

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Juli 1974

KFK 1932

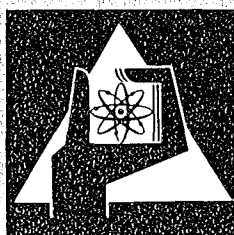
Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Korrosions- und mechanisches Langzeitverhalten von  
Hüllrohren in Natrium von 700°C

H. Borgstedt

W. Dietz

INTERATOM, Internationale Atomreaktorbau GmbH., Bensberg/Köln



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK-1932

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

Korrosions- und mechanisches Langzeitverhalten von Hüllrohren

in Natrium von 700 °C

von

Hans Ulrich Borgstedt

Wolfgang Dietz <sup>\*)</sup>

<sup>\*)</sup> INTERATOM, Internationale Atomreaktorbau GmbH., Bensberg/Köln

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Abstract

### Corrosion and Mechanical Long Term Behaviour of Cladding Tubes in Sodium of 700°C

---

To gain first experimental results on the relations between the mechanical long term behaviour and liquid sodium corrosion, we have exposed tube specimens of the steels no. 1.4970, 1.4981, and 1.4988 (one batch of each) in the high temperature sodium loop of the Austrian Nuclear Center at Seibersdorf for 5000 hours in sodium of 700°C and a velocity of 5 m/s (oxygen concentration <10 w-ppm). During or after sodium exposure we have tested the mechanical long time behaviour with internal pressure creep tests.

The selective corrosion effects of the tubes evaluated by means of metallurgical examination techniques (metallography, SEM, etc.) are in fair agreement with earlier findings of tests with other specimen sizes (sheet, bar).

The formation of a thin ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) ferritic subsurface layer and a 35  $\mu\text{m}$  thick layer with ferritic grain boundaries was independent on the material composition. A loss of boron - 1.4970 - and of nitrogen - 1.4988 - was measured. The observed corrosion rates ( $< 5 \mu\text{m/a}$ ) were small compared to earlier results, and the selective effects of Cr, Ni, and Mn, too.

The 1.4988 showed a by 10 to 15% reduced creep strength ( $\sigma_{B/5000h}$ ) compared to specimens tested in vacuo or argon atmosphere. The sodium exposed specimens of 1.4970 and 1.4981 had an increased creep rate compared to unexposed material, too. The causes of these effects on the creep strength may be explained by effects of thermal aging.

We need further tests to get informations on a statistical basis to come to clear conclusions on the effects of sodium on the mechanical properties of cladding tubes corresponding to well defined specifications. This is also important for the evaluation of kinetic rules for the formation of subsurface layers of ferritic grain boundaries.

## Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung, Summary
2. Liste der Tabellen
3. Liste der Abbildungen
4. Liste der Abkürzungen und Symbole
5. Einleitung
6. Versuchsdurchführung
  - 6.1 Hüllrohre
  - 6.2 Versuchsdurchführung im Natriumkreislauf
  - 6.3 Parallelversuche zum mechanischen Langzeitverhalten ohne Natrium
7. Versuchsergebnisse
  - 7.1 Visuelle Inspektion
  - 7.2 Korrosionsabtrag
  - 7.3 Chemische Analysen
    - 7.3.1 Diffusionsrandschichten
    - 7.3.2 Änderungen im Gehalt an C, B und N
  - 7.4 Oberflächenveränderungen
    - 7.4.1 Stahl Werkstoff-Nr. 1.4970
    - 7.4.2 Stahl Werkstoff-Nr. 1.4981
    - 7.4.3 Stahl Werkstoff-Nr. 1.4988
  - 7.5 Mikroskopischer Befund
    - 7.5.1 Ferritische Randschichten
    - 7.5.2 Matrixgefüge
    - 7.5.3 Endstopfenschweißnähte
    - 7.5.4 Mikrohärte
    - 7.5.5 Bruchbild
  - 7.6 Mechanisches Verhalten
    - 7.6.1 Natriumeinfluß auf die Zeitstandfestigkeit bei 1.4988
    - 7.6.2 Kriechfestigkeit von 1.4981 nach Na-Exposition bei 700°C
    - 7.6.3 Mechanisches Langzeitverhalten von 1.4970

- 8. Diskussion
  - 8.1 Mechanisches Langzeitverhalten von AISI 304 und 316 in Natrium (Literaturlauswertung)
  - 8.2 Diskussion des mechanischen Langzeitverhaltens 1.4988, 1.4981 und 1.4970
    - 8.2.1 Ergebnisse an 1.4988
    - 8.2.2 Ergebnisse an 1.4981
    - 8.2.3 Ergebnisse an 1.4970
  - 8.3 Metallkundliche Befunde
- 9. Schlußfolgerungen
- 10. Literatur

## 1. Zusammenfassung

Zur Ermittlung erster Versuchsergebnisse über den Zusammenhang zwischen mechanischem Langzeitverhalten und Natriumkorrosion wurden Hüllrohrproben der hochwarmfesten Stähle 1.4970, 1.4981 und 1.4988 (je eine Charge) im Hochtemperaturkreislauf der SGAE im Reaktorzentrum Selbersdorf ca. 5000 Std. in Natrium (O/gelöst < 10 ppm) von 700°C und Strömungsgeschwindigkeiten von ca. 5 m/s exponiert. Während oder nach Natriumexposition wurde das mechanische Langzeitverhalten im Rohrinneindruckversuch untersucht.

Mit Bezug auf selektive Korrosionseffekte wurden durch metallkundliche Nachuntersuchungen (Metallographie, SEM etc.) früher an verschiedenen Probenformen erhaltene Ergebnisse auch für Hüllrohre bestätigt.

Die Bildung einer dünnen ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) ferritischen Oberflächenschicht, einer 35  $\mu\text{m}$  starken Zone mit ferritisierten Korngrenzen unabhängig vom Werkstoff, ein signifikanter Verlust an Bor - 1.4970 - bzw. Stickstoff - 1.4988 - wurden beobachtet. Die gefundenen Abtragungsraten ( $< 5 \mu\text{m}/\text{Jahr}$ ) waren im Vergleich zu früheren Untersuchungen gering, ebenso die selektiven Korrosionserscheinungen für Cr, Ni und Mn. Qualitativ wurden deutliche Unterschiede zu AISI 316 gefunden.

Bei 1.4988 wurde im mechanischen Langzeitverhalten eine gegenüber Vergleichsproben im Vakuum bzw. Argon um 10-15% reduzierte Zeitstandfestigkeit ( $\sigma_B/5000\text{h}$ ) gefunden. Bei 1.4970 und 1.4981 hatten die Natriumexponierten Proben ebenfalls gegenüber dem Material im Anlieferungszustand erhöhte Kriechgeschwindigkeit (max. Faktor 10). Die Ursachen dieser Beeinflussung der Kriechfestigkeit lassen sich zum Teil durch thermische Auslagerungseffekte erklären.

Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um an Hüllrohrproben definierter Spezifikation statistisch gesichert die gefundenen Erscheinungen für Temperaturen bis 700°C und Zeiten bis  $10^4$  Std. zu bestätigen bzw. den Kenntnisstand zu erweitern. Dies gilt insbesondere auch für die Erarbeitung von Gesetzmäßigkeiten zur Kinetik der Bildung einer entlang der Korngrenzen geschädigten Oberflächenzone.



## 2. Liste der Tabellen

Die Tabellen sind im Anhang zusammengestellt.

- 1 Chemische Zusammensetzung der Hüllrohrwerkstoffe
- 2 Metallurgischer Zustand der Hüllrohre
- 3 Ergebnisse von Zugversuchen an Hüllrohren
- 4 Versuchsbedingungen für Korrosions- und Rohrinnendruckproben
- 5 Nachuntersuchungsprogramm der eingesetzten Proben
- 6 Probenabmessungen vor und nach Korrosion bei 700°C in Na
- 7 Konzentrationsänderungen in der Hüllrohroberfläche nach röntgenspektrometrischen Messungen im REM
- 8 Bor-Gehalte in Proben aus Werkstoff Nr. 1.4970
- 9 Mittelwerte im Stickstoffgehalt der Hüllwerkstoffe vor und nach Natriumeinsatz
- 10 Mittlere Kohlenstoffgehalte der Hüllwerkstoffe vor und nach Natriumeinsatz
- 11 Maximale und mittlere Rauhtiefe in Längsrichtung an den natriumexponierten Proben

### 3. Liste der Abbildungen

Alle Abbildungen befinden sich im Anhang.

- 1 Innendruckprobe, Probenhalterung und Probenpositionen in der Teststrecke
- 2 Vergleich der Korrosionsrate mit Literaturangaben (nach A. W. Thorley)
- 3 Konzentrationsgradienten in den Korrosionszonen der Hüllrohre nach dem Versuch SGAE 1.4
- 4 Röntgenspektren (EDAX) der Oberflächen von 1.4988 vor und nach Natriumkorrosion
- 5 Oberflächen (REM-Aufnahmen) verschiedener Hüllrohrproben aus 1.4970
- 6 Oberflächen (REM-Aufnahmen) verschiedener Hüllrohrproben aus 1.4981
- 7 Oberflächen (REM-Aufnahmen) verschiedener Hüllrohrproben aus 1.4988
- 8 Ferritische Randschichten und Korngrenzen, sichtbar gemacht durch ein Interferenzverfahren
- 9 Schliffbilder der Matrix der unbelasteten thermischen Vergleichsproben
- 10 Schliffbilder der natriumexponierten Proben
- 11 Schliffbilder von Hüllrohrproben nach mechanischer Langzeitbelastung (5000 h) in Argon bei 700°C
- 12 Befunde an der Endstopfenschweißnaht 1.4970
- 13 Befunde an der Endstopfenschweißnaht 1.4981
- 14 Befunde an der Endstopfenschweißnaht 1.4988
- 15 Ergebnisse von Mikrohärtemessungen an natriumexponierten und unbelasteten thermischen Vergleichsproben (Mittelwerte von 5 Messungen)

- 16 Befunde in der Bruchzone mit interkristallinen Rissen im Werkstoff Nr. 1.4988
- 17 Zeitstandfestigkeit, untere Grenze des Streubandes und 1%-Zeit-Dehngrenze von 1.4988
- 18 Zeit-Dehnkurven von 1.4988 bei 700°C
- 19 Kriechaufweitung der Proben M1-M4 (1.4988) über die Probenlänge im Vergleich zu einer Kontrollprobe in Argon
- 20 Zeit-Dehnkurven von 1.4981 - Hüllrohrproben nach Natriumexposition (M5, M7) und von Proben im Anlieferungszustand (kp)
- 21 Zeit-Dehnkurven von 1.4981 - Hüllrohren nach Natriumeinsatz (M8) und im Anlieferungszustand (M8kp)
- 22 Mittlere Kriechgeschwindigkeit von 1.4981 im Anlieferungszustand und nach Natriumexposition (M5, M7, M8)
- 23 Kriechaufweitung von 1.4970-Hüllrohrproben nach Natriumeinsatz (S2) und Belastung in Argon (1178) bei unterschiedlichen Spannungen
- 24 Kriechaufweitung der Proben S2 und S3 (1.4970) nach Natriumeinsatz im Vergleich zur Kontrollprobe
- 25 Streuband der Werte für die mittlere Kriechgeschwindigkeit von 1.4970

#### 4. Liste der Abkürzungen und Symbole

$\sigma_t$	Tangentialspannung der Innendruckproben (N/mm <sup>2</sup> );
$\sigma_{B/5000}$	tangentiale Bruchspannung für 5000h Standzeit
$\sigma_{1\%/5000}$	1%-Zeit-Dehngrenze für 5000h Standzeit
p	Fülldruck der Innendruckprobe
V	Volumen des Gasraumes in der Innendruckprobe
$p_i$	Innendruck
$r_i$	Innenradius
$d_i$	Innendurchmesser
s	Wanddicke
Pr	Probe
kp	Kontrollprobe
D	Außendurchmesser der Probe
$\Delta D$	Änderung von D während des Versuchs
$\Delta W$	Gewichtsänderung bezogen auf die Flächeneinheit
t	Versuchszeit
$\epsilon_t$	tangentiale Kriechdehnung ( $\Delta D/D \times 100$ )
$\dot{\epsilon}$	Kriechgeschwindigkeit
T	Temperatur
$R_a$	mittlere Rauhtiefe
$R_t$	maximale Rauhtiefe

Einheiten:	N/mm <sup>2</sup>	Newton/Millimeter <sup>2</sup>
	mg/cm <sup>2</sup>	Milligramm/Zentimeter <sup>2</sup>
	at	Atmosphären
	a	Jahr
	h	Stunde
	$\mu\text{m}$	Mikrometer
	m/s	Meter/Sekunde
	°C	Grad Celsius

## 5. Einleitung

Korrosionsuntersuchungen an den für den Natriumbrüter in Betracht gezogenen Hüllwerkstoffen 1.4970, 1.4981 und 1.4988 im Temperaturbereich von 500-750°C haben gezeigt, daß neben anderen Korrosionseffekten auffällige Konzentrationsänderungen der Elemente C, N und B(1) eingetreten waren, deren Ausmaß im einzelnen nach weiteren Untersuchungen <sup>2</sup> von zahlreichen Parametern abhängt. Weiterhin ist bekannt, daß gerade das Ausscheidungsverhalten und die Kriechfestigkeit austenitischer Stähle deutlich durch die Konzentration dieser interstitiellen Elemente beeinflusst werden kann ( 3-5 ).

Hohe Kriechfestigkeit der Hüllwerkstoffe ist andererseits jedoch eine der Anforderungen an die Hüllwerkstoffe für Schnellbrüter-Brennstäbe, da ein begrenztes Dehnvermögen durch die Hochtemperaturversprödung, verschiedene Formen der Wandschwächung (Außen- und Innenkorrosion, Fehler, Materialinhomogenitäten) und mit der Zeit zunehmende mechanische Beanspruchung (anstiegender Innendruck, Brennstoffdruck) die Lebensdauer von Brennstäben einschränken.

Daher ist die Kenntnis des Einflusses von Natrium auf die mechanischen Langzeiteigenschaften von Hüllrohren nach der SNR-Spezifikation unter Grenzbedingungen des Reaktorbetriebes von besonderem Interesse. 1970/71 ergab sich im Reaktorzentrum Seibersdorf bei Wien die Möglichkeit, erstmals eine kleinere Zahl von Hüllrohrproben unter gleichzeitiger Beanspruchung durch Natriumkorrosion und mechanische Belastung zu untersuchen. Nachdem bereits über den Versuchsverlauf und erste Ergebnisse der Nachuntersuchungen berichtet worden ist ( 6 ), sollen die Ergebnisse der metallkundlichen, analytischen und mechanischen Nachuntersuchungen und begleitender Arbeiten<sup>+</sup> im folgenden zusammenfassend dargestellt werden.

---

<sup>+</sup>) Die metallkundlichen analytischen Arbeiten wurden im wesentlichen bei GfK/IMF-II und die mechanischen Untersuchungen bei Interatom durchgeführt.

## 6. Versuchsdurchführung

### 6.1 Hüllrohre

Als Ausgangsmaterial für die Probenfertigung wurden Hüllrohre der Nominalabmessungen 6 x 0,38 mm aus dem SNR-Bestrahlungsprogramm benutzt. Die Hüllrohre wurden nach den vorliegenden Hüllrohrspezifikationen gefertigt und zerstörungsfrei (7) geprüft. In Tab. 1 ist die chemische Zusammensetzung und in Tab. 2 der metallurgische Zustand der untersuchten Werkstoffe angegeben. Die Ergebnisse von Zugversuchen bei Raumtemperatur und bei 700°C an Hüllrohren der untersuchten Chargen sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Unbelastete thermische Vergleichsproben wurden in den als Korrosionsproben eingesetzten drucklosen Patronen aus Werkstoff Nr. 1.4981 eingeschlossen. Sie hatten bis auf die Natriumwirkung die gleichen Auslagerungsbedingungen wie die Korrosionsproben.

### 6.2 Versuchsdurchführung im Natriumkreislauf

Als Randbedingungen für die Versuchsdurchführung wurden vorgegeben:

Temperatur	700 ± 4°C
Strömungsgeschwindigkeit	ca. 5 m/s
O-Gehalt	<10 Gew.-ppm
Hüllrohrbelastung	$\sigma_{1\%}$ für 5000h

Diese Randbedingungen bestimmten bei dem vorliegenden Kreislaufkonzept (8) hinsichtlich der thermischen, hydraulischen und geometrischen Größen den Aufbau der Teststrecke und die Probenzahl.

Die Teststrecke bestand aus einem natriumführenden Rohr mit NW 40, dem Probenhalter einschließlich Fuß- und Oberteil und den Hüllrohrproben. Der Fuß des Probenhalters wurde in geeigneter Weise in das natriumführende Rohr NW 40 eingepaßt, damit die thermohydraulischen Randbedingungen eingehalten werden konnten.

Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch die Probenhalterung und Einzelheiten zur Probenausführung.

Die Proben bestanden aus ca. 50 mm langen Hüllrohrabschnitten. Die Hüllrohrproben wurden über eine Kapillare  $1 \times 0,3$  mm, die in einen Endstopfen eingelötet wurde, mit Druck beaufschlagt. Die Endstopfen wurden nach dem WIG-Verfahren in das Hüllrohr eingeschweißt. Zur Vermeidung eines zu hohen Wertes für das p.V.Produkt im Falle eines Rohrberstens wurden die Rohrproben mit Füllkörpern bestückt. Die Proben wurden über ein Gasversorgungssystem kontinuierlich mit Druck beaufschlagt.

Konstruktion und Fertigung der Teststrecke erfolgten bei INTERATOM, die Herstellung des Druckversorgungssystems und die der Proben bei der Firma Siemens AG, Erlangen, ebenso der Einbau der Proben in die Teststrecke. Die Teststrecke wurde von der Österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie in die Teststrecke des Hochtemperatur-Natriumkreislaufs (8) in Selbersdorf eingebaut, die auch die Versuchsausführung mit dem Betrieb des Kreislaufs und allen notwendigen Messungen wahrnahm. Die Auswertung des Kreislaufbetriebes ergab die in der Tab. 4 zusammengestellten Versuchsbedingungen für die eingesetzten Proben (9).

Aus den Ist-Abmessungen der Proben und dem Mittelwert bzw. den Toleranzbreiten der Druckbeaufschlagung ergaben sich für die Innendruckproben folgende Werte:

$$\text{W.-Nr. 1.4988} \quad (\text{M1} + \text{M4}) \quad \sigma_{\perp} = 67 \pm 2 \quad \text{N/mm}^2$$

$$\text{W.-Nr. 1.4970} \quad (\text{S2}) \quad \sigma_{\perp} = 62,5 \pm 2 \quad \text{N/mm}^2$$

$$\text{wobei } \sigma_{\perp} = P_{\perp} \cdot r_{\perp} / s$$

Die Angaben zur Natriumreinheit (s. Tab. 4) sind Mittelwerte von fünf Analysen (nach dem Destillationsverfahren) aus verschiedenen Natriumproben. Als Standardmethode zur betriebsmäßigen Überwachung der Reinheit wurden laufend Pluggingmeterdetektionen ausgeführt (9).

Nach Abschluß der Exposition bei  $700^{\circ}\text{C}$  wurde der Kreislauf auf niedrigere Temperatur ( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ) gefahren und entleert. Der Testeinsatz wurde in ein beheiz- und evakuierbares Rohr gezogen, wo durch Destillation im Vakuum bei  $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$  die Hauptmenge des anhaftenden Natriums entfernt wurde. Eine nachfolgende Spülung mit Alkohol und Wasser (dest.) reinigte

von anhaftendem Alkalimetall und Oxid.

