist, daß bei einer Versprödung die Abnahme der Duktilität im Vordergrund steht und eine Festigkeitsabnahme eine mögliche aber keine notwendige Begleiterscheinung ist. In den Zugversuchen sind keinerlei wesentliche, interpretierbare Veränderungen des Gefüges eingetreten, wie die Untersuchungen an den Kohlenstoff-Replikas im TEM ergeben haben (vgl. Tab. 7.7).

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die Mikrorißbildung einen entscheidenden Vorgang darstellt. Darüberhinaus kommt den in der Randzone einer Probe gelegenen Zr-(C,N)-Teilchen eine große Bedeutung zu. Diese Partikel können neben ihren stabilisierenden und festigkeitssteigernden Eigenschaften auch schädliche Effekte bewirken, wenn sie im Randbereich einer Probe gelegen sind (Abb. 7.10, 7.15). In diesen Fällen führt die Verformung im Zusammenwirken mit korrosiven Einflüssen zur Hohlraumbildung in der Randzone, die die Anrißbildung in den üblichen Ausmaßen deutlich übertrifft. Dieser Effekt wird bei dem vorhandenen Flüssigmetalleinfluß zu einer kritischen Größe.

Im Zugversuch im flüssigen Pb-17Li werden diese Defekte zum Ausgangspunkt einer massiven Anrißbildung (vgl. Abb. 7.8b, 7.9c, 7.10). Insbesondere große durch Zr-(C,N)-Teilchen eingeleitete Hohlräume im Randbereich können einen weitreichenden Einfluß besitzen. Während man nämlich an den mit einer Oxidschicht passivierten Oberflächen starke Benetzungsprobleme festgestellt hat, werden hier neue, frische Oberflächen geschaffen. Da Sauerstoff nur in sehr geringem Maße in Pb-17Li gelöst ist, können sich auf diesen frischen Oberflächen nicht sofort neue oxidische Passivschichten bilden. Darüberhinaus besitzt das Pb-17Li ein hohes Lösungsvermögen gegenüber den Zr-(C,N)-Partikeln. All diese Effekte haben zur Folge, daß man bei den Versuchen in Pb-17Li in Probenbereichen, in denen sich eine solche Defektakkumulation einstellt, eine verstärkte Anrißbildung beobachtet.

Während der Scherbruchanteil an der Gesamtbruchfläche einer Luftprobe (Abb. 7.7) klein ist, nimmt dieser Anteil bei einer Probe, die im Pb-17Li (Abb. 7.8) zerrissen wurde, zu. Im Normalfall liegt in der ungeschädigten Randzone der Probe ein einachsiger Spannungszustand vor. Im vorliegenden Fall, einer ausgeprägten Anriß- und Hohlräumbildung, bildet sich im Bereich der Rißspitze ebenfalls wie im Werkstoffinneren im Bereich der Einschnürzone ein mehrachsiger Spannungszustand aus, da der Anriß in der Oberfläche wie eine Kerbe wirkt. Unter dem erhöhten Spannungszustand entsteht ein Rißwachstum von außen nach innen ebenfalls auf 45° geneigten Scherebenen. Die Anrißbildung und ein Rißwachstum setzt schon nach Überschreiten der 0,2%-Streckgrenze ein und nimmt mit steigender Last stetig zu. Der Vorgang läuft schnell ab, so daß in situ eine Querschnittsminderung erfolgt. Die Kraft, die zum Versagen der Probe erforderlich ist, nimmt ab.

Nimmt man eine durchschnittliche Querschnittsminderung von 150 µm an, ergibt sich für die wahre, tragende Querschnittsfläche ein Wert von 11,65 mm². Berechnet man mit dieser Größe die Spannung, so ermittelt man eine Zugfestigkeit, die mit den Festigkeitswerten aus den Luft-Versuchen vergleichbar ist. Somit besitzt dieser Flüssigmetalleffekt keinen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes.

Die ausgelagerten Proben zeigen mit zunehmender Auslagerungsdauer eine Festigkeitsabnahme (vgl. Abb. 7.4). Die Auslagerung hat zweierlei Effekte zur Folge. Zunächst stellt sich über die gesamte Probenoberfläche eine vollständige

Benetzung ein. Mit zunehmender Dauer ($t > 400$ h) erfolgt zusätzlich ein korrosiver Angriff (vgl. Abb. 7.9c). Wie aus Abbildung 7.10 hervorgeht, wird man den oben geschilderten Vorgang der Anrißbildung und des schnellen Rißwachstums von außen nach innen auch hier erwarten können. In Abbildung 7.9a erkennt man, daß die Scherbruchflächen weiter anteilig zugenommen haben. Der zweite Effekt der Auslagerung wird in den Abbildungen 7.5 und 7.9b verdeutlicht. So ist im Verlauf der Mikrohärtigkeit eine ähnliche, wenn auch nicht so ausgeprägte Tendenz bezüglich abnehmender Werte wie bei der Festigkeit zu verfolgen. Auch die kleinen Bruchwaben erscheinen flacher geworden zu sein. Daraus kann auf eine verringerte Verformungsenergie (Gefügefestigkeit) geschlossen werden. Dies ist damit zu begründen, daß die Auslagerung mit den Vorgängen des Spannungsarmglühens bzw. der Alterung verglichen werden kann. Sie bewirkt zum einen eine weitere Spannungsabnahme im Gefüge zum anderen weitere Ausscheidungsaktivitäten. Der Alterungseffekt tritt in Form einer Reduzierung von Härte und Festigkeit auf. Er ist jedoch in einem angelassenen Gefüge, in dem stabile Strukturverhältnisse vorliegen, vom Ausmaß her auf ein Minimum reduziert. Man hat bei Auslagerungsversuchen beobachtet, daß die kritische Partikelgröße kleiner Teilchen, die zur Hohlraumbildung führen, kleiner wird /246/. Demzufolge bilden sich feinere Poren aus. Die Porenbildung erfolgt dabei meist an Partikeln auf Tripelpunkten von Lattengrenzen und Lattenpaketgrenzen.

Aus den Auslagerungsversuchen geht aber auch hervor, daß Veränderungen nur zwischen 0-1000 h zu beobachten sind (vgl. Abb. 7.4). Dagegen scheint sich ab 1000 h (vgl. 1500 h) der Gefügestand stabilisiert zu haben. Dieser Effekt ist jedoch nicht überraschend. Es wurde vielmehr häufig bei Auslagerungseffekten beobachtet /247/, daß nach einem schnell wirkenden Einfluß eine Stabilisierungsphase einsetzt, auf die dann bei Zeiten über 4000-5000 h wieder eine Zunahme des Effektes eintritt.

Wurde bislang von Anrißbildung, Entstehung eines dreiaxigen Spannungszustandes und beschleunigtem Rißwachstum gesprochen, so haben die eigens zur Untersuchung der Rißwachstumsgeschwindigkeit durchgeführten Versuche keine Hinweise in dieser Richtung erbringen können (vgl. Abb. 7.29, 7.31). In Anbetracht dessen werden unter Verzicht auf eine Darstellung der Modelltheorien des Ermüdungsrißfortschrittes (vgl. dazu /249, 250/) einige Erklärungsmöglichkeiten angesprochen.

Ermüdungsrißwachstum wird durch bleibende Verformungen an der Rißspitze hervorgerufen. Dieser Vorgang ist auf einen lokal sehr kleinen Verformungsbereich beschränkt. Die Wachstumsgeschwindigkeit steht im wesentlichen unter dem Einfluß der Spannungsintensität (äußere Kenngröße) und dem Elastizitätsmodul (innere Werkstoffkenngröße) /251/. Für Rißwachstumsversuche in einem Flüssigmetallmedium stellt sich die Frage, ob das Flüssigmetall an die Rißspitze gelangen kann und dort eine Reaktion bewirkt, die zu einer Veränderung der Werkstoffeigenschaften und damit zu einer veränderten Rißgeschwindigkeit führt. Mögliche Reaktionen an der Rißspitze basieren auf der Kinetik der Oberflächenreaktion. Diese ist bei langsam laufenden Reaktionen die bestimmende Prozeßkenngröße. Bei schnellen Reaktionen wird die Transportgeschwindigkeit des Mediums an der Rißspitze ausschlaggebend /252/.

Wie in Abbildung 6.13 schematisch angedeutet, nimmt der Verlauf der Rißgeschwindigkeit über der Belastung ΔK eine sigmoide Kurvenform an, die in drei Stadien unterteilt wird. Diese Stadien sind in unterschiedlicher Form durch ein Umgebungsmedium beeinflussbar. So kann der erste Bereich bei kleinen ΔK deutlich von der Mikrostruktur und der Umgebung geprägt. Der stationäre, zweite Bereich ist ein gegenüber allen Einflußmöglichkeiten stabiler Bereich. Im dritten Bereich gewinnen mikrostrukturelle Gegebenheiten wieder an Bedeutung. Der Einfluß eines Umgebungsmediums wird hier in erster Linie von der Transportgeschwindigkeit abhängig /253, 254/.

Auf die gewonnenen Versuchsergebnisse übertragen bedeutet dies, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Pb-17Li und Werkstoff im Bereich der Rißspitze zu niedrig ist, um Effekte hervorzurufen. Ein wesentlicher Faktor ist dabei die Benetzung. Man kann davon ausgehen, daß die Bildung frischer Oberflächen schneller erfolgt als die Benetzung und Reaktion mit dem Umgebungsmedium. Dies resultiert aus der Reaktionscharakteristik des Pb-17Li. So besitzt dieses Flüssigmetall keine Tendenz zum gezielten, schnellablaufenden Lösungsangriff auf bestimmte Legierungselemente, so daß kein diffusionsgesteuerter Massentransport interstitieller Elemente eingeleitet werden kann. Pb-17Li bewirkt dann einen Korrosionsabtrag, wenn ein lang andauernder und intensiver Kontakt gegeben ist. In den kurzzeitigen Versuchen zum Ermüdungsrißwachstum besitzt Pb-17Li den Charakter eines inerten Mediums. Dies wurde auch im Fall des Natriums beobachtet /255/. Vergleicht man die in einem umgepumpten Kreislauf ermittelten maximalen Korrosionsgeschwindigkeiten von 370 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ mit den kleinsten Rißgeschwindigkeiten von

umgerechnet 315 mm/Jahr, so wird deutlich, daß die Rißfront einer "Reaktionsfront" in jeder Phase enteilt. Es kann sich im Bereich der Rißspitze bei dieser Art des Versuches kein Effekt einstellen.

Beim Zugversuch liegen für eine beschleunigte Rißeinleitung durch das Flüssigmetall dagegen andere Voraussetzungen vor. So stellt der Anriß für den kleinen Probenquerschnitt einen massiven Defekt dar. Die Oberfläche klafft unter der Einwirkung eines wesentlich höheren Spannungszustandes viel weiter auf. Damit wird dem Flüssigmetall ein schneller Kontakt mit frischer Oberfläche geboten.

Für die Zeitstandproben stellt sich ein gleicher Bruchmodus, der duktile Gleitbruch, wie im Zugversuch ein. Die Vorgänge im Werkstoff wie Bildung, Wachstum und Vereinigung von Hohlräumen sind zwar die gleichen, jedoch sind sie weniger ursächlich am Versagen der Probe beteiligt, als dies beim Zugversuch der Fall ist /248/. Auf weitere Einzelheiten wird im Diskussionspunkt 3 eingegangen.

Zu 2) Die Benetzung zwischen flüssiger und fester Phase stellt eine wichtige Voraussetzung für das Zustandekommen eines Reaktionspaares dar. Im Falle des Pb-17Li stellt sich eine Benetzung des Stahles nur sehr langsam ein. Am Institut (IMF II) wurden daher Benetzungsversuche zwischen verschiedenen Stahloberflächen und Pb-17Li durchgeführt /256, 257/.

Die Oberflächenenergie resultiert aus der Tatsache, daß eine Oberfläche einen Diskontinuitätsbereich darstellt. Die Atome im Oberflächenbereich befinden sich gegenüber denen im Materialinneren nicht in einem energetischen Gleichgewichtszustand. Die auftretende Energiedifferenz wird mit der Oberflächenenergie beschrieben. Bei Flüssigkeiten wird dafür die Oberflächenspannung angesetzt. Beim Kontakt von flüssiger und fester Phase bilden sich drei Grenzflächenspannungen aus: die Oberflächenspannungen von fester und flüssiger Phase und die Grenzflächenspannung. Aus dem Winkel zwischen Grenzflächenspannung und Oberflächenspannung der flüssigen Phase läßt sich der Benetzungswinkel bestimmen. Für $\theta = 0^\circ$ liegt eine vollständige Benetzung vor. In dem Bereich $0^\circ < \theta < 90^\circ$ besteht zwischen den beiden Phasen eine gute Benetzung. Für $90^\circ < \theta < 180^\circ$ definiert man ein schlechtes Benetzungsverhalten /258/.

Für das System Pb-17Li und Stahl (Austenit) wurden folgende Werte ermittelt:

$$\theta = 130^\circ - 140^\circ$$

$$\gamma = 0.45 - 0,5 \text{ J/m}^2 \text{ für } T = 300^\circ\text{C} /257/.$$

Aus dem ermittelten Benetzungswinkel geht hervor, daß Pb-17Li den Stahl schlecht benetzt.

In diesen Versuchen bestätigte sich, daß Pb-17Li bezüglich Sauerstoff instabil ist. So verläßt Lithium die Legierung und bildet mit Sauerstoff das stabile Li_2O . Dies wird auch in eigenen Analysen des Pb-17Li nach Einsatz in mehreren Kapselversuchen gefunden (vgl. Tab. 7.19). Insbesondere bei der Analyse des von der Oberfläche entnommenen Pb-17Li, das aufgrund einer Leckage Kontakt mit der Atmosphäre bekommen hatte, werden hohe Anteile an Lithium und Sauerstoff gefunden. Zudem werden stark erhöhte Anteile an Eisen und Chrom nachgewiesen. Dies ist als Hinweis zu werten, daß die Reaktivität des Flüssigmetalles in dieser Oberflächenrandsschicht zugenommen hat. In der reaktiven Flüssigmetallschicht liegt das Lithiumoxid in der Verbindung LiCrO_2 vor, das in Gegenwart von Pb-17Li beständig ist. Diese Vorgänge bleiben auf die Oberfläche der Schmelze beschränkt. Die Korrosionsprodukte, die in den hohen Fe- und Cr-Anteilen

nachgewiesen werden, stammen nicht ausschließlich aus dieser Oberflächenschicht. Aufgrund der hohen Dichteunterschiede und der daraus resultierenden starken Auftriebswirkung sammeln sich auch Korrosionsprodukte von der Probe und von anderen Bereichen der Kapsel in dieser Schicht. Dadurch besitzt das Pb-17Li, das aus dem unteren Teil der Kapsel geschöpft wurde, annähernd die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial.

Bei den Benetzungsversuchen machte sich die Bildung von Li_2O dadurch bemerkbar, daß die Pb-17Li-Tropfen sofort mit einer Li_2O -Schicht bedeckt waren. Es kam nie zu einem benetzenden Kontakt von reinem Pb-17Li. Die starke Reaktivität des Lithiumoxid wurde ebenfalls bestätigt. Man stellte fest, daß auf der Stahloberfläche nur in kleinen, lokal sehr beschränkten Bereichen eine Benetzung erfolgt. AES-Analysen ergaben, daß diese Benetzung von einer Reaktion des Li_2O mit einer Chromoxid-Verbindung, die sich an der Werkstoffoberfläche befand, abhängig war. Diese Chromoxid-Verbindung liegt in der Struktur des Normalspinells FeCr_2O_4 vor /259/. Als Reaktionsprodukt bildet sich LiCrO_2 . Man kann die Benetzung mit dem Spinell-Anteil an der Werkstoffoberfläche in Korrelation zueinander setzen. Die Reaktionsmechanismen sind mit denen vergleichbar, die man vom Natrium her kennt. Eine Metalloxidschicht wird vollständig reduziert, wenn die Bildungsenthalpie des Metalloxids kleiner ist als die des Flüssigmetalloxids /260, 261/.

