Nagra
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra
Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra
Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive

TECHNISCHER BERICHT 84-35

Kriechverhalten unlegierter Stahlwerkstoffe für Endlager-Behälter: Auswertung der Literaturangaben

A. Rosselet

September 1984

Gebrüder Sulzer AG, Winterthur

Parkstrasse 23 5401 Baden/Schweiz Telephon 056/20 55 11

Nagra
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra
Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra
Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive

TECHNISCHER BERICHT 84-35

Kriechverhalten unlegierter Stahlwerkstoffe für Endlager-Behälter: Auswertung der Literaturangaben

A. Rosselet

September 1984

Gebrüder Sulzer AG, Winterthur

Parkstrasse 23 5401 Baden/Schweiz Telephon 056/20 55 11

Der vorliegende Bericht wurde im Auftrag der Nagra erstellt. Die Autoren haben ihre eigenen Ansichten und Schlussfolgerungen dargestellt. Diese müssen nicht unbedingt mit denjenigen der Nagra übereinstimmen.

Le présent rapport a été préparé sur demande de la Cédra. Les opinions et conclusions présentées sont celles des auteur et ne correspondent pas nécessairement à celles de la Cédra.

This report was prepared as an account of work sponsored by Nagra. The viewpoints presented and conclusions reached are those of the author(s) and do not necessarily represent those of Nagra.

ZUSAMMENFASSUNG

Gemäss nuklearem Entsorgungskonzept der Nagra sollen verglaste hochradioaktive Abfälle vor der Einbringung in das Endlager in korrosionsfeste Behälter eingeschlossen werden. Die Hauptfunktion des Behälters im Sicherheitskonzept ist, den Kontakt von Grundwasser mit der Abfallmaterie für eine vorgegebene Mindestzeit (1000 Jahre) zu verunmöglichen, also den Auslaugbeginn um diese Zeit hinauszuzögern. Im Rahmen der Untersuchung der Materialeigenschaften der für die Behälter in Frage kommenden Werkstoffe wurde eine Literaturstudie über das Kriechverhalten unlegierter Stahlwerkstoffe durchgeführt.

Zur Frage, ob für Zeiten bis ca. 1000 Jahre und Temperaturen bis 140°C Kriechvorgänge in unlegierten Stählen als bedeutend zu betrachten sind, können der einschlägigen Literatur nur spärliche und bedingt brauchbare Informationen entnommen werden. Dennoch können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Bei Raumtemperatur ist unterhalb der Streckgrenze kein Kriechen zu beobachten. Eine Extrapolation der verfügbaren Daten auf die Auslegungstemperatur der Behälter von 140°C ist aber nicht ohne weiteres möglich. Dasselbe trifft auch für die publizierten Daten aus Untersuchungen oberhalb von 300°C zu, da hier die Variation der Aktivierungsenergie (eine der charakteristischen Grössen für den Wiederstand des Materials gegen das Kriechen) mit der Temperatur unbekannt ist. Die wenigen verfügbaren Daten aus dem Temperaturbereich von 100 bis 300°C zeigen, dass durch reines Kriechen bei 140°C nach 1000 Jahren eine Dehnung um weniger als 1 % zu erwarten sein sollte. Es ist auch zu vermuten, dass das Ausmass der Verformung weniger vom Material selbst (Stahl, Stahlguss oder Sphäroguss) als von seiner Festigkeit bzw. Streckgrenze abhängig sein wird. Ob andere Einflüsse wie Wasserstoffdiffusion oder Bestrahlung die Kriechgeschwindigkeit erhöhen könnten, kann nicht genügend dokumentiert werden.

Wenn die zulässige Kriechdehnung die Grössenordnung von 1 % nicht überschreiten soll, ist eine experimentelle Ueberprüfung der Kriecheigenschaften zu empfehlen, wobei der Einfluss von Wasserstoffdiffusion und Bestrahlung bei den Untersuchungen zu berücksichtigen wäre.

RESUME

Selon le concept de la CEDRA pour l'entreposage définitif des déchets hautement radioactifs, ces derniers seront placés dans des conteneurs résistant à la corrosion avant leur mise dans le dépôt définitif. La fonction principale des conteneurs est, selon le concept de sécurité, d'empêcher le contact entre les eaux souterraines et les déchets pour la durée de vie requise (1000 ans), c'est-à-dire de retarder jusqu'à ce moment une fuite possible de ces déchets. Dans le cadre de l'étude des propriétés mécaniques des matériaux entrant en ligne de compte pour les conteneurs, une analyse des données publiées sur le comportement au fluage des aciers non alliés a été effectuée.

Le peu d'informations valables et directement utilisables trouvées dans la littérature ne permet pas de prévoir de manière précise l'importance du fluage dans les aciers non alliés à 140°C pour des durées allant jusqu'à 1000 ans. Néanmoins de ces informations, les conclusions suivantes peuvent être tirées:

A la température ambiante, en-dessous de la limite d'élasticité aucun fluage n'est observable. Une extrapolation des données disponibles jusqu'à la température nominale de 140°C n'est pas possible. Il en est de même pour les résultats publiés d'essais à des températures supérieures à 300°C. Et cela en raison du fait que la variation de l'énergie d'activation du fluage (une des grandeurs caractérisant la résistance au fluage du matériau) en fonction de la température est inconnue. Les quelques résultats à disposition dans le domaine de température 100-300°C laissent prévoir une déformation due au fluage après 1000 ans à 140°C inférieure à 1 %. Il est aussi probable que l'importance de cette déformation va dépendre plus des caractéristiques mécaniques du matériau (résistance à la traction et limite élastique) que de celui-ci en lui-même (acier forgé, acier coulé ou fonte à graphite sphéroïdal). Une éventuelle augmentation de la vitesse de fluage due à des effets tels que la diffusion d'hydrogène ou l'irradiation ne peut être exclue mais n'est pas suffisamment documentée. En conséquence, une détermination expérimentale du comportement au fluage du matériau choisi n'est à recommander que si la déformation tolérée est inférieure à environ 1 %. Dans ce cas l'influence de la diffusion de l'hydrogène ainsi que celle de l'irradiation devraient aussi être contrôlées.

SUMMARY

The NAGRA concept for final disposal of high level waste foresees that the vitrified waste will be enclosed in corrosion resistant containers before placement in the repository. According to the safety concept, the principal function of the containers is to prevent contact between the groundwater and the waste for a given time (1000 years), i.e. to delay the release of the content for this length of time. As a part of the mechanical properties evaluation program of the candidate materials for the containers, a review of the available literature on creep behaviour of carbon steels has been undertaken.