Die beiden am Ein- und Ausgang der Teststrecke angeordneten Korrosionsproben wurden nach dem Versuch und einer Endreinigung erneut gewogen und dann wie alle anderen Proben auf Durchmesseränderungen kontrolliert. Nachfolgend wurde ein Teil der Proben für Untersuchungen der Kriechfestigkeit der korrodierten Hüllrohrstruktur benutzt, an anderen wurden werkstoffkundliche Untersuchungen vorgenommen. In Tab. 5 sind Art und Umfang der Untersuchungen an dem Probenmaterial in Form eines zusammenfassenden Prüfplanes dargestellt.

### 6.3 Parallelversuche zum mechanischen Langzeitverhalten ohne Natrium

An den im Natriumkreislauf eingesetzten Hüllmaterialchargen wurden bei vergleichbaren und auch höheren Innendrücken parallele Kriechversuche in Argon bzw. Vakuum ( $10^{-5}$  Torr) bei  $700 \pm 2^\circ\text{C}$  ausgeführt. Die Kriechaufweitung der Rohrproben (Standardlänge ca. 100 mm) wurde durch Zwischenvermessung jeweils nach dem Abkühlen (Probe dabei unter Spannung) ermittelt. Bei den Untersuchungen unter Argon wurden die Zwischenvermessungen mit einer Mikrometerschraube ( $\Delta D/D: \pm 0,1\%$  Meßgenauigkeit) in Probenmitte vorgenommen. In allen anderen Fällen wurden Wendelschriebe ( $\Delta D/D \pm 0,03\%$  Meßgenauigkeit) über die Probenlänge angefertigt. Für die Erstellung von Kriechkurven aus Wendelschrieben wurden die maximalen Durchmesseraufweitungen der Proben verwendet, bei Ovalität wurde gemittelt.

Bei den natriumexponierten Proben wurden die mit der Kapillare versehenen Endstopfen abgetrennt und mit einem neuen Endstopfen und Kapillaran-schluß versehen.

In dem Parallelprogramm wurden zusätzliche Proben aus 1.4970 der Charge 71087 untersucht, die hinsichtlich ihres metallurgischen Zustandes sich geringfügig von der in den Natriumversuch eingesetzten Charge unterschied.

An den Parallelproben wurden ebenfalls metallkundliche, analytische und radiografische Untersuchungen ausgeführt.



## 7. Versuchsergebnisse

### 7.1 Visuelle Inspektion

Die im Natriumkreislauf eingesetzten und nach dem beschriebenen Verfahren gereinigten Proben wurden aus dem zerlegten Testeinsatz ausgebaut und einer visuellen Inspektion unterzogen. Die intakt gebliebenen Proben waren metallisch blank und zeigten auch nach längerem Lagern keine Natriumausblühungen. Die aufgerissenen Proben waren in der Umgebung der Risse durch Natriumoxidbildung milchig trüb. Die Oberflächenverfärbung an diesen Stellen ließ sich auch nach vollständigem Herauslösen des Natriums mit Methanol nicht mehr entfernen. Neue Natriumausblühungen traten nicht mehr auf, wie sich auch mit mikrochemischen Methoden kein Natrium auf den Oberflächen nachweisen ließ (siehe 7.3.1).

### 7.2 Korrosionsabtrag

Aus der Gewichtsdiﬀerenz vor und nach dem Natriumeinsatz der beiden Korrosionsproben K1 und K2 aus dem Stahl 1.4981 ließen sich die Korrosionsraten für linear angenommenen Verlauf der Reaktion berechnen. Aus der Gewichtsanalyse ergibt sich:

$$\Delta W \text{ (mg/cm}^2\text{)} = - (3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot t \text{ (h)}$$

Dem entspricht rechnerisch ein Wandstärkenverlust von ca. 4  $\mu\text{m/a}$ ; die Bedeutung dieser fiktiven Größe wird weiter unten diskutiert.

Die Durchmesseränderungen für drucklose Proben aus 1.4970 und 1.4981 im Versuch sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die gefundenen Unterschiede in den Mittelwerten vor und nach Einsatz in Natrium liegen innerhalb der Meßgenauigkeit für die Durchmesserbestimmung mit induktiven Verlagerungsaufnehmern ( $\pm 2 \mu\text{m}$ ).

Die aus den Dimensionsänderungen zu berechnenden maximalen Wandabtragungen haben die gleiche Größe wie die aus den Gewichtsänderungen angegebenen.

## 7.3 Chemische Analysen

### 7.3.1 Diffusionsrandschichten

Zur Untersuchung der Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Hüllwerkstoffe in der Oberfläche durch selektive Natriumkorrosion wurde ein energiedisperses Röntgenspektrometer in Verbindung mit dem Rasterelektronenmikroskop eingesetzt (12). Die Eindringtiefe der anregenden Strahlung ist hierbei nicht größer als  $0,5 \mu\text{m}$  und eine gewisse quantitative Auswertung möglich. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in der Tab. 7 zusammengefaßt.

Die auf die Oberfläche folgenden Randschichten bis zur Tiefe von mehr als  $5 \mu\text{m}$  sind mit Hilfe der RSV-Spektralanalyse (13) auf den Verlauf der Konzentrationen an Fe, Cr, Ni und Mn untersucht worden. Die Konzentrationsprofile dieser Elemente für Proben aus den drei Werkstoffen sind in den Abb. 3 dargestellt. Nach diesen Untersuchungen, deren Ergebnisse gut mit den Oberflächenanalysen korrespondieren, nehmen die Konzentrationen an Cr, Ni und Mn zum Rand hin ab, während für Fe entsprechend eine Zunahme zu verzeichnen ist.

Die Röntgenspektren zeigen an, daß beim Stahl W.-Nr. 1.4988 auch Vanadin (V) aus der Oberfläche herausgelöst wird. Natrium wurde nicht angezeigt, obwohl die Methode hochempfindlich gerade für leichtere Elemente ist (s. Abb. 4).

### 7.3.2 Änderungen im Gehalt an C, B und N

An den in Natrium eingesetzten Proben wurden ebenso wie am Ausgangs- und Vergleichsmaterial chemische Analysen zum B-, C- und N-Gehalt nach Standardmethoden ausgeführt. Das Bor wurde nach Destillation des Borsäuremethylesters mit Kurkumin fotometrisch bestimmt. Für die Kohlenstoffanalyse fand die coulometrische Methode Anwendung. Der Gesamtstickstoffgehalt wurde mit guter Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden entweder nach Kjeldahl nach einem oxydierenden Aufschluß oder durch Heißextraktion mit dem Exhalograph EA 1 gemessen (14).

Die in Tab. 8 zusammengestellten Ergebnisse von Borbestimmungen in verschiedenen Proben aus dem W.-Nr. 1.4970 bestätigten die früher beobachteten Borverluste beim Einsatz des Stahles in Natrium (1,2) auch für Hüllrohre. Weiter zeigen die Analysenergebnisse, daß mit deutlichen Inhomogenitäten der Borverteilung gerechnet werden muß. In der korrodieren Probe S 2 ließ sich  $\alpha$ -radiografisch kein Bor mehr nachweisen (15). Ein Ausmaß der Entborung, wie er bei der in der Korrosionsprobe K 1 mitgelaufenen Parallelprobe aus 1.4970 ohne Natriumeinwirkung eingetreten ist, wurde bisher in anderen Untersuchungen nicht beobachtet.

Die Veränderungen im Borgehalt der Stähle 1.4981 und 1.4988 wurden nicht bestimmt, da schon die Ausgangswerte im Bereich 1-5 ppm lagen.

Die Ergebnisse der Analysen des Gesamtstickstoffgehaltes aller eingesetzten Hüllwerkstoffe sind in Tab. 9 zusammengestellt. Stickstoffkonzentrationsprofile über die Hüllwand wurden nicht gemessen. Frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß für 1.4970 und 1.4988 im Ausgangsmaterial eine homogene Verteilung des Stickstoffs über den Querschnitt des Hüllrohrs vorliegt (16). Nach 5000 h in Argon wurde in der obersten Randschicht von 0,05 mm ein geringer Stickstoffverlust von 1000 auf 800 Gew.-ppm gefunden, im Abstand 0,05 bis 0,1 mm von der Oberfläche dagegen eine geringe Erhöhung um 100-150 ppm gegenüber dem Ausgangswert.

Tab. 9 zeigt für W.-Nr. 1.4988 eine starke Verminderung des Gesamtstickstoffgehaltes über den gesamten Hüllrohrquerschnitt. Frühere Untersuchungen an Hüllrohren aus 1.4988 bei 600°C (16) und an Blechproben bei höherer Temperatur zeigten ebenfalls diese Tendenz, allerdings in geringerem Ausmaß.

Die mittleren Kohlenstoffgehalte der Hüllwerkstoffe vor und nach Natriumeinsatz sind in der Tab. 10 zusammengestellt. An allen Werkstoffen wurden Erhöhungen der mittleren Kohlenstoffgehalte gemessen. Konzentrationsgradienten über die Wand wurden nicht bestimmt (s. dazu auch Metallografie und Mikrohärtmessungen, Abschn. 7.5).

#### 7.4 Oberflächenveränderungen

Entsprechend dem in Tab. 5 aufgeführten Nachuntersuchungsplan wurden Oberflächenuntersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop<sup>\*)</sup> ausgeführt.

##### 7.4.1 Stahl W.-Nr. 1.4970

Abb. 5 enthält die Oberflächenmikrographien der natriumexponierten Probe S 2 und einer nicht korrodierten Vergleichsprobe. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist zu erkennen, daß entlang der Korngrenzen mehr oder weniger ausgedehnte Bereiche auftreten, in denen deutliche Vertiefungen entstanden sind. In den Korngrenzen oder Kornecken treten weiterhin Löcher auf, die einen Durchmesser von etwa 5 µm haben und deren Tiefe um 10 µm betragen kann. An der Oberfläche der korrodierten Probe wurden im Vergleich zu der parallel in Probe K1 nur thermisch ausgelagerten Probe (s. Abb. 5) sehr wenige der dort häufig auftretenden feinen Ausscheidungen gefunden. Diese Ausscheidungen enthalten nach Röntgenspektroalanalysen Ti und sind vermutlich Titankarbid.

##### 7.4.2 Stahl W.-Nr. 1.4981

Die Oberflächenmikrographien der thermischen Parallelprobe und der korrodierten Probe K 1 sowie der weiter "downstream" positionierten Probe M 5 zeigen deutliche Unterschiede (Abb. 6).

Die Oberfläche der thermischen Parallelprobe war nach 5000 h Auslagerung gegenüber der Oberfläche der Hüllrohrproben im Anlieferungszustand nicht sichtbar verändert, enthielt also noch die Bearbeitungsspuren von der Rohrherstellung. Bei den natriumexponierten Proben K 1 und M 5 war wiederum wie beim W.-Nr. 1.4970 ein stärkerer Angriff entlang der Korngrenzen zu beobachten. Der Korngrenzenangriff war bei der Probe K 1 weniger stark ausgeprägt als bei der Probe M 5, die wie die Nachbarprobe M 6 ein grobkörniges Gefüge aufwies.

---

<sup>\*)</sup> Fraunhofer Gesellschaft für angewandte Forschung ,  
Institut für angewandte Mikroskopie, Photographie und  
Kinematographie, Karlsruhe

Das unterschiedliche Bild der Oberflächen der Proben K 1 und M 5 wurde bei Messungen der Oberflächenrauigkeit bestätigt. Die  $R_a$ - und  $R_f$ -Werte für alle Proben sind in der Tab. 11 zusammengestellt.

#### 7.4.3 Stahl W.-Nr. 1.4988

Die Mikrographien der natriumexponierten Probe M 4 und der thermisch in Probe K 1 ausgelagerten Probe (Abb. 7) deuten auf entsprechende Korrosionseffekte an der Oberfläche wie bei den beiden anderen Werkstoffen. Die Oberfläche ist jedoch reich an sehr feinen Ausscheidungen, die nach röntgenspektrometrischen Befunden viel Nb enthalten. Darin unterscheidet sich dieser Werkstoff von 1.4981, der nur sehr wenige dieser Ausscheidungen in Korngrenzen und Kornflächen enthält, und von 1.4970, bei dem die Ausscheidungen aus der Oberfläche herausgelöst worden sind.

### 7.5 Mikroskopischer Befund

#### 7.5.1 Ferritische Randschichten

An den ungeätzten, in gehärtete Einbettmasse präparierten Schlifffen der drei Werkstoffe wurden durch optische Entwicklung von Kontrasten zwischen ferritischem und austenitischem Material nach Pepperhoff (17) die ferritischen Randschichten nachgewiesen, die vielfach als typische Korrosionserscheinungen von austenitischen Stählen in Natrium beschrieben worden sind (Abb. 8a-c). Die dünnen ferritischen Schichten an der Oberfläche waren höchstens 5  $\mu\text{m}$  stark, während entlang Korngrenzen die Bildung von Ferritanteilen bis 35  $\mu\text{m}$  tief in die Hüllrohre hineinreichte. Unterschiedliches Verhalten der drei Hüllwerkstoffe hinsichtlich der Ferritbildung entlang der Korngrenzen wurde nicht beobachtet. Ebenso scheint kein Einfluß der mechanischen Spannungen auf die Ferritbildung vorzuliegen.

#### 7.5.2 Matrixgefüge

Ein Vergleich der geätzten Schliffe der unbelasteten thermischen Vergleichsproben (Abb. 9a-c), der natriumexponierten Proben (Abb. 10a-c) und der Proben aus Zeitstandversuchen in Argon (Abb. 11a-c) zeigt, daß das Natrium außerhalb der Diffusionszonen keinen sichtbaren Einfluß auf das Gefüge hatte.

Die durch Natriumkorrosionserscheinungen beeinflusste Randzone der Hüllrohrproben spiegelte einige der an der Oberfläche beobachteten Veränderungen wieder. In den geätzten Schlifffbildern findet man ebenfalls Hinweise auf die Bildung ferritischer Anteile an den Oberflächen und Korngrenzen. Entsprechend den an der Oberfläche beobachteten Löchern finden sich in Schlifffbildern Ausbuchtungen oder Korngrenzenaufweitungen, die die Abschätzung solcher Löcher auf eine Tiefe von 10 µm bestätigen.

Die beim Ätzen mit Oxalsäure in der Matrix sichtbar werdenden groben Ausscheidungen werden in der durch Natriumkorrosion beeinflussten Zone ausgesprochen verdünnt. Die Schlifffbilder geben jedoch keinen Hinweis darauf, daß die Verarmung an Ausscheidungen an Ausscheidungen, die an der Oberfläche des Stahls 1.4970 beobachtet worden war, sich außerhalb der ferritischen Zone fortsetzt.

Sigma-Phasenbildung wurde bei allen Stählen gefunden. Bei 1.4970 war die Ausbildung am geringsten, bei 1.4988 am ausgeprägtesten. Über den Rohrquerschnitt wurden keine deutlichen Unterschiede gefunden.

Korngrößenanalysen an den natriumexponierten Proben, den in den Korrosionsproben eingesetzten thermischen Vergleichsproben und an Proben aus mechanischen Langzeituntersuchungen ergaben keinen Hinweis auf einen Natriumeinfluß.

### 7.5.3 Endstopfenschweißnähte

Untersuchungen der Endstopfenschweißnähte mit metallographischen Methoden und mit dem REM, deren Ergebnisse in den Abb. 12-14 wiedergegeben sind, zeigen keine Unterschiede zwischen der Schweißnaht und dem Rohrmaterial hinsichtlich der Natriumkorrosion. Alle drei Werkstoffe wiesen im Bereich der Schweißnähte außerordentlich geringfügige Natriumkorrosionseffekte auf. Die Tiefe der beeinflussten Zone war selbst im Aufschmelzbereich der Schweißung nach den metallographischen Befunden nicht tiefer als im Rohrwerkstoff. Die Nachuntersuchungen ergaben, daß die Probenwerkstoffe keine die Beständigkeit der Schweißung beeinträchtigenden Phasen präzipitiert hatten.

#### 7.5.4 Mikrohärtemessungen

Mikrohärtemessungen wurden an natriumexponierten Proben, an unbelasteten thermischen Vergleichsproben und an den in mechanischen Langzeituntersuchungen eingesetzten Hüllrohren vorgenommen. In Abb. 15 sind Werte aus den oberflächennahen Bereichen der drei Hüllwerkstoffe dargestellt. Zwischen den natriumkorrodierten Proben und den thermischen Vergleichsproben sind keine signifikanten Unterschiede zu bemerken.

Die in Abb. 15 dargestellten Werte für 1.4981 und 1.4988 sind im Rahmen des üblichen Streubandes vergleichbar mit Werten von Proben im Anlieferungszustand und nach mechanischen Langzeituntersuchungen bei 700°C. Bei 1.4970 sind deutliche Unterschiede im Vergleich zu Proben aus Hüllrohren vorhanden, die nach gleicher Spezifikation gefertigt wurden, an denen jedoch die Wärmebehandlung zu einem anderen Zeitpunkt durchgeführt wurde (s. Tab. 2). Untersuchungen an Zeitstandproben (siehe Pr. Nr. 1178, Abb. 24) ergaben keine Hinweise auf Veränderungen der Mikrohärte nach 5000 h bei 700°C.

#### 7.5.5 Bruchbild

Eine Untersuchung der Bruchzone der Proben M 3 und M 4 aus Werkstoff-Nr. 1.4988 wurde metallographisch und mit dem REM vorgenommen, die Ergebnisse an der Probe M 4 sind in Abb. 16 zusammengestellt. Nach diesen Befunden verlaufen die Risse interkristallin und Rißkeime treten überall im Rohrquerschnitt in Korneckern auf. In der Umgebung der Risse finden sich in großer Zahl Anrisse von einem Korndurchmesser Länge. Auf der Innenseite der Rohre traten an den Anrissen sekundäre, durch Natriumreste bewirkte Korrosionserscheinungen mit Schichtbildung auf.

### 7.6 Mechanisches Verhalten

#### 7.6.1 Natriumeinfluß auf die Zeitstandfestigkeit bei 1.4988

Die in Natrium ermittelte Standzeit bis zum Bruch für die Proben M 1 - M 4 ist auf Abb. 17 zusammen mit Ergebnissen aus Zeitstandfestigkeitsuntersuchungen bei 700°C im Vakuum bzw. Argon<sup>+)</sup> dargestellt.

<sup>+)</sup> An Luft gemessene Standzeiten liegen bei 700°C im allgemeinen unter den Werten in Vakuum bzw. Schutzgas.

Die Zeitstandfestigkeit wurde nur für Spannungen ( $\sigma_t$ ) oberhalb ca. 80 N/mm<sup>2</sup> untersucht. Die Zeitstandlinie  $\sigma_B$  auf Abb. 17 ist als untere Grenze des Streubandes für die untersuchte Rohrcharge zu sehen, d.h. die Kurve gilt jeweils für die Standzeit der in den Untersuchungen gebrochenen ersten Probe. Die "mittlere" Zeitstandkurve  $\sigma_B$  (nominell) liegt ca. 10% oberhalb der dargestellten  $\sigma_B$  Linie. Für die Extrapolation der Standzeiten in Vakuum bis zum Bruch im Bereich niedriger Spannungen ( $\sigma_t < 90$  N/mm<sup>2</sup>) wurde folgendes Verfahren benutzt:

Eine signifikante Abhängigkeit der Bruchdehnung von der Standzeit (bis ca. 2000 Std.) wurde nicht gefunden. Die Werte bei einem fehlerfreien Hüllrohr lagen bei 8-10% (Luft, Argon, Vakuum). Aus den vorliegenden Zeit-Dehnkurven (typische Versuchsergebnisse s. Abb. 18) wurden daher die erreichbaren Standzeiten extrapoliert. <sup>+) Rohre mit 1% Dehnung haben danach bei 700°C ca. 50-70% ihrer erreichbaren Standzeit bis zum Bruch ausgeschöpft (vgl. auch Abb. 17:  $\sigma_{1\%} - \sigma_B$ -Kurve).</sup>

Danach wird aus Abb. 17 deutlich, daß die Standzeiten der Na-exponierten Proben M 1 - M 4 unter den Minimalwerten entsprechender Argon- bzw. Vakuumwerte liegen.

