

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 22 C 38/50**

G 21 C 3/00

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



Behördeneigentum

**DT 26 31 954 A 1**

①1

# Offenlegungsschrift **26 31 954**

②1

Aktenzeichen: P 26 31 954.0

②2

Anmeldetag: 15. 7. 76

④3

Offenlegungstag: 17. 2. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

16. 7. 75 USA 596546

⑤4

Bezeichnung: Stahllegierungen

⑦1

Anmelder: U.S. Energy Research and Development Administration, Washington, D.C.

⑦4

Vertreter: Wagner, K.H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2

Erfinder: Bloom, Everett Elden; Stiegler, James Ottomar;  
Rowcliffe, Arthur Frederick; Oak Ridge;  
Leitnaker, James Maclean, Kingston; Tenn. (V.St.A.)

**DT 26 31 954 A 1**

2631954

15. Juli 1976

76-R-1839

United States Energy Research And Development Administration,  
Washington, D.C. 20545, V.St.A.

### Stahllegierungen

Die Erfindung bezieht sich auf austenitische rostfreie Stahllegierungen mit einem verbesserten Widerstand gegenüber dem durch schnelle Neutronen erzeugten Anschwellen. Allgemein bezieht sich die Erfindung auf rostfreie Stahllegierungen, die so aufgebaut sind, daß sie Strahlungsschädigungen widerstehen, die auf schnelle Neutronen zurückzuführen sind. Die zu beschreibende Erfindung sieht dabei eine Legierungsformel vor, durch welche bereits vorhandene Legierungen abgewandelt oder neue Legierungen zusammengesetzt werden können, die einen erhöhten Widerstand gegenüber Dichte- und Abmessungs-Änderungen zeigen, welche sich dadurch ergeben, daß eine Aussetzung gegenüber schnellen Neutronen bei hoher Temperatur, d.h. mehr als ungefähr 300°C, erfolgt. Die Erfindung sieht ferner mit einem rostfreien Stahl beschichtete oder überzogene Kernbrennstoffelemente vor, die in der Umgebung schneller Neutronen verwendet werden können, wobei der aus rostfreiem Stahl bestehende Überzug ein austenitischer rostfreier Stahl ist, der Leerstellen oder Hohlräume unterdrückende Konzentrationen von Si und Ti aufweist, und wobei der Kernbrennstoff ein Oxid wie

wie beispielsweise  $UO_2$ , ein Nitrid wie beispielsweise UN oder  $U_2N_3$ , ein Carbid des Urans (wie beispielsweise UC oder  $UC_2$ ) oder gemischt mit einem Oxid, Nitrid oder Carbid von Pu oder Th ist.

Es ist bekannt, daß die Core-Komponenten eines thermischen oder schnellen Kernreaktors während ihrer Betriebslebensdauer einer Verschiedenheit von Beanspruchungen ausgesetzt sind. Beispielsweise erfährt der Brennstoffüberzug eine thermische und mechanische Beanspruchung beispielsweise infolge eines Spaltgasdrucks, Brennstoffüberzugs-Wechselwirkungen und unterschiedliches thermisches Anschwellen infolge der Entwicklung von thermischen Gradienten im Core. Nukleartransmutationen, insbesondere  $(n, \alpha)$  Reaktionen, spielen eine wichtige Rolle beim Strahlungsverhalten von Legierungen wie beispielsweise von rostfreien Stählen. Die Erfahrung mit rostfreiem Stahl hat gezeigt, daß thermische Wirkungen und Strahlungswirkungen zu einer Härtung und Versprödung von Brennstoff-Corematerialien und der Tragbauelemente führen.

Bei der Untersuchung von Strahlungswirkungen in schnellen Brüterreaktoren wurde ein neues Strahlungsphänomen festgestellt. Im Jahre 1967 berichteten Cawthorne und Fulton vom Dounreay Experimental Reactor Establishment, UKEA, daß Neutronen ausgesetzte, aus rostfreiem Stahl bestehende Brennstoffüberzüge eine extensive interne Porosität in der Form von kleinen Hohlräumen oder Leerstellen entwickelten. Die britischen Untersuchungen stimulierten auf dem Gebiet der Strahlungsschäden eine gewisse Aktivität, wie dies der folgenden Literaturstelle zu entnehmen ist: "Radiation-Induced Voids in Metals" vom April 1972, einer Veröffentlichung der U.S. Atomic Energy Commission, Office of Information Services.

Das durch Bestrahlung induzierte Anschwellen ergibt sich durch das Ausscheiden von Gitterlöchern (Leerstellen) in Hohlräumen und Gitterzwischenplätzen in Versetzungsschleifenbereiche hinein. Die Erzeugung dieser Gitterlöcher und

Gitterzwischenplätze ist das Ergebnis eines Zusammenstoßes zwischen einem Neutron und einem Gitteratom. Bei einem derartigen Zusammenstoß wird ein Teil der Neutronenenergie dem Gitteratom aufgeprägt, was ausreicht, um dies von seinem Gitterplatz wegzureissen. Das Ergebnis dieses Zusammenstoßes ist die Erzeugung von leeren Plätzen und die von ihren früheren Stellen zurückgewiesenen Atome gelangen in die Gitterzwischenplätze. Die dominanten Merkmale des Hohlraumschwellens können als ein Phänomen beschrieben werden, welches sich dadurch gekennzeichnet, daß es in einer schnellen Neutronenumgebung bei erhöhten Temperaturen im Bereich von  $350^{\circ}$  bis  $600^{\circ}\text{C}$  auftritt. Das Anschwellen steigt annähernd linear mit der Flußgröße an, nachdem eine Schwellendosis überschritten ist. Das Anschwellen scheint nicht zu einem Sättigungswert zu führen. Wenn sich die Hohlräume bilden, erhöht sich die Dichte und somit steigt das Volumen an. In rostfreien Stählen ändert sich die Größe des Anschwellens mit der Temperatur, wobei der größte Teil des Anschwellens im Bereich zwischen  $400^{\circ}\text{C}$  bis  $600^{\circ}\text{C}$  auftritt. Die Betriebstemperaturen bei Überzügen und Baukomponenten in Flüssigmetall-Schnellbrüterreaktoren sind  $350^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $700^{\circ}\text{C}$  und umfassen somit den Temperaturbereich des maximalen Anschwellens der 300 Serie von rostfreiem Stahl. Konstruktions-Ingenieure für den Reaktorbau, welche die wirtschaftliche Bedeutung des Phänomens der durch Strahlung induzierten Anschwellung untersucht haben, schätzen, daß Kosteneinsparungen in der Größenordnung von Milliarden von Dollarn dann erreicht werden könnten, wenn die Hohlraumanschwellung auf nur einige wenige Prozent bei rostfreien Stahllegierungen der 300-Serie reduziert werden könnte, d.h. bei Stahllegierungen, die zur Verwendung als Brennstoffüberzüge in schnellen Brüterreaktoren, die sich in der Planung oder Konstruktion befinden, ins Auge gefaßt werden.