Due to the shortage of usable information, it is not possible to forecast exactly the amount of creep deformation in carbon steels over 1000 years at temperatures up to 140°C. However, the following conclusions can be drawn:

At room temperature below the yield stress, no creep has been observed. An extrapolation of the available data to the design temperature of 140°C is not possible. The same is true of the data available for temperatures above 300°C. The reason is that the variation of the activation energy for creep (which characterizes the creep resistance of the material) with temperature is not known. The small amount of data for the temperature range 100-300°C can be used to estimate a creep deformation at 140°C for 1000 years of below 1 %. It is also probable that the amount of deformation will depend more on the mechanical properties of the material (yield and ultimate strengths) than on the material itself (steel, cast steel, nodular iron). The possibility that the creep rate will be influenced by effects such as hydrogen diffusion or radiation cannot be excluded, as these points are scarcely documented. Consequently, an experimental determination of the creep behaviour of the chosen material is recommended, if a creep strain of 1 % or less cannot be tolerated. In this case, the influence of hydrogen diffusion and radiation should be also investigated.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
2.	KRIECHMECHANISMEN	1
2.1	Physikalisches Modell	2
2.2	Bemerkungen	4
2.3	Interpretation des Modells	5
2.4	Externe Einflüsse auf die Kriecheigenschaften	7
3.	VORHANDENE DATEN	8
3.1	Raumtemperaturkriechen	8
3.2	Kriechen im Temperaturbereich 100-300°C	9
3.3	Hochtemperaturkriechen	10
3.4	Auswertung der Daten	10
4.	SCHLUSSFOLGERUNGEN	13
5.	LITERATURANGABEN	14

1 Tabelle

4 Abbildungen

1. Einleitung

Als mögliches Behältermaterial für den Einschluss von hochaktivem Abfall über eine Zeit von 1000 Jahren sieht das nukleare Entsorgungs-Konzept der NAGRA unter anderem Stahlguss und Gusseisen (Sphäroguss) vor. Diese Behälter werden einem Aussendruck von 30 MPa ausgesetzt. Da im Endlager Temperaturen bis 140°C während Jahrzehnten zu erwarten sind /1/, stellt sich die Frage, inwieweit Kriechvorgänge im Behälter die Dauer des vollkommenen Einschlusses der Abfälle gefährden können.

Die Ausführungen der Regelwerke sind hauptsächlich für das Kriechen bei höheren Temperaturen (für Stahl, über 350°C) über Zeiträume bis 50 Jahre gültig. Bei der Auslegungstemperatur (140°C) und -Spannungen (weit unterhalb der Streckgrenze) ist kein Zeitstandbruch ohne fremde Einflüsse wie Korrosion oder Wasserstoffversprödung zu erwarten, aber eine gewisse Verformung ist nicht auszuschliessen. Da direkt brauchbares Zahlenmaterial fehlt, müssen, um das Ausmass dieses Kriechens zu schätzen, die vorhandenen Daten extrapoliert werden. Deshalb sind im Kapitel 2 auf Grund eines einfachen phenomenologischen Modells die Kriechmechanismen sowohl bei hohen als bei niedrigen Temperaturen beschrieben. Unterschiede und Einflussgrösse wurden auch diskutiert. Im Kapitel 3 sind die wenigen vorhandenen Daten über die Kriecheigenschaften des für die Behälter in Frage kommenden Werkstoffes, nämlich unlegierter Stahl, zusammengestellt. Aus diesen Daten wurde versucht eine quantitative Schätzung der zu erwartenden Kriechdehnung nach 10^7 Stunden durchzuführen.

2. Kriechmechanismen

Bei der höchst möglichen Temperatur der Behälter in einem Endlager gemäss dem Konzept der NAGRA (ca. 140°C /1/) ist, auch nach 1000 Jahren (ca. 10^7 Stunden), kein Bruch und keine Rissbildung durch reines Kriechen zu erwarten. Deshalb werden hier nur die Kriechmechanismen und nicht die Kriech- Rissbildung und -Ausbreitung diskutiert.

Im Allgemeinen ist das Kriechen sowie auch die plastische Verformung eines Werkstoffes die Folge der Bewegung von linienförmigen Gitterfehlern: die Versetzungen. Diese Versetzungen können sich unter Einwirkung einer Kraft in einer Gleitebene bewegen: Ihre Mobilität ist jedoch durch verschiedene Hindernisse wie Ausscheidungen, punktförmige Gitterfehler, anderen Versetzungen usw. begrenzt. Bei niedrigeren Temperaturen und unter der Fliessgrenze werden nach und nach alle Versetzungen gebremst und immo-

bilisiert. Das bedeutet, dass die Verformungsgeschwindigkeit mit der Zeit immer abnehmen wird. Bei höheren Temperaturen* können die Versetzungen ihre Gleitebene durch "Klettern" verlassen und ihren Weg auf einer anderen Gleitebene fortsetzen. Es ist dieses Klettern, welches die Kriechgeschwindigkeit kontrolliert und bewirkt, dass das Kriechen nicht aufhört und bis zur Rissbildung oder Bruch weiter geht.

Es existieren zahlreiche physikalische und mathematische Modelle für das Kriechen (siehe z.B. /2/ /3/ /4/). Aber um den Unterschied zwischen dem Hochtemperatur- und dem Niedertemperaturkriechen sowie die damit verbundenen Probleme zu veranschaulichen genügt ein einfaches phenomenologisches Modell.

2.1 Physikalisches Modell

Generell ist die Verformungsgeschwindigkeit (sowohl für plastische Deformation als für Kriechen) durch die Beziehung:

$$\dot{\varepsilon} \sim \rho v \qquad 1$$

beschrieben, wobei

- $\dot{\varepsilon}$ Dehngeschwindigkeit
- ρ Dichte der beweglichen Versetzungen
- v mittlere Geschwindigkeit der beweglichen Versetzungen

bedeutet.

Die Versetzungsgeschwindigkeit ist von der Temperatur und von der auf die Versetzungen wirkende Spannung abhängig. Betrachten wir ein kleines kubisches Element einer bei Hochtemperatur beanspruchten Probe. Während einem Zeitabschnitt Δt wird die Dichte der beweglichen Versetzung durch Blockieren abnehmen. Es entspricht einer Verfestigung (ρ nimmt ab, somit auch $\dot{\varepsilon}$ in Formel 1), welche von der Dehnungszunahme abhängig ist. Diese Verfestigung ist auch proportional zu ρ . Das heisst, dass je mehr Versetzungen vorhanden sind, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass sie immobilisiert werden. Aber auch während Δt wird gleichzeitig ρ durch Zuzug von gekletterten Versetzungen zunehmen.

* Allgemeinerweise wird als Hochtemperaturkriechen das Kriechen im Temperaturbereich 0,3 bis 0,8 T_M betrachtet (T_M: Schmelztemperatur in K des Materials) was zum Beispiel für Stahl dem Bereich 300 bis 1100°C entspricht.

Wir haben also

$$\Delta\rho = -h\rho\Delta\varepsilon + r\Delta t \qquad 2$$

oder

$$\dot{\rho} = -h\rho\dot{\varepsilon} + r \qquad 3$$

wobei h ein Verfestigungs- und r ein Erholungskoeffizient darstellen.

Da angenommen wird, dass die mittlere Geschwindigkeit der Versetzungen nicht variert (bei konstanter Temperatur, Spannung und Struktur) ergibt sich

$$\ddot{\varepsilon} = \Phi\dot{\rho}v \qquad 4$$

mit Φ als Proportionalitätsfaktor.

Durch Einführen der Gleichungen 1 und 3 in Formel 4 erhalten wir folgende Differentialgleichung

$$\ddot{\varepsilon} + h\dot{\varepsilon}^2 - \Phi vr = 0 \qquad 5$$

Bei hoher Temperatur mit $r \neq 0$ wird eine stationnaire Kriechgeschwindikeit erreicht wenn $\ddot{\varepsilon} = 0$, folglich

$$\dot{\varepsilon}_s = \left(\frac{\Phi vr}{h}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad 6$$

und

$$\ddot{\varepsilon} + h(\dot{\varepsilon}^2 - \dot{\varepsilon}_s^2) = 0 \qquad 7$$

Durch integrieren erhalten wir

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_s \operatorname{ctnh}(\dot{\varepsilon}_s ht + \gamma) \qquad 8$$

$$\gamma = \operatorname{ctnh}^{-1}(\dot{\varepsilon}_o/\dot{\varepsilon}_s) \qquad 9$$

wobei $\dot{\varepsilon}_o$ die Anfangskriechgeschwindigkeit ist.