Auf mittlere  $\sigma_B$ -Werte bezogen beträgt bei ca. 5.000 Std. die Festigkeitseinbuße 10-15%.

Die Durchmesseränderungen  $\Delta D/D_0$  über die Probenlänge für die Proben M 1 - M 4 sind im Vergleich zu einer Parallelprobe <sup>++)</sup> auf Abb. 19 dargestellt. Die Bruchdehnung der Na-exponierten Proben liegt bei 6-7%, während die Parallelproben Kriechaufweitungen von max. 2% zeigen.

Bei den in Natrium eingesetzten Proben wurden ebenfalls die für den Rohrinnendruckversuch typischen Inhomogenitäten der Kriechaufweitung  $\Delta D/D$  über die Probenlänge gefunden, wobei lokal die  $\Delta D/D$ -Werte sich um einen Faktor 2 unterscheiden können.

---

<sup>+) Nach 8.600 Std. wurde für eine Probe mit  $\Delta D/D = 2,5\%$  und  $\sigma_t \sim 60$  N/mm<sup>2</sup> ein Langzeitversuch ohne Bruch beendet.</sup>

<sup>++) Die beiden anderen Parallelproben in Argonatmosphäre hatten nahezu die gleichen Durchmesserzunahmen wie Pr.Nr. 1309.</sup>



Die gefundene Bruchdehnung der in Natrium eingesetzten Proben liegt um ca. 30% unter dem Mittelwert von Proben in Vakuum mit Standzeiten von ca. 1000-2000 Std.

#### 7.6.2 Kriechfestigkeit von 1.4981 nach Natriumexposition

Von den Na-exponierten Hüllrohren des W.-Nr. 1.4981 wurden drei Proben auf ihre Kriechfestigkeit im Rohrinneindruckversuch bei 700°C im Vakuum bei zwei Spannungen untersucht. Die  $\epsilon_+$ -t-Kurven der Na-korrodierten Proben M 5 und M 7 auf Abb.20 liegen deutlich über derjenigen von entsprechenden Vergleichsproben im Anlieferungszustand (M5 kp, M7 kp;  $\sigma_+ = 56 \text{ N/mm}^2$ ) und einer Mittelwertskurve für drei Proben mit einer etwas höheren Spannung ( $\sigma_+ = 67 \text{ N/mm}^2$ , Prüfmedium Argon). Weiterhin ist auf Abb. 20 der Kriechverlauf der Probe-Nr. 1313 dargestellt, die nach 5000 Stunden in Argonatmosphäre bei  $\sigma_+ = 67 \text{ N/mm}^2$  nachfolgend in Vakuum bei  $56 \text{ N/mm}^2$  über weitere 3600 Stunden eingesetzt wurde. Die Spannungsabhängigkeit der  $\epsilon$ -t-Kurve für diese Probe wird deutlich.

Abb. 21 ist eine entsprechende Darstellung des Zeit-Dehnverhaltens der Probe M 8 und einer Kontrollprobe (M 8 kp) im Anlieferungszustand für eine höhere Spannung ( $\sigma_+ = 74 \text{ N/mm}^2$ ).

Auf Abb.22 sind die aus Untersuchungen im Vakuum, Argon und Luft ermittelten Kriechgeschwindigkeiten  $\dot{\epsilon}_+$  (aus 0,5% Zeit-Dehngrenze) im Vergleich zu den  $\dot{\epsilon}_+$ -Werten der Na-exponierten Proben dargestellt. Die Probe M 8 zeigt dabei nach 5000 h Na-Exposition und nachfolgender Langzeitbeanspruchung eine um einen Faktor 10 höhere Kriechgeschwindigkeit im Vergleich zu den Proben im Anlieferungszustand. Bei der niedrigeren Prüfspannung sind die Unterschiede zwischen den Proben M 5 und M 7 zu den Vergleichsproben im Anlieferungszustand geringer. Die bereits 5000 Std. unter Spannung ( $\sigma_+ = 67 \text{ N/mm}^2$ ) bei 700°C belastete Probe (Kriechdehnung  $\epsilon_+ \sim 1\%$ ) hat danach eine Kriechgeschwindigkeit, die über derjenigen von Proben im Anlieferungszustand liegt.

#### 7.6.3 Mechanisches Langzeitverhalten der Proben aus 1.4970

Bei zwei Hüllrohrproben (S2, S3) aus 1.4970 wurde die Kriechfestigkeit

der korrodierten Struktur untersucht.

Die Probe S 2 wurde während der Natriumkorrosion mit  $\sigma_{\perp} = 63 \text{ N/mm}^2$  beansprucht. Die nach dem Versuch gemessene Kriechaufweitung über die Probenlänge ist auf Abb. 23 zusammen mit einer Vergleichsprobe dargestellt, die bei einer höheren Belastung ( $\sigma_{\perp} = 107 \text{ N/mm}^2$ ) die gleiche Versuchszeit ( $\sim 5000 \text{ h}$ ) lief. Bei einer um 40% höheren Belastung werden vergleichbare Kriechaufweitungen gemessen.

Für eine weitere im Kreislauf eingesetzte Probe (S 3) wurde nach Abschluß des Korrosionsversuches im Vergleich zu einer Probe im Anlieferungszustand (S 3kp) die Zeit-Dehnkurve  $\epsilon-t$  bei  $700^{\circ}\text{C}$  und  $\sigma_{\perp} = 56 \text{ N/mm}^2$  ermittelt. Die  $\epsilon-t$ -Kurve dieser Proben zusammen mit der Mittelwertkurve für drei weitere Proben ( $\sigma_{\perp} = 107 \text{ N/mm}^2$ , Prüfmedium Argon) ist auf Abb. 24 dargestellt.

Für Hüllrohre aus 1.4970 mit unterschiedlicher thermisch-mechanischer Behandlung ist auf Abb. 25 das Streuband der aus den 1%-Zeit-Dehngrenzen ermittelten Kriechgeschwindigkeiten für den Spannungsbereich 50-200  $\text{N/mm}^2$  angegeben (19). Die Proben S 2 und S 3 liegen danach im unteren Bereich des Streubandes.

## 8. Diskussion

Bevor im einzelnen die Versuchsergebnisse an den in dem Hochtemperaturkreislauf der SGAE eingesetzten Hüllrohrproben diskutiert werden, soll ein Überblick zum derzeitigen Stand der Literatur bezüglich des mechanischen Verhaltens von austenitischem Stahl in Natriumsystemen gegeben werden. Auf Grund der international üblichen Verwendung von nichtstabilisiertem austenitischem Stahl vom Typ AISI 304 und AISI 316 im Temperaturbereich bis  $750^{\circ}\text{C}$  liegen daher fast ausschließlich Informationen nur für diese Stähle vor.

### 8.1 Mechanisches Langzeitverhalten von AISI 304 und AISI 316 in Natrium (Literatúrauswertung)

Über erste Versuchsergebnisse zum mechanischen Langzeitverhalten von austenitischem Stahl (AISI 316) wird 1964 in USA (22) berichtet. Weitere

Ergebnisse sind auf der Tagung "Alkali Metal Coolants" 1966 (23) und auf der "International Conference on Sodium Technology and Large Fast Reactor Design" 1968 (24) vorgetragen worden. Danach folgen einzelne Arbeiten, insbesondere bei General Electric (GE) und Atomic International (AI) im Rahmen des LMFBR-Programms der USAEC. Da die Ergebnisse zum Teil widersprüchlich sind, sollen einige Arbeiten eingehender betrachtet werden.

Im Programm der MSA Research Corporation (22) wurden an 1,5 mm dicken Blechproben Zeit-Dehnkurven durch kontinuierliche Dehnungsmessung bis zum Bruch unter isothermen und anisothermen Kreislaufbedingungen bei 1200°F (649°C) und 1400°F (760°C) ermittelt. Unter isothermen Kreislaufbedingungen (keine wesentliche Korrosion) wurden beim AISI 316 bei 1200°F gleiche Werte der Zeitstandfestigkeit in Natrium (mit <10 ppm und  $\sim$  300 ppm Sauerstoff), in Helium und in Luft bei Versuchszeiten bis etwa 4000h gefunden. Die minimalen Kriechgeschwindigkeiten im He bzw. Na waren allerdings höher als die entsprechenden Werte in Luft. Diese Tendenz verstärkte sich mit abnehmender Spannung.

Unter anisothermen Kreislaufbedingungen wurde bei 1200°F und Einsatzzeiten von 1000 h eine geringe Abnahme der Zeitstandfestigkeit und Zunahme von  $\dot{\epsilon}_{\min}$  gefunden. Ähnlich wie AISI 316 verhielt sich auch AISI 304. Bei 1400°F wurde eine Entkohlung der Oberflächenzonen gemessen. Die Zeitstand- und Kriecheigenschaften wurden nicht durch Oberflächenoxidbildung beeinflusst. Die beobachteten Natriumeinflüsse wurden allgemein auf Korngrenzenoxydationserscheinungen zurückgeführt, die sich z.T. aus einer vorlaufenden Exposition in Natrium mit O-Gehalten von 50 bzw. 300 ppm ergaben.

Ebenfalls an relativ dicken Proben ( $\emptyset = 4$  mm) durchgeführte Kriechversuche bei 700°C in stagnierendem oder strömendem Natrium (0  $\sim$  20 ppm; vorhandener Temperaturgradient nicht angegeben) von André et al. (25) gaben keine Hinweise auf eine Veränderung der Langzeiteigenschaften (Zeitstandfestigkeit, 1%-Zeit-Dehngrenze, minimale Kriechgeschwindigkeit) bis ca. 3000 h gegenüber Kontrollproben in Argon. Bei den Versuchen in strömendem Natrium wurde eine ferritische Randschicht gefunden.

André et al. wiesen darauf hin, daß sie für dünnwandige Hüllrohre und längere Expositionszeiten einen Einfluß des Natriums auf die mechanischen Langzeiteigenschaften nicht ausschließen. Entsprechende Untersuchungen an Hüllrohren unter Innendruck wurden geplant.

In der zugänglichen Literatur wurde im Detail über Versuche an Hüllrohren aus AISI 304 und 316 bisher nur von Atomics International (AI) und General Electric (GE) berichtet.

AI führte Untersuchungen an beiden Werkstoffen im lösungsgeglühten und kaltverformten Zustand im Temperaturbereich 900°F (483°C) bis 1400°F (760°C) aus. Testmedium war stagnierendes Natrium in einer statischen Apparatur mit und ohne Zirkongetter sowie strömendes Natrium (0 ~ 10 ppm).

Von Lee (26, 27) wurde im Rohrinnendruckversuch für AISI 304 (10-15% kaltverformt) gefunden, daß bei gleichzeitigem Einsatz von Zirkonfolien in stagnierendes Natrium die Zeitstandfestigkeit gegenüber nicht getettertem Natrium bei ~ 700 und 760°C signifikant reduziert werden kann (bei 700°C bis 30%). Bei maximalen Versuchszeiten von 1000 h war mit dem Abfall der Zeitstandfestigkeit in dem "getetterten" Natrium ein Verlust an Kohlenstoff von bis zu 50% verbunden.

Ähnliche, wenn auch geringere Effekte wurden in "getettertem" Natrium an AISI 316 gefunden. Der gefundene Festigkeitsverlust wurde mit der Entkohlung und der damit verbundenen ausgeprägten  $\sigma$ -Phasenbildung in Verbindung gebracht. Bei 650°C wurden bis zu 3000h Einsatzzeit keine derartigen Effekte gefunden.

Vergleichende Rohrinnendruckversuche in stagnierendem isothermen Natrium ( $0 \leq 10$  ppm) ohne Zirkongetter und in Helium im Bereich 900 bis 1400°F, an AISI 304 und AISI 316 (26, 27) zeigten keine Unterschiede in Zeitstandfestigkeit und Kriechgeschwindigkeit. Unterschiede in den beiden umgebenden Medien wurden jedoch für beide Werkstoffe in einaxialen Kriechversuchen an Blechproben (27) gefunden. In He war z.B. bei 1200°F die Bruchdehnung um 60% höher als im Na. Eine ähnliche Beeinflussung des tertiären Kriechbereiches bei einaxialer Langzeitbeanspruchung wurde auch von Böhm (21) bei 1.4988 gefunden. Die Beeinflussung wurde auf Veränderungen der Grenzflächenenergie bei der Bildung bzw.

Fortpflanzung von Rissen in Natrium im Vergleich zu Helium zurückgeführt. Diese Art der Beeinflussung ist im Rohrrinnendruckversuch von geringer Bedeutung, da hier der tertiäre Kriechbereich nicht ausgeprägt in Erscheinung tritt.

Bei GE (28) wurden Hüllrohre aus AISI 304 im Spannungsbereich von 40-80 N/mm<sup>2</sup> und Standzeiten von maximal 9000 h in einem anisothermen Natriumkreislauf (0 < 5 ppm) eingesetzt. Mit zunehmender Standzeit wurde eine sich verstärkende Abnahme der Zeitstandfestigkeit gegenüber den Kontrollproben in Argon gefunden. Sie betrug nach 10.000 h (extrapoliert) etwa 40%. Verbunden damit war eine starke Abnahme des Kohlenstoffgehaltes im Stahl auf 15% des Ausgangswertes. Die Bruchdehnung nahm um etwa 50% ab. Bei 1300°F und 11.000 h betrug sie an den Kontrollproben um 10% an den Natriumproben nach 9000h um 4%. Bei 1150°F (620°C) wurde kein Natriumeinfluß gefunden.

Untersuchungen an AISI 316 bei 620°C ergaben ebenfalls keine Hinweise auf eine Beeinflussung der Zeitstandwerte. Bei 704°C wurde aber auch bei diesem Werkstoff eine Abnahme der Zeitstandfestigkeit gefunden, allerdings in geringerem Umfang, nur 25% bei 10.000 h Standzeit.

Auch eine Entkohlung, Abnahme der C-Konzentration um z. Teil über 56%, wurde nur bei 704°C, nicht aber bei 620°C gemessen. Weiterhin wurden von GE Hinweise gegeben, daß Zeitstandversuche an Hüllrohrproben nach Natriumexposition nur 10% der Standzeit von Kontrollproben ergaben. Das wurde zurückgeführt auf eine Wirkung der Restalkalität, die trotz sorgfältiger Reinigung nicht beseitigt werden konnte.

Zusammenfassend stellte GE fest, daß ein Festigkeitsverlust bei ca. 700°C auf C- und B-Verluste zurückgeführt werden kann, verbunden mit einer  $\sigma$ -Phasenbildung. Man hält in dieser Hinsicht stabilisierte Stähle für besser, weist aber auf die Gefahr einer interkristallinen Hohlräumbildung hin.

## 8.2 Diskussion des mechanischen Langzeitverhaltens 1.4988, 1.4981 u. 1.4970

### 8.2.1. Ergebnisse an 1.4988

Für die im Natriumkreislauf beobachtete Abnahme der Zeitstandfestigkeit  $\sigma_B$  (Abb. 17) im Vergleich zu Parallelproben in Schutzgas oder Vakuum kommen mehrere Ursachen in Betracht:

- a) Abnahme der Bruchdehnung in Natrium im Vergleich zu Vakuum/Schutzgas.

Die Na-exponierten Proben zeigten eine um ca. 30% reduzierte Bruchdehnung im Vergleich zu Parallelproben in Vakuum.

Nach Kap. 7.6.1 haben die Parallelproben zu den Na-exponierten Proben nicht mehr als 50-70% ihrer erreichbaren Standzeit ausgeschöpft ( $\epsilon_{\pm} = 1-2\%$ ). Bei 6% Dehnung ( $\epsilon_{\text{Bruch}}$  der Na-exponierten Proben M 1 - M 4) ist bei einem Dehnvermögen von ca. 9% (Bruchdehnung in Vakuum) bereits mehr als 90% der erreichbaren Standzeit ausgeschöpft (z.B. Abb. 18,  $\sigma_{\pm} = 93 \text{ N/mm}^2$ ). Damit kann die reduzierte Bruchdehnung in Na nur zu einem geringen Teil die Standzeitabnahme der Proben M 1 - M 4 erklären. (Bei einaxialen Kriechversuchen in Natrium können hier auf Grund des ausgeprägten Tertiärbereiches durch eine reduzierte Bruchdehnung stärkere Standzeitabnahmen auftreten (21, 27).

- b) Wandschwächung, Ferritisierung der Oberflächen und Korngrenzenangriff

Bei vorgegebenem Innendruck in Hüllrohrproben erfolgte durch Korrosionseffekte eine Erhöhung der effektiven Spannung in der Hüllrohrwand (vereinfacht nach der Kesselformel  $\sigma_{\pm} = p \cdot r/s$ ) durch die Wandstärkenreduktion. Nach den durchgeführten Untersuchungen liefern hier die Ferritisierung und der Korngrenzenangriff (s. Kap. 7.3 und 7.4) einen stärkeren Beitrag zur Spannungserhöhung als der Wanddickenabtrag (Kap. 7.2). Am Ende der Natriumexposition ist auf Grund der beobachteten Effekte eine Erhöhung der Spannung in der Wand gegenüber Vergleichsmaterial in Argon um 5-10% anzunehmen. Da die beobachteten Korrosionserscheinungen in ihrer Zeitabhängigkeit berücksichtigt werden müssen, kann im vorliegenden Fall die Wandschwächung nur zu einem kleineren Teil die Festigkeitsabnahme bzw. Standzeitverkürzung verursachen (s. Abb. 17).

c) Veränderungen der chemischen Zusammensetzung

Bei 1.4988 wurden signifikante Veränderungen des Stickstoffgehaltes durch Stofftransportvorgänge gefunden (s. Tab. 9). Aus der Literatur (4) ist bekannt, daß eine Reduzierung des Stickstoffgehaltes im austenitischen Werkstoff in der hier unter Natrium gefundenen Größenordnung zu Abnahmen der Zeitstandfestigkeit von ca. 10% bei Rundproben führen kann.

Es wird daher angenommen, daß die gefundene Standzeitverkürzung auf die Veränderung der Struktur bzw. chemischen Zusammensetzung (s. Abb. 10 und Tabelle 9) zurückzuführen ist. Durch die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Diffusion von Stickstoff in der Austenitmatrix (2) ergeben sich damit komplizierte Zusammenhänge für das mechanische Langzeitverhalten im Natriumsystem in Verbindung mit deren Einsatzbedingungen. Ähnliches gilt auch für die unstabillisierten Stähle vom Typ AISI 304 und AISI 316 für entkohlende Kreislaufbedingungen (s. Kap. 8.1 ).

8.2.2 Ergebnisse an 1.4981

Aus den Struktur- und Gefügeuntersuchungen an den Na-exponierten Proben (s. Punkt 7.2-5) ist zunächst nicht ersichtlich, warum dieses Material eine reduzierte Kriechfestigkeit aufweist. Für Wandschwächungen und Korngrenzenangriff gelten die gleichen Gesichtspunkte wie bei 1.4988. Als wesentlicher Unterschied zwischen den Kontrollproben und den Na-exponierten Proben bleibt nur noch die durch den Langzeiteinsatz im Natriumkreislauf bedingte thermische Behandlung der Proben M5/7/8.

Vorliegende Ergebnisse an Proben, die thermisch ca. 2000 h bei 650°C ausgelagert waren, hatten im nachfolgenden Kriechversuch vergleichbare Kriechfestigkeit wie das Rohr im Anlieferungszustand. Untersuchungen im Kernforschungszentrum Karlsruhe, IMF/II (19) am 1.4981 Stangenmaterial in verschiedenen thermisch-mechanischen Behandlungen zeigten andererseits, daß durch eine nachfolgende Auslagerung von lösungsgeglühtem Material bei 800°C die Kriechfestigkeit merklich reduziert wird. Auslagerungstemperatur und Zeit spielen danach eine wesentliche Rolle für das mechanische Verhalten.