Bei der Benetzung durch Pb-17Li stellen sich somit partiell chemische Reaktionen an der Metalloberfläche ein, die nur zu einer lokalen Benetzung führen. Diese Reaktionen sind thermisch aktivierbar, da die Benetzung mit steigender Temperatur besser wird. Sie basieren auf den Reaktionen zweier Oxidschichten (Li_2O - FeCr_2O_4). Da das Auftreten dieser Oxidschichten starken Inhomogenitäten unterworfen ist, kommt es zu ebenso stark streuenden Benetzungsverhältnissen.

Im Fall der Benetzung der Proben im Kapselinneren liegen etwas andere Verhältnisse vor. Dies bezieht sich nur auf das Pb-17Li, da die Stahloberfläche unverändert bleibt. Wie schon angedeutet und in Tabelle 7.19 bestätigt, weist das Pb-17Li im Kapselinneren eine gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial auf, und wird nicht verunreinigt. Die Bildung von Li_2O im Inneren der Schmelze ist aus Mangel an Sauerstoff nicht möglich. Die Reaktivität wird nicht mit der bei den Benetzungsversuchen vergleichbar sein. Dies bedeutet jedoch, daß die Benetzung der Proben in einer Kapsel noch schlechter sein dürfte, da die Reaktion unter Bildung des Mischoxids nicht eintreten kann.

Zunächst muß über einen gleichflächigen Korrosionsangriff die Passivschicht abgelöst werden. Erst dann kann eine Benetzung erfolgen.

Die Abfolge dieser Reaktionen ist durch Korrosionsversuche in einem Pb-17Li-Kreislauf nachgewiesen worden. Man ermittelte in einem ersten Stadium, in dem Passivschichten reduziert wurden, eine um eine Größenordnung kleinere Korrosionsrate als in einem zweiten Stadium, in dem Benetzung vorlag [262]. In den vorliegenden Versuchen zeigt sich, daß für das Auflösen der oxydischen Passivschicht auf dem Stahl ein Zeitraum von 100-200 h benötigt werden kann. Dies läßt sich auch über bestehende Korrosionsraten berechnen. Man kann annehmen, daß die Korrosionsrate in einem stagnierenden System (Kapsel) etwa 20% der Rate, die in einem dynamischen System (Kreislauf) ermittelt wurde, beträgt. Damit ergibt sich eine Korrosionsrate von $R = 40 \mu\text{m}/\text{Jahr}$. Dies entspricht auf eine Stunde umgerechnet einem Wert von $R = 4,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}/\text{h}$. Passivschichten besitzen im allgemeinen eine Dicke von $d = 0,5-1 \mu\text{m}$. Aus beiden Abschätzungen erhält man eine Reaktionsdauer von ungefähr 100-200 h.

Aus diesen Zahlenwerten geht deutlich hervor, daß Versuche mit einer Dauer unter 200 h normalerweise keine Flüssigmetalleffekte zeigen können, da keine Benetzung erreicht wird. Dies trifft jedoch nur auf Metalloberflächen zu, die keiner mechanischen Beanspruchung ausgesetzt sind.

Wird durch äußere Belastung in der Randzone ein sehr hoher Spannungszustand impliziert, so wird die Passivschicht aufgerissen und in Extremfällen bilden sich Hohlräume (Zr-(C,N)-Partikel). In diesem Fall laufen an diesen Oberflächendefekten schnelle chemische Reaktionen ab, die einen Effekt hervorrufen.

Die Bedeutung eines hohen Spannungszustandes in der Randzone des Stahls zeigt sich in den Zeitstand- und LCF-Versuchen, bei denen kein vergleichbar hoher Spannungszustand auftritt. In den Zeitstandversuchen basieren alle Effekte auf reinen Korrosionsphänomenen, die erst nach über 1000 h Dauer merkliche Effekte hervorrufen (vgl. Punkt 3). Bei den LCF-Versuchen erzielt man im Pb-17Li sogar eine längere Lebensdauer (vgl. Punkt 4 und Abb. 7.16).

Zu 3) In den Zeitstandversuchen konnte ein deutlicher Effekt der Pb-17Li-Schmelze auf die Zeitstandfestigkeit des X 18 CrMoVNb 12 1 nachgewiesen werden, wenn die Versuchsdauer deutlich über 1000 h lag (vgl. Abb. 7.36). In diesen lang andauernden Versuchen kommt es trotz der recht geringen Korrosionsgeschwindigkeit durch Pb-17Li zu einer nachhaltigen Standzeitverkürzung. In Versuchen, die kürzer als 1000 h andauerten, fielen die Standzeiten in Luft und Pb-17Li annähernd zusammen.

Im mittleren Spannungsniveau sind die Grundvorgänge des Kriechens, die im 2. Stadium über diffusionsgesteuerte, thermisch aktivierbare Prozesse ablaufen, das Klettern von Versetzungen und das Abgleiten von Korngrenzen /263/. Die Komplexität des Kriechvorganges wird dadurch deutlich gemacht, daß die Kriechgeschwindigkeit von der äußeren Spannung, der Temperatur, der Zeit und von der Mikrostruktur des Werkstoffes abhängt. So besteht eine Proportionalität zwischen der Kriechgeschwindigkeit und der mittleren Geschwindigkeit einer Anzahl von Versetzungen. Diese Versetzungsgeschwindigkeit steht in Zusammenhang mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten, da zum Klettern der Versetzungen Leerstellen bewegt werden müssen. Daher wird die minimale Kriechgeschwindigkeit oft über eine Arrhenius-Beziehung dargestellt (Gl. 8.2)

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot e^{-\left[\frac{Q}{R \cdot T}\right]} \quad (8.2)$$

Bei kleiner äußerer Belastung ist die Aktivierungsenergie Q die den Kriechvorgang bestimmende Größe. Je größer die von außen aufgebrachte Belastung wird, umso kleiner wird dieser Energiebetrag /264,265/.

Während des stationären Bereiches der Kriechverformung führen die oben geschilderten Vorgänge zur Akkumulation von bestimmten Schädigungsbeträgen. Die wesentlichste Form der Kriechschädigung in einem Gefüge ist die Bildung und das Wachstum von Kriechporen. Sie entstehen aus Leerstellenkondensation, Versetzungsaufstau, Korngrenzengleitung oder durch Blockieren von Versetzungen entlang der an Korngrenzen ausgeschiedenen Phasen. Die Hohlrumbaue ist die Folge von Spannungskonzentrationen, die sich während des Kriechvorganges durch die diffusionsgesteuerten Versetzungsbewegungen an exponierten Stellen im Gefüge aufbauen. Die Porenbildung erfolgt seltener im Korn durch Leerstellendiffusion. Die Porenbildung entlang Korngrenzen ist die wesentliche Schadensursache /266/.

Durch die Porenbildung wird der tragende Querschnitt der Probe vermindert. Die Spannung im ungeschädigten Restquerschnitt steigt proportional dazu an. Da im sekundären Kriechbereich ein einfacher funktionaler Zusammenhang

$$\dot{\epsilon}_s = B \cdot \sigma^n \quad (8.3)$$

besteht, kann das Ansteigen der Kriechgeschwindigkeit im tertiären Bereich mit der Zunahme der Spannung erklärt werden. Bei weiterer Spannungszunahme wachsen die Poren weiter an, bis sie untereinander zusammenfließen und den Bruch der Probe auslösen /267,268/.

In Endstadium der Schädigung liegen mit dem Zugversuch vergleichbare Verhältnisse vor. Das äußert sich bei weiterhin duktilem Werkstoffverhalten im gleichen Bruchmodus. Doch erkennt man beim Vergleich (Abb. 7.7, 7.46, 7.49) Unterschiede bezüglich des Verhältnisses von Normalspannungsbruchanteil zu Scherspannungsbruchanteil. Der ebene Bruchanteil (Tassenboden) nimmt in der Zeitstandbruchfläche einen höheren Anteil an. Bedingt durch die wesentlich niedrigere Belastung baut sich im Werkstoffinnern ein kleinerer Spannungszustand auf. Die aktivierten Versetzungsbewegungen und die stark plastisch verformbare Matrix bauen zudem Spannungsspitzen ab. Es kommt erst sehr spät zum Einschnürvorgang und damit zur Ausbildung eines dreiaxigen Spannungszustandes. Der Wechselvorgang zwischen Rißwachstum entlang 45° geneigter Scherebenen und die Umkehr des Risses auf dazu konjugierten Scherebenen dauert länger an.

Bei ausscheidungsgehärteten Legierungen ist das Gefüge während der Zeitstandbeanspruchung oft nicht stabil. Die Ausscheidungen können sich vergrößern und eine Abnahme der Kriechfestigkeit hervorrufen. In solchen Fällen liegt nur ein kurzer, kaum ausgeprägter Sekundärbereich vor. Dieser Effekt stellt sich näherungsweise auch bei dem untersuchten Werkstoff bei langen Versuchszeiten bzw. hohen Temperaturen ein (vgl. Abb. 7.38). Jedoch wurden keine Veränderungen in der Morphologie der Ausscheidungen gefunden. Bei derartigen Legierungen hat man auch festgestellt, daß durch die hohe Belegungsdichte der ehemaligen Austenitkorngrenzen durch Ausscheidungen die Korngrenzengleitung zum Hohlrumbauevorgang keinen wesentlichen Beitrag leistet /269/.

Was der unveränderte Bruchmodus schon andeutet (Abb. 7.45-7.47, 7.49, 7.51) wurde bei den Nachuntersuchungen durch Mikrosonde, AES, TEM und GDOS bestätigt. Das Gefüge läßt in den verschiedensten Behandlungszuständen (Auslagerung, kurze/lange Versuchszeit usw.) keine Unterschiede der Legierungszusammensetzung im Korninneren wie an den Korngrenzen erkennen. Die Mikrosonde konnte nur die Zusammensetzung von $M_{23}C_6$ -Karbiden nachweisen. Kohlenstoffprofile lassen keine Aussagen zu, die in Richtung Auf- oder Entkohlung hätten interpretiert werden können, (vgl. Abb. 7.60). Ebenso liefert die Kohlenstoffreplika-Analyse (vgl. Tab. 7.21 und Abb. 7.63) keine Ergebnisse, die auf eine Gefügeveränderung hätte hinweisen können. Untersuchungen mit der Auger-Spektralanalyse und der GDOS zeigen einen kleinen Kohlenstoffpeak im randnahen Bereich (vgl. Abb. 7.66-7.72). Durch die längeren Versuchszeiten scheint diese Kohlenstoffanreicherung in Pb-17Li etwas schneller auf das Matrixniveau abgebaut zu werden. Dieser Eindruck wird durch die untersuchte Korrosionsprobe aus dem Pb-17Li-Kreislauf unterstützt. Bei dieser Korrosionsprobe wurde bei der AES kein Kohlenstoffpeak in der Randzone mehr nachgewiesen. Auch läßt sich an dieser Probe, neben einem deutlichen Korrosionsangriff, auch eine tendenzielle Chromverarmung nachweisen (vgl. Abb. 7.74). Ebenfalls lassen sich hier die das Gefüge mitbestimmenden Niob-Partikel (Abb. 7.71, 7.72b), Zirkon-Partikel (Abb. 7.69) und auch Chromkarbide (Abb. 7.73) analytisch erfassen. Jedoch liefert auch diese Methode keine Anhaltspunkte für Veränderungen der Matrix. Gleiches trifft auch auf die Untersuchungen am TEM zu.

Auffällig ist, daß das Gefüge einen sehr geringen Versetzungsanteil aufweist (vgl. Abb. 7.64 und 7.65). Offenbar sorgen während der Zeitstandbelastung diffusionsgesteuerte Vorgänge, hauptsächlich über einen Leerstellenmechanismus, für ein Ausheilen von Versetzungsaufstauungen. Die nachweisbaren Versetzungen sind an die Korn- und Lattengrenzen angebunden. Hier laufen die beschleunigten Vorgänge der Korngrenzendiffusion und der Versetzungsaktivitäten (Versetzungquelle und -senke) als wesentliche Bestandteile des Kriechvorganges ab. Ebenso erfolgt hier die Schadensakkumulation, die zunächst eine Spannungserhöhung und schließlich die Porenbildung zur Folge hat. Aus den TEM-Aufnahmen kann man auch die Erkenntnis ziehen, daß Temperaturen von 550°C bis 600°C für diesen Werkstoff recht hoch sind. So erkennt man, daß an dem Gefüge erste Erholungseffekte ablaufen. Man findet vollkommen versetzungsfreie Bereiche und die Tendenz zur Subkornbildung läßt sich erkennen.

Aufgrund der Korrosionsvorgänge erfolgt ein auf die Werkstoffoberfläche beschränkter Angriff durch das Flüssigmetall. Auch bei der höheren Temperatur beobachtet man nur einen mehr oder weniger ebenmäßigen Materialabtrag, jedoch keine Korngrenzeneffekte.

Während im Zugversuch der Schädigungsprozeß über eine verstärkte Anrißbildung mit einem daraus resultierenden beschleunigten Rißwachstum erfolgt, kann man bei den Zeitstandproben diesen Vorgang nicht beobachten. Bedingt durch die geringere äußere Beanspruchung ergibt sich in der Randzone der Probe ein niedrigerer Spannungszustand. Es kann keine vergleichbare Anrißbildung wie im Zugversuch erfolgen. Für Versuche in Pb-17Li bedeutet dies, daß ein Schädigungsvorgang über eine derartige Defektbildung nicht eingeleitet werden kann. Anrißbildung findet nur im Bereich der Einschnürzone statt. Da der Einschnürvorgang erst sehr spät einsetzt, ungefähr nach 90-95% der Gesamtstandzeit, bleibt die Anrißbildung ohne nennenswerten Einfluß auf die Zeitstandeigenschaften.

Der Zusammenhang zwischen Spannungszustand in der Randzone und Anrißbildung sowie Benetzungszustand läßt sich gut an Bildern verdeutlichen, die verschiedene Bereiche der Meßlänge zeigen (Abb. 7.52 und 7.54). Man kann drei Bereiche unterscheiden. Die Einteilung erfolgt nach der Entfernung von der Bruchzone bzw. nach dem Umfang der plastischen Verformung, die sich in der Randzone ausgebildet hat. In Abbildung 7.52a erkennt man, daß im untersten Bereich der Meßlänge (im Übergangsbereich zum Schraubenkopf), wo die Verformungen das geringste Niveau aufweisen, kein Oberflächeneffekt zu beobachten ist (vgl. dazu auch Abb. 7.48b). Die auf der Oberfläche sitzenden Partikel sind Pb-17Li-Reste. Die Partikel weisen keine feste Anbindung an die Stahloberfläche auf. Daraus wird geschlossen, daß in diesem Bereich keine intensive Benetzung stattgefunden hat. In einem Übergangsbereich (Abb. 7.52b) stellt man einen gleichmäßigen Korrosionsabtrag fest. Die Spannung ist in diesem Bereich hoch genug, so daß die Passivschichten aufplatzen können. Sie müssen nicht während einer Inkubationszeit durch das Pb-17Li aufgelöst werden. Die Benetzung stellt sich schneller ein und damit verbunden auch ein Korrosionsangriff. Eine Anrißbildung ist nicht zu beobachten. Sie erfolgt nicht, weil über den Korrosionsangriff schnelles Abstumpfen sich entwickelnder Rißspitzen erfolgt. Im Bereich des Bruches, wo Spannung und Verformungen maximal werden, tritt auch Anrißbildung auf.