Die vorliegende Erfindung hat sich ganz allgemein das Ziel gesetzt, ein Verfahren oder eine Legierungsformel anzugeben, um die Bildung von Hohlräumen zu unterdrücken, die in Metallen

und Legierungen infolge der Wechselwirkung von schnellen Neutronen bei erhöhten Temperaturen hervorgerufen werden. Die Erfindung hat sich insbesondere zum Ziel gesetzt, eine wenig anschwellende Legierung vorzusehen, die als ein Überzugsmaterial in einem Kernbrennstoff für einen schnellen Brüterreaktor verwendet werden kann oder die als ein Traggebilde für den Core verwendet werden kann. Insbesondere hat sich die Erfindung zum Ziel gesetzt, einen wenig anschwellenden austenitischen rostfreien Stahl vorzusehen. Ferner sieht die Erfindung eine Formel oder ein Verfahren vor, wodurch kleine Abwandlungen in der Legierungszusammensetzung zu einer großen Reduktion des Hohlraumanschwellens infolge der schnellen Neutronen führen. Die Erfindung sieht ferner speziell einen rostfreien Stahl der Type 316 vor, welcher ein sehr geringes Anschwellen, verglichen mit bislang bekannten Stählen der Type 316, zeigt. Die Erfindung sieht ferner eine rostfreie Festlösungs-Stahllegierung vor, die als Überzug für einen schnellen Brüterreaktor-Brennstoff geeignet ist. Ferner sieht die Erfindung Kernbrennstoffelemente vor, die einen aus rostfreiem Stahl bestehenden Überzug aufweisen, der Hohlräume unterdrückende Mengen an Si und Ti enthält.

Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen sowie aus der Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung; in der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 eine graphische Darstellung des Anschwellgrades einer gemäß der Erfindung verbesserten Legierung als Funktion der Anzahl von Versetzungen pro Atom, die ihrerseits mit dem Neutronenfluß in Beziehung gesetzt werden können. Diese Daten wurden dadurch erhalten, daß man die Legierungen mit Nickel-Ionen bombardierte, und zwar nach Injektion mit Helium auf 10 Atomteile pro Million (ppm);

Fig. 2 die Ergebnisse eines ähnlichen Experiments mit der Ausnahme, daß die Legierungen hier mit 20 Teilen pro Million Helium injiziert wurden. Das Ionenbombardement nach der Injektion von Helium simuliert die Neutronenumgebung des Flüssigmetall-schnellen-Brüterreaktors;

Fig. 3 ein ternäres Diagramm des Fe-Cr-Ni-Systems, in welchem eine Fläche ABCD der austenitischen rostfreien Stähle eingezeichnet ist, wobei das System in erfindungsgemäßer Weise mit Si und Ti modifiziert werden kann, um wenig anschwellende rostfreie Stähle zu erhalten.

Die der Erfindung zugrunde liegende Lehre basiert auf der Erkenntnis, daß effektive Konzentrationen von Silizium, Titan und Zirkon in bestimmten rostfreien Stahllegierungs-Formulierungen innerhalb der vorgeschriebenen Silizium- und Titan-Konzentrationsgrenzen beider Elemente eine Legierung ergeben, die einen verbesserten Widerstand gegenüber dem Anschwellen infolge von durch schnelle Neutronen induzierten Hohlräumen aufweist. Die Hohlraum unterdrückende Wirkung, hervorgerufen durch Hinzufügungen von Silizium und Titan, kann als synergistisch bezeichnet werden, da die Verbesserungen bei der Hohlraumbildung, beobachtet nach Verwendung von Silizium und Titan zusammen innerhalb vorgeschriebener Konzentrationen, größer sind als jede Hohlraumunterdrückungs-Wirkung, die dann beobachtet wird, wenn jeweils eines der Elemente bei Abwesenheit des anderen verwendet wird.

Es wurde festgestellt, daß kleine Mengen an Titan und Silizium eine gründliche Wirkung hinsichtlich der Unterdrückung der Hohlraumbildung in austenitischen rostfreien Stählen zeigen, die sich bei einer längeren Aussetzung solcher Stähle gegenüber einem schnellen Neutronenfluß bei erhöhten Temperaturen ergibt. Weil die wirkungsvollen Mengen an Silizium und Titan, die notwendig sind, um die Hohlraumunterdrückung hervorzurufen, klein sind, gestattet die Erfindung die Angabe von Legierungen,

deren im übrigen erwünschten physikalischen und mechanischen Eigenschaften dadurch nicht nachteilig beeinflusst werden. Im allgemeinen werden die Vorteile der Erfindung durch Hinzufügungen von Silizium im Bereich von 0,70 bis 2 % und durch Hinzufügungen von Titan im Bereich von 0,10 bis 0,5 % erreicht, und zwar mit dem Ergebnis einer signifikanten Hohlraumunterdrückung.