Die Untersuchungen an Pr.Nr. 1313 (s. Abb. 20 und 22) weisen ebenfalls darauf hin, daß nach 5000 h bei 700°C (allerdings unter mechanischer Belastung) nachfolgend eine erhöhte Kriechgeschwindigkeit<sup>+) gegenüber dem Material im Anlieferungszustand gemessen wird.</sup>

Im vorliegenden Fall bleibt es daher weiteren Untersuchungen, insbesondere bei niedrigen Spannungen, vorbehalten zu klären, ob ein Natriumeinfluß oder ein rein thermischer Effekt vorliegt.

### 8.2.3 Ergebnisse an 1.4970

Die beiden Na-exponierten Proben S 2 und S 3 zeigen in gleicher Weise (s. Abb. 25) eine im Vergleich zu Kontroll-Proben geringere Kriechfestigkeit.

Bei 1.4970 bestimmt in starkem Maße die thermisch-mechanische Behandlung die Kriechfestigkeit (2<sup>0</sup>,33). Durch Kaltverformung wird eine signifikante Erhöhung der Kriechfestigkeit bis Temperaturen von 700°C erreicht. Durch Glühen der kaltverformten Struktur oberhalb 800°C erfolgt eine Abnahme der Kriechfestigkeit (33). Nach Abb. 25 ( $\sigma_T = 200 \text{ N/mm}^2$ ) bewegen sich Proben mit zunehmender Glüh-temperatur in den unteren Bereich des Streubandes in dem auch die Proben S 2 und S 3 liegen. Verbunden mit der Abnahme der Kriechfestigkeit der Proben S 2 und S 3 war auch eine deutliche Abnahme der Härte (MHV 50) dieser Proben auf Werte, die auf einen Abbau der Kaltverformung hinweisen. Die Härteabnahme wurde sowohl bei den natriumexponierten Proben als auch bei den in der Korrosionsprobe K 1 eingesetzten Probe aus 1.4970 gefunden, mit der lediglich die thermischen Gefügeänderungen ohne Na-Einfluß erfaßt werden sollten. Aus dem Parallelprogramm mit Proben in Vakuum bzw. Schutzgasatmosphäre ergaben sich andererseits keine Hinweise auf einen Abbau der Kaltverformung von 1.4970 bei 700°C und Einsatzzeiten von 5000 bis 8000 h.

---

<sup>+) Eine Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Dehnung  $\dot{\epsilon} = f(\epsilon)$  liegt im allgemeinen vor, kann jedoch im hier vorliegenden Fall vernachlässigt werden.</sup>



Auf Grund dieser Befunde kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß die Na-exponierten Proben während der Fertigung<sup>+)</sup> eine unkontrollierte Wärmebehandlung (Temperaturüberschreitung) erfahren haben, die bei dem vorliegenden kaltverformten Material zu einem stärkeren Abbau der Kaltverformung geführt hat als dies üblicherweise durch die Wärmebehandlung bei 800°C/2h erfolgt. Die bei den Proben S2 und S3 beobachteten erhöhten Kriechgeschwindigkeiten ließen sich damit auch durch "thermische" Einflußgrößen erklären. Der Befund, daß die Na-exponierten Proben S 2 und S 3 im unteren Bereich des Streubandes von 1.4970 (s. Abb. 25) liegen, gibt damit z.Zt. keinen eindeutigen Hinweis auf eine Beeinflussung des mechanischen Langzeitverhaltens durch Korrosionseffekte wie das selektive Herauslösen von Bor.

### 8.3 Metallkundliche Befunde

Vergleicht man die gemessenen Gewichtsänderungen an den Korrosionsproben mit den Dimensionsänderungen, so läßt sich eine gewisse Übereinstimmung feststellen. Dabei ist jedoch nicht berücksichtigt, daß auch bei thermischen Auslagerungen Dimensionsänderungen infolge Dichteänderungen möglich sind (10), die in der gleichen Größenordnung wie die Durchmesseränderungen durch Korrosionsabtrag sind. Ein Vergleich der gefundenen Werte mit den zuvor im wesentlichen an Blechproben ermittelten Korrosionsraten in anderen Versuchskreisläufen (11) zeigt, daß die Befunde in diesem Versuch niedriger als nach den Literaturdaten zu erwarten liegen (s. Abb. 2).

Für die niedrigeren Werte kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit die Probengeometrie als Ursache ausschließen. Ein Grund dafür kann darin liegen, daß der tatsächliche Sauerstoffgehalt des Natriums in der Probenstrecke während des Versuchs niedriger war, als die Analysen von Proben aus der Probenziehstrecke (s. Tab. 4) andeutete. Diese Deutung des Befundes würde sich auch aus den in Abb. 2 angeführten Werten empfehlen. Man kann aber auch den Downstream-Effekt für die niedrigen

---

<sup>+) Die Wärmebehandlung bei 800°C/2h erfolgte als Laborglühung.</sup>

Abtragungswerte zur Erklärung heranziehen. Falls die Downstream-Länge der Teststrecke schon beim Eintritt in die Probenstrecke relativ groß war, waren auch die Korrosionsraten stark durch den Downstream-Effekt in Richtung auf niedrigere Werte beeinflusst. Neben dem Downstream-Effekt kann man für die Korrosionsrate der ersten Probe auch hydrodynamische Anströmeffekte annehmen, die verschiedentlich dazu geführt hatten, daß erste Proben geringere Korrosionsraten aufzuweisen hatten, als die nachfolgenden (29).

Die einleuchtendste Erklärung ließe sich aus der Sauerstoffabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit ableiten. Die Kaltfalltemperatur während des Betriebes (s. Tab. 4) läßt in der Tat einen niedrigeren Wert für die Sauerstoffkonzentration als 6 ppm vermuten, und die gefundene Korrosionsrate paßte in das Literaturbild (s. Abb. 2) mit einer angenommenen Sauerstoffkonzentration von 3 ppm

Die Angabe des Korrosionsabtrages als Schichtdicke ist nach den morphologischen und chemischen Untersuchungen als problematisch anzusehen. Ein Teil des Gewichtsverlustes ist nämlich auf die selektiven Effekte in der Diffusionszone zurückzuführen, auch ist der Abtrag nicht gleichmäßig. Auf den Kornflächen beträgt er offensichtlich nicht mehr als etwa 1-2  $\mu\text{m}$ , während an Korngrenzen tiefere Gruben entstanden sind, deren Flächenanteil an der Probenoberfläche bedeutend ist. Dennoch haben wir die mittlere Abtragung als eine fiktive Größe errechnet, da sie einen Vergleich mit Literaturdaten ermöglicht und die Fehler, die mit dieser Umrechnung gemacht werden, bei größeren Korrosionseffekten als in diesem Versuch nicht mehr ins Gewicht fallen.

Wie schon die Abtragungsraten, so blieben auch die selektiven Effekte in der Diffusionszone hinter den nach Literaturangaben zu erwartenden Effekten zurück (1,11). Die Veränderung des Kohlenstoffgehaltes der Proben ist verständlich, da die gemessenen Kohlenstoffgehalte im Natrium um 10 Gew.-ppm bedeuten, daß die Kohlenstoffaktivität im Natrium bei 700°C etwa 0,25 betragen haben dürfte. Eine so hohe Kohlenstoffaktivität bedeutet aber aufkohlende Bedingungen für austenitische Stähle, insbesondere für stabilisierte. Die gefundenen Verluste an Stickstoff und Bor bestätigen die Befunde früherer Versuche (1,2). Außer der

Temperaturabhängigkeit dieses Korrosionseffekts (2) sind keine weiteren Parameterbeziehungen der selektiven Lösung von B und N hergestellt worden. Auch in diesem Versuch konnte keine systematische Untersuchung zum Beispiel des Einflusses des Sauerstoffgehaltes oder der Downstream-Position auf den Verlust an B bzw. N vorgenommen werden. Die vorliegenden Ergebnisse - Stickstoffverlust beim 1.4988, Aufstickung beim 1.4981 und keine Veränderung beim 1.4970 erlauben nicht, Schlüsse auf eine Gleichgewichtsoberflächenkonzentration des Stickstoffs in den Stählen bei 700°C im Natrium zu ziehen.

Bor-Analysen an den in Argon ausgelagerten Parallelproben gaben keine eindeutigen Aussagen bezüglich eines Borverlustes im Zeitstandversuch. Weitere Analysen müssen die aufgetretenen Diskrepanzen in diesem Punkt klären. Wenn auch bei Zeitstandversuchen im Vakuum, in Argon oder Luft ein signifikanter Borverlust über die Hüllwand auftreten sollte, können die Ergebnisse dieser Untersuchungen auch für die Beurteilung der Langzeiteigenschaften in Natrium herangezogen werden, sofern die selektive Herauslösung des Bors für die Änderung der mechanischen Eigenschaften von Bedeutung ist.

Die morphologischen und strukturellen Untersuchungen bestätigen die Befunde, wonach die Korrosionseffekte in diesem Versuch relativ schwach waren. So war der Ferritanteil in der Oberflächzone gering, nur vereinzelte Körner waren ferritisiert. Korngrenzenferrit reichte allerdings bis zu 35 µm bis in das Material hinein. Von der Oberfläche her waren vereinzelt Löcher festzustellen, die gelegentlich auch im Querschliff angeschliffen worden sind. Die relativ geringe Häufigkeit der Löcher läßt vermuten, daß ihre Bildung keine Erscheinung ist, die zu einer ernsteren Gefährdung des Hüllrohrs Anlaß geben könnte. Es ist nicht sicher, daß sie der in der Literatur (30) beschriebenen Erscheinung der Interkristallinen Hohlräumbildung entsprechen. Vermutlich hängt diese Korrosionsreaktion mit an den Korngrenzen angesammelten Verunreinigungen zusammen, die mit dem Na reagieren und aus geometrisch dafür geeigneten Regionen (Tripelkorngrenzen) ausgewaschen werden. Man kann der Gefahr solcher Reaktionen durch scharfe Spezifikation des Reinheitsgrades vom Stahl (Schmelzverfahren) begegnen.

Die metallographischen Nachuntersuchungen ließen nicht erkennen, daß die Natriumexposition außerhalb der Korrosionszonen einen Effekt auf das Gefüge hatte. Die Sigma-Phasenausscheidung wurde auch in thermischen Vergleichsproben gefunden, sie ist nicht im Zusammenhang mit dem Nickelverlust in der Korrosionszone zu sehen, da im Gegenteil die Ausscheidungen von  $\sigma$ -Phasen in den Austenitkörpern des Bereichs, in dem Korngrenzenferrit entstanden ist, vergleichsweise selten auftreten. Ähnliche Beobachtungen wurden an bei 700°C in Na exponierten Proben aus AISI 316, der stark zur Ausscheidung der  $\sigma$ -Phase neigt, gemacht (28).

Die Größe der Körner hat sich in den kontrollierten Proben gegenüber Vergleichsproben und Proben im Ausgangszustand nicht verändert. Die Proben M 5 - M 8, besonders M 5 und M 6, wiesen ein gröberes Korngefüge auf. Dies war ganz offensichtlich auf eine Schwankung des Gefüges in dem Rohr, aus dem die Proben gefertigt worden sind, zurückzuführen, denn zwei weitere Proben aus dem gleichen Werkstoff und unter gleichen Bedingungen während des Versuchs hatten das normale, feinkörnige Gefüge. Es ist kein Grund zu sehen, hier einen Natriumeffekt auf das Gefüge zu vermuten.

Die Ergebnisse der Mikrohärtemessungen an den Proben aus Werkstoff Nr. 1.4981 und 1.4988 geben keinen Anlaß zu einer Diskussion. Die beim Stahl 1.4970 zwischen angeliefertem Zustand, Korrosions- und Vergleichsprobe gefundenen Unterschiede sind nach unserem <sup>weder</sup>Wissensauf die Natriumeinwirkung noch <sup>auf</sup>thermische Effekte zurückzuführen. So bleibt als Erklärungsmöglichkeit die Annahme, daß die Rohre bei der Probenfertigung eine Wärmebehandlung erhalten haben, die nicht exakt der Standardbehandlung entspricht. Schon geringfügige Überschreitung der Glüh Temperatur von 800°C könnte Unterschiede wie die gemessenen verursachen.

## 9. Schlußfolgerungen

Bei 1.4988 wurde an vier Proben im mechanischen Langzeitversuch in Natrium eine gegenüber Vergleichsproben im Vakuum bzw. Argonatmosphäre um 10-15% reduzierte Zeitstandfestigkeit gefunden. Der Festigkeitsabfall ist bezogen auf die nominelle Zeitstandkurve.

Analysen ergaben, daß der Stickstoffgehalt (gesamt) dieses Materials von 960 auf 210 ppm abgenommen hatte. Der Aufbau der Zeitstandfestigkeit wird hauptsächlich auf den  $N_2$ -Verlust und nur zu einem geringen Anteil auf Korrosionsangriff (Wandschwächung, Korngrenzenangriff) oder Abnahme der Bruchdehnung zurückgeführt.

Auf Grund der Zeit- und Temperaturabhängigkeit für den Stickstoffverlust ergeben sich damit ebenso wie bei den unstabilierten Stählen bei einem Kohlenstoffverlust komplizierte Zusammenhänge zwischen dem mechanischen Langzeitverhalten und dem Transport der interstitiellen Legierungselemente.

Drei Proben aus 1.4981 hatten im Rohrinnendruckversuch nach Natriumexposition (5000 h,  $700^{\circ}C$ ) gegenüber dem Material im Anlieferungszustand eine max. 10-fach erhöhte Kriechgeschwindigkeit. Ein Teil der Erhöhung von  $\dot{\epsilon}_+$  kann durch thermische Auslagerungseffekte erklärt werden. Eventuell weitergehende Materialschädigungen können erst nach Absicherung der Ergebnisse in Folgeversuchen und weitergehenden Analysen diskutiert werden.

An zwei Proben aus 1.4970 wurde das mechanische Langzeitverhalten bestimmt. Beide Proben liegen in ihren Werten im unteren Bereich des Streubandes von 1.4970 verschiedener thermisch-mechanischer Behandlung. Gleichzeitig wurde gefunden, daß die Proben eine signifikante Härteabnahme und einen Borverlust (nahezu quantitativ) zeigten.

Untersuchungen zeigen, daß die Härteabnahme eher auf eine unkontrollierte Wärmebehandlung bei der Glühung der kaltverformten Rohre im Ausgangszustand (Probenherstellung) als auf den 5000-stündigen Einsatz im Na-Kreislauf zurückzuführen ist. Auf Grund der Zusammenhänge bei 1.4970 zwischen thermisch-mechanischer Behandlung und Kriechgeschwindigkeit kann aus den vorliegenden Ergebnissen keine eindeutige Aussage zum Na-Einfluß gemacht werden. Die gefundene Abnahme der Kriechfestigkeit kann auch durch andere Einflußgrößen wie die Wärmebehandlung bei Probenfertigung erklärt werden.

Die technische Literatur zeigt, daß nur unter bestimmten experimentellen Randbedingungen eine Beeinflussung des mechanischen Langzeitverhal-

tens in Natrium vorliegt. Voraussetzung bei den unstabilierten Stählen AISI 304 und 316 war in allen Fällen eine deutliche Entkohlung des Probenmaterials. Weiterhin ist bei Vorhandensein eines ausgeprägten tertiären Kriechbereiches in einigen Fällen eine Standzeitabnahme durch die reduzierte Bruchdehnung in Natrium gefunden worden.

Die in einigen experimentellen Untersuchungen (32) gefunden signifikante Zunahme der Kriechgeschwindigkeiten bei Durchführung von Kriechversuchen in einem Medium mit extrem niedrigem Sauerstoffpotential (z.B. hochreines Helium im Vergleich zu Luft) konnte durch die vorliegenden eigenen Untersuchungen nicht bestätigt werden, da durch Natrium noch andere Materialveränderungen als Oberflächeneffekte auftreten. Die an anderen Stellen (23-29) in Natriumkreisläufen ermittelten Kriechdaten geben ebenfalls keine Hinweise, in wieweit dieser Effekt berücksichtigt werden muß.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß die an den Hüllrohrproben aus 1.4988, 1.4981 und 1.4970 durchgeführten Untersuchungen erste Ergebnisse zum mechanischen Langzeitverhalten des korrodierten Werkstoffes gebracht haben. Wegen der kleinen Probenzahlen sind jedoch noch weitere Untersuchungen mit genau definierten Rohrzuständen und einer statistisch besseren Absicherung erforderlich, um zu genauen Aussagen bezüglich der Berücksichtigung von Natriumkorrosionseffekten bei der Auslegung von Schnellbrüterbrennstäben zu kommen. Dies gilt insbesondere auch im Hinblick auf die Natriumexpositionszeit, die in weiteren Untersuchungen möglichst bis 10.000 h ausgedehnt werden sollte.

#### Danksagung

An dieser umfangreichen Arbeit haben mehrere Laboratorien mitgearbeitet. In erster Linie gilt unser Dank den Herren Schwarz und Kohl, SGAE, die die Ausführung des Versuchs im Natriumkreislauf geleitet haben, Herrn Steinberg und Brunacker, KWU Erlangen, für die Fertigung der Proben und die Bereitstellung der Druckversorgungsstation. Die Herren Braun, Meyer, Müller und Stern, Interatom, haben Zeitstandversuche und viele Messungen ausgeführt, Frau Dr. Schneider und Frau Kammerichs (KFK/IMF) die chemischen Analysen und metallographischen Untersuchungen und Herr Huber, IMPK der Fraunhofer-Gesellschaft in Karlsruhe Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop. Bei allen möchten wir uns auch an dieser Stelle bedanken.