Im Zeitstandversuch ist der bei langen Versuchen deutlich zu Tage tretende Korrosionsabtrag der wesentliche Faktor, der für die verkürzten Standzeiten in den Versuchen mit Pb-17Li verantwortlich gemacht werden kann. Wie wichtig in diesem Zusammenhang der Benetzungsvorgang ist, kann an verschiedenen Effekten dokumentiert werden. Vergleicht man die in den Abbildungen 7.35a und b dargestellten Zeitstandkurven aus Luft und Pb-17Li-Versuchen, so fällt die große Streuung der Meßwerte bei 600°C im Pb-17Li auf. Wie unter Punkt 2 beschrieben, ist die Benetzung thermisch aktivierbar und ein auf lokale Bereiche beschränkter Prozeß. Bei den 600°C-Versuchen erfolgt eine schnellere Benetzung. Jedoch setzt dieser Reaktionsvorgang für das Pb-17Li geeignete Reaktionspartner in der Metalloberfläche voraus. Deren stark streuende Häufigkeitsverteilung schlägt sich auf das Werkstoffverhalten insbesondere bei dieser hohen Temperatur nieder.

Die Benetzung und die damit einsetzende Korrosion bestimmen das abweichende Zeitstandverhalten im Pb-17Li (Abb. 7.36b - 7.38). In einem Bereich $t < 1000$ h ($\sigma > 220$ MPa) ergeben sich in beiden Medien ähnliche Standzeiten. Die Zeitstandkurven zeigen nahezu deckungsgleichen Verlauf (Abb. 7.37). Die Werkstoffschädigung erfolgt unabhängig vom Medium allein durch die hohe aufgebrachte Belastung. Bei Versuchszeiten $t > 1000$ h ($\sigma < 190$ MPa) stellt sich nach erfolgter Benetzung ein korrosiver Materialabtrag ein. Dieser Korrosionsabtrag kann über einen sehr langen Zeitraum erfolgen. So weist eine Probe nach 2500 h (vgl. Abb. 7.55) den intensivsten nachgewiesenen Materialverlust aus. Dieser Abtrag erfolgt zunächst gleichmäßig über die Probenoberflächen verteilt und führt zu einer Dünnung der Probe. Diese kann sicherlich nicht ausschließlich für die Standzeitverkürzung verantwortlich gemacht werden. Denn auch im Luftversuch ist bei vergleichbarer Probe (Abb. 7.50) ein Oberflächenangriff durch Oxydation zu beobachten. Den wesentlichen Ausschlag zur Standzeitverkürzung ergeben die im oberflächennahen Bereich gelegenen Zirkoneinschlüsse (vgl. Abb. 7.53). Werden diese freigelegt, erfolgt ein massiver lokaler Flüssigmetallangriff und zusätzlich eine beträchtliche Minderung des tragenden Querschnitts. Auch hier wird der Anteil der Scherbruchflächen vergrößert, wie man beim Vergleich der Abb. 7.49 a und 7.51 a erkennt.

Die Komplexität der Auswirkungen des Materialabtrages und des steigenden Spannungszustandes in der Randzone der Probe kann anhand einzelner funktionaler Zusammenhänge aufgezeigt werden. Auf eine exemplarische Berech-

nung muß wegen fehlender Daten und der komplexen Struktur verzichtet werden. Man betrachtet ein Volumenelement im Randbereich der Probe. Es gilt $dV = h \cdot dA$ mit $dA/dt = l \cdot db/dx$. Dieses Volumenelement sei einer einachsigen Zugbeanspruchung und gleichzeitig einem korrosiven Materialabtrag ausgesetzt. Den Materialabtrag kann man über einen Schädigungsparameter beschreiben

$$w = 1 - \frac{A(t)}{A_o} \quad (8.4)$$

Mit abnehmender Querschnittsfläche bzw. zunehmender Schädigung steigt die Spannung im Restquerschnitt. Dementsprechend gilt:

$$\sigma_o = \frac{F}{A_o} \quad (8.5)$$

$$\text{und } \sigma_{eff} = \frac{\sigma}{1-w} \quad (8.6)$$

σ_{eff} entspricht der tatsächlichen Spannung, die auf die momentane Querschnittsfläche der Probe wirkt. Die Fläche verringert sich mit zunehmender Schädigung. Diese Schädigung resultiert in diesem Fall aus dem materialauflösenden Oberflächenangriff durch das Flüssigmetall.

Entsprechend der fortschreitenden Schädigung bzw. Querschnittabnahme nimmt die Kriechgeschwindigkeit zu:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \dot{\varepsilon}_o \sigma_{eff}^n = \dot{\varepsilon}_o \left(\frac{\sigma}{1-w} \right)^n \quad (8.7)$$

Unter Anwendung der Norton'schen Kriechbeziehung (Gl. (6.11)) folgt:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \dot{\varepsilon}_o \frac{1}{(1-w)^n} \quad (8.8)$$

Von KACHANOV /270/ wurde ein funktionaler Zusammenhang für den zeitlichen Verlauf der Schädigung entwickelt. Dieser kann auch hier angewendet werden unter der Annahme, daß der äußere Materialabtrag, der durch das Flüssigmetall bewirkt wird, eine Spannungserhöhung auch in dem Randbereich bewirkt. Die

Schädigung kann demnach in Abhängigkeit von der effektiv im Restquerschnitt wirksamen Spannung beschrieben werden:

$$\frac{dw}{dt} = \dot{w}_o \sigma_{eff}^m = \dot{w}_o \left(\frac{\sigma}{1-w} \right)^m \quad (8.9)$$

Der zeitliche Verlauf dieser Schädigung kann ebenso als Korrosionsschädigung, die über Diffusionsvorgänge gesteuert wird, dargestellt werden. Die treibende Kraft für einen Diffusionsstrom ist der Gradient des chemischen Potentials μ . Das chemische Potential der beweglichen Atome hängt von der Spannung ab:

$$\mu = \mu_0 - \sigma(t) \cdot \Omega \quad (8.10)$$

mit: $\mu_0 = \mu(\sigma(t) = 0)$

Das chemische Potential eines Atoms (z.B. an der Korngrenze) wird durch die senkrecht wirksame Spannung erniedrigt. Es stellt sich im System ein größeres Potentialgefälle ein. Die Dichte des Diffusionsstromes ist ebenso eine Funktion der anliegenden Spannung

$$J_t = -\eta \cdot \nabla_t \mu = \frac{\delta \cdot D_b}{k \cdot T} \cdot \nabla_t \sigma(t) \quad (8.11)$$

Die Korrosionsgeschwindigkeit ist damit als Folge der sie bestimmenden Diffusionsvorgänge eine Veränderliche der Zeit /271/.

Der Korrosionsangriff führt zu einer Schädigung der Probe, die eine Spannungszunahme zur Folge hat. Aufgrund dieser Spannungszunahme werden wiederum Diffusionsvorgänge zusätzlich aktiviert, die zu einer weiteren Beschleunigung der Schädigung führen. Es stellt sich ein exponentieller Verlauf einer Schadensakkumulation ein. Wie angedeutet stellt der schnelle Lösungsangriff auf Matriceinschlüsse, die an der Oberfläche freigelegt werden, eine notwendige Bedingung dar. Dies leitet eine sprunghafte Querschnittsminderung ein. Damit stellt sich ein abrupter Übergang vom sekundären zum tertiären Kriechbereich ein und letztendlich die deutliche Standzeitverkürzung. Entwickeln sich derartig massive Oberflächendefekte nicht oder erst sehr spät, ist eine deutlich längere Standzeit zu erwarten. Dies wird durch teilweise große Streuungen in den Zeitstandwerten bestätigt (vgl. Tab. 7.12).

Der Umfang und die lokale Konzentration der Schädigung schlägt sich in verschiedenen Auswertungsergebnissen nieder. So wurde der Verlauf der Querschnittsverformung im Bereich der Meßlänge bis hin zum Bruch ausgemessen. Die Auswertung ergab im Vergleich Luft - Pb-17Li-Probe fast immer das in Abbildung 7.41 exemplarisch für zwei Proben wiedergegebene Ergebnis. Die Luftprobe zeigt eine gleichmäßige bis zum Einschnürbereich zunehmende Reduzierung des Durchmessers der Meßlänge. Bei der Pb-17Li-Probe bleibt der Durchmesser über eine weite Strecke der Meßlänge konstant und schnürt sich erst in unmittelbarer Nähe des Bruches deutlich ein. Die Einschnürdehnung nimmt bei beiden Proben den gleichen Wert an.

Auswertungen des funktionalen Zusammenhangs von minimaler Kriechgeschwindigkeit und Standzeit (vgl. Abb. 7.43) verdeutlichen nochmals die Standzeitverkürzung. Der in Abbildung 7.43 eingezeichnete abknickende Geradenverlauf wird im Bereich noch längerer Standzeiten wahrscheinlich nochmals abknicken und wieder parallel zur Luftgeraden verlaufen. Man kann davon ausgehen, daß die Korrosion durch Abbau chemischer Potentiale nur über einen befristeten Zeitraum einen Materialabtrag bewirken wird. Zudem sind die Spannungen in den Zeitstandversuchen derartig klein, daß die gegenseitigen Aktivierungsvorgänge nicht mehr ablaufen.

In diesem Zusammenhang sind auch die Ergebnisse der Zeitstandversuche mit ausgelagerten Proben in Pb-17Li von Interesse, die teilweise eine sehr starke Standzeitverkürzung ausweisen (Abb. 7.36 a). Der Einfluß einer Auslagerung auf die mechanischen Eigenschaften bei Flüssigmetallkontakt wurde schon unter Punkt 1 eingehend diskutiert. Die dort getroffenen Feststellungen lassen sich auch auf die Zeitstandergebnisse übertragen. Zunächst entfällt die Inkubationszeit, während der Benetzung und erste Grenzflächenreaktionen ablaufen. Zudem finden während der Auslagerung auch schon erste korrosive Veränderungen statt. Faßt man all diese Effekte zusammen und schätzt sie zeitlich ab, so ergibt sich für die ausgelagerte Probe ein "zeitlicher Vorsprung" von nahezu 400 h, der bei der Auswertung der Zeitstandwerte (Tab. 7.16) berücksichtigt werden muß.

Der zweite Effekt der Auslagerung ist ein Alterungsvorgang, der eine Abnahme von Härte und Festigkeit zur Folge haben kann. Dies muß sich auf die Duktilität der Matrix (Härteabnahme) ausgewirkt haben. Nur damit lassen sich die höheren

Bruchdehnungen von 40-50% statt 20-30% erklären. Für diese Veränderung der Matrixzähigkeit finden sich allerdings keine mikrostrukturellen Anhaltspunkte.

Die Standzeitverkürzung der ausgelagerten Proben basiert auf der sofortigen Benetzung einer in geringem Maß vorkorrodierten Oberfläche und auf der durch Alterungseffekte bedingten Abnahme von Festigkeit und Härte im Gefüge. Die Schädigung erfolgt sehr schnell und lokalisiert sich sehr stark auf einen Bereich, in dem auch der Bruch eingeleitet wird. Die restliche Probenoberfläche zeigt dabei keine deutlichen Spuren eines korrosiven Materialabtrags (vgl. Abb. 7.56).

Zu 4) Pb-17Li kann auch ein besseres Werkstoffverhalten bewirken. Dies ist bei der zyklischen Belastung im LCF-Versuch der Fall (vgl. Abb. 7.16 und 7.17). In diesen Versuchen verhindert das schützende Pb-17Li-Volumen eine Oxydation der Probenoberfläche. Es besitzt in dem Fall eine Art "Schutzmantel"-Funktion. Daraus resultiert eine Standzeitverlängerung.

Die Oxydation wurde auch im Zusammenhang mit den Zeitstandversuchen bei 600°C beobachtet. Es ergab sich in Luft-Versuchen eine deutliche Anrißbildung in einer durch Oxydation versprödeten Oberfläche. Im gleichartigen Pb-17Li-Versuch wurde eine derartig geschädigte Werkstoffoberfläche nicht beobachtet. Offensichtlich besitzt die Anrißbildung aber keinen zeitstandverkürzenden Einfluß, sondern die im Werkstoffinneren ablaufenden Schädigungsprozesse dominieren.

Der untersuchte Werkstoff besitzt wegen seines nur mittleren Chromgehaltes eine eingeschränkte Resistenz gegenüber einer atmosphärischen Oxydation bei hohen Temperaturen. Die nachteiligen Folgen der Oxydation auf das mechanische Werkstoffverhalten erscheinen wichtig genug, um hier anhand der Ergebnisse aus den LCF-Versuchen näher erörtert zu werden.

Diese Wechselverformungen bewirken im Werkstoffinneren strukturelle Veränderungen. Die daraus resultierenden plastischen Verformungen erfassen nicht unbedingt das gesamte Werkstoffvolumen, sondern konzentrieren sich auf wenige Stellen im Gefüge. Die plastischen Verformungen werden über die Versetzungen gesteuert, die sich während der Wechselplastifizierung hin- und herbewegen. Sie treten dabei in Wechselwirkung mit Korngrenzen, Ausscheidungen oder anderen Gefügebestandteilen. Im Bereich dieser Werkstoffinhomogenitäten setzen bevorzugt die lokalen plastischen Verformungen ein.

Die Schädigungsvorgänge während der Wechselverformung lassen sich in vier Stadien unterteilen. Man unterscheidet demnach in Rißbildung, Mikrorißausbreitung längs kristallographisch orientierter Gitterebenen, Makrorißausbreitung senkrecht zur Beanspruchungsrichtung und Restbruch, wenn der Makroriß eine kritische Länge erreicht hat [272].

Die zwei letzten Stadien sind für die Betrachtung von geringerer Wichtigkeit. Wie die FCG-Versuche gezeigt haben, erfolgt das Ermüdungsrißwachstum in

beiden Medien (Argon, Pb-17Li) gleich schnell. Daraus kann geschlossen werden, daß die verkürzten Standzeiten der LCF-Versuche in Argon ausschließlich aus einer zeitlichen Verkürzung der Phasen Anrißbildung und Mikrorißwachstum resultieren können. Schädigungen durch eine Gasatmosphäre während des schnellen Rißwachstums können nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden, wie beim rostfreien Stahl in Sauerstoffumgebung beobachtet wurde /273/.

Während des ersten Stadiums wird die Versetzungsstruktur durch die plastischen Wechselverformungen verändert. Verfestigung oder Entfestigung des Gefüges ist die Folge. Die Verformung konzentriert sich immer mehr auf Gleitbänder. Diese sind für die Mikrorißbildung sehr wesentlich.

In der Zugphase des Schwingenspielles erfolgt die Verformung auf bestimmten Gleitbändern. In der anschließenden Druckphase des Schwingenspielles werden andere Gleitbänder für den Verformungsvorgang aktiviert. Es bilden sich irreversible Verformungen in der Oberfläche aus, die eine Oberflächenaufrauung in Form kleiner Stufen zur Folge haben. Diese irreversiblen Gleitbandvorgänge lassen sich oftmals in sogenannten Intrusionen und Extrusionen nachweisen. Die Oberflächenaufrauungen wirken wie Kerben und leiten daher bevorzugt Mikrorißbildung ein.

Der am Ende des zweiten Stadiums gebildete Makroriß wächst zunächst auf Gleitebenen maximaler Schubspannung (45° zur Normalspannung). Während des Rißwachstums ändern sich die Kerbspannungen, und die Zugspannungen an der Rißspitze werden bestimmend. Der Riß wächst nun senkrecht zur Normalspannung. Stellt sich instabiles Rißwachstum ein, erfolgt der Bruch der Probe /274, 275/.

Für den martensitischen Stahl hat das Ausscheidungsgefüge mit den vorhandenen Gefügeeinschlüssen auch bei der Wechselverformung besondere Bedeutung. Rißbildung geht von Einschlüssen aus, da sich erhöhte Spannungszustände wegen der unterschiedlichen Verformbarkeit von Matrix und Einschuß einstellen. Aber auch die ehemaligen Austenitkorngrenzen werden bei der Mikrorißausbreitung bevorzugt. Die Festigkeit gegenüber Wechsellast resultiert aus dem Zusammenspiel von Lattenstruktur, dichter Versetzungsstruktur und hoher Ausscheidungsichte. Besonders markant ist die Entfestigung des Gefüges. Der Grund dafür liegt darin, daß die Lattenstruktur sich zu gleichausgerichteten Zellen und Subkörnern verformt, wodurch die Ver-

setzungsdichte und die Häufigkeit der Wechselwirkungen zwischen den Versetzungen und den Ausscheidungen abnimmt /276-278/.