Die exakte Menge an Si und Ti kann sich von einer austenitischen Zusammensetzung zur nächsten ändern und stellt einen Kompromis zwischen der maximal erreichbaren Hohlraumunterdrückung und minimaler nachteiliger metallurgischer Wirkungen von Ti und Si oder der Wechselwirkung dieser Additive mit den anderen Legierungskomponenten dar. Demgemäß werden bei 304 und 316 rostfreiem Stahl maximale Hohlraumunterdrückung und maximale Festigkeit bei einer Ti-Konzentration im Bereich von 0,2 bis 0,46 % und einer Si-Konzentration, die nicht größer als 2 % sein sollte, erreicht. Obwohl eine weitere Hohlraumunterdrückung bei höheren Ti- und Si-Konzentrationen erwartet werden kann, kommen doch andere nachteilige metallurgische Faktoren ins Spiel. Weitere Zufügungen von Ti führen zu einer Verminderung der Festigkeit, während weitere Erhöhungen des Si zu der Bildung von niedrig schmelzenden Si enthaltenden Größen führen.

Das Hohlraumunterdrückungs-Verhalten von Si und Ti ist am deutlichsten für die austenitischen rostfreien Stähle innerhalb der Vierecksfläche ABCD des in Fig. 3 gezeigten ternären Fe-Cr-Ni-Systems. Zur Erreichung maximaler Hohlraumunterdrückung bei Aufrechterhaltung austenitischer Stabilität, sollte die Cr-Konzentration 22 % nicht übersteigen, und der minimale Ni-Gehalt sollte nicht unter 8% abfallen. Die rostfreie (oxydationsbeständige) Qualität und die Festigkeit machen es erforderlich, daß die minimale Cr-Konzentration nicht unter 5 % fallen sollte. Es hat sich herausgestellt, daß die Anschwellung mit ansteigendem Ni-Gehalt (mehr als ungefähr 30% Ni) in Fe-Cr-Ni-austenitischen-Legierungen abnimmt.

Das Ausmaß, mit dem Si- und Ti-Hinzufügungen die Hohlräume in solchen hohen (mehr als 30%) Nickellegierungen vermindern, kann als akademisch betrachtet werden, da hohe Nickellegierungen verschiedene Nachteile bei der Anwendung in schnellen Flüssigmetall-Brüterreaktoren aufweisen. Hohe Nickellegierungen sind gegenüber der Korrosion durch flüssiges Natrium empfänglich, sie sind gegenüber Angriffen des Spaltprodukts empfänglich und sie ergeben (verglichen mit den Legierungen innerhalb ABCD in Fig. 3) eine reduzierte Neutronenwirtschaftlichkeit.

Der Hohlraumunterdrückungseffekt wird im folgenden durch repräsentative Beispiele veranschaulicht, in denen die Vorteile des Erfindungsgedankens in einem besten Ausführungsbeispiel verwendet werden, um einen rostfreien Stahl der Type 316 und andere rostfreie Stähle, die ein sehr großes Anschwellen zeigen, in eine wenig anschwellende Legierung umzuwandeln, und zwar durch kleinere Modifikationen hinsichtlich Titan und Silizium. In jedem Fall wurde die modifizierte Legierung hergestellt und das Schwellverhalten wurden entsprechend dem folgenden Verfahren untersucht.

Annäherd zwei (englische) Pfund jeder untersuchten Legierung wurden durch Schmelzen hochreiner Legierungsbestandteile unter einer inerten Gasatmosphäre hergestellt. Die Legierungen wurden in eine 1/2 Zoll-Stange gegossen und darauf folgend in ein Blech der gewünschten Dicke gewalzt. Es wurden kleine Proben (von ungefähr 1/8 Zoll x 1/8 Zoll x 0,060 Zoll Dicke) geschnitten und in einem Probenhalter angeordnet, der die gleichzeitige Bestrahlung von mehreren Proben gestattet. Auf diese Weise wurde ein direkter Vergleich des Verhaltens der verschiedenen Legierungen erhalten. Die Probenoberflächen wurden dadurch vorbereitet, daß man die Proben im Halter befestigte und gleichzeitig alle Proben mit aufeinanderfolgend feiner werdenden Abrasionsmitteln polierte. Das Anschwellen wird aus der Messung der Stufe abgeleitet, die dann an der Oberfläche der Probe auftritt, wenn ein Teil der Oberfläche während der Ionenbestrahlung durch eine 0,010 Zoll dicke Maske abgeschirmt ist.



Die Fläche unter der Maske ist gegenüber dem Ionenstrahl geschützt und schwillt nicht an, während die nicht maskierte Fläche anschwillt. Die Größe der Stufe auf der Probe an der Grenzschicht zwischen den maskierten (nicht bombardierten) und unmaskierten (bombardierten) Zonen ist ein Maß für den Schwellgrad. Das Anschwellen oder die Volumenerhöhung wurde unter Verwendung einer empirischen Korrelation abgeschätzt, die in folgender Literaturstelle enthalten ist: Johnston und A. in J. Nuclear Material, Band 54, Seiten 24-40. Eine Stufenhöhe von  $60 \text{ \AA}$  entspricht einem Anschwellen von 1 % an der Spitze der Schädigungskurve.

Wegen der höheren Schädigungsrate in einem Ionen-Simulations-experiment (Leerstellen und Zwischengitterplätze werden ungefähr  $10^3$ -mal schneller in einer Ionenbestrahlung als in einer Neutronenstrahlung erzeugt) wird die Temperatur, bei der die Spitzenschwellung auftritt, nach oben um ungefähr  $100^\circ\text{C}$  verschoben. Demgemäß entspricht die Bestrahlung bei ungefähr  $655^\circ\text{C}$  mit Ionen der Bestrahlung bei ungefähr  $555^\circ\text{C}$  mit Neutronen. Die Stufenhöhen wurden mit einem Dektak-Oberflächenprofilometer gemessen; ein Minimum von sechs Messungen wurde an jeder Probe vorgenommen. Nach der Stufenhöhenmessung wurde die Maske in einen anderen Bereich der Probe für das nächste Dosisinkrement verschoben. Helium-Vor-Injektion wurde unter Verwendung einer  $\text{Cm}_2^{244}\text{O}_3$ -Quelle ausgeführt, die ein  $5,8 \text{ MeV } \alpha$ -Teilchen emittiert. Die Quellengeometrie war derart angeordnet, daß sich ein flaches Heliumprofil über die ersten vier bis 5 Mikron des Bereichs ergibt.