Durch nochmaliges Integrieren ergibt sich

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{1}{h}\ln[(\dot{\varepsilon}_o/\dot{\varepsilon}_s)\sinh(\dot{\varepsilon}_s ht) + \cosh(\dot{\varepsilon}_s ht)] \qquad 10$$

mit ε_o die Summe der elastischen und allfälligen plastischen Dehnungen beim Belasten.

2.2 Bemerkungen

Bevor die obigen Beziehungen diskutiert werden, müssen folgende Bemerkungen gemacht werden:

1. Dieses Modell betrachtet nur die zwei ersten Stadien des Hochtemperaturkriechens. Um das 3. Stadium zu berücksichtigen, welches zum Bruch führt, müssten die Beziehungen mit einem Glied ergänzt werden, das die Entwicklung der mikrographischen Schädigungen (Porenbildung) beschreibt.

2. Es wurde angenommen dass v konstant bleibt. Dies ist an sich nicht richtig, weil die Struktur des Werkstoffes mit der Zeit variert, was eine Veränderung der Mobilität der Versetzungen verursacht. In unsere Beziehungen, da r und h nur phänomenologische Grössen sind, werden die Veränderungen von v in h und r enthalten. Das heisst, dass h und r nicht nur die Variationen von ρ beschreiben, sondern auch derjenigen von v.

3. In der Literatur über Kriechen sind zahlreiche physikalische und mathematische Modelle zu finden, welche versuchen die verschiedenen tatsächlichen Kriechvorgänge so gut wie möglich zu beschreiben. Sie führen jedoch am Schluss alle zu sehr ähnlichen Beziehungen. In viele Publikationen ist die Gleichung

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \left(\frac{\dot{\varepsilon}_o - \dot{\varepsilon}_s}{\alpha}\right)[1 - \exp(-\alpha t)] + \dot{\varepsilon}_s t \qquad 11$$

für das Hochtemperaturkriechen zu finden. Diese Beziehung kann mit unserem Modell erhalten werden, wenn wir anstatt Gleichung 3

$$\dot{\rho} = -h\dot{\varepsilon} + r \qquad 12$$

schreiben. Die beiden Formeln 10 und 11 geben für die gleichen Werte von $\dot{\varepsilon}_o$ und $\dot{\varepsilon}_s$ sehr ähnliche Kurven.

2.3 Interpretation des Modells

In Formel 10 kommen die Temperatur und die Spannung nicht explizit vor. Sie sind in $\dot{\varepsilon}_o$ und $\dot{\varepsilon}_s$ enthalten, noch genauer gesagt, in r und v. $\dot{r}$ entspricht der Zunahme der Versetzungsdichte pro Zeiteinheit. Sie ist mit der Mobilität der Versetzungen verbunden, welche von der Diffusion der punktförmigen Gitterfehler (Lehrstellen, Zwischengitteratom) kontrolliert wird, so dass

$$r \sim D_{eff} \qquad 13$$

mit D_{eff} den effektiven Diffusionskoeffizient, nämlich eine Kombination der Diffusionskoeffizienten der verschiedenen auftretenden Diffusionsvorgänge. Bei Hochtemperatur ist die Diffusion der Lehrstellen massgebend und

$$D_{eff} = D_L = D_{oL}\exp(-\frac{Q_L}{RT}) \qquad 14$$

wobei Q_L Aktivierungsenergie für die Diffusion von Lehrstellen ist, welche derjenigen für Selbstdiffusion entspricht. R ist die Gaskonstante (8,314 kJ/kmole K). Bei relativ niedriger Temperatur kann die Diffusion entlang der Versetzung eine Rolle spielen, so dass

$$D_{eff} = f_L D_L + f_C D_C \qquad 15$$

wobei f_L und f_C Anteile beider Diffusionsvorgänge sind. Die Versetzungsgeschwindigkeit v ist sowohl von der Temperatur als auch von der Spannung abhängig. Ist das Klettern der Versetzung der Hauptmechanismus, so wird v auch direkt mit der Diffusion der Lehrstellen verbunden. Allgemeinerweise kann v wie folgt geschrieben werden:

$$v = v_o\exp(-\frac{Q_c}{RT})f(\sigma) \qquad 16$$

wobei Q_c die Aktivierungsenergie des massgebenden Vorgangs und v_o ein Proportionalitätsfaktor sind. Die Funktion $f(\sigma)$ ist meistens nicht einfach, und vom Kriechmechanismus abhängig. Sie ist oft der Form

$$f(\sigma) = \sigma^n \qquad 17$$

im mittleren Spannungsbereich. Bei sehr hohen Lasten ist sie

$$f(\sigma) = \exp(\alpha\sigma) \qquad 18$$

Der Spannungsexponent n in Formel 17 sollte auf Grund der physikalischen Kriechmodelle zwischen 3 und 5 liegen. Effektiv, bei technischen Werkstoffen, ist n grösser und sehr stark von Material und Struktur abhängig.

Für die sekundäre Kriechgeschwindigkeit im Hochtemperaturbereich ergibt sich dann die allgemein anerkannte Beziehung

$$\dot{\varepsilon}_s = A_s \sigma^n \exp(-\frac{Q_c}{RT}) \qquad 19$$

Aehnlich haben wir für $\dot{\varepsilon}_o$

$$\dot{\varepsilon}_o = \Phi \rho_o v = A_o \sigma^n \exp(-\frac{Q_c}{RT}) \qquad 20$$

zwischen beiden Beziehungen ist nur der Proportionalitätsfaktor unterschiedlich. In der Realität ist es nicht unbedingt so, weil die Struktur des Materials im Laufe der Zeit sich verändert. Deshalb können auch Q_c und n mit der Zeit variieren.

Die Formel 10 ist gültig für Hochtemperaturkriechen in einem Temperaturbereich wo r nicht vernachlässigbar ist. Was passiert nun bei niedriger Temperatur wenn r und auch $\dot{\varepsilon}_s$ (wegen Formel 6) zu Null tendieren? An Stelle von Formel 10 bekommen wir

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{1}{h} \ln(\dot{\varepsilon}_o ht + 1) \qquad 21$$

Es ist das in der Literatur sogenannte logarithmische Kriechen. Die Kriechgeschwindigkeit

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\varepsilon}_o}{\dot{\varepsilon}_o ht + 1} \qquad 22$$

nimmt ständig ab: es gibt kein sekundäres Kriechstadium mit konstanter Kriechgeschwindigkeit mehr. Aus diesen Ueberlegungen sind zwei Schlüsse zu ziehen:

1. Eine Extrapolation der stationären Kriechgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_s$ von der Hochtemperatur im Niedrigtemperaturbereich hat keinen Sinn, da $\dot{\varepsilon}_s$ nicht existiert. Es kann nur $\dot{\varepsilon}_o$ extrapoliert werden, allerdings bleibt das Problem der Aktivierungsenergie bestehen, die stark mit der Temperatur variieren kann.