Bei hohen Temperaturen können zusätzlich während der Verformung Defekte erzeugt werden, wodurch die Entstehung von Rissen wesentlich beschleunigt werden kann. Dies können Korrosionsschäden sein, die durch Bildung spröder Korrosionsschichten eine Spannungskonzentration an der Werkstoffoberfläche verursachen. In vergleichenden Versuchen an Luft und in Argon konnte der standzeitverkürzende Effekt der Oxydation in Luftversuchen nachgewiesen werden /277, 279/.

Auch in den in Argon durchgeführten Versuchen wird Oxydation der Werkstoffoberfläche, die zu einer schnelleren Mikrorißbildung führt, für die kürzeren Lebensdauern verantwortlich gemacht. Ein Oxydationsvorgang hängt von dem Sauerstoffpotential $P_{O_2,i}$ im jeweiligen Versuchsmedium i ab. Folgende Werte gelten für das Sauerstoffpotential bei 550°C:

in Luft:	0.2 bar
in Argon:	10^{-5} bar
in Pb-17Li:	10^{-50} bar
Fe-Cr-Spinell:	10^{-50} bar

Eine Korrosion des metallischen Werkstoffes zu Spinell ($FeCr_2O_4$) kann nur erfolgen, wenn folgende Ungleichung erfüllt ist

$$P_{O_2, \text{Umgebung}} > P_{O_2, \text{Spinell}}$$

Aus dieser Ungleichung wird deutlich, daß in Luft und in Argon eine Oxydation des Werkstoffes möglich ist. Dabei ist der Oxydationsangriff in Luft entschieden größer, weil $P_{O_2, \text{Luft}} > P_{O_2, \text{Argon}}$. Das sehr niedrige Sauerstoffpotential des Argons reicht aus, um beim 1.4914 eine Oberflächenschädigung hervorzurufen. In Pb-17Li dagegen ist eine derartige Reaktion ausgeschlossen, weil obige Ungleichung nicht erfüllt wird. Insgesamt scheint dieses inerte Verhalten der Flüssigmetalle im LCF-Versuch zuzutreffen, wenn keine flüssigmetall-korrosiven Effekte auftreten. Diese Annahme beruht auf Erfahrungen sowohl im Natrium /280/ als auch im Lithium /146/.

Die Oxidationsschädigung betrifft lediglich das Versagensverhalten. Das Verformungsverhalten des Werkstoffes bleibt davon unbeeinflusst. In den Abbildungen 7.18 - 7.22 wird versucht, dies wiederzugeben. Die Verschiebung der Kurven

resultiert in erster Linie aus der Lebensdauerverkürzung. Doch deutet sich in den Luftversuchen ein geringerer plastischer Dehnungsanteil an (vgl. Abb. 7.21). Daraus läßt sich schließen, daß durch die Oxydation über eine Randzonenversprödung eine schnelle Mikrorißausbreitung eingeleitet wird. Zudem wird dadurch das Entfestigungsvermögen des Werkstoffes teilweise eingeschränkt.

Anders als bei der Schädigung durch aggressive Flüssigkeiten, wirkt das oxydierende Gas nur auf Oberflächenbereiche ein, sofern kein hoher Gasdruck während des Versuches vorhanden ist. Die Werkstoffschädigung läßt sich unter diesen Bedingungen schwieriger deuten. Man kann davon ausgehen, daß sich auf der Werkstoffoberfläche eine Oxidschicht bildet. Diese treten bei Verformung in Wechselwirkung mit den Gleitbändern. Erfolgt durch den Oxydationsvorgang eine lokale Versprödung, so wird die Irreversibilität der Gleitbewegung noch verstärkt. Die Oberflächenstruktur erfährt eine zusätzliche Aufrauung. Die Kerbwirkung und damit die Mikrorißbildung werden verstärkt. Es bilden sich zahlreiche Anrisse aus, wie auch Abbildung 7.23 verdeutlicht. Die Wechselwirkung von Oxidfilm und an der Oberfläche austretenden Versetzungen ist von der Schichtdicke des Oxidfilmes abhängig. Je größer die Dicke, um so größer die Behinderung der Gleitungen und damit die Bildung kerbwirksamer Aufrauungen. Das läßt den Schluß zu, daß Versuche in Luft eine weitere Lebensdauerverkürzung zur Folge haben müßten /281-283/.

Auch im Pb-17Li wird eine Anrißbildung beobachtet (vgl. Abb. 7.24). Sie ist bei weitem nicht so ausgeprägt wie in Argon. Ein oberflächiger Korrosionsangriff ist erkennbar (vgl. Abb. 7.24a,b). Da die Passivschichten bei dieser Versuchsart sehr schnell aufplatzen und neue wegen des niedrigen Sauerstoffpotentials in Pb-17Li nicht schnell genug gebildet werden können, erfolgt sehr rasch eine Benetzung. Die Anrisse sind in diesem Fall nicht so zahlreich, nehmen aber ein großes Volumen ein (vgl. Abb. 7.24c, 7.25b). Eine wesentliche Information dazu gibt Abbildung 7.27b. Das Pb-17Li leitet eine Anrißbildung ein. Der Anriß wächst eine endliche Länge. Dabei erfolgt eine chemische Reaktion des Flüssigmetalls mit dem Werkstoff an der Rißspitze. Als Folge dieser örtlichen Auflösungsreaktionen wird die Rißspitze abgestumpft. Dadurch ändert sich der Spannungszustand. Das Rißwachstum wird deutlich verlangsamt oder kommt zum Stillstand.

Das Flüssigmetall bewirkt über zweierlei Effekte die Standzeitverlängerung. Zunächst wird eine Anrißbildung zeitlich verzögert, da die Bildung einer spröden

Außenschicht nicht stattfindet. Setzt im Verlauf des Versuches, bedingt durch den zunehmenden Verformungszustand in der Probenrandschicht, Anrißbildung ein, so wird das Anrißwachstum durch die Wechselwirkung von Flüssigmetall und Werkstoff im Bereich der Rißspitze aufgehalten. Mit weiter fortlaufendem Versuch nimmt der plastische Verformungszustand auch des Gefüges soweit zu, daß sich der Hauptriß schnell ausbildet, und über ein beschleunigtes Rißwachstum wird das Versagen der Probe eingeleitet. In diesem Fall wird das Rißwachstum durch den Verformungszustand derart beschleunigt, daß es durch die langsame Reaktionsgeschwindigkeit des Pb-17Li zu keinem Flüssigmetalleffekt an der Rißspitze mehr kommen kann. Wegen all dieser Vorgänge beobachtet man bei den Proben, die in Pb-17Li getestet wurden, nach Versuchsende zwar mehr, aber weniger tiefe Anrisse, obwohl die Standzeiten gegenüber den Argonproben entschieden länger ausfielen.

Die Auslagerung der Proben in Pb-17Li zeigt auch in diesem Fall einen Effekt (vgl. Abb. 7.16). Die Lebensdauer einer ausgelagerten Probe liegt zwischen den Werten der Versuche in Argon und in Pb-17Li. Die Benetzung kann sicherlich keinen wesentlichen Aspekt darstellen, da auch ohne Auslagerung bei Wechselverformung eine schnelle Benetzung erfolgt. Die hauptsächlichsten Gründe dürften hier in einer korrosiven Vorschädigung und im Alterungseffekt liegen. Die korrosive Vorschädigung führt zu zusätzlichen Defekten in der Werkstoffoberfläche. Es bilden sich von da aus zunächst vermehrt Mikrorisse aus (vgl. Abb. 7.26). Die Wechsellastfestigkeit der ausgelagerten Proben hat durch Alterungsvorgänge, die eine weichere Matrix zur Folge haben, abgenommen.

Zu 5) In diesem abschließenden Diskussionspunkt sollen aus den unterschiedlichen Korrosionsphänomenen der Flüssigmetalle Blei und Lithium für Pb-17Li die charakteristischen Reaktionsvorgänge hergeleitet werden.

Im Kapitel 5.2.1 wurden schon Informationen zur Flüssigmetallkorrosion gegeben und Korrosionsdaten tabellarisch zusammengefaßt. Auf weitere Einzelheiten wird daher hier nicht mehr eingegangen.

Im Zusammenhang zur vorliegenden Arbeit, werden die nachfolgenden Betrachtungen einschränkenden Randbedingungen unterworfen. In erster Linie werden nur Ergebnisse aus stagnierenden Systemen miteinander verglichen. Damit bleibt auch der Bezug zum wassergekühlten Flüssigmetallblanket in der NET-Studie gewahrt (vgl. Kap. 2.2.2). Darüberhinaus werden nur reine Flüssigmetalle betrachtet. Der Verunreinigungsgrad geht zwar beim Lithium sehr stark in die Reaktionskinetik ein, ein vergleichbarer Effekt wird jedoch beim Blei und Pb-17Li nicht beobachtet. Die Auswirkung von Verunreinigungen kann deshalb nicht sinnvoll in eine vergleichende Betrachtung eingebracht werden. Es werden nur Ergebnisse von austenitischen CrNi-Stählen und martensitischen 9-12% Cr-Stählen herangezogen.

Im Verhalten der Flüssigmetalle bestehen einige grundsätzliche Gemeinsamkeiten. Die chemischen Reaktionsvorgänge werden in erster Linie über einen Lösungsangriff gesteuert. Diffusionsvorgänge können zwar grundsätzlich eine Rolle spielen, jedoch sind die Diffusionswege meist kurz. Daher beschränken sich Diffusionsvorgänge auf den äußersten Randbereich und haben keine tiefreichende Auswirkung auf den Festkörper. Die Diffusion interstitieller Elemente ist vor allem bei den martensitischen Stählen noch der bedeutendste Vorgang. Der Diffusionsaustausch erfolgt vorrangig über die Korngrenzendiffusion, wenn er in Richtung des Flüssigmetalls geht. Besteht ein Aktivitätsgefälle in umgekehrter Richtung, beobachtet man eine gleichmäßige Anreicherung der Randmatrix des Festkörpers mit der diffundierenden Spezies. In der Literatur tauchen wenige genaue Berechnungen bezüglich bestimmter diffusionsgesteuerter Vorgänge auf. Fehlende Diffusionsdaten sind ein Hauptgrund dafür. So bestehen meist nur gesicherte Werte für α - und γ -Eisen (z.B. /284/), die nur in ungefährender Näherung auf martensitische und austenitische Strukturen übertragbar sind.

Für alle Korrosionsvorgänge zwischen Flüssigmetall und Festkörper ist die Löslichkeit der Elemente Eisen, Chrom und Nickel die wesentliche Grundlage. Kennt man die Löslichkeiten dieser Elemente, so besitzt man wichtige Anhaltspunkte über die Korrosionsbeständigkeit eines metallischen Werkstoffes in einem der drei Flüssigmetalle. Eisen und Chrom zeigen vergleichbare und relativ niedrige Löslichkeitswerte. Nickel dagegen ist in hohem Maße löslich. Alle drei Elemente sind im Blei am besten löslich. Dies alles deutet auf eine höhere Korrosionsrate der Austenite im Vergleich zu den Martensiten hin, die im Blei bzw. Pb-17Li deutlich höher als im Lithium ist.

Eine weitere für die Flüssigmetalle gemeinsame Problematik ist die Benetzung, deren Bedeutung schon ausführlich diskutiert wurde. Benetzung kommt durch physikalisch-chemische Vorgänge in der Kontaktzone zustande. Lokale Oberflächenreaktionen sind von wechselhaften Oberflächenbedingungen abhängig. Lithium hat wegen der hohen Bildungsenergie des Oxides eine stark reduzierende Wirkung auf oxidische Passivschichten. Daher ist die Benetzung durch Lithium weitgehend unabhängig von Oberflächeninhomogenitäten. Das Blei dagegen verfügt nicht über reduzierende Eigenschaften. Erst nach langen Inkubationszeiten kommt es zu einer Reaktion mit dem eigentlichen Werkstoff.

Das korrosive Verhalten von Pb-17Li gegenüber Stählen kommt dem des unlegierten Bleies sehr nahe (vgl. Kap. 4.13). Dies wird durch Untersuchungen von Stählen in Lithium-Blei-Legierungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung bestätigt. Korngrenzenangriff wie von reinem Lithium findet man in Legierungen mit bis zu 50 M-% Blei. Bei Legierungen mit hohem Bleigehalt (99 M-%) tritt kein Korngrenzeneffekt auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Schmelze und Stahl ist stark vom Bleigehalt bestimmt. Sie nimmt mit steigenden Bleianteilen ab. Dieses Verhalten kann mit der durch den höheren Bleianteil schlechter werdenden Benetzung in Zusammenhang gebracht werden /144/. Die eutektische Legierung enthält wegen des Vorliegens der intermetallischen Phase PbLi nur rund 79 M-% ungebundenes Blei, was bei der vergleichenden Betrachtung der Flüssigmetalle zu berücksichtigen ist. Das gebundene Blei "verdünnt" die Schmelze in Bezug auf das als Lösungsmittel für metallische Elemente wirkende Blei.

Lithium wurde in zahlreichen Experimenten bezüglich seiner Korrosivität gründlich untersucht, z.B.: /120,129,132,285-287/. Man beobachtet dabei zwei verschiedene Vorgänge, einen Auflösungsangriff und chemische Reaktionen.

Der Auflösungsangriff betrifft vor allem das Nickel. Die chemischen Reaktionen finden zwischen Stahlelementen und gelösten Verunreinigungen im Lithium statt. Ein wichtiges Reaktionsprodukt stellt dabei Li_9CrN_5 dar. Sehr ausgeprägt verlaufen diese Reaktionen bei den Austeniten. Hier beobachtet man, daß der Lösungsangriff sich nicht auf die Werkstoffoberfläche beschränkt, sondern eine deutliche Korngrenzendurchdringung erfolgt. Dieser korngrenzenaktive Reaktionsmechanismus ist sehr typisch für das Lithium. Dadurch stellt sich eine Destabilisierung des Austenitgefüges in der Randzone ein und eine poröse, ferritische und an Nickel stark verarmte Korrosionszone auf der Metalloberfläche ist die Folge. Die martensitischen 12% Cr-Stähle sind hingegen beständiger gegenüber Lithium, weil sie nur einen geringen Nickelgehalt aufweisen. Neben der schwachen Lösung von Eisen und Chrom treten Reaktionen der Karbide in der Oberfläche auf. Meist erfolgt eine leichte Entkohlung der Randzone. Auch wird Li_9CrN_5 als Reaktionsprodukt nachgewiesen. Eine Korngrenzendurchdringung wird nicht beobachtet.

Die experimentellen Daten zur Korrosion von Stählen durch Bleischmelzen sind unsystematisch und unzureichend /119,137,288,289/ und für die Korrosion durch Pb-17Li fehlt es an einer umfassenden Bewertung /119,138,290,291/. Für beide Flüssigmetalle gilt, daß zwischen Korrosivität und Lösungsvermögen für Stahlelemente eine Beziehung besteht. Der Korrosionsangriff aufgrund von Lösung metallischer Elemente tritt flächig ein, zum Teil der Kornorientierung folgend. Bedingt durch die höhere Löslichkeit der Stahlelemente in Blei ist die Korrosionsgeschwindigkeit höher als in Lithium. Blei und Pb-17Li zeigen nicht die bei Lithium auffällige Tendenz zur Korngrenzendurchdringung. Wie im Lithium werden die Austenite stärker angegriffen. Die deutlich höhere Löslichkeit des Nickels im Blei führt zu noch stärkeren korrosiven Veränderungen. Dadurch wird das Austenitgefüge der Randzone destabilisiert. Die Korngrenzen werden auf diese Weise in Mitleidenschaft gezogen, weil die Diffusionsgeschwindigkeit des Nickels in den Korngrenzen besonders hoch ist. Da die 12% Cr-Stähle keine so stark lösliche Komponente aufweisen, werden sie in den Randzonen kaum nachteilig verändert. Die geringere Reaktivität des Pb-17Li gegenüber Karbiden läßt keine Korngrenzeneffekte zu.