### Beispiel I

Eine Reihe von Versuchslegierungen wurde entsprechend dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt. Das Schwellverhalten der Versuchslegierungen LS1 und LS2 wurde gemessen und mit den im Handel verfügbaren austenitischen Typen 316, TiM-316, Nimonic PE-616 und FV-548 verglichen. Die Zusammensetzungen

ORIGINAL INSPECTED

709807/0983

der experimentellen und der verschiedenen im Handel verfügbaren Legierungen sind in Tabelle I angegeben. Wärmebehandlungen und sich ergebende Korngröße sind für LS1, LS2 und die im Handel verfügbaren Legierungen in Tabelle II angegeben.

TABELLE I

LegierungFe*	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Ti	Al	Nb	V	Co	Zr	W	Cu	C	N
P7	17.0	16.7	2.5	0.03	0.10	0.01	0.02	0.02	--	0.03	--	--	0.02	0.001	--
316	17.6	14.4	2.5	1.67	0.36	0.01	0.005	--	0.05	0.02	0.01	--	--	0.03	0.018
TiM 316	17.5	14.0	2.5	1.41	0.03	0.29	0.02	--	0.03	0.02	--	--	--	0.06	0.004
FY 548	16.7	11.5	1.4	1.08	0.45	--	--	0.73	--	--	--	0.10	--	0.08	
P.E. 16	16.7	43.8	3.38	0.13	0.26	1.03	1.10	--	--	--	--	--	--	0.06	
A7 (LS1)	16.3	13.4	1.9	1.9	1.0	0.10	--	0.03	0.2	0.05	0.04	0.05	0.15	0.05	0.02
B7 (LS2)	8.7	19.4	2.3	1.9	1.0	0.27	--	0.05	0.15	0.07	0.10	0.15	0.15	0.04	
H7	10.9	15.4	1.9	1.76	1.06	0.16	--	--	--	--	0.07	--	--	0.04	0.02
K-7	11.8	14.3	2.1	1.80	1.04	0.17	--	--	--	--	--	0.07	--	0.04	0.02
L7	11.8	15.1	2.0	1.84	1.08	0.17	--	--	--	--	--	--	0.08	0.04	0.02
M7	12.2	15.6	2.1	1.91	1.06	0.17	--	--	0.07	--	--	--	--	0.04	0.02
N7	11.8	14.4	2.0	1.86	1.02	0.17	--	--	--	--	--	--	--	0.04	0.02

\* Rest Eisen

880/40807

- 10 -

2631954

TABELLE II

Wärmebehandlungen

Legierung	Wärmebehandlung	Durchschnittl. Korndurchmesser µm
316 angelassen	1050°C 15 min.	12
C.W. 316	1050°C 15 min. + 20% kalt bearbeitet	12
Ti modifiziert 316	1050°C 15 min.	15
F.V. 548	1075°C 3 min. + 850°C 3 hr	--
PE 16	1050°C 4 h , + 900 1 hr, + 750°C 8 h	25
LS1	1050°C 1 h	45
LS2	1050°C 1 h	45

709807/0983

- 11 -

M

2631954

Die Ergebnisse der Schwellversuche sind in Fig. 1 dargestellt, wo die Legierungsproben auf 10 Teile pro Million Helium injiziert wurden, wohingegen in Fig. 2 die Legierungsproben auf 20 Teile pro Million Helium injiziert wurden. Wie in den Fig. 1 und 2 gezeigt, zerfallen die Legierungen in zwei Gruppen, eine stark anschwellende Gruppe aus PE 16, einem praktisch siliziumfreien rostfreien Stahl FV548; angelassenen 316 Stahl, 20% kalt bearbeiteten 316 Stahl und einen 0,29 % Titan modifizierten 316 Stahl, alles im Handel verfügbare Stähle. Die wenig oder niedrig anschwellende Gruppe bestand aus PE 16, eine im Handel verfügbare, stark nickelhaltige (43,87%) ausscheidungsgehärtete austenitische Legierung und angelassenen LS1 und LS2, wobei LS1 einem Stahl der Type 316 entspricht, der modifiziert ist, um Hohlraum unterdrückende Konzentrationen von Silizium und Titan zu enthalten. LS2 ist eine wenig Chrom enthaltende rostfreie Stahllegierung im Eisen-Chrom-Nickel-Bereich, der normalerweise starkes Anschwellen zeigt, und zwar mit Silizium- und Titan-Modifikationen zur Erzeugung einer Legierung, die ein geringes Ausmaß an Anschwellung zeigt vergleichbar zur stark nickelhaltigen PE 16-Legierung.

Aus Fig. 1 erkennt man, daß LS1 und LS2 unter zu erwartenden Betriebsbedingungen für einen schnellen Flüssigmetall-Brüterreaktor bei einer Strömung (Fluence) von  $30 \times 10^{22}$  weniger als 10% anschwillt, wohingegen TiM 316 ungefähr 30% und FV348 ungefähr 50% anschwellen. Die in Fig. 2 gezeigten Daten unterstreichen die bemerkenswerten Unterschiede zwischen den LS1- und LS2-Formulierungen und anderen austenitischen Legierungen ähnlicher Zusammensetzung. Bei einer Injektion von 20 ppm He ist das TiM 316 Anschwellen über FV548 angestiegen, und das PE 16 Anschwellen stieg von ungefähr 5 auf 15 % an, während die LS1- und LS2-Formulierungen ziemlich stabil verblieben.

Die synergistische Hohlraumunterdrückungs-Eigenschaft von Si und Ti erkennt man aus einem Vergleich des rostfreien Stahls der Type 316, der 0,36 Si, aber keine effektive Konzentration an Ti, enthält, mit TiM 316, der Ti, aber keine effektive Konzentration an Si enthält. Beide Legierungen

zeigen ein starkes Anschwellen. Dies muß man mit LS1 und LS2 vergleichen, die effektive Konzentrationen von sowohl Si als auch Ti enthalten, um in jedem Fall eine niedrig anschwellende austenitische rostfreie Stahllegierung zu erzeugen.