10. Literaturhinweise

- (1) Wieling, N.  
Proc. Intern. Meeting on Fast Reactor Fuel and Fuel Elements,  
Karlsruhe 1970, 589-609
- (2) Borgstedt, H.U., Grosser, E.D.  
"Liquid Alkali Metals", BNES, London 1973, 275-282
- (3) Lagerquist, M., Lagneborg, R.  
Scand. J. Metallurgy 1 (1972) 81-89
- (4) Freißmuth, A.  
Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 112 (1967) 117-125
- (5) Lee, W.T.  
Nuclear Application and Technology, 7 (1969) 155
- (6) Borgstedt, H.U., Dietz, W., Schwarz, N.  
Reaktortagung 1973 des Deutschen Atomforums, Tagungsbericht 267-270
- (7) Braun, H.  
"Hüllrohrprüfung - Verfahren und Ergebnisse"  
in KFK 985 (1969) 431-449
- (8) Matyas, E., Rajakovics, G., Schwarz, N.  
"Alkali Metal Coolants", IAEA, Wien 1967, 367-378
- (9) Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie,  
Institut für Reaktortechnik, Seibersdorf  
Techn. Ber. Nr. 180 (1972), nicht veröffentlicht
- (10) Straalsund, J.L., Paxton, M.M.  
Nucl. Technology 13 (1972) 99-102
- (11) Thorley, A.W., Tyzack, C.  
"Alkali Metal Coolants", IAEA, Wien 1967, 97-117 und  
"Liquid Alkali Metals" BNES, London 1973, 257-274
- (12) Berkey, E., Whitlow, G.A.  
Proc. of the 4<sup>th</sup> Annual Scanning Electron Microscope Symp.,  
ITT Res. Inst., Chicago, Ill., April 1971
- (13) Schneider, H.  
in KFK 1272/4 (1972)

- (14) Schneider, H.  
J.Nucl. Mat. 49 (1973/74) 113-116  
und unveröffentlichte Arbeiten
- (15) Heß, G., Bürkle, G.  
persönl. Mitteilungen
- (16) Grosser, E.D.  
"Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer on Liquid Sodium",  
TMS of AIME, New York 1972, 199-206
- (17) Pepperhoff, W., Bühler, H.-E.  
Archiv Eisenhüttenwesen 34 (1963) 839-843
- (18) Böhm, H., Schirra, M., Solano, R., Garcia, R.  
KFK-1512 (1971)
- (19) Braun, H., Dietz, W.  
unveröffentlichte Arbeiten
- (20) Schirra, M.  
"Einfluß mechanisch-thermischer Vorbehandlungen auf das Zeitstand-  
und Kriechverhalten des Stahles X10 CrNiMoTiB 1515", KFK-1535 (1972)
- (21) Böhm, H., Schneider, H.  
J. Nucl. Mat. 24 (1967) 188-197
- (22) Kirschler, L.H., Hiltz, R.H., Rodgers, S.J.  
"Final Report on the Effect of High Temperature Sodium on the  
Mechanical Properties of Candidate Alloys for the LMFBR Program "  
MSAR 70-76 (Darin Angaben über ältere Berichte)
- (23) "Alkali Metal Coolants", IAEA, Wien 1967 (Proc. of a Symposium,  
Vienna, 28 Nov. - 2 Dec 1966)  
Horton, K.E., et al., 247-260
- (24) "Proc. of the Intern. Conf. on Sodium Technology and Large Fast  
Reactor Design", Argonne, Ill., Nov. 7-9, 1968, ANL-7520 (1969)
- (25) André, J.P.; Beaufrère, J.; Valibus, L.; Weiß, A:  
in (24), 74-92
- (26) Lee, W.T.  
USAEC-Report AI-AEC-19694 (1968)



- (27) Atkins, D.F. u. Shiveley, J. H.  
USAEC-Report AI-AEC-12976 (1970)  
"Biaxial Creep and Stress Rupture of Wire-Wrapped Cladding in  
1200<sup>o</sup>F Sodium under Delta T Conditions"  
USA-AI-AEC-12944 (1970)
- (28) Wozadlo, G.P.; Wagner, W.J.; Armijo, J.S.,  
in USAEC-Report GEAP-10394 (1971, Sect.4
- (29) Borgstedt, H.U., Drechsler, G., Frees, G., Marin, A.  
und Schneider, Helga  
KFK-1574 (1972)
- (30) Sandusky, D.W., Armijo, J.S., Wagner, W.J.  
J. Nucl. Mat. 46 (1973) 225-243
- (31) Baque, P., Champelx, L., Lafon, A., Sermet, E.  
"Liquid Alkali Metals", BNES, London 1973, 223-231
- (32) Wood, D.S., Farrow, M., Burke, W.T.  
"Effects of Environment on Material Properties in Nuclear  
Systems", BNES, London 1971, 213-228

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung (In Gew.-%) der Hüllwerkstoffe  
(Werte aus dem Werkszeugnis)

Werkstoff:	1.4981	1.4970	1.4988
Charge Nr.:	70703	8-29052	25116
Element:			
B	-	0,006	-
N	0,007	0,006	0,090
C	0,048	0,10	0,049
Mn	1,08	1,66	1,35
Cr	16,55	14,88	16,23
Fe	Rest	Rest	Rest
Ni	16,47	15,2	13,69
Mo	1,75	1,24	1,44
V	-	-	0,75
Ti	-	0,48	-
Nb	0,70	-	0,65
Si	0,40	0,60	0,63
P	0,005	0,009	0,020
S	0,005	0,008	0,005

Tabelle 2: Metallurgischer Zustand der Hüllrohre

Werkstoff Nr.: (Charge)	Lösungsgl.: (°C/min) <sup>*)</sup>	Kaltverf.: (%)	Wärmebeh.: (°C/h) <sup>*)</sup>	Korngröße nach ASTM:
1.4970 (8-29052)	1060-1120/5	10-15	800/2	8-9
1.4981 (70703)	1050-1100/5	max. 5	-	8-9
1.4988 (25116)	1100/5	max. 5	800/1	8-9

<sup>\*)</sup> Glühtemperatur in °C und Haltezeit in min bzw. h

Tabelle 3: Ergebnisse von Zugversuchen an Hüllrohren

Werkstoff Nr.:	$\sigma_{0,2}$ (N/mm <sup>2</sup> )		$\sigma_B$ (N/mm <sup>2</sup> )		$\delta_B$ (%)	
	RT	700°C	RT	700°C	RT	700°C
1.4970 (8-29052)	450±550	300±380	700±750	350±400	15±25	10±25
1.4981 (70703)	250±350	143	590±650	310	40±50	40
1.4988 (25116)	320±375	180	654±683	405	47±57	18

Tabelle 4: Versuchsbedingungen für Korrosions- und Rohrrinnen-  
druckproben bei SGAE 1.4

1. Temperatur	700 ± 4°C
2. Überdruck In Proben	
1.4988 (M1...M4)	96,7 + 2,6 - 3,6   kp/cm <sup>2</sup>
1.4970 (S2)	90,3 + 2,6 - 3,6   kp/cm <sup>2</sup>
1.4970 (S1, S3, S4)	drucklos
1.4981 (M5...M8)	drucklos
1.4981 (K1, K2)	drucklos
3. Bruchzeiten	
M1	4680 h
M2	4940 h
M3 <sup>+) </sup>	4750 h
M4	5015 h
4. Gesamtzeit auf Temperatur	5015 h
5. Sauerstoffgehalt	
Kühlfalle	150 ± 5°C
Pluggingmeter	140 - 170°C
Sauerstoff, chemisch	2,3 - 11 Gew.-ppm
Mittelwert	6,3       Gew.-ppm
6. Kohlenstoffgehalt	10 ± 3 Gew.-ppm

<sup>+)</sup>  Nach SGAE-Angaben Bruch, im Rohr jedoch kein Defekt.

Tabelle 5: Nachuntersuchungsprogramm der Proben

Werkstoff Nr.:	1 . 4 9 8 1								1 . 4 9 7 0				1 . 4 9 8 8				
Probe Nr.:	K1	K2	K0 <sup>+</sup>	M5	M6	M7	M8	S1	S2	S0 <sup>+</sup>	S3	S4	M1	M2	M3	M4	M0 <sup>+</sup>

Metallographie:

Gefüge	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+
Ferrit	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-
MHV 25	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+
R <sub>t</sub> /R <sub>a</sub> längs	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-
REM/EDAX	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+
Schweißnaht	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-

Analysen:

Bor	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-
Stickstoff	+	-	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+
Kohlenstoff	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+
X-ray	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+
RSV-Spektrum	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-

Kriechversuch:

in Na	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-
nach Einsatz in Na	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-

<sup>+</sup> Unbelastete thermische Vergleichsproben

Tabelle 6: Probenabmessungen vor und nach Korrosion bei 700°C in Na

Probe Nr.:	vorher (mm)			nachher (mm)		
	D <sub>max</sub>	D <sub>m</sub>	D <sub>min</sub>	D <sub>max</sub>	D <sub>m</sub>	D <sub>min</sub>
S1	6,026	6,020	6,016	6,028	6,019	6,010
S3	6,026	6,017	6,014	6,026 (6,024)	6,017 (6,019)	6,010 (6,015)
S4	6,030	6,023	6,014	6,025	6,020	6,010
M5	6,008	6,000	5,994	6,008 (6,008)	5,998 (5,998)	5,990 (5,990)
M6	6,003	5,997	5,990	6,028	6,000	5,970
M7	6,006	5,998	5,994	6,005 (6,010)	5,997 (6,000)	5,992 (5,992)
M8	6,020	6,006	5,990	6,020 (6,014)	6,005 (6,005)	5,985 (6,000)

Werte in (6,014) sind Kontrollmeßergebnisse auf einer zweiten Meß-  
apparatur

D<sub>max</sub>, D<sub>min</sub> max bzw. min. Werte der Rohrdurchmesser aus dem Wendel-  
schrieb

D<sub>m</sub> Mittelwert

Tabelle 7: Konzentrationsänderungen in der Hüllrohroberfläche nach  
röntgenspektrometrischen Messungen im REM

Werkstoff:	E l e m e n t (Gew.-%)					
	Cr		Fe		Ni	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
1.4970	15	10,4	66,5	74	15	12,4
1.4981	16,6	10,1	62,6	73	16,8	12,8
1.4988	16	11,3	66,5	77	13	8,5

Tabelle 8: Borgehalte in Proben aus W.-Nr. 1.4970

1.	Charge Nr. 8/29052	Gew.-ppm
1.1	Ausgangsmaterial	
	0,05 mm Schicht von der Oberfläche	43 ; 41
	Matrix	72 ; 82
1.2	Probe S 2 (5000 h In Na, 700°C)	4 - 8
1.3	Probe S 2P (5000 h In Probe K1)	1 - 1,5
1.4	Probe Nr. 1178 (5000 h In Ar)	
	0,05 mm Schicht von der Oberfläche	42 ; 43
	Matrix	70 ; 60 ; 55
2.	Charge 71087	
2.1	Ausgangsmaterial	
	0,05 mm Schicht von der Oberfläche	60 - 100
	Matrix	140
2.2	Probe Nr. 1193 (2850 h In Ar)	15 - 20

Tabelle 9: Mittelwerte im Stickstoffgehalt der Hüllwerkstoffe vor und nach Natriumeinsatz

W.-Nr.	Probe	Stickstoffgehalt (Gew.-%) im		
		Ausgangszust.	Parallelprobe	nach Na-Expos.
1.4970	S 2	0,007	-	0,018
1.4981	K 1	0,007	-	0,005
1.4988	M 4	0,095	0,096	0,021

Tabelle 10: Mittlere Kohlenstoffgehalte der Hüllwerkstoffe

W.-Nr.	Probe	Kohlenstoffgehalt (Gew.-%)	
		vor	nach
1.4970	S 2	0,095	0,120
1.4981	K 2	0,059	0,084
1.4988	M 4	0,058	0,083

Tabelle 11: Maximale und mittlere Rauhtiefe in Längsrichtung  
an den natriumexponierten Hüllrohrproben

Werkstoff:	Probe	max. Rauhtiefe $R_t$ $10^{-6} \text{ m}$	mittl. Rauhtiefe $R_a$ $10^{-6} \text{ m}$
1.4981	K1	4	0,8
"	K2	4	0,8
1.4988	M1	6	1,2
"	M2	4	0,8
"	M3	5	1,0
"	M4	4	0,8
1.4981	M5	3	0,5
"	M6	3	0,5
"	M7	3	0,6
"	M8	4	0,8
1.4970	S1	4	0,8
"	S2	5	1,0
"	S3	4	0,8
"	S4	4	0,8



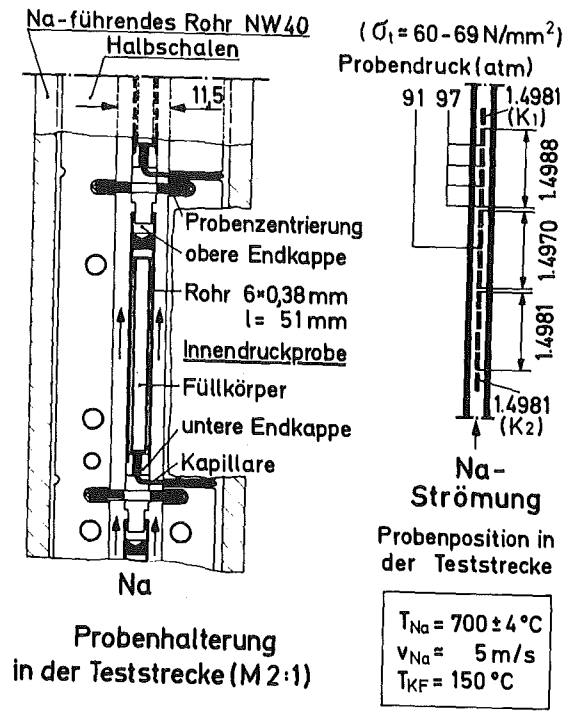


Abb. 1: Innendruckprobe, Probenhalterung und Probenpositionen in der Teststrecke

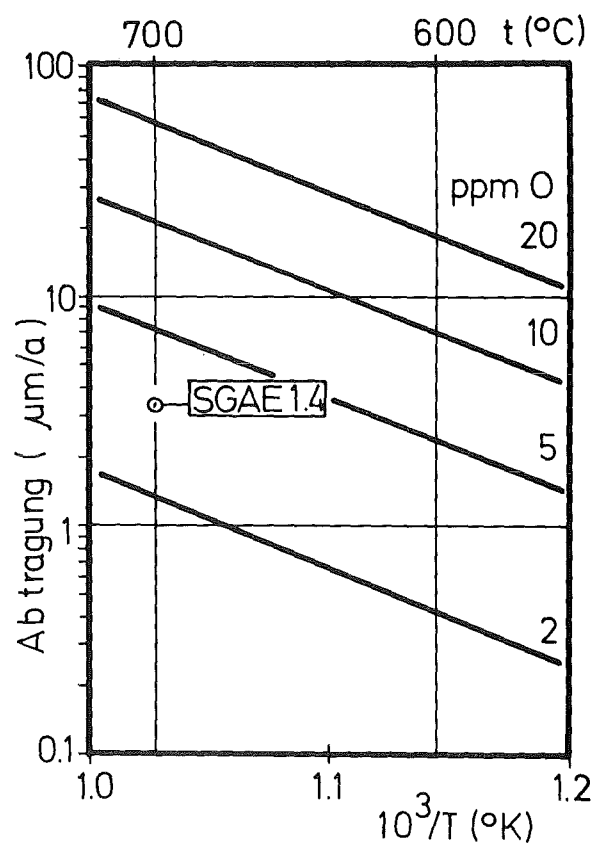
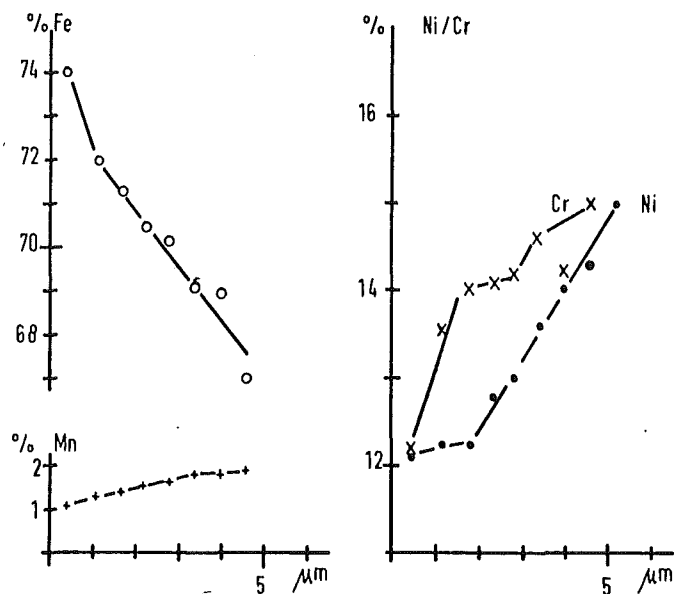
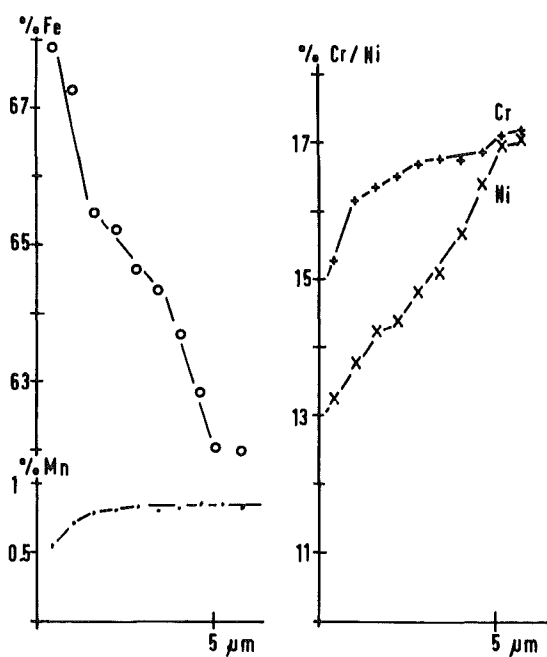


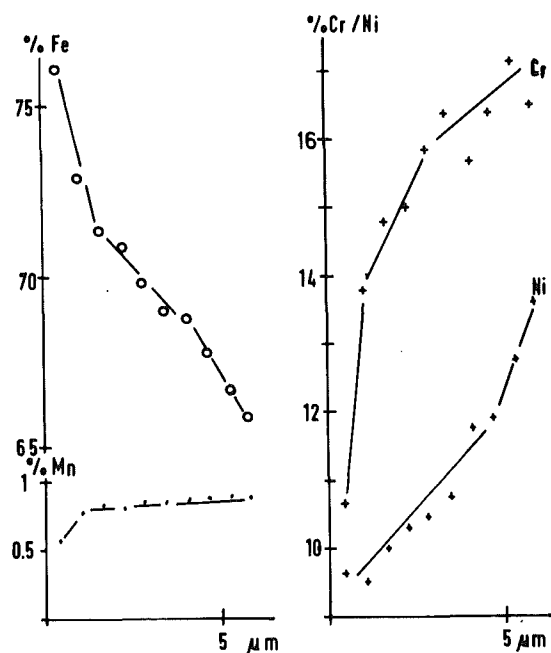
Abb. 2: Vergleich der Korrosionsrate mit Literaturangaben ( nach A.W. Thorley )



a) 1.4970, Probe S2



b) 1.4981, Probe K1



c) 1.4988, Probe M4

Abb.3: Konzentrationsgradienten in den Korrosionszonen der Hüllrohre nach dem Versuch SGAE 1.4