Die gleichmäßige Korrosion in Pb-17Li kann man in recht anschaulicher Weise über die Korrosionsrate R_i einzelner Stahlelemente i darstellen. Demnach gilt

$$R = \sum R_i \quad (8.12)$$

mit $R_i = k_i \cdot (C_{s,i} - C_i) \quad (8.13)$

Darin bedeutet: $C_{s,i}$ die Sättigungskonzentration der Komponente i in der Flüssigkeit; C_i die aktuelle Konzentration der Komponente i in der Flüssigkeit und k_i ist ein Geschwindigkeitsfaktor. Aus der Beziehung (8.9) wird deutlich, daß in einem statischen System die Lösungsgeschwindigkeit mit wachsender Versuchszeit gegen Null geht, da mit Eintreten der Sättigung $C_{s,i} = C_i$ gilt. Der Geschwindigkeitsfaktor k_i stellt den Bezug zum realen System her. So liegt dort selten ein linearer Verlauf der Korrosionsgeschwindigkeit vor. Dieser Verlauf läßt sich experimentell sehr schwer ermitteln und wird von vielen Parametern beeinflusst /292/. Eigene Beobachtungen ergaben eine Sättigung in einem kleinen Kapselsystem nach ungefähr 3000 h. Dieser Wert wurde auch in der Literatur bestätigt /138/.

Da Blei und Pb-17Li in der Reaktionscharakteristik vergleichbar sind, war zu erwarten, daß in den Zugversuchen in reinem Pb gegenüber denen mit Pb-17Li kein Unterschied auftritt. Diese Annahme stützt sich auf die Tatsache, daß Pb wegen der anfänglich langsamen Reaktionsgeschwindigkeit im Zugversuch keine Möglichkeit bekommt, sein größeres Lösungsvermögen in eine vermehrte Schädigung umzusetzen. Die deckungsgleichen Kurvenläufe in Pb- und Pb-17Li bestätigen dies. In Pb stellt sich wie in Pb-17Li eine Querschnittsminderung durch lokalen Oberflächenangriff ein. Man ermittelt ebenfalls eine geringere maximale Zugkraft. Auf den ungeschädigten Querschnitt bezogen bleibt die Festigkeit jedoch unbeeinflusst. Lithium dagegen zeigt wiederum den Effekt der Flüssigmetallversprödung, der aus eigenen Versuchen an einer anderen Charge des gleichen Werkstoffes X 18 CrMoVNb 12 1 bekannt ist /110/ (vgl. Abb. 7.11-7.13). Der Grund für diese Versprödung liegt in der korngrenzenaktiven Reaktivität des Lithiums. Der Vorgang setzt erst mit Beginn des Einschnürvorganges ein. Die Matrix wird vorher durch Anrißbildung nicht geschwächt. So werden die Festigkeitswerte des Ausgangsmaterials erreicht.

Auch Langzeitversuche (Zeitstandversuche) wurden mit reinem Blei durchgeführt (vgl. Abb. 7.36a). In diesen Versuchen wurde die höhere Korrosivität des Pb gegenüber Pb-17Li bestätigt. Es stellt sich ein schneller oberflächlicher Materialabtrag ein (vgl. 7.57), der eine Oberflächenschädigung in kürzerer Zeit zur Folge hat. Die Standzeit erfährt folgerichtig eine weitere Erniedrigung.

Auch Erfahrungen bezüglich der unterschiedlichen Einsetzeignung von Austeniten und Martensiten konnten gesammelt werden (vgl. Abb. 7.61, 7.62). In den Versuchen wurden die Kapselteile, die direkten Kontakt mit Pb-17Li haben, aus vergleichbaren ferritisch-martensitischem Material gefertigt. Für die aufgeschweißten Flansche wurden dagegen austenitische Werkstoffe verwendet. Im Schweißbereich wurde an einer Kapsel der in Abb. 7.61 festgehaltene Flüssigmetallschaden, der zur Leckage der Kapsel führte, festgestellt. Beim Austenit ist ein deutlicher Korngrenzeneffekt zu sehen (vgl. Abb. 7.62b). Nickel diffundiert über Korngrenzen aus dem Material heraus und wird in dem Flüssigmetall gelöst. Infolge dessen bildet sich eine vollständige Korngrenzenauflösung aus. Der Martensit ist dagegen nur oberflächlich angegriffen (vgl. Abb. 7.62a).

Aufgrund der erkannten Korrosionsschäden sind Überlegungen bezüglich eines aktiven Korrosionsschutzes angestellt worden /119,129,286,287,293/. Es ergeben sich drei Möglichkeiten. Zunächst kann man Einfluß auf den metallurgischen Zustand des Werkstoffes nehmen. Es gilt, den Nickelgehalt möglichst gering zu halten oder eventuell durch ein vergleichbares Legierungselement mit geringerer Löslichkeit in den Flüssigmetallen zu ersetzen. Ebenso sollte man versuchen, den Kohlenstoffgehalt auf ein Minimum zu reduzieren und auch Chrom eventuell durch stärker bindende Karbidbildner zu substituieren. Der Stabilisierung der Karbidmikrostruktur kommt eine wesentliche Bedeutung zu. Gerade diese Stabilität hat zur Folge, daß die ferritisch-martensitischen Werkstoffe eine konstante Oberflächenzusammensetzung behalten, und in Pb und Pb-17Li nur ein Materialabtrag, in Lithium nahezu kein Effekt auftritt. In den Austeniten wird die Karbidstabilität unwirksam, da Nickel in großen Anteilen über die Korngrenzen nach außen diffundiert und gelöst wird. An Korngrenzen ausgeschiedene Karbide werden bei diesem Vorgang mitgerissen und gehen ebenfalls in Lösung. In Lithium erfolgt ein Korngrenzenangriff und in Pb sowie Pb-17Li eine Auszehrung der Korngrenzen von außen her.

Eine zweite Möglichkeit der Einflußnahme auf den Korrosionsvorgang ist die Zugabe von Titan oder Zirkon zum Flüssigmetall. Diese Metalle reagieren mit Kohlenstoff und Stickstoff in der Oberfläche, dabei bilden sich schützende Karbid- oder Nitridverbindungen. Bei entsprechendem Mengenverhältnis können diese Schutzschichten durch ständige Neubildung selbst ausheilen, falls sie unter einem mechanischen Beanspruchszustand geschädigt worden sind. Auch die

Zugabe von chemischen Elementen ist denkbar, die die Reaktivität des Bleies herabsetzt (z.B. Li zu Pb).

Die dritte und letzte Möglichkeit ist das Auftragen von Schutzschichten auf das eingesetzte Material. Durch Oxidation können Oxidschichten aufgebaut werden. Diese versprechen im Falle der Bleikorrosion sicherlich kurzfristig Erfolg. Platzen diese Schichten jedoch auf, so ist ein Ausheilen wegen des geringen Sauerstoffpotentials kaum möglich. Hier besitzen Werkstoffe, die bei sehr geringen Sauerstoffpotentialen eine Oxidschicht aufbauen, gewisse Vorteile. Schutzschichten auf Aluminium-Basis sind auch erprobt worden. Der Erfolg war unterschiedlich. Das größte Problem besteht in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Grundwerkstoff. Es treten sehr schnell Risse auf. Sobald das Flüssigmetall Kontakt mit der Werkstoffoberfläche bekommt, setzt u.U. eine verstärkte Reaktion ein.

9. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die Eignung des 12% Cr-Stahles X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914) als Strukturwerkstoff im Blanketbereich eines Tokamakreaktors in Kontakt mit der flüssigen Legierung Pb-17Li zu untersuchen. Dabei galt es, die unterschiedlichen mechanischen und thermischen Beanspruchungsformen, denen die Blanketstrukturen bedingt durch die Betriebsweise eines Tokamaks unterliegen, in Laborversuchen zu simulieren. Zu diesem Zweck wurden Zugversuche zwischen RT und 300°C, Zeitstand-, Kurzzeitermüdungs- und Ermüdungsrißwachstumsversuche zwischen 500°C und 650°C durchgeführt. Die NET-Studie sieht unter anderem ein wassergekühltes Flüssigmetallblanket mit der eutektischen Legierung Pb-17Li vor. Daher wurden die Experimente als Kapselversuche mit einer stagnierenden Schmelze ausgelegt, da im wassergekühlten Blanket durch die externe Wärmeabfuhr nur geringe Strömungsgeschwindigkeiten des flüssigen Brutblankets zu erwarten sind.

Die Werkstoffeigenschaften des Stahles wurden unter gleichzeitiger mechanischer und korrosiver Beanspruchung untersucht. Referenzversuche unter gleichen Versuchsbedingungen an Luft oder in Argon dienten dazu, Hinweise auf Veränderungen der mechanischen Eigenschaften durch das Flüssigmetall zu erhalten. Das Versuchsprogramm wurde durch begleitende Untersuchungen in reinem Blei und Lithium komplettiert, um die Reaktionen der Pb-17Li-Legierung denen der einzelnen Legierungselemente gegenüberstellen zu können. Mikroanalytische Untersuchungsmethoden wie TEM, AES, MS, GDOS u.a. wurden herangezogen, um im Festkörper gefügestrukturelle Veränderungen zu suchen und Hinweise zum Reaktionsmechanismus zwischen Flüssigmetall und Werkstoff zu erhalten.

Der Stand des Wissens über den Einfluß von Lithium und Blei auf das Werkstoffverhalten austenitischer wie martensitischer Werkstoffe ließ in Pb-17Li deutliche Flüssigmetalleffekte erwarten. So war bekannt, daß Lithium stark reduzierend auf Passivschichten wirkt, was schnell zur Benetzung führt. Zudem läuft die eigentliche Reaktion über einen ausgeprägten Korngrenzenangriff ab, der zu einer interkristallinen Versprödung führt. Vom Blei wußte man, daß es eine hohe Korrosivität besitzt. Der Lösungsangriff ist dabei auf die Oberfläche beschränkt und erfolgt nicht über Korngrenzen in das Werkstoffinnere. Unter der Annahme, daß in der Legierung Pb-17Li Reaktionen sowohl des Lithiums als auch des Bleis ablaufen müßten, war mit einem schnell einsetzenden

Korrosionsangriff und damit verbunden mit einer Versprödung des Werkstoffs zu rechnen.

Der untersuchte Werkstoff 1.4914 ist eine für das NET-Projekt eigens hergestellte Charge (MANET-1). Der Werkstoff besitzt eine ausgewogene Legierungszusammensetzung mit einem sehr niedrigen Gehalt an Nickel, das wegen seiner hohen Löslichkeit in Flüssigmetallen in erster Linie zu entsprechenden Flüssigmetalleffekten Anlaß gibt. Der Gehalt an Verunreinigungen wie S, P u.a. ist auf ein Minimum reduziert. Eine aufwendige Wärmebehandlung erzeugt ein stabiles, gleichmäßiges und feinkörniges Gefüge. Lediglich lange Auslagerungszeiten können über Alterungsvorgänge eine gewisse Abnahme der Matrixfestigkeit verursachen, was bei umwandlungsgehärteten Legierungen nicht ungewöhnlich ist. Durch eine starke Ausscheidungsbildung entlang der Korngrenzen und in der Matrix konnte der Verzerrungszustand im Gefüge weitgehend abgebaut und eine Deltaferritbildung verhindert werden. Der Stahl 1.4914 stand in einem optimierten Zustand als eine Art "Modell-Stahl" für die Untersuchungen im Flüssigmetall zur Verfügung.

In der eutektischen Pb-17Li-Legierung liegt ein quasi binäres System LiPb-Pb vor. Die stabile Phase LiPb setzt die chemische Aktivität des Lithiums sehr deutlich herab. Lithium hat praktisch keinen Anteil an den Korrosionsreaktionen der Pb-17Li-Legierung, die ausschließlich von Blei bestimmt werden. Die Löslichkeit nichtmetallischer Verunreinigungen in der Legierung ist äußerst gering. Das Lösungsverhalten gegenüber Metallen gleicht dem des Bleis. Insgesamt stellt die eutektische Legierung von der Reaktivität her ein verdünntes Blei dar. Da nur ungefähr 60% des Bleis in der Legierung als freies Blei vorliegen, ist dessen Korrosivität um einen vergleichbaren Prozentsatz herabgesetzt. Daraus leitet sich auch ab, daß die eutektische Legierung die Stahloberfläche schlecht benetzt und daß interkristalline Effekte auszuschließen sind. Die Flüssigmetallreaktionen basieren auf langsam ablaufenden, materialabtragenden Korrosionsvorgängen.

Diese beiden Gegebenheiten, auf der einen Seite ein strukturstabiler, optimierter Werkstoff und auf der anderen Seite ein langsam korrosiv wirkendes Flüssigmetall, haben zur Folge gehabt, daß in den durchgeführten Versuchen kein Flüssigmetalleffekt auftrat, der als kritisch hätte bewertet werden müssen.

Der Flüssigmetalleinfluß beruht auf der Benetzung und dem Spannungszustand in der oberflächennahen Region. Die Benetzung gilt als notwendige Voraus-

setzung, um einen Materialabtrag über einen Lösungsangriff des Pb-17Li einzuleiten. Ein erhöhter Spannungszustand kann zum einen die Benetzung durch Aufplatzen der Passivschicht beschleunigen und wegen der Abhängigkeit des chemischen Potentials vom Spannungszustand einen Korrosionsangriff verstärken. Mikrostrukturelle Vorgänge während des Flüssigmetallkontaktes finden im Werkstoff wegen des stabilen Ausscheidungsgefüges nicht statt. Diffusionsvorgänge interstitieller Elemente können nicht erfolgen, da diese in den Ausscheidungen und Sekundärphasen abgebunden sind.

Im Zugversuch tritt rasche Benetzung ein, weil der Verformungszustand in der Randzone so groß ist, daß Passivschichten schnell aufplatzen. Weist der Werkstoff an Luft eine Neigung zur Mikrorißbildung in der Oxydationsschicht auf, so stellt sich unter dem Einfluß des Pb-17Li eine Anrißbildung in der Werkstoffoberfläche ein. Zirkoncarbonitridpartikel, die in der Randzone gelegen sind, werden bei diesem Vorgang freigelegt. Dies kommt einer ausgeprägten Defektbildung gleich, die im Randbereich eine Kerbwirkung hervorruft. Es bildet sich ein erhöhter, mehrachsiger Spannungszustand aus, der ein Rißwachstum von außen einleitet. Die tragende Querschnittsfläche der Probe wird geschwächt. Dieses additive Rißwachstum kann zur Erklärung für die herabgesetzte maximale Zugkraft herangezogen werden. Vergrößerte Scherspannungs-Bruchflächen stützen diese Erklärung. Die Zugfestigkeit, bezogen auf den verringerten Querschnitt, ändert sich jedoch nicht. Der Bruchmodus, ein verformungsreicher Kegel-Tassen-Bruch bleibt ebenfalls von diesen Vorgängen unberührt. Eine Vorauslagerung im Flüssigmetall führt in anschließenden Zugversuchen zu einer leichten Festigkeitsabnahme, da die Matrixfestigkeit durch Alterung herabgesetzt wird. Versuche in reinem Blei verändern dieses Bild nicht. Dagegen führen Zugversuche in Lithium zu einer Flüssigmetallversprödung. Dabei kommt es nicht zur Festigkeitsabnahme, da der Vorgang über einen Korngrenzenangriff abläuft, der erst bei Erreichen der Zugfestigkeit einsetzt.