Bei einem Vergleich der Zusammensetzungen der niedrig anschwellenden LS1- und LS2-Legierungen mit den im Handel verfügbaren rostfreien Stählen der 316-Serien erkennt man, daß der Silizium- und Titan-Gehalt bei den im Handel verfügbaren Formulierungen weit unterhalb des Gehalts liegt, der bei der vorliegenden Erfindung vorgeschrieben ist, und sie zeigten ein sehr hohes Anschwellen. Andererseits erkennt man, daß durch nur geringe Änderungen der kleineren Bestandteile der 316-Eisen-Chrom-Nickel-Zusammensetzung, um den durch die vorliegende Erfindung vorgeschriebenen Konzentrationen präsentiert durch die LS1- und LS2-Formulierungen, zu entsprechen, eine Legierung sich ergibt, die ein bemerkenswert niedriges Anschwellen in den Eisen-Chrom-Nickel-Bereichen zeigt, die zuvor als in inhärenter Weise stark anschwellend angesehen wurden und nicht Modifikationsgegenstand im Schwellverhalten durch kleinere Zusammensetzungsveränderungen waren.

#### Beispiel II

Ein weiterer Weg zur Identifizierung der Rolle des Siliziums und des Titans und auch anderer Elemente, die zur Unterdrückung des Anschwellens von LS1 und LS2 beitragen können, kann man unter Bezugnahme auf die Legierungen H-7, K-7, L-7, M-7 und N-7 in Tabelle I ersehen, die alle Chrom- und Nickel-Konzentrationen zwischen LS1 und LS2 enthalten. Bei der Formulierung dieser Legierungen wurden diese modifiziert, um nominell ein Prozent Silizium und 0,2 % Titan zu enthalten. Zudem wurden bestimmte der Schmelzen so hergestellt, daß sie kleine Zusätze von 0,1 % Zirkon (H-7), Wolfram (K-7), Kupfer (L-7) und Vanadium (M-7) enthielten. Diese Legierungen wurden in Streifen hergestellt und im Ionen-Bombardementhalter zusammen mit

den Proben LS1 und LS2 und einer hochreinen 316-Legierung (P-7), die 0,1% Silizium und 0,01% Titan enthielt, angeordnet. Die Legierungen wurden sodann poliert, mit 10 Teilen pro Million Helium injiziert, worauf ein Bombardement mit 4 MeV Nickelionen bei 655°C und 750°C auf 140 und 210 Versetzungen pro Atom erfolgt. Die Stufenhöhenmessungen sind in Tabelle III angegeben.

TABELLE III

Legierung	Gew. % Si	Gew. % Ti	Gew. % Element	Stufenhöhe 640°C	Stufenhöhe 705°C
P 7	0.10	0.01	All <0.02	4550	6700
H 7	1.06	0.16	0.07 Zr	372	<200
K 7	1.07	0.17	0.07 W	550	<200
L 7	1.08	0.17	0.08 Cu	535	<200
M 7	1.06	0.17	0.07 V	645	<200
N 7	1.02	0.17	All <0.02	440	<200
LS1	0.93	0.11	0.15V, 0.05W, 0.15Cu, 0.05Zr	350	250
LS2	1.10	0.27	0.15V, 0.15W, 0.15Cu, 0.10Zr	<200	<200

709807/0983

ORIGINAL INSPECTED



Hinsichtlich der Größe des induzierten Anschwellens entspricht eine Stufenhöhe von 60 Å ungefähr 1% Anschwellung. Man erkennt, daß das Hohlraumanschwellen, angedeutet durch die Stufenhöhenmessung der N-7-Legierung, um mehr als eine Größenordnung niedriger lag als für P-7-Legierung, die nur Spuren Mengen an Silizium und Titan enthält. Die Legierung N-7, die Chrom- und Nickel-Konzentrationen in der Mitte zwischen denjenigen der Zusammensetzungen LS1 und LS2 enthält, zeigte sehr wenig Anschwellung beim Vergleich mit angelassenem oder kaltbearbeitetem 316 rostfreiem Stahl, vergleiche dazu die Fig. 1 und 2. Die Hinzufügung von Zirkon erzeugte eine geringe Reduktion des Anschwellens (H-7), wohingegen Hinzufügungen von Kupfer (L-7), Wolfram (K-7) oder Vanadium (M-7) alle erhöhtes Anschwellen bezüglich N-7 erzeugten. Diese Daten zeigen, daß gemäß dem Konzept der Erfindung in LS1 und LS2 und auch in Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen mit dazwischen liegenden Zusammensetzungsniveaus vorhandene Silizium- und Titan-Niveaus eine Verminderung des Anschwellens zur Folge haben. Individuelle Hinzufügungen von Wolfram, Vanadium oder Kupfer mit Niveaus, wie sie in LS1 und LS2 vorhanden sind, scheinen keinen signifikanten Effekt auf das Anschwellen auszuüben. Andererseits scheinen kleinere Zirkonhinzufügungen die Hohlraumunterdrückung zu unterstützen. Wenn Silizium und Titan zusammen vorhanden sind, und zwar in hinreichenden Mengen, so sind sie eine effektive Hohlraumunterdrückungs-Kombination, wie sich dies durch die sich ergebende Anschwellreduktion ergibt.

Gemäß dem hier beschriebenen Konzept der Erfindung wurde gezeigt, daß kleinere Zusammensetzungs-Modifikationen eines rostfreien Stahls der Type 316 (in dem Bereich des Eisen-Chrom-Nickel-Systems, das vor der Erfindung sehr starkes Anschwellen zeigte) modifiziert wurden, um Anschwelleigenschaften zu zeigen, die bislang nur für hoch nickelhaltige Legierungen bekannt waren. Durch das Erkennen der Rolle der kleineren Hinzufügungen von Silizium und Titan bei der Unterdrückung der Hohlraumbildung von Reaktormaterial sind Ingenieure nunmehr mit Optionen ausgestattet, d.h. sie können andere wenig anschwellende Legierungen auswählen oder formulieren, und zwar im wenig Nickel ent-

haltenden Bereich (weniger als 25%) des Eisen-Chrom-Nickel-Systems, welches zweckmäßige mechanische Eigenschaften aufweist.