2. Eine Extrapolation von kurzzeitigen Versuchen bei niedriger Temperatur und hohen Spannungen (im Bereich der Streckgrenze) ist auch unsicher. Einerseits ist $\dot{\varepsilon}_o$ von der Versetzungsdichte Q_o abhängig (Formel 20), sodass A_o wahrscheinlich nicht konstant bleibt. Anderseits kann nicht ausgeschlossen werden, dass r tatsächlich nicht Null ist. Kurzzeitige Versuche können aber keine Hinweise dafür geben.

2.4 Externe Einflüsse auf die Kriecheigenschaften

Neben externen Einflüssen, die zu einer direkten Zerstörung der Behälter führen, wie zum Beispiel Korrosion oder Wasserstoffversprödung, können auch die Kriecheigenschaften durch externe Wirkungen beeinflusst werden.

Wir haben gesehen, dass r nicht nur mit der Mobilität von punktförmigen Gitterfehlern verbunden ist, sondern auch mit ihrer Anzahl. Bei niedrigen Temperaturen, wenn keine externe Quellen vorhanden sind, wird mit der Zeit die Anzahl dieser Fehler infolge verschiedener Interaktionen immer kleiner. Also auch wenn r am Anfang des Kriechens nicht Null ist, bleibt er nicht konstant, sondern tendiert zu Null. Das hat den gleichen Endeffekt wie r als Null zu betrachten: $\dot{\varepsilon}$ nimmt ständig ab. Dagegen wenn Quellen von punktförmigen Gitterfehlern immer funktionieren oder wenn die Anzahl dieser Fehler nicht abnimmt, dann wird r nicht zu Null tendieren und ein stationäres Kriechen kann sich einstellen. Drei solche Fälle könnten hier à priori in Frage kommen: Strukturveränderungen. Diffusion von Wasserstoff und Bestrahlung.

Bei einer Temperatur von 140°C sind keine wesentlichen Gefügeveränderungen zu erwarten, aber Untersuchungen mit unlegierten Stählen /5/ haben gezeigt, dass eine Kriechdeformation durch die Diffusion von Kohlenstoffatomen induziert werden kann.

Die Diffusion von Wasserstoff erhöht den Verfestigungskoeffizient h, aber verursacht gleichzeitig einen starken Anstieg der Kriechgeschwindigkeit, wie es Versuche von Oriani und Josephic /6/ an einem unlegierten Stahl bei Raumtemperatur gezeigt haben. Die eindiffundierten Wasserstoffatome verhindern einerseits das Gleiten der Versetzungen und bewirken anderseits die Bildung von Mikrohohlräumen, welche einen Entfestigungseffekt im Material haben. Diese Phänomene treten jedoch nur auf, wenn die Fugazität des Wasserstoffes einen Schwellwert überschreitet.

Eine Bestrahlung kann in gewisse Werkstoffe, unter anderem in austenitischen Stählen, neben einem eigentlichen Hohlraumbildung, die zu einen Anschwellen führt /4/, noch Leerstellen hervorrufen, die das Kriechen beeinflus sen können /7/. Allerdings betreffen die vorhandenen Daten Neutronenflüsse wie sie in Reaktoren oder Partikelbeschleunigern erhalten werden. Für schwächere Bestrahlungen und auch für Eisen bzw. ferritische Stähle sind keine Informationen vorhanden, da der Einfluss sehr klein oder nicht nachweisbar sein dürfte.

3. Vorhandene Daten

Literaturrecherchen haben gezeigt, dass nur sehr wenig Daten über die Kriecheigenschaften von Metallen bei niedrigen Temperaturen vorhanden sind. Für Eisen und unlegierte Stähle ist die Ausbeute noch kleiner und für Gusseisen gleich Null. Die Daten für Eisen und unlegierte Stähle können in drei Gruppen eingeteilt werden.

1. Raumtemperaturkriechversuche bei relativ hoher Beanspruchung (um die Streckgrenze)
2. Kriechversuche im Temperaturbereich 100 bis 300°C.
3. Kriech- und Zeitstandversuche bei Temperaturen oberhalb 350°C

3.1 Raumtemperaturkriechen

Von Rogan und Alexander /8/ wurde ein unlegierter und ein niederlegierter Stahl bei Raumtemperatur untersucht. Die Versuchsdauer war von 1000 s auf jeder der in Stufen aufgelegten Spannungen. Unter der Streckgrenze war kein Kriechen zu beobachten. Ueber derselben folgte die Kriechverformung dem logarithmischen Gesetz (Formel 21). Die Spannungsabhängigkeit ist der Form Sinus Hyperbolicus, so dass (siehe Formel 20)

$$\dot{\varepsilon}_o = A_o \exp(-\frac{Q_c}{RT}) \sinh(\eta\sigma) \qquad 23$$

Für die Aktivierungsenergie Q_c wurde ein Wert von 108 kJ/mole gefunden, was weniger als die Hälfte der Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion (Massgebend für das Hochtemperaturkriechen) entspricht (251 kJ/mole) /9/.

Groh und Conte /10/ haben die Kriecheigenschaften von α-Eisen Einkristalle bei Temperaturen zwischen 4K und 313 K (40°C) untersucht (Versuchsdauer 300 s). Es wurde auch bei Spannungen um die Streckgrenze ein logarithmisches Kriechen mit einer Aktivierungsenergie von ca. 90 bis 100 kJ/mole bei Raumtemperatur beobachtet.

Das Kriechen von Schrauben aus unter anderem unlegiertem Stahl bei Raumtemperatur wurde von Schmidt /11/, /12/ untersucht. Die Versuchsdauer betrug 15 Minuten und auch unter der Streckgrenze wurde kein Kriechen festgestellt.

Auch von Marshall und Maringer /13/ wurde kein Kriechen unter der Streckgrenze gemessen. Untersucht wurde ein unlegierter Stahl bei Raumtemperatur.

Demchuk und Krakhmalev /14/ führten Versuche mit α-Eisen bei 77K und Raumtemperatur durch. Widerum konnte unter der Streckgrenze kein Kriechen bei Raumtemperatur festgestellt werden.

Fougères, Hamel und Théolier /15/ haben Drehkriechversuche mit α-Eisen sowie mit Stählen zwischen 220 und 325K beschrieben. Es wurden bei 325K für einen unlegierten Stahl eine Kriechgeschwindigkeit bei niedrigen Spannungen gemessen, die grösser als Null war. Aber sein Weitergang wurde nicht angegeben, sodass dieses Resultat nicht brauchbar ist.

Freed /16/ hat auch kein Kriechen unter der Streckgrenze bei Raumtemperatur für einen unlegierten Stahl beobachtet. Zum gleichen Ergebnis kommen auch Jordan und Freed /17/ bei ihrer Untersuchung eines unlegierten Stahles bei Raumtemperatur.

3.2 Kriechen im Temperaturbereich 100 - 300°C

Hopkin /18/ hat den Einfluss von Mangan, Aluminium und Stickstoff auf das Kriechverhalten von Reineisen studiert. Dabei wurden Kriechversuche bei 150 und 250°C durchgeführt. Einerseits des untersuchten Materials und andererseits der Prüftechnik (Stufenkriechversuche mit Stufendauer von 250 Stunden und Kriechgeschwindigkeit gemessen nach dieser Zeit) wegen, können aus diesen Daten keine brauchbaren Hinweise entnommen werden.