Fehlt der erhöhte Verformungszustand in der Randzone, wie dies im Kurzzeitermüdungs- und Zeitstandversuch der Fall ist, so tritt Benetzung erst nach einer längeren Inkubationszeit ein, in der die Passivschicht durch das Flüssigmetall aufgelöst wird. Demnach können im LCF-Versuch und im kurzzeitigen Zeitstandversuch keine Flüssigmetalleffekte auftreten. Eine Vorauslagerung im Medium läßt diese Inkubationszeit wegfallen. Das Zusammenwirken von schneller Benetzung mit dem Alterungseffekt läßt an

ausgelagerten Proben eine geringere Lebensdauer bzw. eine verminderte Standzeit erwarten.

Im LCF-Versuch hat das Flüssigmetall eine Art "Schutzmantel"-Wirkung. Im Argon-Versuch wird eine beschleunigte Anrißbildung beobachtet. Dies wird auf eine durch Oxidationsvorgänge hervorgerufene spröde Oberflächenschicht zurückgeführt. Als Oxidschicht bildet sich ein (Fe,Cr)-Spinell aus. Dieser Oxidfilm tritt in Wechselwirkung mit den oberflächennahen Gleitbändern. Die Irreversibilität der Gleitbewegung und die daraus resultierende Kerbwirkung der Oberflächenaufrauungen werden verstärkt. Eine schnellere Mikrorißbildung ist die Folge. Bei LCF-Versuchen in Pb-17Li kann eine spröde Oxidschicht nicht gebildet werden, weil das Sauerstoffpotential des Pb-17Li zu klein ist. Eine Anrißbildung wird daher verzögert. Zudem wurden bei LCF-Proben Ermüdungsanrisse entdeckt, die an der Rißspitze durch das Flüssigmetall abgestumpft wurden. Ein Rißwachstum kann dabei teilweise oder völlig zum Erliegen kommen. Man beobachtet somit im LCF-Versuch mit Pb-17Li längere Standzeiten als Folge des "Schutzmantel"-Effektes und der Wechselwirkung im Bereich der Rißspitze.

Im Zeitstandversuch mit Versuchszeiten über 1000 h bewirkt der korrosive Charakter des Flüssigmetalls einen materialschädigenden Effekt. Nach 1000 h ist die Phase der Benetzung und des beginnenden Materialabtrages abgeschlossen. Im weiteren Verlauf des Versuches erfolgt ein gleichmäßiger Korrosionsangriff. Es entsteht eine geschädigte Werkstoffoberflächenzone, in der bedingt durch die Abnahme partieller randnaher Querschnittsflächen eine erhöhte Spannung vorzufinden ist. Diese kann über beschleunigte Diffusionsvorgänge eine weitere Zunahme des Materialabtrages bewirken, da der Gradient des chemischen Potentials als die treibende Kraft eines Diffusionsstromes von der Spannung abhängt. Eine echte Anrißbildung stellt sich aber erst im Endstadium des Versuches ein, wenn die Spannung sich entsprechend erhöht hat. Die Defektbildung über Zirkonitridpartikel, die im oberflächennahen Bereich gelegen sind, ist letztendlich notwendige Voraussetzung, um das Versagen der Proben einzuleiten. Dies zeigt sich an der sehr starken, aber lokal beschränkten Einschnürzone. Aber auch große Streuungen der Standzeiten sprechen dafür, weil nicht immer die Voraussetzungen für eine massive Defektbildung gegeben sind.

Jeder Korrosionsvorgang ist von Gradienten der chemischen Aktivitäten abhängig. Solange ein Gefälle besteht, kann es zu einem Materialabtrag kommen. Nach eigenen Beobachtungen stellt sich in den verwendeten stagnierenden Flüssigmetallsystemen nach etwa 3000 h eine Sättigung ein. Versuche, die wesentlich länger laufen, sind daher ohne Aussagekraft in Bezug auf den Flüssigmetalleffekt.

Im Hinblick auf die praktische Bedeutung der gesamten Ergebnisse läßt sich folgendes festhalten: Die eutektische Legierung Pb-17Li stellt eine Blanketflüssigkeit dar, die sicher und unproblematisch zu handhaben ist. Im technischen Umgang werden der hohe Schmelzpunkt und die hohe Dichte die Hauptnachteile darstellen. Als Mechanismus chemischer Reaktionen gegenüber dem martensitischen Stahl 1.4914 ist ein ebenmäßiger Korrosionsangriff zu nennen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch recht langsam, so daß der Vorgang technisch durch eine entsprechende Auslegung der Komponenten beherrschbar sein wird. Als wichtiges Auslegungskriterium gilt hierbei die Beachtung der ermittelten Temperatureinsatzgrenzen von ungefähr 450°C. Das Flüssigmetall beeinflußt die mikrostrukturellen Eigenschaften des Festkörpers nicht, womit Versprödungseffekte ausgeschlossen werden können. Es kann daher kein plötzliches, instabiles Rißwachstum eintreten, das sofortiges Versagen von Komponenten auslösen könnte.

Aus diesen Feststellungen lassen sich auch noch weitere notwendige Untersuchungen ableiten. So wird es sicher erforderlich sein, Zeitstandversuche in langsam umlaufendem Medium durchzuführen, um den Sättigungseffekt auszuschließen. Die Ermüdungsversuche sollten ebenfalls auf längere Zeiten, u.U. unter Anwendung von Haltezeiten, ausgedehnt werden, um einen möglichen Korrosionseinfluß untersuchen zu können. Zusätzlich müßten bestrahlte Proben in dem Flüssigmetall einem ähnlichen Versuchsprogramm unterworfen werden. Jedoch wird die Realisierung solcher Versuche wegen massiver technischer Probleme noch lange auf sich warten lassen.

10. Abkürzungen und Formelzeichen

AAS	Atom-Absorptions-Spektroskopie
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
ASTM	American Society for Testing and Materials
COD	Crack Opening Displacement
CT	Compact Tension
D	Deuterium
DBTT	Ductile Brittle Transition Temperature
DEMO	Demonstration Fusion Reactor
DMS	Dehnmeßstreifen
EDS	Energie Dispersive Spektroskopie
DPA	Displacement per Atom
EDZ	Ebener Dehnungs-Zustand
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
ESZ	Ebener Spannungs-Zustand
FCG	Fatigue Crack Growth
GDOS	Glow Discharge Optical Spectroscopy
HCF	High Cycle Fatigue
HV	Härte nach Vickers
JET	Joint European Torus
LAM	Low Activation Materials
LCF	Low Cycle Fatigue
LME	Liquid Metal Embrittlement
MHD	Magneto-Hydrodynamischer Druckverlust
MS	Mikrosonde
NET	Next European Torus
PCA	Prime Candidate Alloy
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RT	Raumtemperatur
STEM	Scanning Transmission Elektronen Mikroskop
T	Tritium
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
UHV	Ultrahochvakuum
WEZ	Wärmeeinflußzone
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung

A	Bruchdehnung
A_g	Gleichmaßdehnung
A_o	Ausgangsquerschnitt
a	Rißlänge
a_i	Chemische Aktivität des Elements i
b	Dauerfestigkeitsexponent
B	Probenbreite
C	Compliance-Nachgiebigkeit
c	Ermüdungs-Zähigkeitsexponent
c_p	Spezifische Wärme
$c_{i,j}$	Konzentration
d	Partikeldurchmesser
D_b	Korngrenzendiffusions-Konstante
E	Elastizitätsmodul
F	Kraft
G	Energiefreisetzungsrates bei Rißverlängerung bzw. Rißöffnungsarbeit
ΔH_m	Schmelzwärme
J_t	Dichte des Diffusionsstromes
K	Faktor des Meßstreifens
K	Spannungsintensität
K_c	ΔK bei $K_{max} = K_c$
K_{th}	ΔK bei $K_{min} = K_{th}$
ΔK	Spannungsintensität bei ΔP
K'	Zyklischer Festigkeitskoeffizient
k	Boltzmann-Konstante
l	Ausgangslänge
Δl	Längenänderung
n	Rotationsfaktor
n	Norton-Exponent
n	Anzahl der Meßwerte
n'	Zyklischer Verfestigungskoeffizient
N	Zyklenzahl
N_f	Anzahl der Zyklen bis zum Bruch
P	Last
$P(\sigma)$	Extrapolationsparameter
Q	Aktivierungsenergie
q	Spannungskonzentrations-Faktor

R	Lastverhältnis (P_{\min}/P_{\max})
R	Allgemeine Gaskonstante
R	Korrosionsrate
R_m	Zugfestigkeit
$R_{p0,2}$	0,2%-Streckgrenze
s	Schädigungsparameter
s^2	Varianz
s	Standardabweichung
$s_{\bar{x}}$	Standardabweichung des Mittelwertes
T_m	Schmelzpunkt
T	Temperatur
t	Zeit
t_B	Zeit bis zum Bruch
t_{α}	Studentscher Faktor
U_A	Ausgangsspannung
U_E	Speisespannung
u	Verschiebung in x-Richtung
U	Verformungsenergie
v	Rißöffnung an Probenstirnseite
W	Probenweite
w	Schädigungsparameter
\bar{x}	Mittelwert
x_i	Meßwerte
Z	Einschnürdehnung
Γ	Integrationsweg
γ	Oberflächenenergie
δ	Rißuferverschiebung
δ_t	Rißöffnungsverschiebung
δ	Korngrenzendicke
ε	Dehnung
$\Delta\varepsilon_e$	elast. Dehnungs-Amplitude
$\Delta\varepsilon_p$	plast. Dehnungs-Amplitude
$\Delta\varepsilon_t$	tot. Dehnungs-Amplitude
ε'_f	Ermüdungs-Zähigkeitsexponent
$\dot{\varepsilon}_s$	Sekundäre, min. Kriechgeschwindigkeit
η	Viskosität

η	Beweglichkeit diffundierender Atome
λ	Abkühlungsparameter
μ	Chemisches Potential
ρ	Dichte
ρ_{el}	Spezifischer elektrischer Widerstand
σ	Spannung, Zugnormalspannung
σ_{eff}	Wirkende Spannung
σ'_f	Dauerfestigkeitskoeffizient
$\Delta\sigma$	Spannungsamplitude
τ	Scherspannung
∇	Nabla-Operator
Ω	Atomares Volumen

11. Literatur

- /1/ Kessler, G. et al.; KfK-Nachr. 20 (1988) 200
- /2/ Schulten, R.; Atomwirtschaft Jan. (1989) 25
- /3/ Schmitt, D.; Die Wirtschaftlichkeit der Kernenergie; in: Kernenergie heute; Dt. Atomforum e.V.; Inforum Verlag Bonn 1988; 17
- /4/ Henssen, H.; Energie wirt. Tagesfragen 38 (1988) 972
- /5/ Conrad, F.; KfK-Nachr. 20 (1988) 272
- /6/ Wartenberg, L.G.; Aktuelle energiepolitische Fragen; in: Kernenergie heute; Dt. Atomforum e.V.; Inforum Verlag Bonn 1988; 9
- /7/ Barnert, H.; Kernenergie als Quelle für zukunftsorientierte Energiesysteme; VDI-Ber. N 668 (1988) 13
- /8/ NET-Team; Concept and parameters of NET; Proc. of the 11-th int. conf. on plasma physics and controlled nuclear research; Kyoto, Nov. 13-20, 1986; 249
- /9/ Pease, R.S.; Plasma Phys. and Contr. Fus. 29 (1987) 1171
- /10/ N.N.; World survey of activities in controlled fusion research, 1986 Edition; IAEA, Vienna 1986
- /11/ Palumbo, D. et al.; J. Fus. Energy (1987) 105
- /12/ Raeder, J. et al.; Controlled nuclear fusion, John Wiley and Sons, New York 1986
- /13/ Klingelhöfer, R.; Grundlagen der Plasmaphysik und des Fusionsreaktors; KfK-Karlsruhe (Hrg.); Technik für die Kernfusion; Freiburger Graphische Betriebe 1985; 5

- /14/ Kulcinski, G.L.; J. Nucl. Mat. 122 + 123 (1984) 29
- /15/ Perkins, L.J. et al.; Advances in tandem mirror fusion power reactors; Proc. of the 4-th technical committee meeting and workshop on fusion reactor design and technology; Yalta 25 May-6 June, 1986; 423
- /16/ Wobig, H.; Plasma Phys. and Contr. Fus. 29 (1987) 1389
- /17/ Grieger, G. et al.; Advanced stellarator reactor and burner studies; Proc. of the 4th technical committee meeting and workshop on fusion reactor design and technology; Yalta 25 May - 6 June, 1986; 341
- /18/ Brossmann, U. et al.; Concept of an advanced stellarator; Proc. of plasma physics and controlled nuclear fusion research; Baltimore Sept. 1-8, 1982; Vol. III, 141
- /19/ Baker, C. et al.; A review of tokamak power reactor and blanket designs in the United States of America; Proc. of the 4th technical committee meeting and workshop on fusion reactor design and technology; Yalta 26 May - 6 June 1986; 247
- /20/ Baker, C.; J. Fus. Energy 7 (1988) 171
- /21/ Toschi, R.; The NET project; Proc. of the 4th technical committee meeting and workshop on fusion reactor design and technology; Yalta 26 May - 6 June 1986; 117
- /22/ Toschi, R. et al.; Fus. Tech. 14 (1988) 19
- /23/ Fiege, A.; KfK-Nachr. 19 (1987) 3
- /24/ Casci, F. et al.; The NET machine system integration and basic layout; Proc. of the 4th technical committee meeting and workshop on fusion reactor design and technology; Yalta 25 May - 6 June 1986; 169
- /25/ Raeder, J.; J. Fus. Energy 7 (1988) 151
- /26/ Chazalon, M. et al.; Fus. Tech. 14 (1988) 82

- /27/ Smith, D.L. et al.; Blanket comparison and selection study; Argonne National Laboratory 1984; ANL/FPP - 84 - 1
- /28/ Casini, G; Materials and design solution for breeding Tritium in INTOR; Proc. of the conf. on fusion technology; Jülich Sept. 13-17, 1982; 115
- /29/ Casini, G.; Thermal and structural design issues of breeding blankets for NET; Proc. of structural mechanics in reactor technology; Lausanne Aug. 17-21, 1987; Vol. N, 123
- /30/ Tas, H. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 178
- /31/ Borgstedt, H.U. et al.; Flüssige Brutstoffe; KTG-Tagung, Karlsruhe 2.-4. Juni 1987; Fachsitzung Materialien für Kernfusionsanlagen; Dt. Atomforum e.V., Bonn 1987, 81
- /32/ Malang, S. et al.; Fus. Tech. 14 (1988) 1343
- /33/ Airola, J. et al.; Nucl. Eng. and Design / Fusion 1 (1984) 185
- /34/ Dänner, W. et al.; Progress in design and analysis of the NET water cooled liquid breeder blanket; Proc. of the conf. on fusion technology; Avignon Sept. 8-12, 1986; 1281
- /35/ Baker, L.J. et al.; A helium cooled lithium-lead blanket for a DEMO tokamak reactor; *ibid*; 1267
- /36/ Smith, D.L.; J. Nucl. Mat. 122 + 123 (1984) 51
- /37/ Klueh, R.L. et al.; J. of Metals 37 (1985) 16
- /38/ Harries, D.R. et al.; J. Nucl. Mat. 133 + 134 (1985) 25
- /39/ Dabiri, A.E.; Material options for a commercial fusion reactor first wall; ORNL / FEDC 85/9; 1986