Somit können gemäß der vorliegenden Erfindung die einen geringen Ni-Gehalt aufweisenden rostfreien Stähle der Art der 304, 321, 318 Serien und auch andere austenitische rostfreie Stahllegierungen nunmehr modifiziert werden, um hohlraumunterdrückende Mengen an Silizium und Titan zu enthalten, um so wenig anschwellende Legierungen zu erhalten, die bislang als unerreichbar galten.

Typische im Handel verfügbare rostfreie Stahlzusammensetzungen, die gemäß der Erfindung modifiziert werden können, um Hohlraum unterdrückende Konzentration von Si und Ti zu enthalten, sind die folgenden:

Type 304 - 18-20 Cr, 8-11 Ni, bis zu 0,08 C, bis zu 2 Mn und der Rest Fe.

Type 316 - 16-18 Cr, 10-14 Ni, 2-3 Mo, 0,04-0,06 C, 1,5-2 Mn, bis zu 0,75 Si und der Rest Fe.

Type 321 - 17-19 Cr, 8-11 Ni, bis zu 2 Mn, bis zu 0,08 C, Minimum Ti = 5 x C und der Rest Fe.

12R72HV - 14,8 Cr, 15 Ni, 1,96 Mn, 1,1 Mo, 0,48 Ti, 0,33 Si und der Rest Fe.

Es sei bemerkt, daß die vorliegende Erfindung kleinere Modifikationen hinsichtlich Si und Ti in anderen austenitischen rostfreien Stählen vorsieht, und zwar durch Einstellung von Si und Ti auf Hohlraum unterdrückende Konzentrationen, um so Reduktionen des Anschwellens in einem größeren oder kleineren Ausmaß zu erreichen als dies für LS1 und LS2 demonstriert wurde. In dem Umfang, wie die Zusammensetzung aus bekannten austenitischen Stählen Hohlraum unterdrückende Konzentrationen von Si und Ti enthält, erstreckt sich das erfindungsgemäße Grundkonzept auf ein Verfahren zur Auswahl derartiger Legierungen zur Herstellung von mit einem Überzug versehenen Kernbrennstoff und auf die sich ergebenden Zusammensetzungen sowie Gegenstände, die unter einem schnellen Neutronenfluß verwendet werden sollen, der Hohlräume formt und somit Anschwellbedingungen hervorruft.

Obwohl oben bereits eine Formel zur Entwicklung von wenig schwellenden Legierungen durch spezielle Änderungen von kleineren Zusammensetzungen angegeben wurde, so sei doch bemerkt, daß es auch im Bereich der Erfindung liegt, strukturelle Modifikationen einzuleiten, welche das Anschwellen in einem noch größerem Ausmaß verhindern. Beispielsweise könnten solche strukturellen Modifikationen die Kaltbearbeitung und/oder die Kornverfeinerung sein, und zwar in Kombination mit den hier beschriebenen zusammensetzungsmäßigen Modifikationen, um auf diese Weise eine Legierung zu erzeugen, die das Hohlraumanschwellen in einem noch größeren Ausmaß verhindert als dies durch die kleineren Zusammensetzungsveränderungen geschieht.

Der hier verwendete Ausdruck "eine austenitische rostfreie Stahllegierung" der "im wesentlichen aus ..... besteht" bezeichnet einen austenitischen rostfreien Stahl, welcher Fe, Cr, Ni bis zu 3% Mo, bis zu 2% Mn, bis zu 0,08% C und eine die Hohlraumbildung unterdrückende Konzentration an Silizium und Titan enthält. Jede genannte Legierung kann auch nicht angegebene, mehr oder weniger zufällige Bestandteile enthalten, die als Bestandteile definiert sind, welche zugeführt werden können oder das Verfahren der Legierungsherstellung entsprechend den üblichen Stahlherstellungs-Verfahren begleiten, und die Grundeigenschaften der beanspruchten Legierungen nicht in materieller Weise beeinflussen. Derartige zufällig vorhandene Verunreinigungen können, als ein Maximum, die folgenden sein: 0,01 N, 0,05 Al, 0,03 As, 0,001 B, 0,05 Co, 0,05 Cb, 0,1 Cu, 0,02 P, 0,01 S und 0,2 V.

A n s p r ü c h e

1. Kernbrennstoffelement gekennzeichnet durch einen Kern, der im wesentlichen aus einem Oxid oder einem Nitrid oder einem Carbid von Uran besteht, und durch einen aus austenitischem rostfreiem Stahl bestehenden Überzug, der eine Hohlraum unterdrückende Konzentration von Si und Ti enthält.
2. Kernbrennstoffelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahllegierungs-Überzug im wesentlichen aus Fe, Cr und Ni besteht, wie sich dies aus der Fläche ABCD im ternären Diagramm der Fig. 3 ergibt.
3. Kernbrennstoffelement nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern aus einer Mischung eines Oxids, Nitrids, oder Carbids von Uran und einem Oxid, Nitrid oder Carbid von Plutonium oder Thorium besteht.
4. Austenitischer rostfreier Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß er im wesentlichen aus Fe, Cr und Ni besteht, und zwar vorgeschrieben durch die Fläche ABCD in dem ternären Diagramm der Fig. 3, und wobei ferner Hohlraum unterdrückende Konzentrationen von Si und Ti vorgesehen sind.
5. Stahl, insbesondere nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er im wesentlichen aus 8,7-16,2 Cr, 13,4-19,4 Ni, 1,8-2,3 Mo (Angaben in Gewichtsprozent) und einer Hohlräume unterdrückenden Konzentration von Si und Ti sowie dem Rest Fe besteht.
6. Stahl, insbesondere nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dieser eine die Hohlraumbildung unterdrückende Konzentration von Si und Ti enthält, wobei es sich um einen rostfreien Stahl der Type 316 oder 304 oder 321 oder 12R72HV handelt.