Kriechversuche zwischen Raumtemperatur und 450°C wurden von Dollet und Bastien /19/ mit einem Manganstahl (0,16C, 1,28Mn) durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug ca. 1000 Stunden. Abb. 1 zeigt ein isochronisches Spannungs-Kriechdehnungsdiagramm für 1000 Stunden. Die Kurven für die verschiedenen Prüftemperaturen wurden aus den publizierten Daten ermittelt.

Keil, Müller und Bettzieche /20/ haben auch das Kriech- und Zeitstandverhalten verschiedener Stähle bei Temperaturen unter 400°C untersucht. Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Werte der Zeitdehngrenzen und Zeitstandfestigkeit bei 10000 Stunden (einzige angegebene Zeit) für den unlegierten Stahl St 35.8.

3.3 Hochtemperaturkriechen

DIN 17175 (Nahtlose Rohre aus warmfesten Stählen) gibt Werte der Zeitdehngrenzen und der Zeitstandfestigkeit für den Stahl St 35.8 erst ab 380°C an. Für den Stahl Ck35 werden in DIN 17240 (warmfeste und hochwarmfeste Werkstoffe für Schrauben und Muttern) Werte ab 350°C angegeben. Diese Werte sind auch in Tabelle 1 aufgeführt.

Die bei eigenen Kriechversuchen ermittelten Anfangskriechgeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_o$ für die Stähle Ck15 und Ck22 im Temperaturbereich 325 - 400°C für eine Belastung von 160 MPa sind in Abb. 2 zu sehen. Diese Versuche zeigten auch, dass die Kriecheigenschaften, zumindest in diesem Prüftemperaturbereich, stark von der Zugfestigkeit abhängig sind.

Alle anderen Quellen über Kriech- und Zeitstandeigenschaften von Stählen, auch die amerikanischen und englischen Quellen, fangen erst bei Temperaturen über 400°C an.

3.4 Auswertung der Daten

Die vorhandenen Daten bei Raumtemperatur zeigen, dass unter der Streckgrenze kein Kriechen beobachtet werden konnte. Das bedeutet aber nicht, dass es tatsächlich kein Kriechen gibt, es konnte nur nicht nachgewiesen werden. Bei Kriechversuchen ist eine Empfindlichkeit von 10^{-6} (0,1 µm auf 100 mm) als schon sehr gut zu betrachten. Die Versuchsdauer der veröffentlichten Ergebnisse lag zwischen einigen Minuten und einigen Stunden. Nehmen wir eine Versuchsdauer von 10 Stunden an, dann ist die kleinste nachweisbare Kriechgeschwindigkeit ungefähr $3 \cdot 10^{-11}\ s^{-1}$. Das heisst, dass die effektive Kriechgeschwindigkeit bei Raumtemperatur unter diesem Wert liegt. Eine Umrechnung auf 140°C ist mit Hilfe der Aktivierungsenergiewerte aus /8/ und /10/ möglich. Nehmen wir einen konstanten Wert von Q_c = 100 kJ/mole an, kann mit Formel 20 die Kriechgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ bei 140°C bei konstanter Spannung berechnet werden:

$$\frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1} = \exp\left[\frac{Q_c}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \qquad 24$$

Wir erhalten einen Wert von ca. 4,5 10^{-6} s^{-1}, mit welchem eine Grössenordnung der Dehnung geschätzt werden kann: Für das logarithmische Kriechen haben wir nach Formel 22 für $\dot{\varepsilon}_o ht >> 1$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{ht} \qquad 25$$

Diese Gleichung kann zwischen den Zeiten t_o und t integriert werden:

$$\Delta\varepsilon = \dot{\varepsilon}_o t_o \ln(t/t_o) \qquad 26$$

wobei $\dot{\varepsilon}_o$ die Kriechgeschwindigkeit bei der Zeit t_o ist. Mit $\dot{\varepsilon}_o$ = 4,5 10^{-6} s^{-1} und t_o = 10 Stunden ergibt sich für t = 10^7 Stunden einen Wert $\Delta\varepsilon$ = 2,24 (224 % !). Mit einer 10 mal kleineren Kriechgeschwindigkeit würden wir noch 2 % in 10^7 Stunden erhalten. Aus diesen Ausführungen geht hervor, dass auf Grund der vorhandenen Daten bei Raumtemperatur keine vernünftige Aussage gemacht werden kann.

Die Ergebnisse aus /19/ und /20/ können auch nicht extrapoliert werden, da die Variation der Dehnung mit der Zeit fehlt. In Abb. 1 ist zu sehen, dass bei 150°C und unterhalb ca. 120 MPa die Dehnung nach 1000 Stunden unter 10^{-6} liegt, was einer durchschnittlichen Kriechgeschwindigkeit von 3 10^{-13} s^{-1} entspricht. Bei einer linearen Extrapolation auf 10^7 Stunden (mit gleicher Kriechgeschwindigkeit) würde es eine Dehnung von 1 % ergeben.
Abb. 3 zeigt eine mit den Daten aus /20/ (Tabelle 1) für 130°C und 10^4 Stunden berechnete isochronische Spannung - Kriechdehnungskurve. Es wurde folgende empirische Formel verwendet, welche allgemeinerweise eine gute Beschreibung dieser Kurve erlaubt

$$\varepsilon_c = \frac{R_p}{E}\left(\frac{1}{\left(1 - \left(\frac{R_p}{R_m}\right)^{\nu}\right)^{\mu}} - 1\right) \qquad 27$$

wobei

ε_c	Kriechdehnung
R_p	Zeitdehngrenze für ε_c
R_m	Zeitstandfestigkeit
E	Elastizitätsmodul
μ ν	Parameter

Bei 100 MPa zum Beispiel ist zu sehen, dass die Deformation nach 10000 Stunden ca. $2\ 10^{-5}$ beträgt, was einer durchschnittlichen Kriechgeschwindigkeit von ca. $6\ 10^{-13}\ s^{-1}$ entspricht. Nach 10^7 Stunden mit konstanter Kriechgeschwindigkeit ergibt sich also eine Dehnung von 2 %. Diese Werte stellen eine obere Grenze dar, da angenommen wird, dass das Kriechen mit der gleichen Geschwindigkeit weitergeht. In Wirklichkeit ist zu erwarten, dass diese mit der Zeit abnimmt. Zudem beträgt die Temperatur des Behälters im Endlagerkonzept der NAGRA 100°C oder mehr nur während der ersten 50 bis 100 Jahre nach Verschluss des Endlagers.

Eine Extrapolation der Zeitdehngrenzen bei höheren Temperaturen (über 350°C) bis auf die Auslegungstemperatur der Behälter (140°C) ist sehr fragwürdig. In Abb. 4 sind die Zeitdehngrenzen aus Tabelle 1 graphisch dargestellt. Die Kurven aus /20/ zeigen, dass der Verlauf zwischen 130 und 300°C nicht aufgrund des Verlaufs über 300°C mit einiger Sicherheit vorausgesagt werden kann, da die Kurven zu unregelmässig sind. Deshalb ist eine Extrapolation der Daten aus DIN 17175 und 17240 nicht möglich.