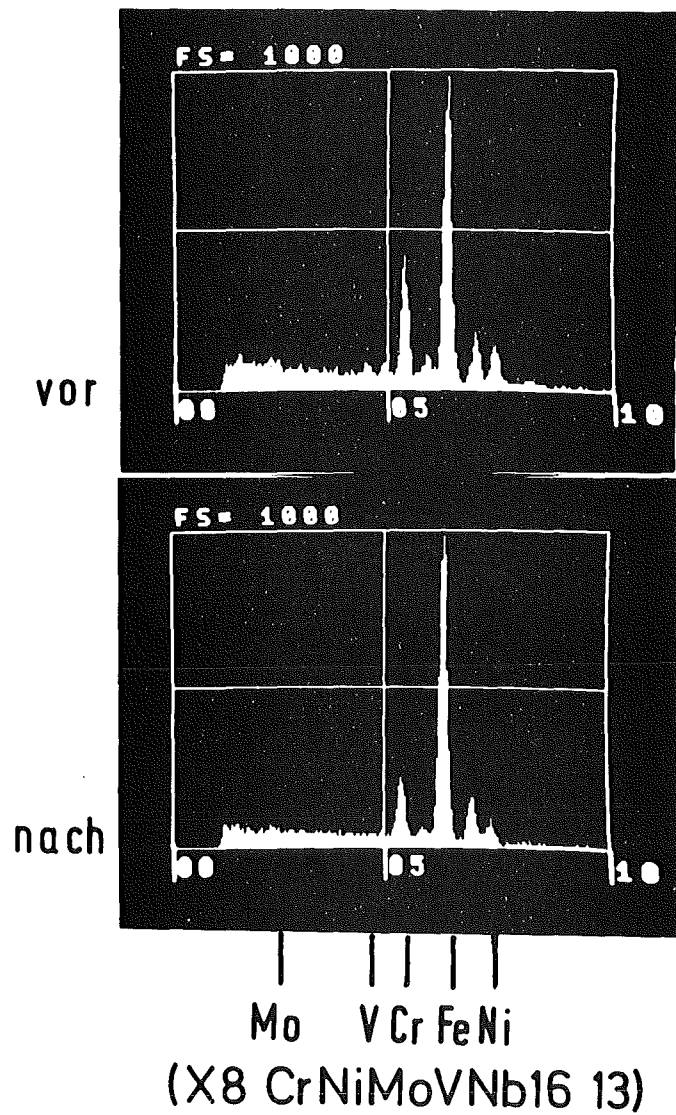
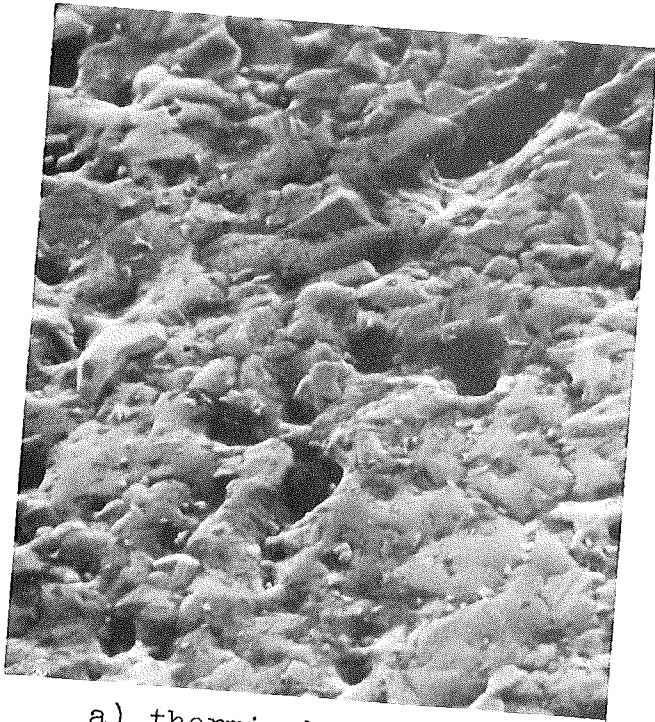
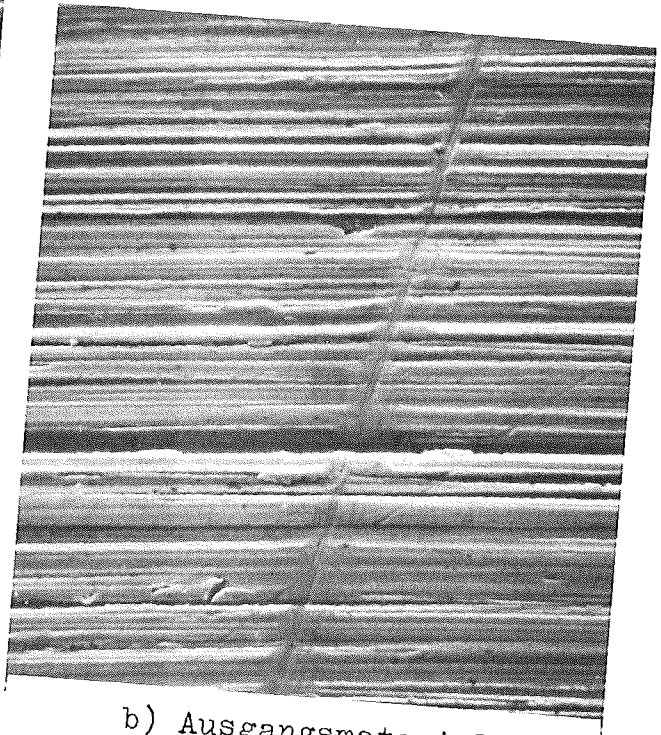


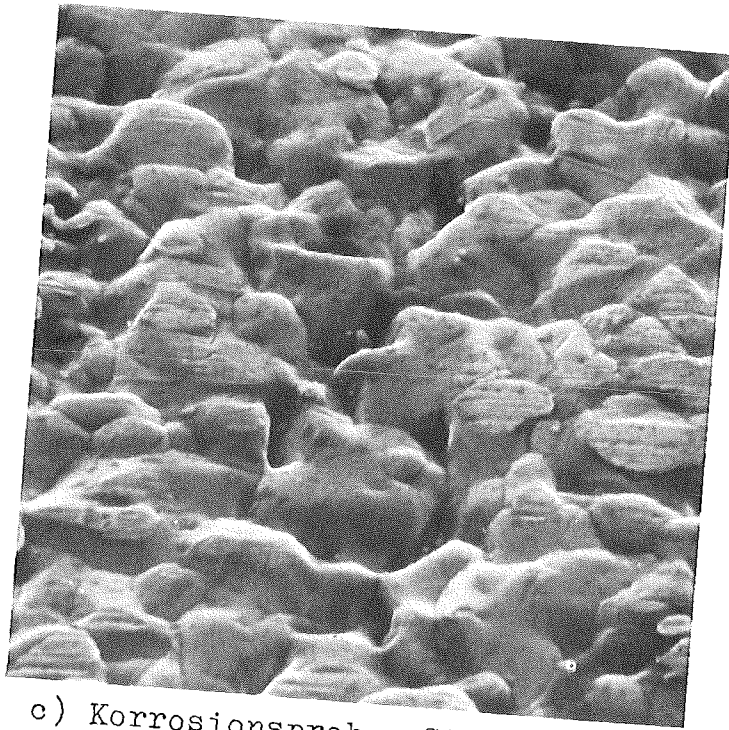
Abb. 4: Röntgenspektren (EDAX) der Oberflächen von 1.4988 vor und nach Natriumkorrosion



a) thermische Parallelprobe  
1130:1

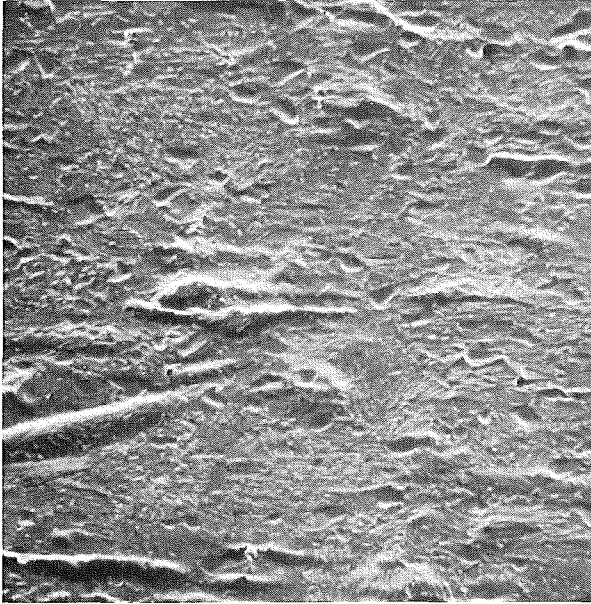


b) Ausgangsmaterial  
940:1

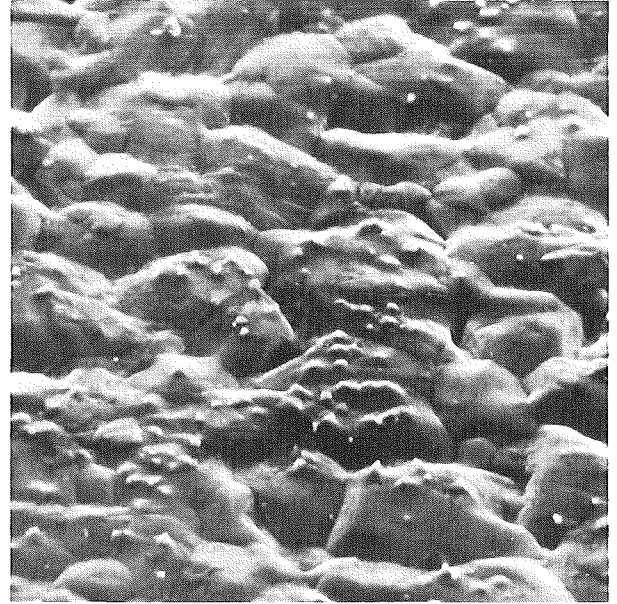


c) Korrosionsprobe S2, 1200:1

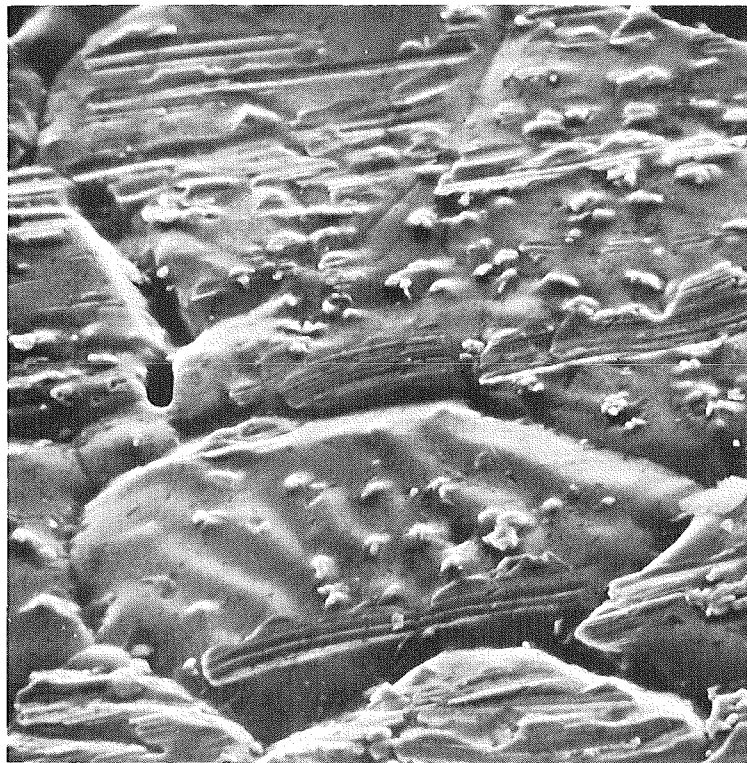
Abb. 5: Oberflächen ( REM-Aufnahmen ) verschiedener Hüllrohr-  
proben aus 1.4970



a) thermische Parallelprobe  
660:1

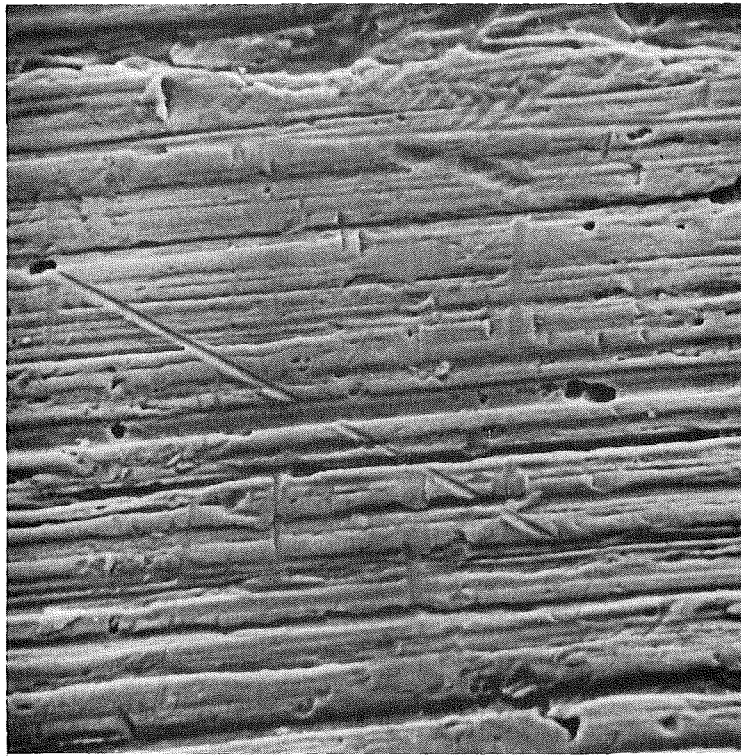


b) Probe K1  
1040:1

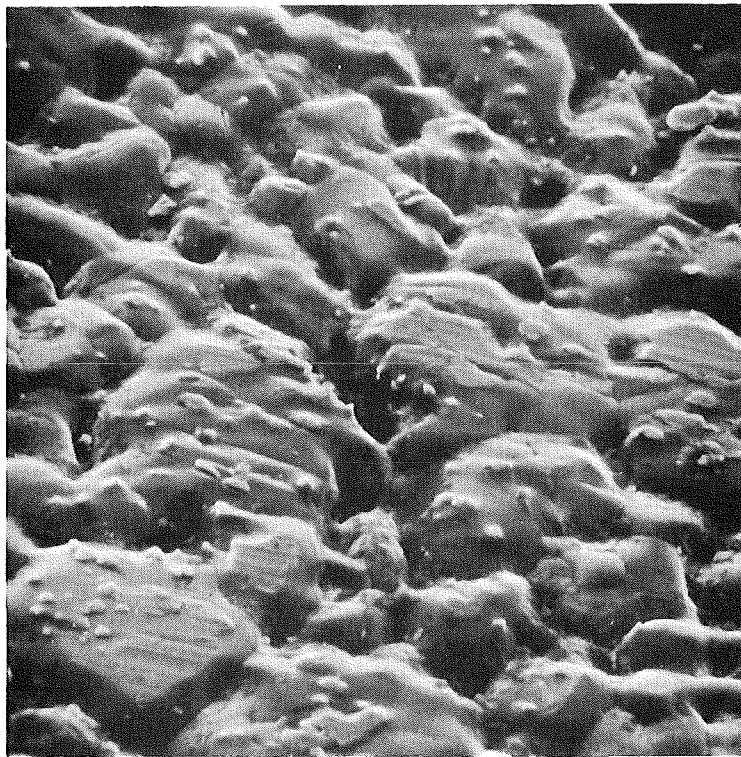


c) Probe M5 , 1200:1

Abb. 6: Oberflächen ( REM-Aufnahmen ) verschiedener Hüllrohr-  
proben aus 1.4981



a) thermische Parallelprobe 1260:1



b) Probe M4 1130:1

Abb. 7: Oberflächen ( REM-Aufnahmen ) verschiedener Hüllrohrproben aus 1.4988

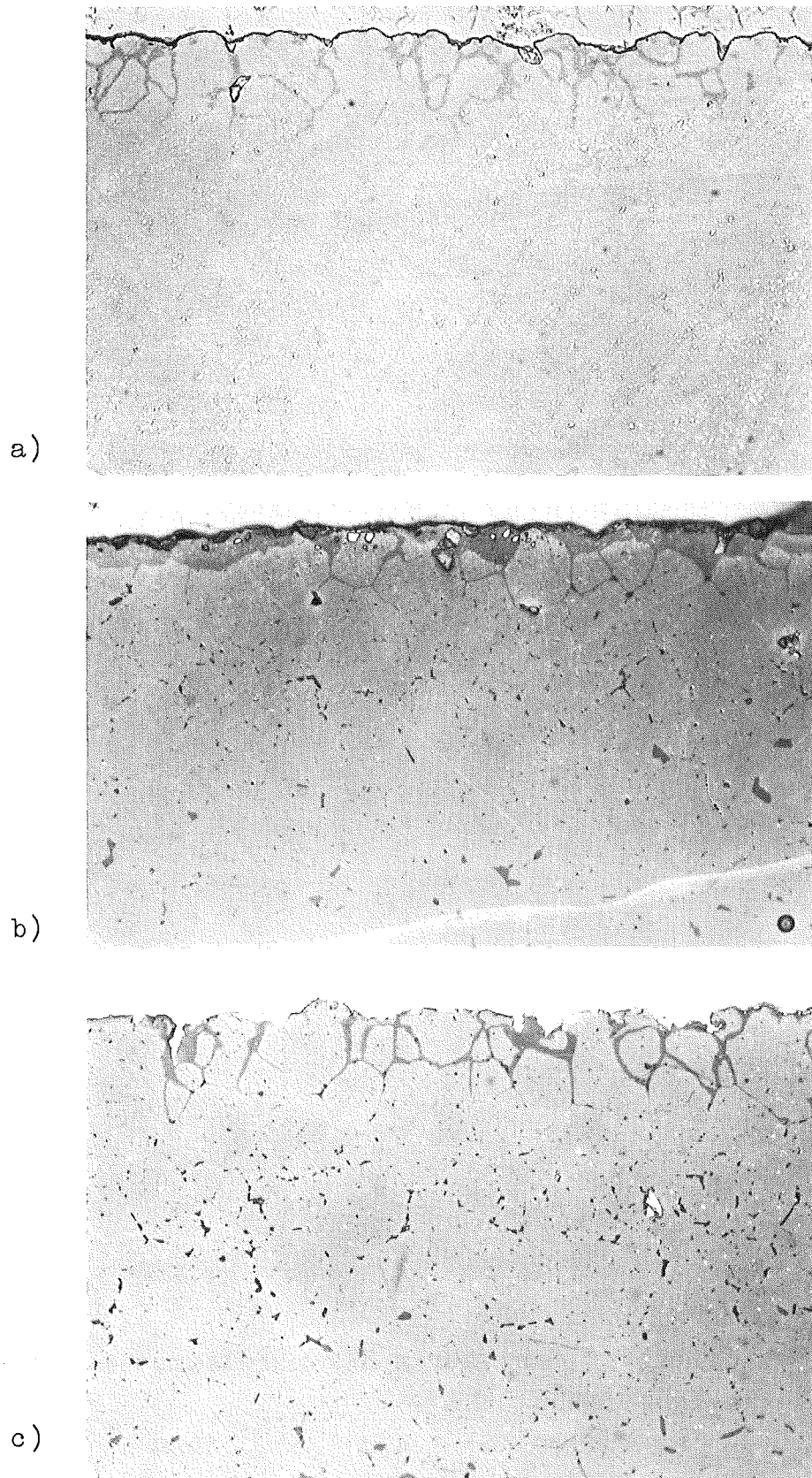
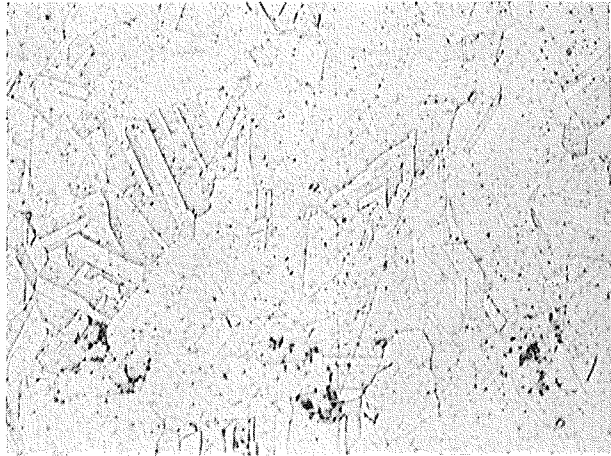


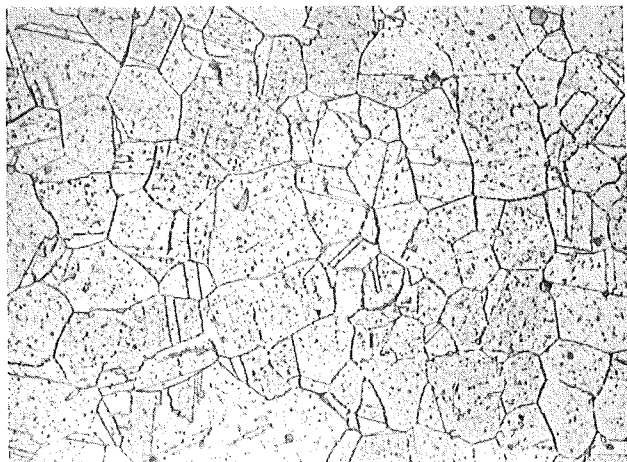
Abb. 8: Ferritische Randschichten und Korngrenzen, sichtbar gemacht durch ein Interferenzverfahren

a) 1.4970    b) 1.4981    c) 1.4988

a)



b)



c)