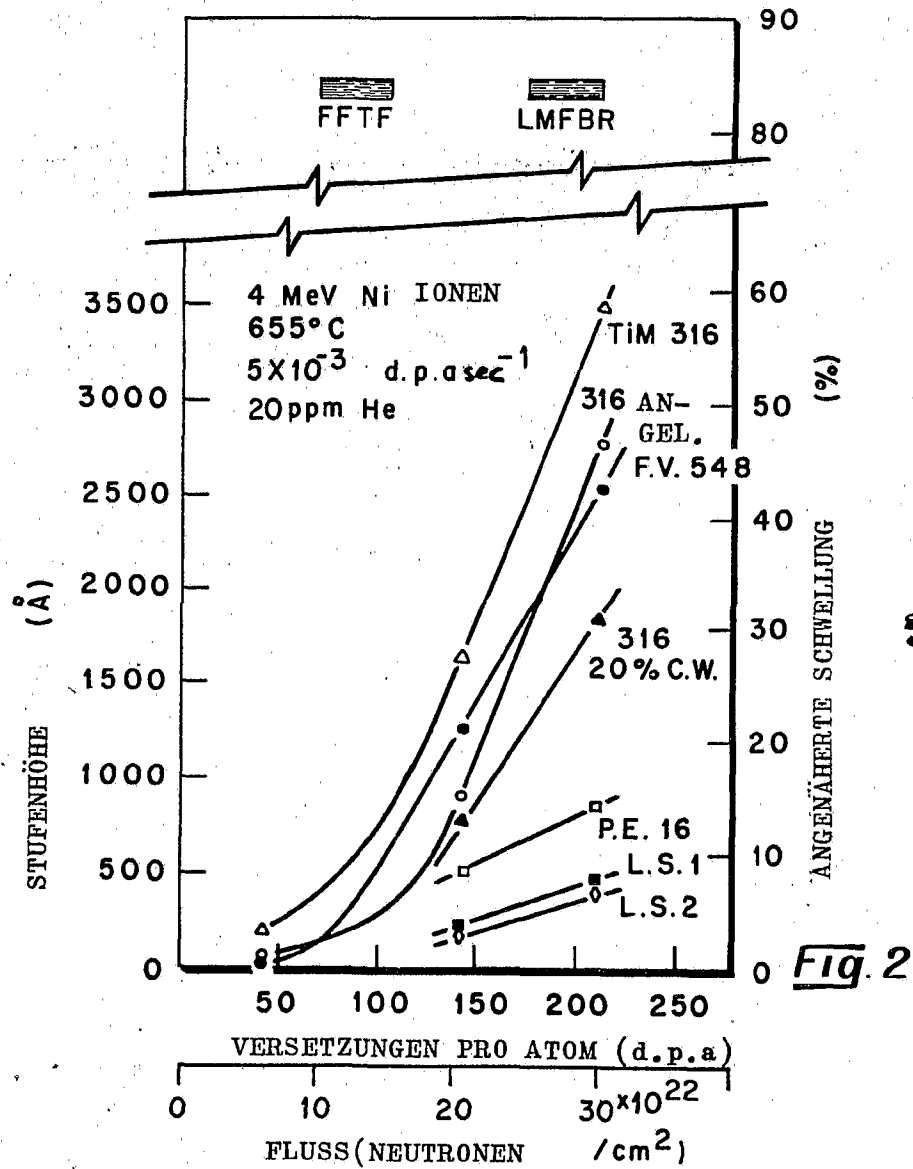
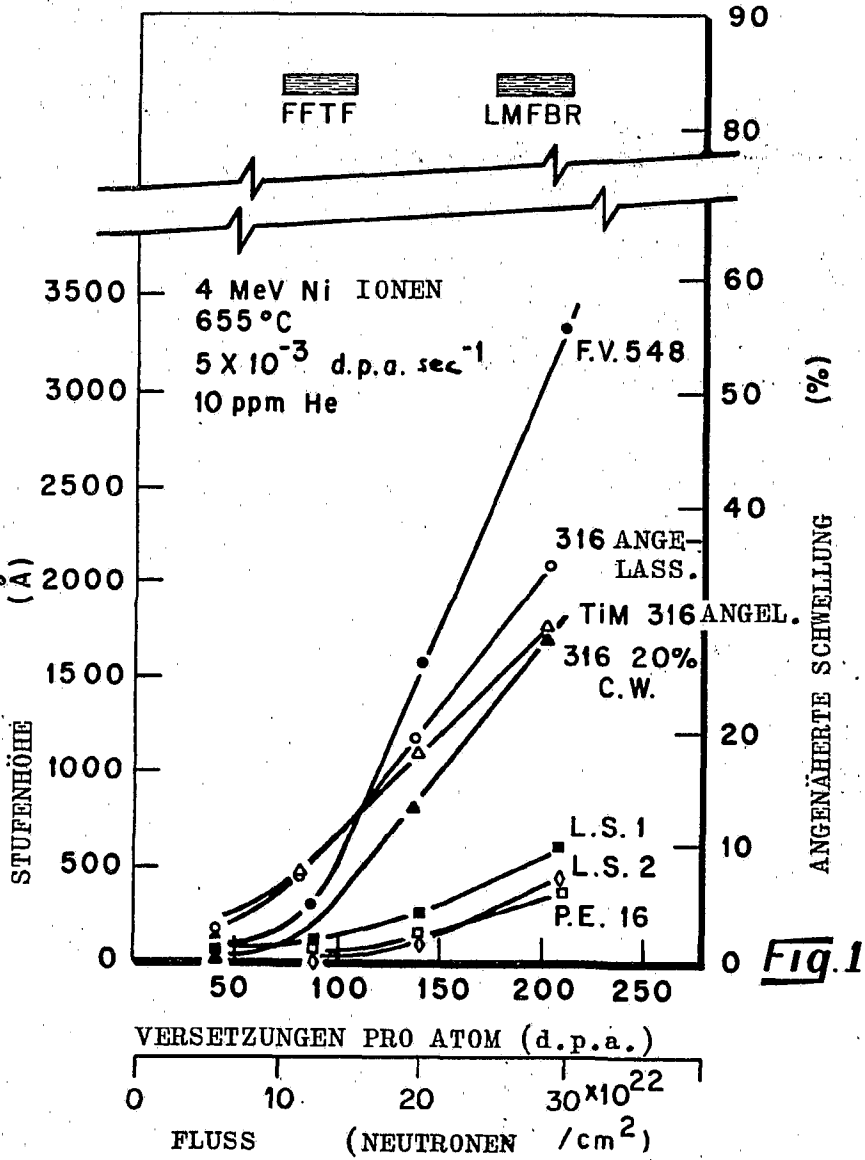
7. Stahl nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Si-Konzentration im Bereich von 0,7-2 % und die Titan-Konzentration im Bereich von 0,10-0,5 % liegt.
  