Die eigenen Daten für den Stahl Ck22 (Abb. 2) bei 160 MPa erlauben eine Aktivierungsenergie Q_c von ca. 270 kJ/mole zu berechnen, welche leicht höher ist als diejenige für Selbstdiffusion in Eisen (251 kJ/mole). Bei einer Extrapolation mit Q_c konstant erhalten wir bei 140°C eine Anfangskriechgeschwindigkeit von $10^{-20}\ s^{-1}$ (bei 160 MPa), was eine Dehnung von $3{,}6\ 10^{-10}$ nach 10^7 Stunden bei konstanter Kriechgeschwindigkeit verursachen würde. Aber in Wirklichkeit ist Q_c nicht konstant, sondern nimmt ab mit abnehmender Temperatur /10/. Das heisst, dass wir in Abb. 2 anstatt einer geraden eine nach oben gekrümmte Kurve haben sollten. Ohne die Variation von Q_c mit der Temperatur zu kennen ist deshalb eine Extrapolation zu unsicher.

4. Schlussfolgerungen

Die wenigen vorhandenen Daten über die Kriecheigenschaften von Eisen und unlegierten Stählen können in drei Gruppen unterteilt werden:

1. Kriechdaten bei Raumtemperatur und darunter
2. Kriechdaten bei Temperaturen zwischen 100 und 300° C
3. Kriechdaten bei Temperaturen über 350°C

Bei den Kriechversuchen bei Raumtemperatur wurde unter der Streckgrenze kein messbares Kriechen festgestellt. Wenn aber die Nachweisgrenze für die Kriechgeschwindigkeit bei Raumtemperatur (ca. 10^{-11} s^{-1}) auf 140°C umgerechnet wird, ergibt sich eine Kriechgeschwindigkeit, die nach 10^7 Stunden zu einer nicht vernachlässigbaren Dehnung führt. Eine Extrapolation der Kriechdaten bei höheren Temperaturen ist ohne Kenntnis der Variation der Aktivierungsenergie für das Kriechen mit der Temperatur nicht möglich. Diese Aktivierungsenergie, die ein Mass für den Widerstand des Materials gegen das Kriechen darstellt, ist von den physikalischen Kriechmechanismen abhängig. Im Hochtemperaturbereich variiert sie wenig, dagegen nimmt sie bei niedrigen Temperaturen ab. Ohne Messungen ist es nicht möglich seine Variation mit der Temperatur für technische Werkstoffe vorauszusagen.

Daten, die im Temperaturbereich der Auslegung der Behälter liegen, zeigen, dass der Verlauf der Zeitdehngrenzen nicht regelmässig ist. Deshalb kann dieser Verlauf bei niedrigen Temperaturen nicht aufgrund derjenigen bei hohen Temperaturen vorausgesagt werden. Da die vorhandenen Werte der Zeitdehngrenzen nur bei einer Zeit (1000 bzw. 10000 Stunden) vorliegen, ist es nicht möglich, sowohl diese auf 10^7 Stunden zu extrapolieren, als auch diese in Bezug auf Kriechgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie zu interpretieren.

Demzufolge erlauben die vorhandenen Daten nicht vorauszusagen, wieviel sich die Behälter durch Kriechen verformen werden. Unter Berücksichtigung der Kriechmechanismen ist es jedoch möglich, einen maximalen Wert grob abzuschätzen. Es dürfte eine Deformation der Grössenordnung von 1 % bei einer Spannung von ca. 100 MPa nicht überschreiten, auch wenn eventuelle externe Einflüsse, wie zum Beispiel Wasserstoffdiffusion oder Bestrahlung berücksichtigt werden.

Von der Materialseite ist kein grosser Unterschied zwischen Stahlguss und Sphäroguss zu erwarten. Wesentlich scheint in diesem Temperaturbereich für die Kriecheigenschaften das Verhältnis der Dauerspannung zur Fliessgrenze. Je kleiner diese ist, desto weniger kriecht das Material. Ob die Kriecheigenschaften ein Kriterium für die Materialauswahl sein sollen, ist von der zulässigen Kriechdehnung abhängig. Liegt sie bei einigen Prozenten, dann ist die Antwort nein. Liegt sie dagegen unter 1 %, sollten die Werkstoffe, die in die engere Wahl kommen, genauer überprüft werden. Allerdings ist eine solche Ueberprüfung in kurzer Zeit mit prüftechnischen Schwierigkeiten verbunden. Versuche bei den Auslegungsbedingungen (Temperatur und Spannung) sind kaum möglich. Deshalb müssten Versuche bei höheren Temperaturen und/-oder höheren Spannungen durchgeführt werden, um die verschiedenen Parameter zu bestimmen, die in den Kriechgleichungen des Abschnittes 2.3 vorkommen (Aktivierungsenergie, Spannungsabhängigkeit usw.). Eine Extrapolation bis zu den Auslegungsbedingungen wäre dann möglich.

Eine weitere Schwierigkeit dürfte die Ueberprüfung der äusseren Einflüsse wie Wasserstoffdiffusion oder Bestrahlung auf das Kriechen sein. Kriechversuche im Wasserstoff oder unter Bestrahlung sind zu aufwendig, insbesondere in Anbetracht der Tatsache, dass diese Einflüsse vermutlich klein und langfristig sind. Ein Ausweg wäre die Durchführung von Stufenkriechversuchen kurzer Dauer /21/ mit Proben, welche unter Spannung bei der Auslegungstemperatur einer Wasserstoffatmosphäre oder einer Bestrahlung ausgesetzt waren. Diese Untersuchung würde den Nachweis einer Veränderung der Kriecheigenschaften erlauben.

5. Literaturangaben

/1/ R.J. Hopkirk, D.J. Gilby, I. Schwanner: Preliminary Calculations of the Temperature Distribution around a Type C (Highly Active) Nuclear Waste Repository.
NAGRA NTB 83-20 und weitere Berichte in Vorbereitung

/2/ B. Ilschner: Hochtemperaturplastizität
Springer Verlag, Berlin (1973)

/3/ J.P. Poirier: Plasticité à haute température des solides cristallins
Eyrolles, Paris (1976)

/4/ J. Gittus: Creep, Viscoelasticity and Creep Fracture in Solids
Applied Science Publ., London (1975)

/5/ R. Fougères, M. Théolier: Etude du fluage après transformation martensitique ou revenu d'aciers au carbone, sollicités à des temperatures légèrement supérieures à l'ambiante
Mem. Sci. Rev. Metall. 71 (1974) 169-178

/6/ R.A. Oriani, P.H. Josephic: The Effect of Hydrogen on the Room-Temperature Creep of Spheroidized 1040-Steel
Acta Metall. 29 (1981) 669-674

/7/ P.T. Heald, R. Bullough: Irradiation Creep due to Point Defect Absorption at Dislocations
In Vacancie 76 ed. by R.E. Smallman, J.E. Harris; The Metal Society, London (1977) 134-138

/8/ J. Rogan, J.M. Alexander: An Investigation into Room-Temperature Creep of Steels and Copper
J. of Inst. Metals 94 (1966) 61-66

/9/ H.J. Frost, M.F. Ashby: Deformation-Mechanism Maps
Pergamon Press, Oxford (1982)

/10/ P. Groh, R. Conte: Strass Relaxation and Creep in Alpha-Iron Filamentary single Crystals at Low Temperature
Acta Metall. 19 (1971) 895-902

/11/ W. Schmidt: Ueber das Kriechen von Schrauben aus verschiedenen Werkstoffen bei Raumtemperatur
Drahtwelt 57 (1971) 36-46

/12/ W. Schmidt: Das Kriechen von Stählen bei Raumtemperatur
Drahtwelt 59 (1973) 445-450

/13/ C.W. Marschall, R.E. Maringer: Dimensional Instability
Pergamon Press, Oxford (1977)