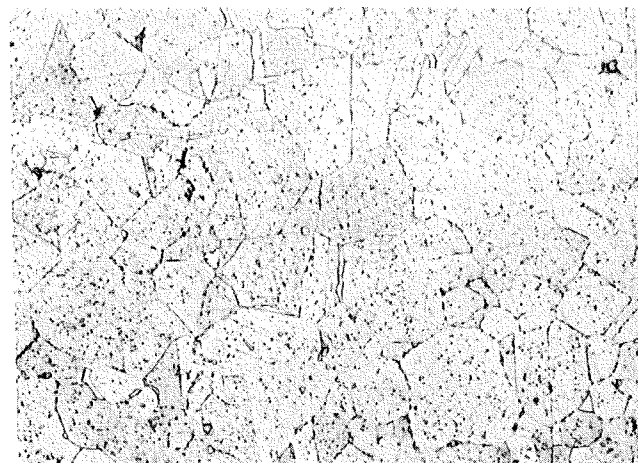


Abb. 9: Schliffbilder der Matrix der unbelasteten thermischen Vergleichsproben

a) 1.4970 b) 1.4981 c) 1.4988



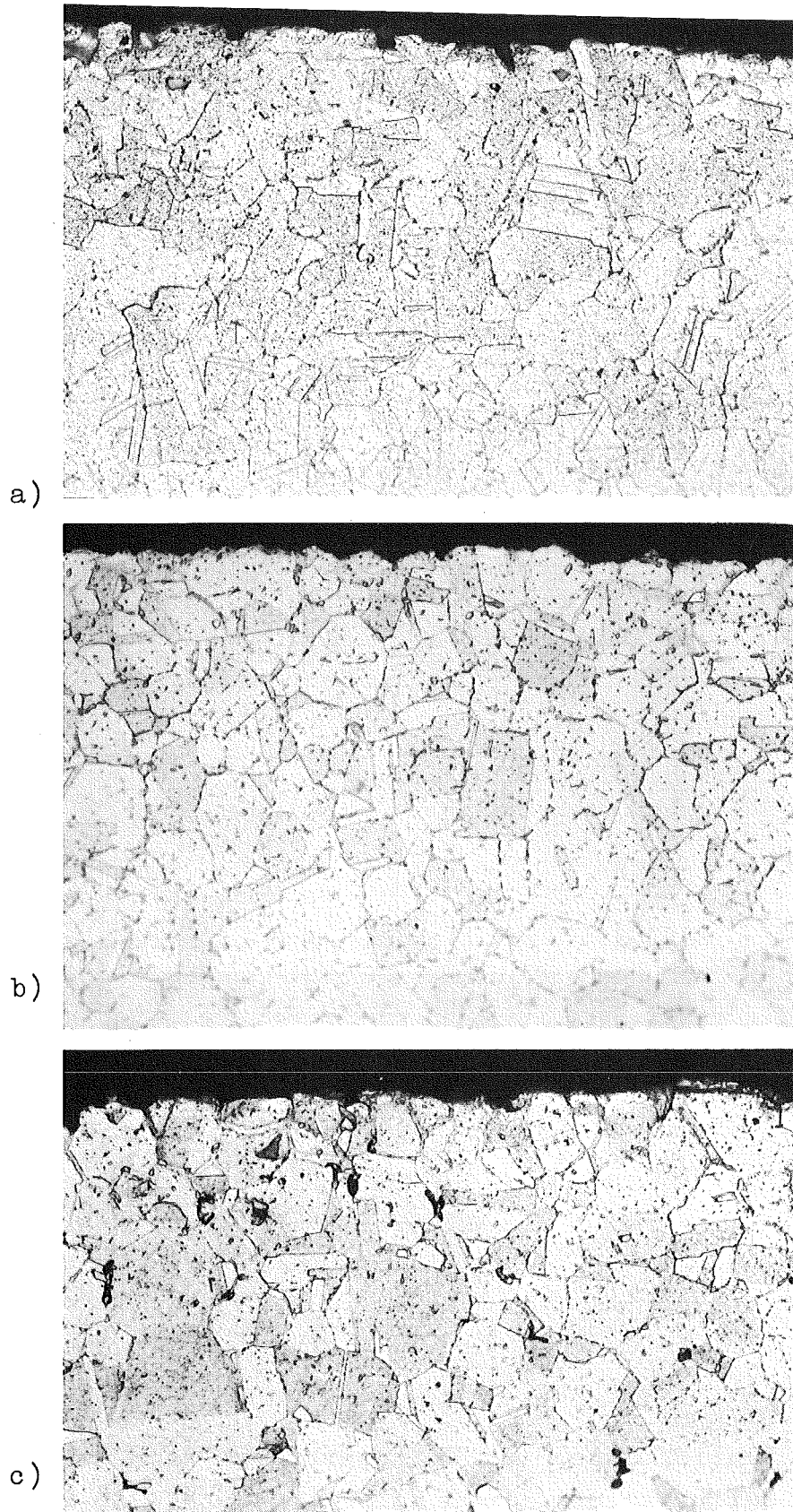


Abb. 10: Schliffbilder der natriumexponierten Proben  
Geätzt mit V2A-Beize, 500:1

a) 1.4970 b) 1.4981 c) 1.4988

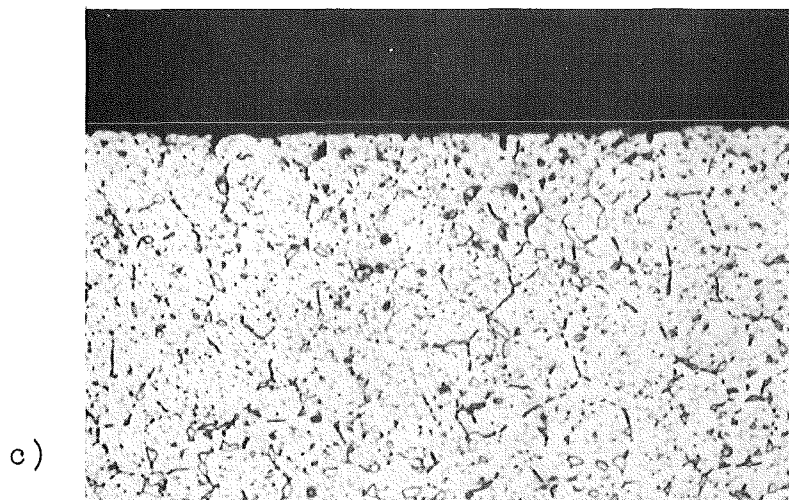
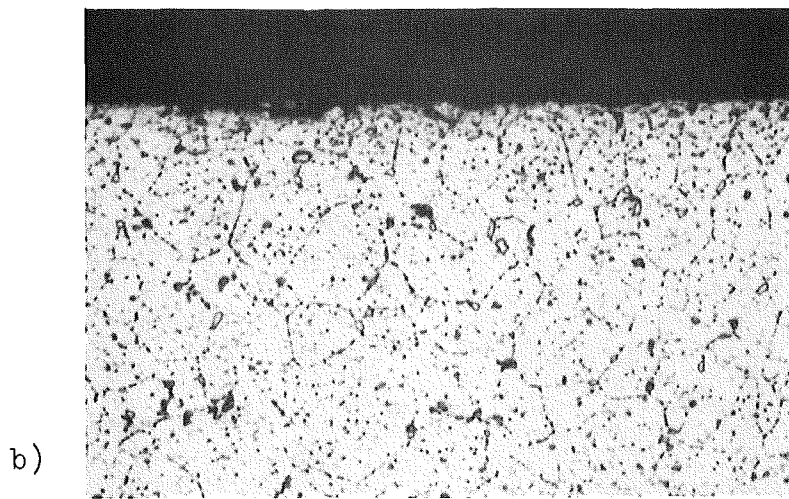
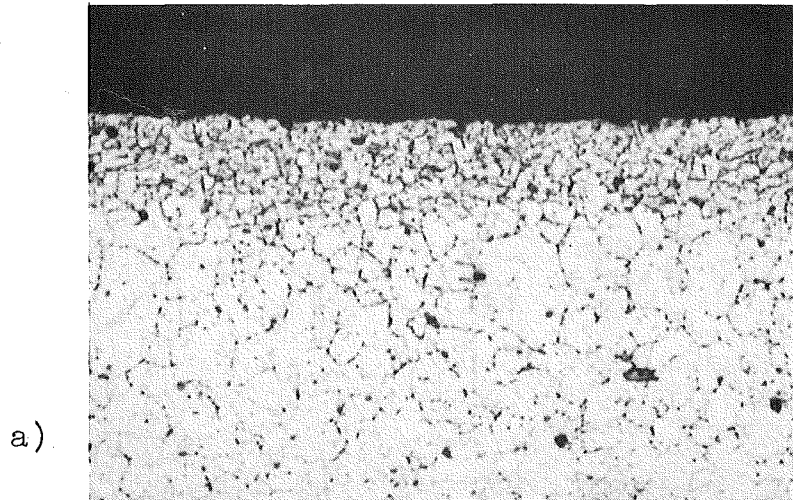
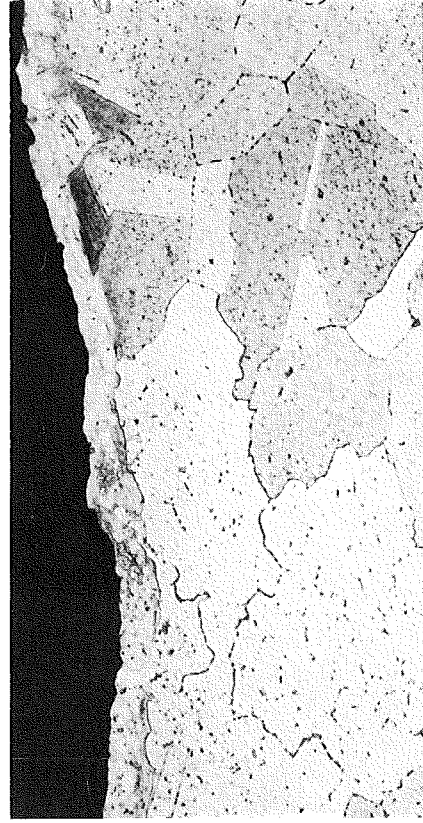


Abb. 11: Schliffbilder von Hüllrohrproben nach mechanischer Langzeitbelastung (5000 h) in Argon bei 700 °C  
V2A-Beize, 500:1

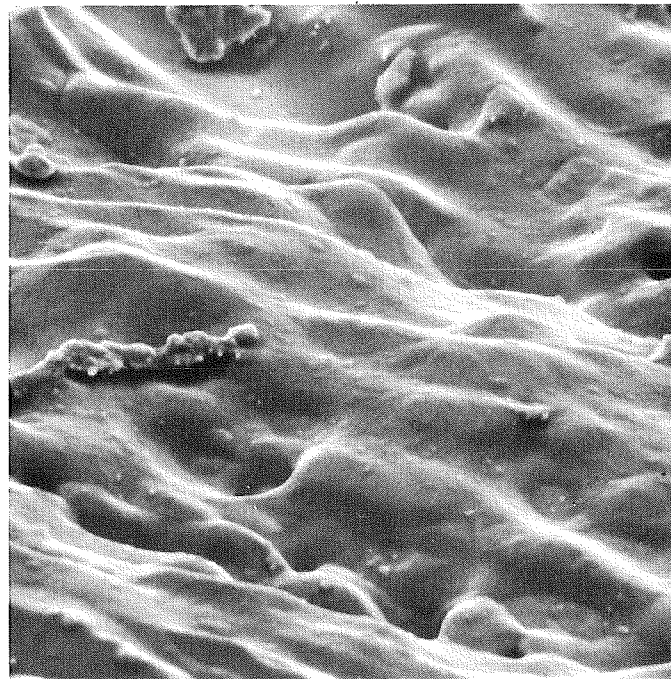
a) 1.4970 b) 1.4981 c) 1.4988



a)

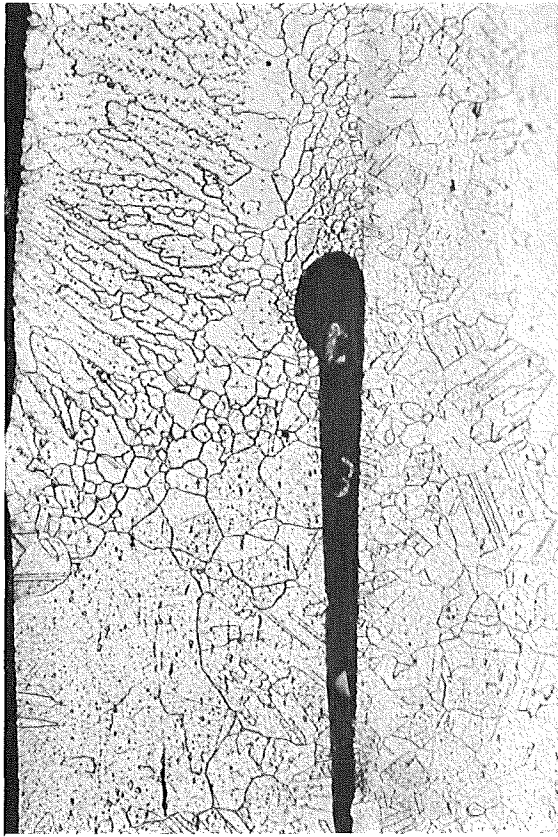


b)



c)

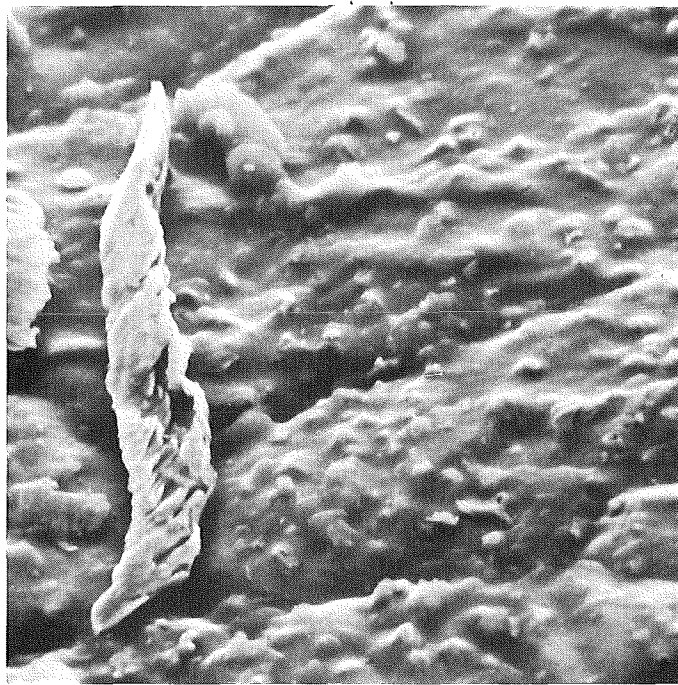
Abb. 12: Befunde an der Endstopfenschweißnaht 1.4970  
a) 100:1 b) Detail daraus 500:1  
c) REM-Aufnahme 1050:1



a)



b)



c)

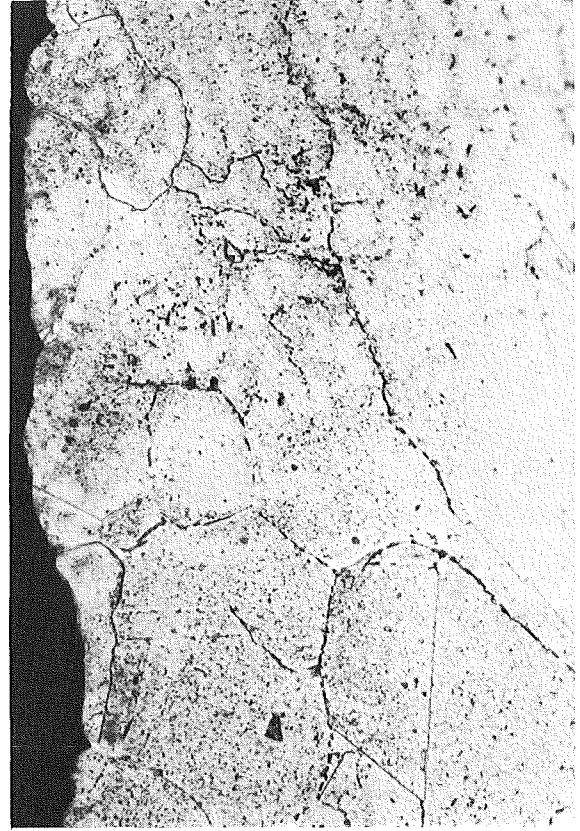
Abb. 13: Befunde an der Endstopfenschweißnaht 1.4981

a) 100:1      b) Detail daraus 500:1

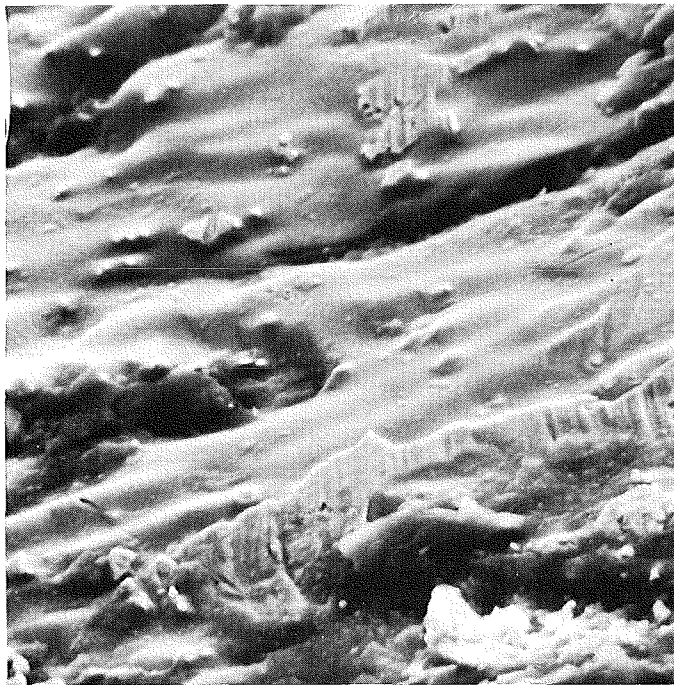
c) REM-Aufnahme 1200:1



a)



b)



c)