8. Stahl nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er strukturell durch Kaltbearbeitung modifiziert ist.
  
9. Verfahren zum Überziehen eines Reaktorbrennstoffs aus einem Oxid, Nitrid oder Carbid des Urans, dadurch gekennzeichnet, daß das Überziehen des Brennstoffs mit einem austenitischen rostfreien Stahl erfolgt, der im wesentlichen aus Fe, Cr und Ni besteht, wie dies innerhalb der Fläche ABCD im ternären Diagramm der Fig. 3 angegeben ist, wobei ferner eine Hohlraum unterdrückende Konzentration von Si und Ti sowie weitere zufällige Legierungsbestandteile vorhanden sind.
  
10. Kaltbearbeiteter, austenitischer, rostfreier Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß er im wesentlichen aus Fe, Cr und Ni besteht, wie dies durch die Fläche ABCD im ternären Diagramm der Fig. 3 vorgeschrieben ist und wobei ferner Hohlraum unterdrückende Konzentrationen an Si und Ti vorgesehen sind.

64

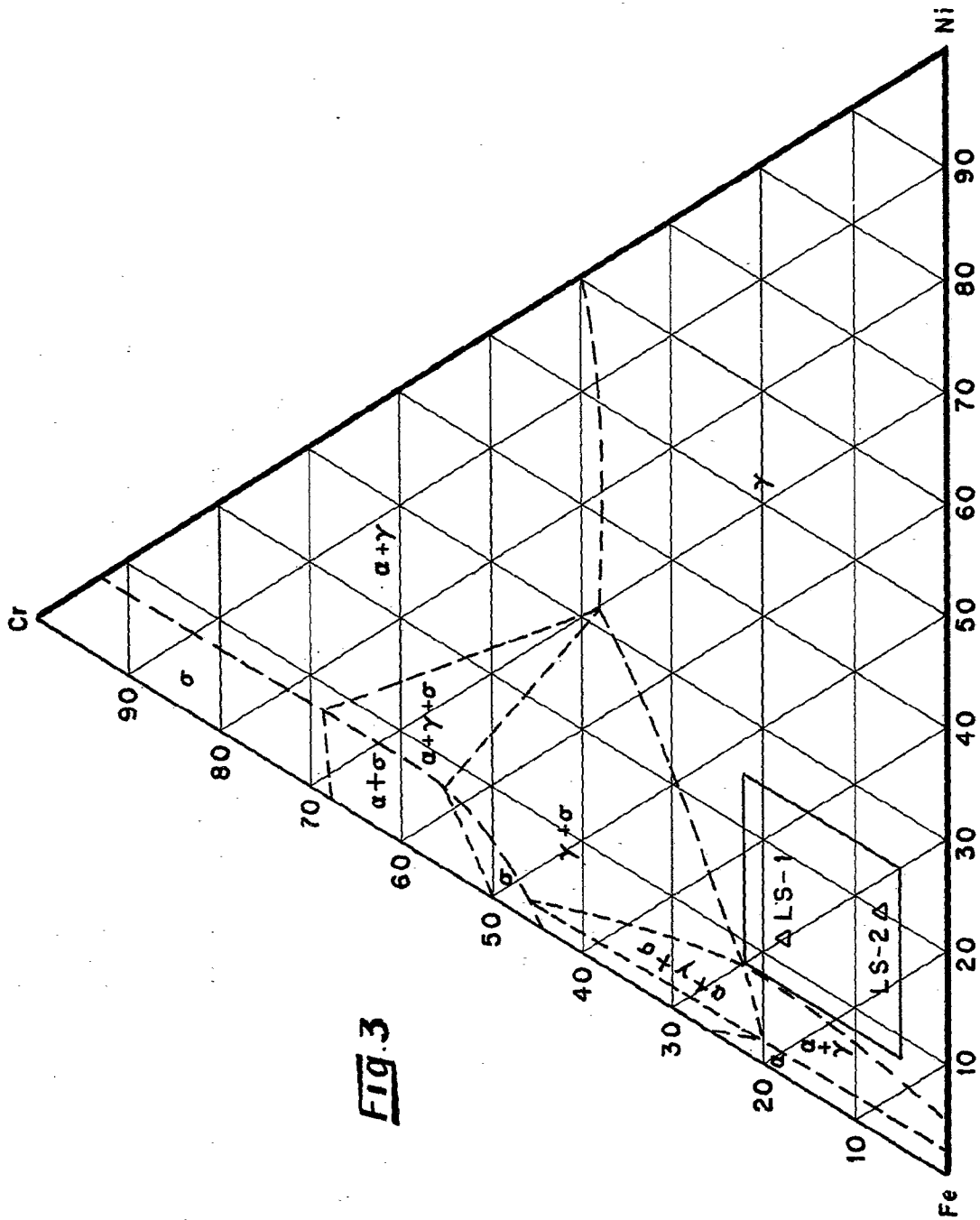
Leerseite

ORIGINAL INSPECTED

709807/0983



db



**FIG. 3**