- /40/ Ghoniem, N.M. et al.; Selection of alloy steel type for fusion power applications in the 350°-500°C temperature range; Proc. of topical conf. on ferritic alloys for use in nuclear energy technologies; Snowbird, Utah, June 19-23, 1983, 185
- /41/ Igata, N.; J. Nucl. Mat. 133 + 134 (1985) 141
- /42/ Harries, D.R.; Ferritic/martensitic steels for use in near-term and commercial fusion reactors; Proc. of topical conf. on ferritic alloys for use in nuclear energy technologies; Snowbird, Utah, June 19-23, 1983; 141
- /43/ Schirra, M.; Charakterisierende thermische und mechanische Untersuchungen an einem Nb-legierten martensitischen 12% Cr-Stahl (W.Nr. 1.4914) mit abgesenktem Stickstoffgehalt; KfK-Bericht 3640; Aug. 1984
- /44/ Materna-Morris, E. et al.; The correlation between fracture behaviour and microstructure in a Nb-bearing fully martensitic steel of type 1.4914; Proc. of the int. conf. on materials for nuclear reactor core applications; Bristol Oct. 27-29, 1987; 263
- /45/ Möslang, A. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 1064
- /46/ Klueh, R.L. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 973
- /47/ Odette, G.R.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 921
- /48/ Harrod, D.L. et al.; Int. Met. Rev. 4 (1980) 163
- /49/ Borgstedt, H.U.; Metall 33 (1979) 264
- /50/ Mazey, D.J. et al.; J. Less Comm. Metals 100 (1984) 385
- /51/ Bethin, J. et al.; J. Nucl. Mat. 122 + 123 (1984) 864
- /52/ Gold, R.E. et al.; J. Nucl. Mat. 122 + 123 (1984) 759

- /53/ Butterworth, G.J.; Low activation structural materials for fusion; Proc. of the 15-th symp. on fusion technology; Utrecht Sept. 19-23, 1988; wird veröffentlicht
- /54/ Brager, H.R. et al.; J. Nucl. Mat. 133 + 134 (1985) 907
- /55/ Klueh, R.L. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 602
- /56/ Tupholme, K.W. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 650
- /57/ Nihoul, J.; Materialbeanspruchung in Fusionsanlagen nach dem Tokamakprinzip; KTG-Tagung Karlsruhe 2.-4. Juni 1987, Fachsitzung Materialien für Kernfusionsanlagen; Dt. Atomforum e.V., Bonn 1987; 3
- /58/ Engelmann, F. et al.; J. Nucl. Mat. 145-147 (1987) 154
- /59/ Koizlik, K. et al.; High Temp. - High Pressures 18 (1986) 127
- /60/ Ehrlich, K. et al.; Metallische Strukturwerkstoffe als Erste-Wandmaterialien; KTG-Tagung Karlsruhe 2.-4. Juni 1987, Fachsitzung Materialien für Kernfusionsanlagen; Dt. Atomforum e.V., Bonn 1987; 24
- /61/ Misra, B. et al.; Nuclear Techn. / Fusion 4 (1983) 1061
- /62/ Diegele, E. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 679
- /63/ Coen, V.; Corrosion problems in nuclear fusion reactors; European corrosion meeting, Karlsruhe 6.-10. April 1987, 111
- /64/ Anderko, K.; J. Nucl. Mat. 95 (1980) 31
- /65/ Chin, B.A. et al.; The effect of heat treatment on the impact properties of a 12Cr-1Mo-V-W steel; Proc. of topical conf. on ferritic alloys for use in nuclear energy technologies; Snowbird, Utah, June 19-23, 1983; 347
- /66/ Anderko, K. et al.; Optimazation work on niobium stabilized 12% Cr martensitic steels for breeder and fusion applications; ibid; 299

- /67/ Wassilew, C. et al.; unveröffentlichter Bericht des KfK; Sept. 1985
- /68/ Berns, H.; Härten und Vergüten von Stählen; in: Hornbogen, E. et al.; Die martensitische Phasenumwandlung und deren werkstofftechnische Anwendungen; DGM-Verlag 1986; 117
- /69/ Schirra, M. et al.; Charakterisierende Untersuchungen am martensitischen Stahl 1.4914 MANET-1; KfK-Ber. 4561; wird veröffentlicht
- /70/ Wassilew, C. et al.; unveröffentlichter Bericht des KfK, Feb. 1987
- /71/ Krause, Ch.; pers. Mitteilung
- /72/ Materna-Morris, E.; unveröffentlichter Bericht des KfK; Dez. 1986
- /73/ Krause, Ch. et al.; unveröffentlichter Bericht des KfK; März 1988
- /74/ Jeppson, D.W. et al.; Fus. Tech. 8 (1985) 1385
- /75/ Coen, V.; J. Nucl. Mat. 133 + 134 (1985) 46
- /76/ Jauch, U. et al.; Preparation and characterization of Li (17) Pb (83) eutectic alloy and the LiPb intermetallic compound; in: Thermophysical properties in the system Li-Pb; KfK-Ber. 4144, Sept. 1986; 2
- /77/ Hansen, M. et al.; Constitution of binary alloys; Mc Graw Hill, New York 1958
- /78/ Elliot, R.B. et al.; Constitution of binary alloys; first supplement; Mc Graw Hill, New York 1965
- /79/ Zalkin, A. et al.; J. Phys. Chem. 62 (1958) 689
- /80/ Saboungi, M.L. et al.; J. Chem. Phys. 68 (1978) 1375
- /81/ Buxbaum, R.E.; J. Less-Common Met. 97 (1984) 27
- /82/ De Schutter, F. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 744

- /83/ Bhat, N.P. et al.; Oxygen measurements in liquid Pb-17Li eutectic; Proc. of the 4th int. conf. on liquid metal engineering and technology; Avignon Oct. 17-21, 1988; 623
- /84/ Becher, W. et al.; Z. Metallkunde 72 (1981) 186
- /85/ Predel, B. et al.; Z. Metallkunde 70 (1979) 450
- /86/ Neubert, A.; Chem. Thermodynamics (1979) 971
- /87/ Jauch, U. et al.; Thermophysical properties of Li (17) Pb (83) eutectic alloy; in: Thermophysical properties in the system Li-Pb; KfK Ber. 4144, Sept. 1986; 25
- /88/ Tas, H. et al.; Instability of austenitic stainless steels in contact with liquid metals; Proc. of 4th int. conf. on liquid metal engineering and technology; Avignon Oct. 17-21, 1988; 523
- /89/ Barker, M.G. et al.; Determination of the solubility of oxygen in Pb-17Li; *ibid*; 206
- /90/ Alcock, C.B. et al.; Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 822
- /91/ Yonco, R.M. et al.; J. Nucl. Mat. 79 (1979) 354
- /92/ Fauvet, P. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 516
- /93/ Adams, P.F. et al.; J. Less. Com. Mat. 42 (1975) 325
- /94/ Yonco, R.M. et al.; Trans. Am. Nucl. Soc. 32 (1979) 270
- /95/ Ruff, O. et al.; Z. Anorg. Chem. 106 (1919) 91
- /96/ Niessen, A.K. et al.; CAL PHAD 7 (1938) 51
- /97/ Leavenworth, H.W. et al.; Acta Metal. 9 (1961) 19

- /98/ Selle, J.E.; Corrosion of iron-base alloys by lithium; Proc. of the int. conf. on liquid metal technology in energy production; Champion, Pennsylvania, May 3-6, 1976; 453
- /99/ Stevenson, D.A. et al.; Trans. Met. Soc. of AIME 221 (1961) 271
- /100/ Ali Khan, J.; Solubility of iron in liquid lead; Proc. of the conf. on material behaviour and physical chemistry in liquid metal systems; Karlsruhe March 24-26, 1981; 237
- /101/ Barker, M.G. et al.; Chemical aspects of the corrosion behaviour of type 316 stainless steel in liquid lithium and liquid sodium; *ibid*; 113
- /102/ Venkutraman, M. et al.; Bull. Alloy Phase Diagrams 9 (1988) 155
- /103/ Alden, T. et al.; Trans. Metall. Soc. of AIME 212 (1958) 15
- /104/ Rostoker, W. et al.; Embrittlement by liquid metals; Reinhold Publ. Corp. New York; 1960
- /105/ Kamdar, M.H.; Embrittlement by liquid metals; Materials Science Vol. 15; No. 4; Pergamon Press New York 1973
- /106/ Nicolas, M.G. et al.; J. Mat. Sci. 14 (1979) 1
- /107/ Old, C.F.; J. Nucl. Mat. 92 (1980) 2
- /108/ Stoloff, N.S.; Liquid and solid embrittlement; in: Latanision, R.M. et al.; Atomistics of Fracture; Plenum Press New York 1983; 921
- /109/ Kamdar, M.H.; Embrittlement by liquid and solid metals; The Metallurgical Society of AIME 1984
- /110/ Grundmann, M. et al.; Versuche zur Flüssigmetallversprödung von Fusionsreaktorwerkstoffen durch flüssiges Lithium; KfK-Bericht 3819; 1984
- /111/ Lynch, S.P.; Acta Met. 36 (1988) 2639

- /112/ Robertson, W.M.; Met. Trans. 1(1970) 2607
- /113/ Chaevskii, M.I.; Sov. Mat. Sci. 1 (1965) 433
- /114/ Gordon, P. et al.; Met. Trans. A 131 A (1982) 457
- /115/ Stoloff, N.S. et al.; Acta Met. 11 (1963) 251
- /116/ Kamdar, M.H.; Fracture in liquid metal environments; Proc. of the 6th int. conf. on fracture (ICF 6); New Delhi Dec. 4-10, 1984; 3851
- /117/ Edwards, G.R. et al.; Fus. Tech. 8 (1985) 937
- /118/ Nicolas, M.G.; A survey of literature on liquid metal embrittlement of metals and alloys; in: Kamdar, M.H.; Embrittlement by liquid and solid metals; the Metallurgical Society of AIME 1984; 27
- /119/ Tortorelli, P.F. et al.; J. Nucl. Mat. 103 & 104 (1981) 621
- /120/ Chopra, O.K. et al.; J. Nucl. Mat. 122 & 123 (1984) 1201
- /121/ Borgstedt, H.U. et al.; Nucl. Eng. and Design/Fusion 3 (1986) 273
- /122/ Edwards, G.R. et al.; Fus. Tech. 10 (1986) 243
- /123/ Chopra, O.K. et al.; Corrosion and tensile properties of ferritic steels and weldments in a flowing Pb-17Li environment; Proc. of the 4th int. conf. on liquid metal engineering and technology; Avignon Oct. 17-21, 1988; 529
- /124/ Coen, V. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 740
- /125/ Coen, V. et al.; Stress corrosion of 1.4914 steel in Pb-17Li and liquid metal embrittlement (LME) susceptibility of its welded structure; Proc. of the 4th int. conf. on liquid metal engineering and technology; Avignon Oct. 17-21, 1988; 526
- /126/ Borgstedt, H.U. et al.; Werkst. u. Korr. 26 (1975) 103

- /127/ Chopra, O.K. et al.; Fus. Tech. 8 (1985) 1956
- /128/ Klueh, R.L. et al.; Liquid-metal test procedures; in: in Ailor, W.H.; Handbook of corrosion testing and evaluation; John Wiley and Sons, New York 1971; 405
- /129/ Borgstedt, H.U. et al.; Werkst. u. Korr. 30 (1979) 91
- /130/ Borgstedt, H.U. et al.; Applied Chemistry of the alkali metals; Plenum Press New York 1987
- /131/ Coen, V.; J. Nucl. Mat. 133 & 134 (1985) 46
- /132/ Tortorelli, P.F. et al.; J. Mat. for Energy Systems 2 (1981) 5
- /133/ Tortorelli, P.F.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 722
- /134/ Chopra, O.K. et al.; Corrosion of austenitic and ferritic steels in flowing lithium environment; in: Alloy development for irradiation performance; semiann. prog. rep. March 1986; DOE/ER-0045/16; 186
- /135/ Chopra, O.K. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 715
- /136/ Berry, W.E.; Corrosion in nuclear applications; J. Wiley and Sons, New York 1971; 307
- /137/ Broc, M. et al.; Behaviour of ferritic steels in the presence of flowing purified liquid lead; Proc. of the 3rd int. conf. on liquid metal engineering and technology; Oxford April 9-13, 1984; 361
- /138/ Tortorelli, P.F. et al.; Compatibility of stainless steel with Pb17Li; Proc. of int. corrosion forum; Houston March 22-26, 1982; 1
- /139/ Tortorelli, P.F.; Corrosion and mass transfer of ferrons alloys in Pb17Li; Proc. of the 4th int. conf. on liquid metal engineering and technology; Avignon Oct. 17-21, 1988; 528

- /140/ Dekeyser, J. et al.; Corrosion of structural materials in a Li₁₇Pb₈₃ natural convection stand; Proc. of 4th Int. ENS/ANS Conf. (ENC-4); Geneva June 1-6, 1986; Vol. 3, 111
- /141/ Broc, M. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 710
- /142/ Borgstedt, H.U. et al.; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 728
- /143/ Chopra, O.K. et al.; J. Nucl. Mat. 141-143 (1986) 566
- /144/ Wilkinson, B.D. et al.; J. Nucl. Mat. 103 + 104 (1981) 669
- /145/ Chopra, O.K. et al.; J. Nucl. Mat. 103 + 104 (1981) 651
- /146/ Chopra, O.K. et al.; Low-cycle fatigue behaviour of HT-9 alloy in a flowing lithium environment; Proc. of topical conf. on ferritic alloys for use in nuclear energy technologies; Snowbird, Utah, June 19-23, 1983; 481
- /147/ Spencer, R.E. et al.; J. Mat. for Energy Systems 4 (1983) 187
- /148/ N.N.; DIN-Norm 50145: Zugversuch; Beuth Verlag GmbH Berlin 1975
- /149/ N.N.; Annual book of ASTM standard, Vol. 03.01; American society for testing and materials 1987
- /150/ Danzer, R. et al.; Z. Werkstofftech. 18 (1987) 19
- /151/ Sachs, L.; Statistische Methoden: Planung und Auswertung; Springer Verlag Berlin 1988, 6. Aufl.
- /152/ Stockhausen, M.; Mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme; Steinkopff Verlag Darmstadt 1987, 2. Aufl.
- /153/ Graf, U. et al.; Formeln und Tabellen der angewandten mathematischen Statistik; Springer Verlag Berlin 1987; 3. Aufl.
- /154/ Bruhn, J.; Statistische Verfahren; Vieweg Verlag Braunschweig 1986

- /155/ Müller, G.W. et al.; Basic-Programme für die angewandte Statistik; Oldenburg Verlag München 1985; 2. Aufl.
- /156/ El-Magd, E. et al.; Z. Werkstofftech. 17 (1986) 211
- /157/ Schirra, M.; pers. Mitteilung
- /158/ N.N.; DIN 50118: Zeitstandversuche unter Zugbeanspruchung; Beuth Verlag GmbH Berlin 1982
- /159/ Hearn, E.J.; Mechanics of materials; Pergamon Press Oxford 1985, 2nd Ed., 858
- /160/ Le May, J.; Trans. of the ASME 101 (1979) 326
- /161/ Granacher, J. et al.; Archiv f.d. Eisenhüttenwesen 43 (1972) 699
- /162/ Bungardt, K. et al.; DEW-Techn. Ber. 1 (1961) 84
- /163/ Manson, S.S. et al.; Nat. Admis. Cttee. Aeronautics, Tech. Note 2890; 1953
- /164/ Orr, R.L. et al.; Trans. Amer. Soc. Metals 46 (1954) 113
- /165/ Larson, F.R. et al.; Trans. of the ASME 74 (1952) 765
- /166/ Schirra, M. et al.; Zeitstand- und Strukturuntersuchungen am SNR-Strukturwerkstoff X 6CrNi 1811 (1.4948) im Rahmen des Extrapolationsprogrammes; KfK-Ber. 3397, Mai 1985
- /167/ Schirra, M.; Das Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten des SNR-300 Strukturwerkstoffes X 6CrNi-1811 (1.4948) KfK-Ber. 4273; Feb. 1988
- /168/ Danzer, R.; Lebensdauer hochfester metallischer Werkstoffe im Bereich hoher Temperaturen; Gebr. Bornträger Berlin 1988
- /169/ Monkman, F.C. et al.; Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 56 (1956) 593