Abb. 14: Befunde an der Endstopfenschweißnaht 1.4988

a) 100:1    b) Detail daraus 500:1

c) REM-Aufnahme 1050:1

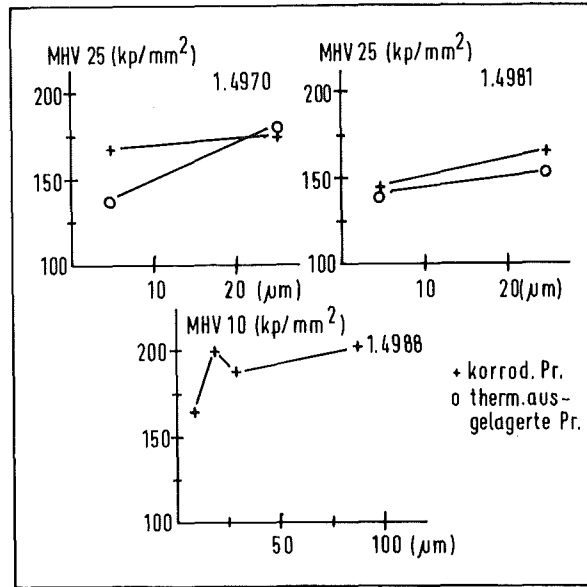
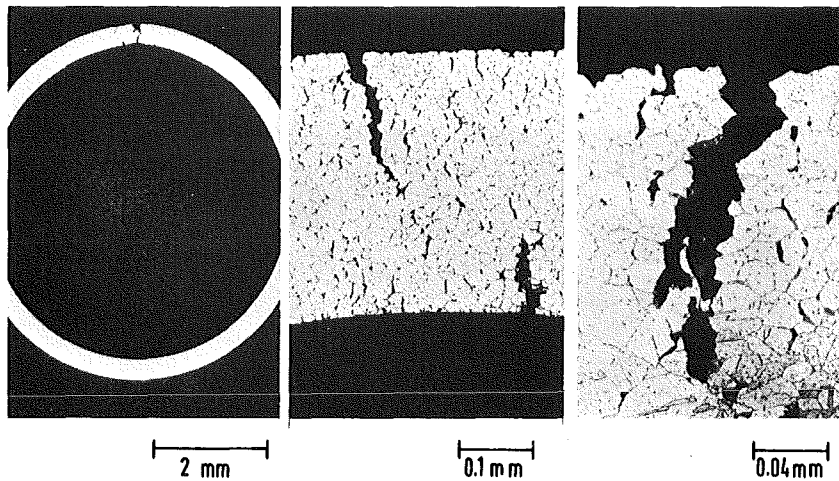
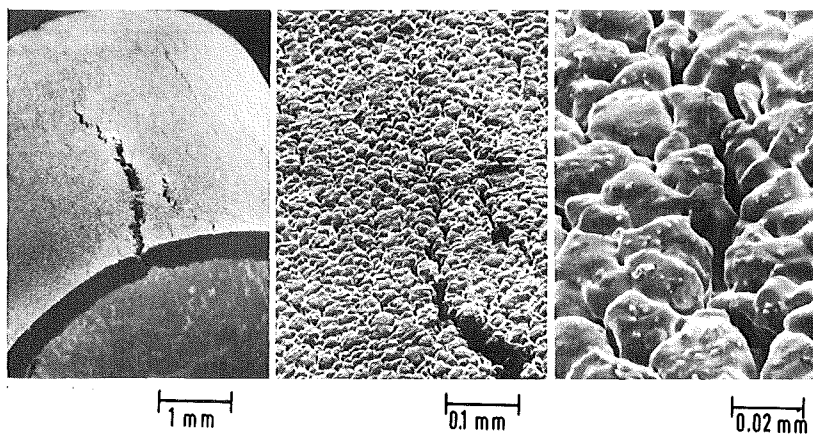


Abb. 15: Ergebnisse von Mikrohärtemessungen an natriumexponierten und unbelasteten thermischen Vergleichsproben (Mittelwerte von 5 Messungen)



W.Nr.1.4988, Probe M4: Bruchzone im Schliffbild



W.Nr.1.4988, Probe M4: Bruchzone beobachtet im REM

Abb. 16: Befunde in der Bruchzone mit interkristallinen Rissen in Probe M4, Werkstoff Nr. 1.4988

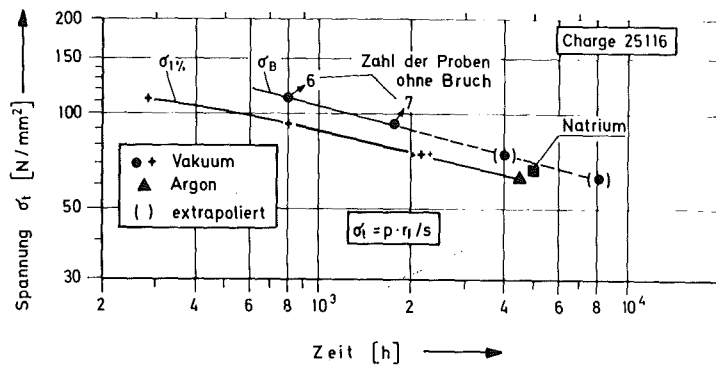


Abb. 17: Zeitstandfestigkeit, untere Grenze des Streubandes, und 1%-Zeitdehngrenze von 1.4988

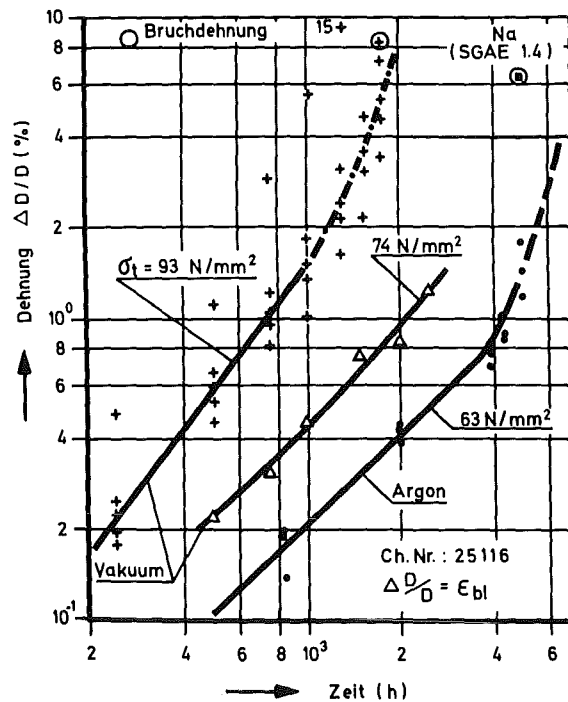


Abb. 18: Zeit-Dehnrkurven von 1.4988 bei 700 °C

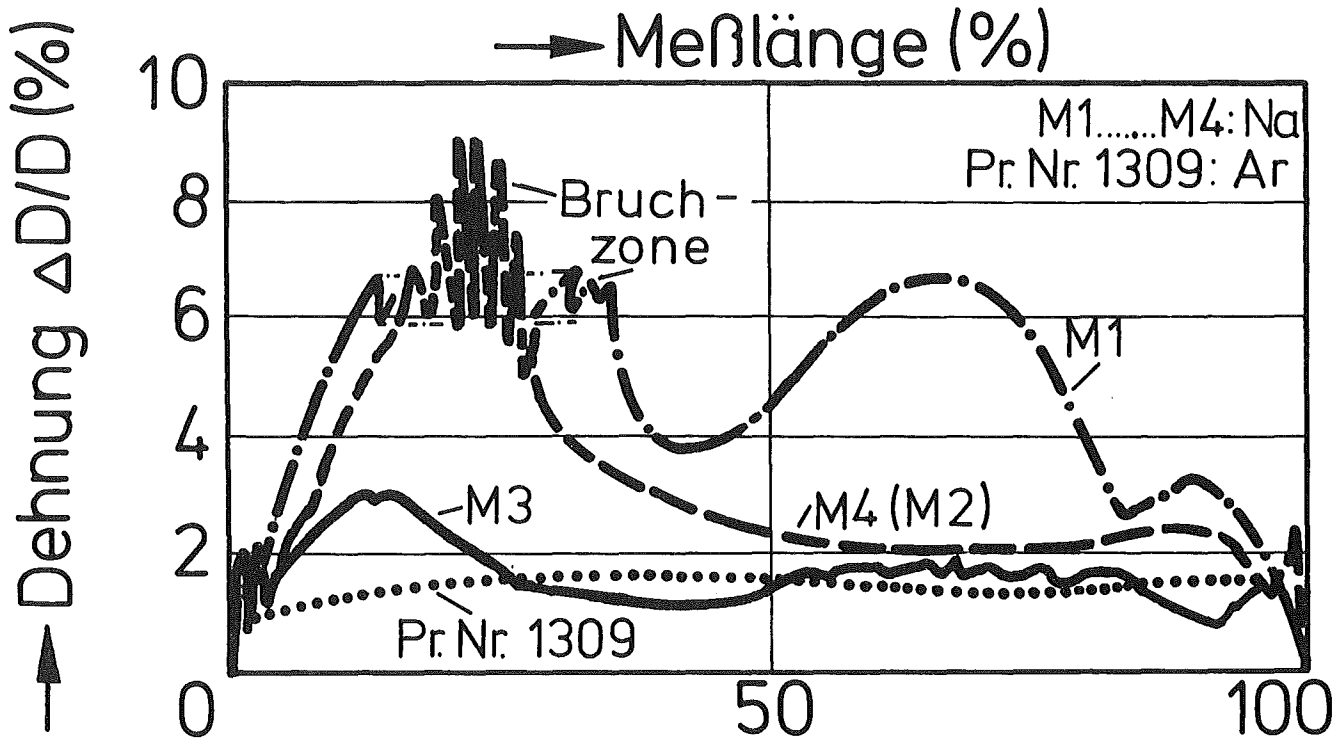


Abb. 19: Kriechaufweitung der Proben M1 - M4 (1.4988) über die Probenlänge im Vergleich zu einer Kontrollprobe in Argon

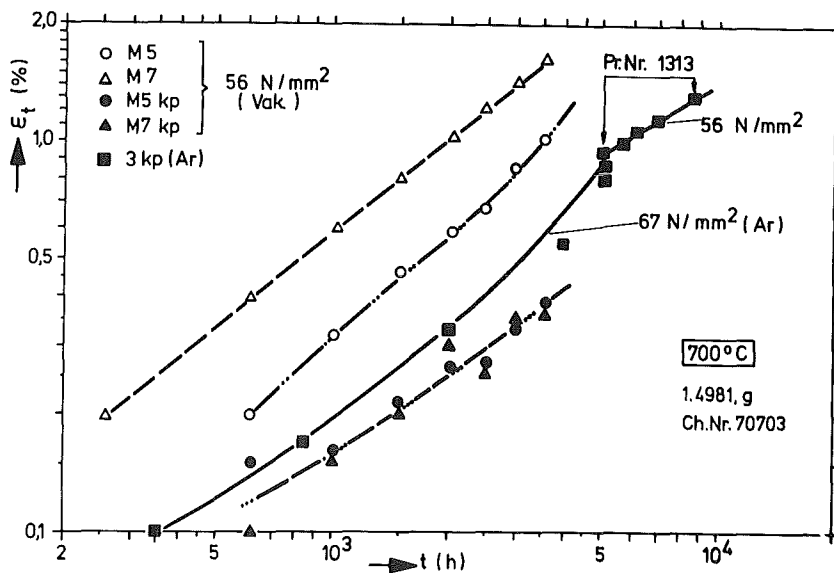


Abb. 20: Zeit-Dehnkurven von 1.4981 - Hüllrohrproben nach Natriumexposition ( M5, M7 ) und von Proben im Anlieferungszustand (kp)



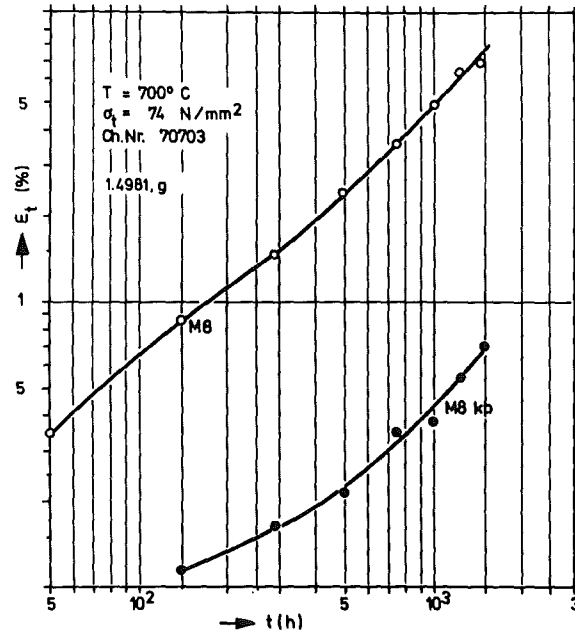


Abb. 21: Zeit-Dehnrkurven von 1.4981 - Hüllrohren nach Natriumeinsatz ( M8 ) und im Anlieferungszustand (M8kp)

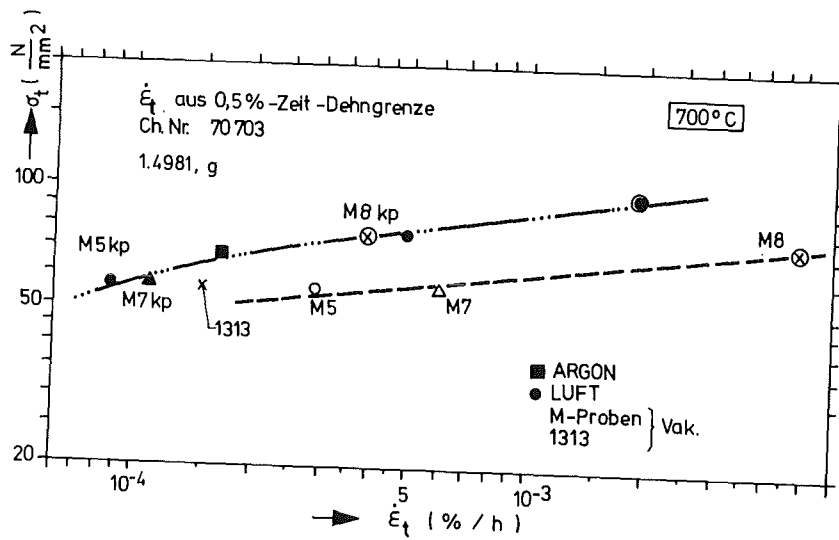


Abb. 22: Mittlere Kriechgeschwindigkeit von 1.4981 im Anlieferungszustand und nach Natriumexposition ( M5, M7, M8)

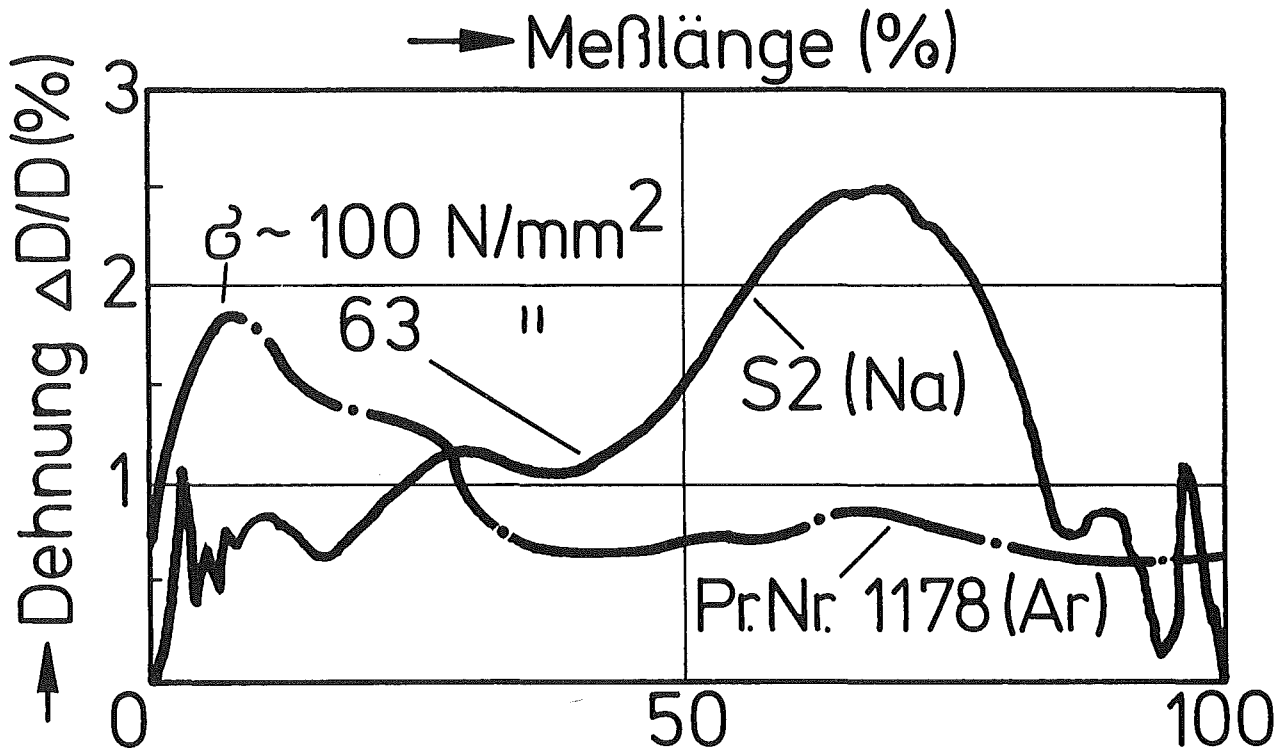


Abb. 23: Kriechaufweitung von 1.4970 - Hüllrohrproben nach Natriumeinsatz ( S2 ) und Belastung in Argon ( 1178 ) bei unterschiedlichen Spannungen

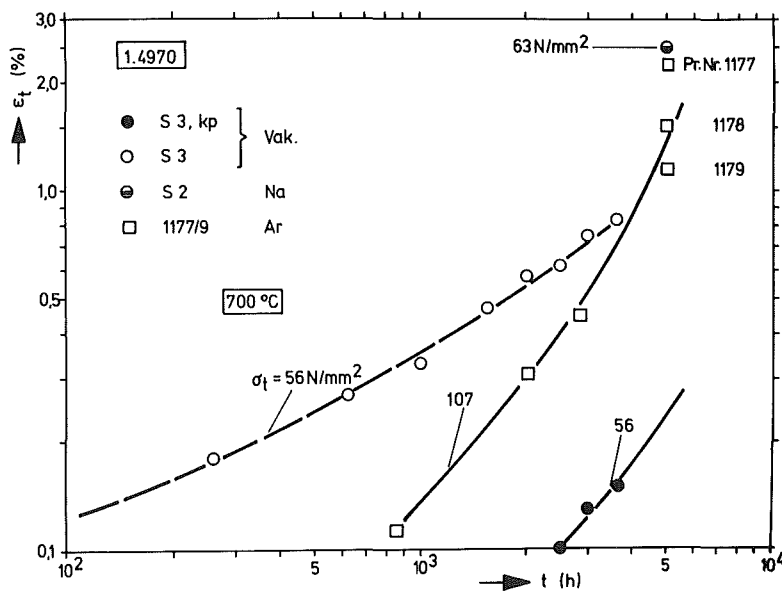


Abb. 24: Kriechaufweitung der Proben S2 und S3 (1.4970) nach Natriumeinsatz im Vergleich zur Kontrollprobe

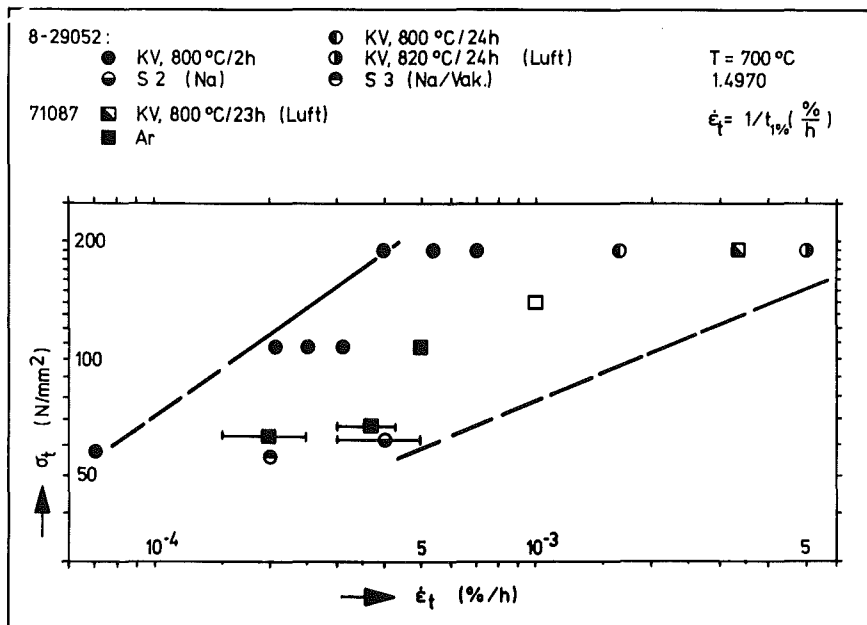


Abb. 25: Streuband der Werte für die mittlere Kriechgeschwindigkeit von 1.4970