/14/ I.S. Demchuk, V.I. Krakhmalev: Formation of the Fine Structure of pure Iron and Nickel in the Process of Creep at 295 and 77K
Metal Sci Heat Treat. 21 (1979) 291-293

/15/ R. Fougères, A. Hamel, M. Théolier: A Contribution to the Study of the Plastic of Alpha-Iron and B.C.C. Alloys by the Determination and Analysis of Creep Data
In Strength of Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1979) 337-343

/16/ A.D. Freed: Room Temperature Creep of Merchant Steel
Res Mach. Letters 1 (1981) 371-375

/17/ E.H. Jordan, A.D. Freed: Room-temperature Post-yield Creep
Exp. Mechan. 22 (1982) 354-360

/18/ L.M.T. Hopkins: Influence of Nitrogen on the Creep Resistance of High-purity Iron and Iron Alloys
J. Iron Steel Inst., (1965) 583-589

/19/ J. Dollet, P. Bastien: Détermination des microdéformations de fluage, résultats obtenus sur les aciers A52, 15CD2.05 et Z6CND17-13
Rev. Metall. (1969) 361-374

/20/ E. Keil, E.O. Müller, P. Bettzieche: Zeitabhängigkeit der Festigkeits- und Verformbarkeitswerte von warmfesten Stählen im Temperaturbereich unter 400°C
Int. Tagung "Eigenschaften warmfester Stähle, Düsseldorf 1972, Beitrag IV, 1

/21/ A. Rosselet, W. Benoit: Study of the Creep Activation Area Using an Incremental Step Creep Test
Res. Mechanica 9 (1983) 137-158

Tabelle 1

Zeitdehn- und Zeitstandwerte

Stahl (Quelle)	Temperatur °C	Zeitdehngrenze* R_p 0,2%/10^4h MPa	0,2%/10^5h MPa	1%/10^4h MPa	1%/10^5h MPa	Zeitstandfestigkeit R_m** 10^4h MPa	10^5h MPa
St 35.8 /20/	130	(216)		(255)		(441)	
	200	167		226		441	
	250	157		216		481	
	300	137		206		461	
	350	(137)		196		(363)	
	400	108		157		206	
St 35.8 DIN 17175	380			164	118	229	165
	400			136	95	191	132
Ck35 DIN 17240	350	199	133	208	151	246	218
	400	118	79	147	98	187	138

( ) Extrapolierte Werte

* Zeitdehngrenze: Die Zeitdehngrenze bei der Prüftemperatur T ist die Spannung R_p, die nach einer bestimmten Beanspruchungsdauer t zu einer festgelegten plastischen Gesamtdehnung A_p führt.

** Zeitstandfestigkeit: Die Zeitstandfestigkeit bei der Prüftemperatur T ist die Spannung R_m, die nach einer bestimmten Beanspruchungsdauer t zum Bruch führt.

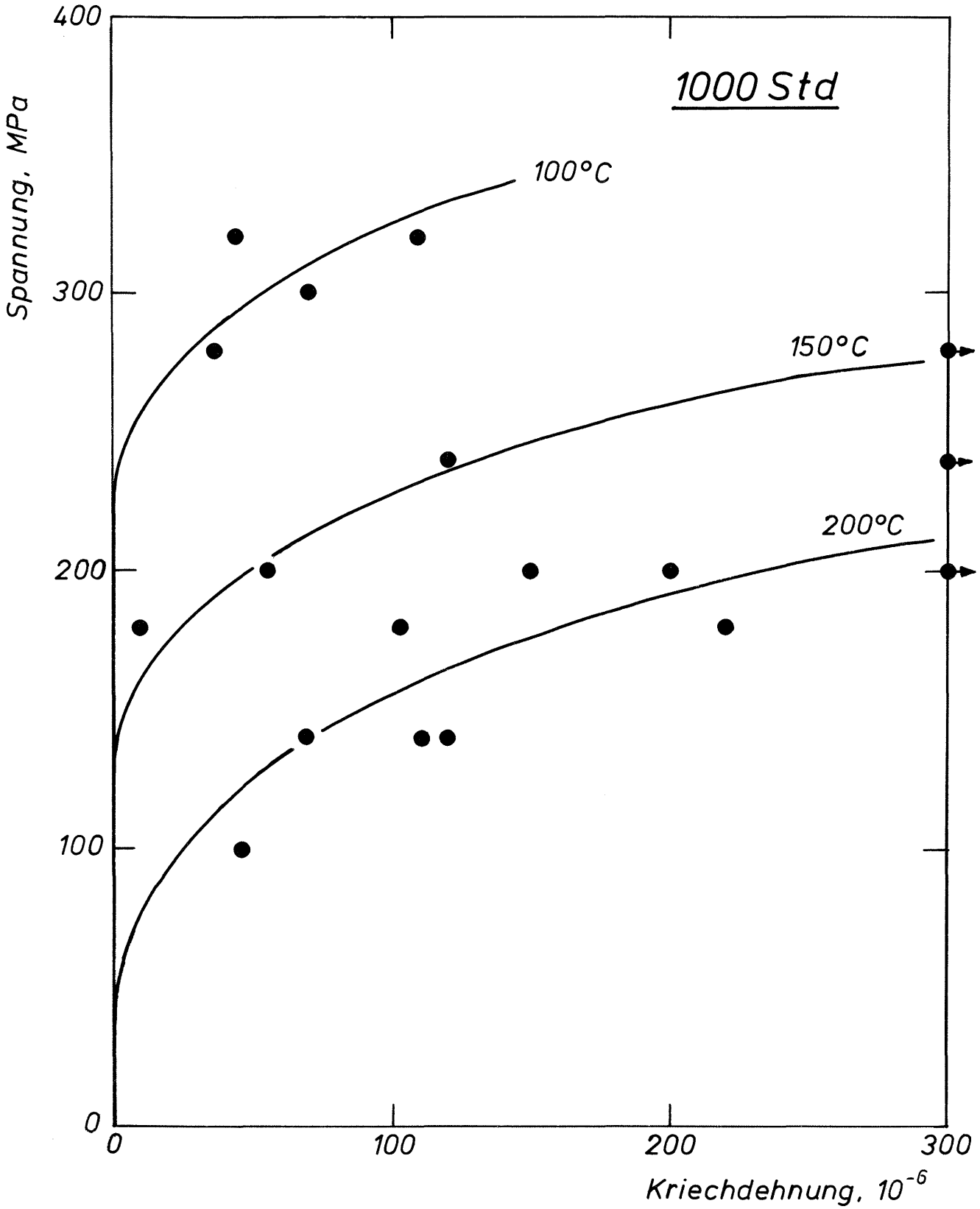

Abb. 1: Isochronisches Spannungs - Kriechdehnungsdiagramm für den Mn-Stahl aus /19/