- /170/ Norton, F.H.; The creep of steel at high temperatures, Mc Graw Hill New York 1929
- /171/ N.N.; DIN 50100: Dauerschwingversuch; Beuth Verlag GmbH Berlin 1978
- /172/ Harig, H.; Größeneinfluß bei Ermüdungsvorgängen; in: Munz, D.; Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe; DGM Verlag Oberursel 1985; 285
- /173/ Böhm, J. et al.; Z. Werkstofftech. 13 (1982) 120
- /174/ Lachmann, E. et al.; Effect of specimen size on low-cycle-fatigue; Proc. of the 2nd int. conf. on fatigue and fatigue thresholds; Birmingham Sept. 3-7, 1984; 1281
- /175/ Rie, K.T. et al.; Z. Werkstofftech. 13 (1982) 244
- /176/ Sumner, G. et al.; Techniques of high temperature fatigue testing; Elsevier App. Sci. Pub. London 1985
- /177/ Hearn, E.J.; Mechanics of materials; Pergamon Press Oxford 1985, 2nd Ed.; 601
- /178/ Schanz, G.W.; Sensoren; Hüthig Verlag Heidelberg 1986; 252
- /179/ Bornhard, J.F.; HBM-Meßtechnische Briefe 4 (1968) 3
- /180/ Keil, S.; HBM-Meßtechnische Briefe 8 (1972) 1
- /181/ Dahl, W.; Verhalten von Stahl bei schwingender Beanspruchung; Verlag Stahleisen Düsseldorf 1978
- /182/ Coffin, L.F.; Appl. Mat. Res. 1 (1962) 129
- /183/ Mitchell, M.R.; Fundamentals of modern fatigue analysis for design, in: Fatigue and microstructures; American Soc. Met. 1979; 385

- /184/ Landgraf, R.W.; Cyclic stress-strain and fatigue characterisation of engineering alloys; Proc. of the int. symp. on low cycle fatigue strength and elasto-plastic behaviour of materials; Stuttgart Oct. 8-9, 1979; 285
- /185/ Muralidharan, U. et al.; J. Eng. Mat. Tech. 110 (1988) 55
- /186/ Foss, S.K.; J. Test. and Eval. 16 (1988) 470
- /187/ Stanzl, S.E.; Res. Mech. 5 (1982) 241
- /188/ Schwalbe, K.H.; Bruchmechanik metallischer Werkstoffe; Hanser Verlag München 1980
- /189/ Ewalds, H.L. et al.; Fracture mechanics; E. Arnold Publ. 1984
- /190/ Hoepfner, D.W. et al.; Eng. Fract. Mech. 6 (1974) 47
- /191/ Miller, M.S. et al.; An analysis of several fatigue crack growth rate (FCGR) descriptions; in: Hudak, S.J. et al.; Fatigue crack growth measurement and data analysis; ASTM STP 738, 1981; 205
- /192/ Keisand, L.R. et al.; J. Test. and Eval. 7 (1979) 270
- /193/ Glinka, G. et al.; Total fatigue life calculations in notched SAE 0030 cast steel under variable loading spectra; in: Lewis, J.C. et al.; Fracture mechanics ASTM STP 791, 1983; I-427
- /194/ Hudak, S.J. et al.; Development of standard methods of testing and analysing fatigue crack growth rate data; Tech. Rep. AFML-TR-78-40 May 1978
- /195/ Yoder, G.R. et al.; Procedures for precision measurement of fatigue crack growth rate using crack opening displacement techniques; in: Hudak, S.J. et al.; Fatigue crack growth measurement and data analysis; ASTM STP 738 1981; 85
- /196/ Saxena, A. et al.; Int. J. of Fract. 14 (1978) 453

- /197/ Allen, R.J. et al.; Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct. 11 (1988) 45
- /198/ Kolednik, O.; A new procedure for calculation COD from the plastic-clip-gauge displacement for CT-specimens; Proc. of the 7th europ. conf. on fracture (ECF7); Budapest Sept. 19-24, 1988, 702
- /199/ Griffiths, J.R. et al.; Mat. Sci. Eng. 11 (1973) 305
- /200/ Jack, A.R. et al.; Acta Met. 20 (1972) 857
- /201/ Clark, W.G. et al.; Eng. Fract. Mech. 2 (1970) 107
- /202/ Broek, D. et al.; The effect of sheet thickness on the fatigue crack propagation in 2024-T3 alclad sheet material; Tech. Rep. NLR-TR M.2129, April 1963
- /203/ Snowden, K.U. et al.; An effect of specimen size on fatigue crack growth and plastic zone size; Proc. of the int. conf. on fracture mechanics technology applied to material evolution and structure design; Melbourne Aug. 10-13, 1982; 475
- /204/ Brothers, A.J. et al.; J. Basic Eng. 89 (1967) 19
- /205/ Sullivan, A.M. et al.; J. Test. and Eval. 5 (1977) 96
- /206/ Clark, W.G., J. Mat. 6 (1971) 134
- /207/ Shahinian, P.; Nucl. Tech. 30 (1976) 390
- /208/ Rickerby, D.G. et al.; Eng. Fract. Mech. 19 (1984) 585
- /209/ James, L.A.; Specimen size considerations in fatigue growth testing; in: Hudak, S.J. et al.; Fatigue crack growth measurement and data analysis; ASTM STP 378, 1981; 45
- /210/ Barsom, J.M. et al.; Eng. Fract. Mech. 2 (1971) 301
- /211/ Carman, C.M. et al.; J. Basic Eng. 88 (1966) 792

- /212/ Frost, N.E. et al.; J. Mech. Eng. Sci. 3 (1961) 295
- /213/ Frost, N.E. et al.; J. Mech. Phys. Solids 6 (1958) 92
- /214/ Stanzl, S.; Z. Metallkunde 71 (1980) 195
- /215/ Schumann, H.; Metallographie; VEB Dt. Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig 1988, 12. Aufl.
- /216/ N.N.; DIN 50133: Härteprüfung nach Vickers; Beuth Verlag Berlin 1985
- /217/ Engel, L. et al.; An atlas of metal damage; Wolfe Publ. Ltd. London 1981
- /218/ Pohl, M.; Elektronenmikroskopie bei der Schadensanalyse; in: Lange, G.; Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle; DGM-Verlag Oberursel 1983; 49
- /219/ Reimer, L. et al.; Rasterelektronenmikroskopie; Springer Verlag Berlin 1973
- /220/ Bethge, H. et al.; Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik; Springer Verlag Berlin 1982
- /221/ Gjønnes, J. et al.; Prakt. Met. 24 (1987) 76
- /222/ Dudek, H.J.; Z. Werkstofftech. 18 (1987) 299
- /223/ Heimendahl, M.; Einführung in die Elektronenmikroskopie; Vieweg Verlag Braunschweig 1970
- /224/ Egerton, R.F.; Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope; Plenum Press New York 1986
- /225/ Gasserbauer, M. et al.; Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, AES und XPS; Springer Verlag Berlin 1986
- /226/ Viefhaus, H.; Auger-Elektronenspektroskopie (AES) in: Grabke, H.J.; Oberflächenanalytik in der Metallkunde; 29

- /227/ Erhart, H. et al.; Untersuchung der Korngrenzensegregation in Metallen mit oberflächenanalytischen Methoden; *ibid*; 109
- /228/ Grabke, H.J.; Oberflächenanalytische Untersuchungen von Oxidschichten und Korrosionsschichten auf Metallen und auch Hochtemperaturlegierungen; *ibid*; 183
- /229/ Heck, D.; *Nucl.Inst.Meth. Phys.Res. B30* (1988) 486
- /230/ Adelhelm, C.; pers. Mitteilung
- /231/ Hornbogen, E.; *Werkstoffe*; Springer Verlag Berlin 1987; 4. Aufl.
- /232/ Pollack, H.W.; *Materials science and metallurgy*; Reston Book Prentice Hall 1988
- /233/ Haasen, P.; *Physikalische Metallkunde*; Springer Verlag Berlin 1984; 2. Aufl.
- /234/ Kauczor, E.; *Metall unter dem Mikroskop*; Springer Verlag Berlin 1985; 5. Aufl.
- /235/ Elliott, C.K. et al.; *J. Nucl. Mat.* 141-143 (1986) 439
- /236/ Maiti, R. et al.; *J. Nucl. Mat.* 141-143 (1986) 527
- /237/ Macherlauch, E. et al.; *Z. Werkstofftech.* 9 (1978) 370
- /238/ Gleiter, H.; *Korngrenzen in metallischen Werkstoffen*; Gebr. Bornträger Berlin 1977
- /239/ Shen Z. et al.; *Acta Met.* 36 (1988) 3231
- /240/ Krause, Ch.; pers. Mitteilung
- /241/ Ebner, R. et al.; *Prakt. Met.* 18 (1981) 461

- /242/ Wilner, B.; J. Mech. Phys. Solids 36 (1988) 141
- /243/ Van Stone, R.H. et al.; Int. Met. Rev. 30 (1985) 157
- /244/ Embury, J.D. et al.; Micromechanism of fracture; Proc. of the int. symp. on fracture mechanics; Winnipeg Aug. 23-26, 1987; Vol. 6,1
- /245/ Lange, G.; Mikroskopische und makroskopische Erscheinungsformen des duktilen Gewaltbruches, in: Lange, G.; Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle; DGM Verlag Oberursel 1983; 79
- /246/ Faulkner, R.G. et al.; High temperature fracture of ferritic/martensitic steels and its relation to microstructure; Proc. of the int. conf. on materials for nuclear reactor core applications; Bristol Oct. 27-29, 1987; 253
- /247/ Borgstedt, H.U.; pers. Mitteilung
- /248/ Nix, W.D.; Mat. Sci. Eng. A103 (1988) 103
- /249/ Bailon, J.P. et al.; Effect of microstructure on fatigue crack propagation: a review of existing models and suggestion for further research; in: Lankford, J. et al.; Fatigue mechanisms: advances in quantitative measurement of physical damage; ASTM STP 811, 1983; 313
- /250/ Raju, K.N. et al.; Unified approach for modelling fatigue crack growth and some observations under flight simulation loading; Proc. of the 6th int. conf. on fracture (ICF 6); New Dehli, Dec. 4-10, 1984; 57
- /251/ Speidel, M.O. et al.; Auswirkungen des Gefüges auf das Wachstum von Ermüdungsrissen; in: Maurer, K.L. et al.; Gefüge und Bruch; Gebr. Bornträger Berlin 1977; 163
- /252/ Wei, R.P. et al.; Int. J. Fract. 17 (1981) 235
- /253/ Munz, D.; Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe; DGM Verlag Oberursel 1985; 129

- /254/ Lindley, T.C. et al.; Metallurgical aspects of fatigue crack growth; Proc. of the conf. on fatigue crack growth; Cambridge 20. Sept. 1984; 53
- /255/ James, L.A. et al.; Met. Trans. A 6A (1975) 109
- /256/ Jauch, U.; pers. Mitteilung
- /257/ Immler, G.; pers. Mitteilung
- /258/ Nikolopoulos, P. et al.; Z. Werkstofftech. 13 (1982) 60
- /259/ Mc Carthy, K.F. et al.; J. Solid State Chem. 79 (1989) 19
- /260/ Barlow, M. et al.; Z. Metallkde. 60 (1969) 719
- /261/ Hodkin, E.N. et al.; The wetting of some ferrous materials by sodium; Proc. of the int. conf. on liquid alkali metals; Nottingham April 4-6, 1973; 167
- /262/ Peric, Z. et al.; The corrosion of steels in liquid Pb-17Li alloy; Proc. of the 4th int. conf. on liquid metal engineering and technology; Avignon Oct. 17-21, 1988; 522
- /263/ Burton, B.; Diffusional creep of polycrystalline materials; Trans. Tech. Publ. Aedermansdorf 1977
- /264/ Lagneborg, R.; Creep mechanism and theories; in: Bressers, J.; Creep and fatigue in high temperature alloys; Appl. Sci. Publ. London 1981; 41
- /265/ Ilchner, B.; Hochtemperaturplastizität, Warmfestigkeit und Warmverformbarkeit metallischer und nicht-metallischer Werkstoffe; Springer Verlag Berlin 1973
- /266/ Ilchner, B.; Ribbildung und Bruchauslösung während der Verformung bei hoher Temperatur; in: Maurer, K.L.; Gefüge und Bruch; Gebr. Bornträger Berlin 1977; 313
- /267/ Riedel, H.; Fracture at high temperatures; Springer Verlag Berlin 1987

- /268/ Cadek, J.; Creep in metallic materials; Elsevier Amsterdam 1988
- /269/ Eggeler, G. et al.; Acta Met. 37 (1989) 49
- /270/ Kachanov, L.M.; Introduction to continuum damage mechanics; Martinus Nijhoff Publ. Dordrecht 1986
- /271/ Schmalzried, H. et al.; Festkörperthermodynamik; Verlag Chemie Weinheim 1977
- /272/ Munz, D.; Mikroskopische Erscheinungsformen des Schwingbruches; in: Lange, G.; Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle; DGM Verlag Oberursel 1983; 155
- /273/ Smith, H.H. et al.; Trans. AIME 245 (1969) 947
- /274/ Skelton, R.P.; High temperature fatigue; Elsevier Appl. Sci. London 1987
- /275/ Tomkins, B.; Fatigue mechanism; in: Bressers, J.; Creep and fatigue in high temperature alloys; Appl. Sci. Publ. London 1981; 111
- /276/ Degallaix, G. et al.; Mat. Sci. Eng. 58 (1983) 55
- /277/ Vogt, J.B. et al.; Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct. 11 (1988) 435
- /278/ Kim, S. et al.; Met. Trans. A 19A (1988) 999
- /279/ Coffin, L.F.; Environmental effects on high temperature low cycle fatigue; Proc. of the int. symp. on low cycle fatigue strength and elasto-plastic behavior of materials; Stuttgart Oct. 8-9, 1979; 9
- /280/ Smith, D.L. et al.; Influence of sodium on the low cycle fatigue behavior of types 304 and 316 stainless steel; Proc. of the int. conf. on liquid metal technology in energy production; Champion May 3-6, 1976; 359
- /281/ Srivatsan, T.S. et al.; J. Mat. Sci. 23 (1988) 1521

- /282/ Brinkman, C.R.; *Int. Met. Rev.* 30 (1985) 235
- /283/ Sudarshan, T.S. et al.; *Int. Met. Rev.* 32 (1987) 121
- /284/ Varotsos, C. et al.; *Phys.Stal. Sol. (a)* 107 (1988) K109
- /285/ Ruedl, E. et al.; *J. Nucl. Mat.* 110 (1982) 28
- /286/ Barker, M.G. et al.; Mechanism determining the corrosion rate of stainless steels in liquid lithium; *Proc. of the 4th int. conf. on liquid metal engineering and technology; Avignon, Oct. 17-21, 1988; 525*
- /287/ Bell, G.E. et al.; *Fus. Tech.* 15 (1989) 315
- /288/ Asher, R.C. et al.; *Corr. Sci.* 17 (1977) 545
- /289/ Ali Khan, J.; Corrosion of steels and refractory metals in liquid lead; *Proc. of the conf. on material behavior and physical chemistry in liquid metal systems; Karlsruhe March 24-26, 1981; 243*
- /290/ Tortorelli, P.F. et al.; *J. Nucl. Mat.* 141-143 (1986) 592
- /291/ Broc, M. et al.; Compatibility of 316 L stainless steel with liquid alloy Pb-17Li; *Proc. of the 4th Int. Conf. on liquid metal engineering and technology; Avignon Oct. 21-24, 1988; 527*
- /292/ Wilkinson, B.A. et al.; *J. Mat. Energy Sys.* 8 (1986) 243
- /293/ Forcey, K.S. et al.; *J. Nucl. Mat.* 161 (1989) 108