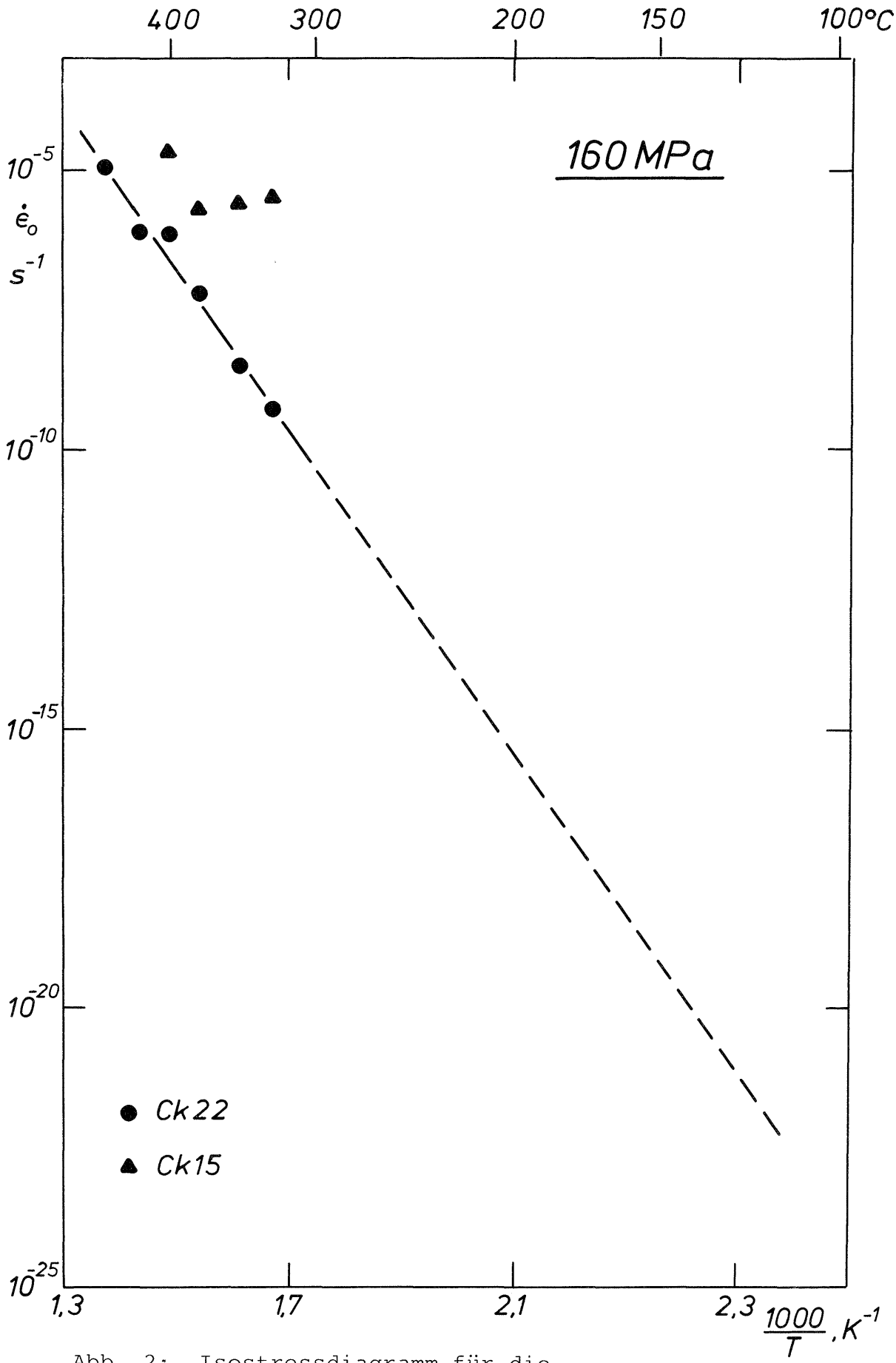

Abb. 2: Isostressdiagramm für die Stähle Ck22 und Ck15 (eigene Versuche)

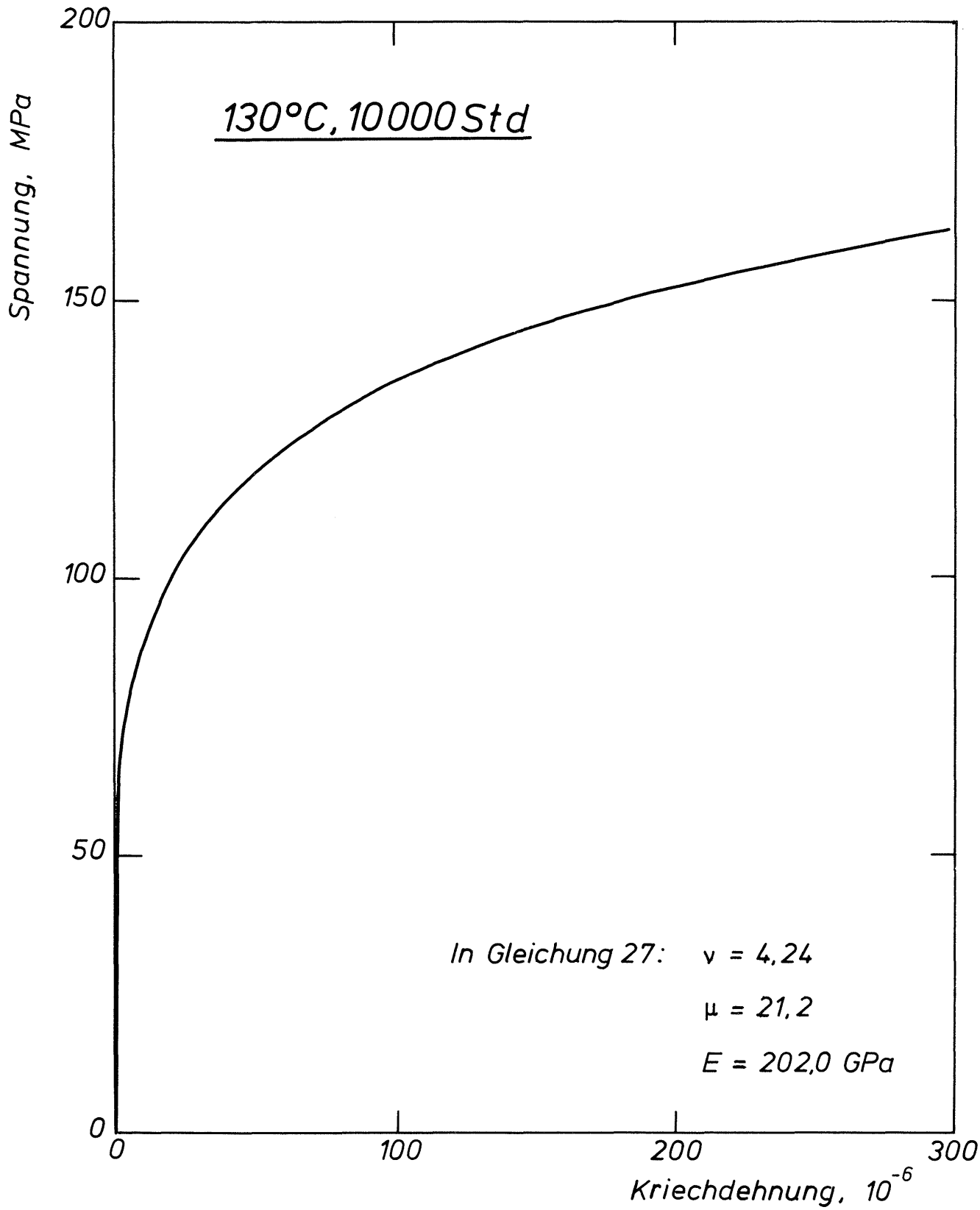

Abb. 3: Isochronisches Spannungs - Kriechdehnungsdiagramm für den Stahl St35.8 aus /20/

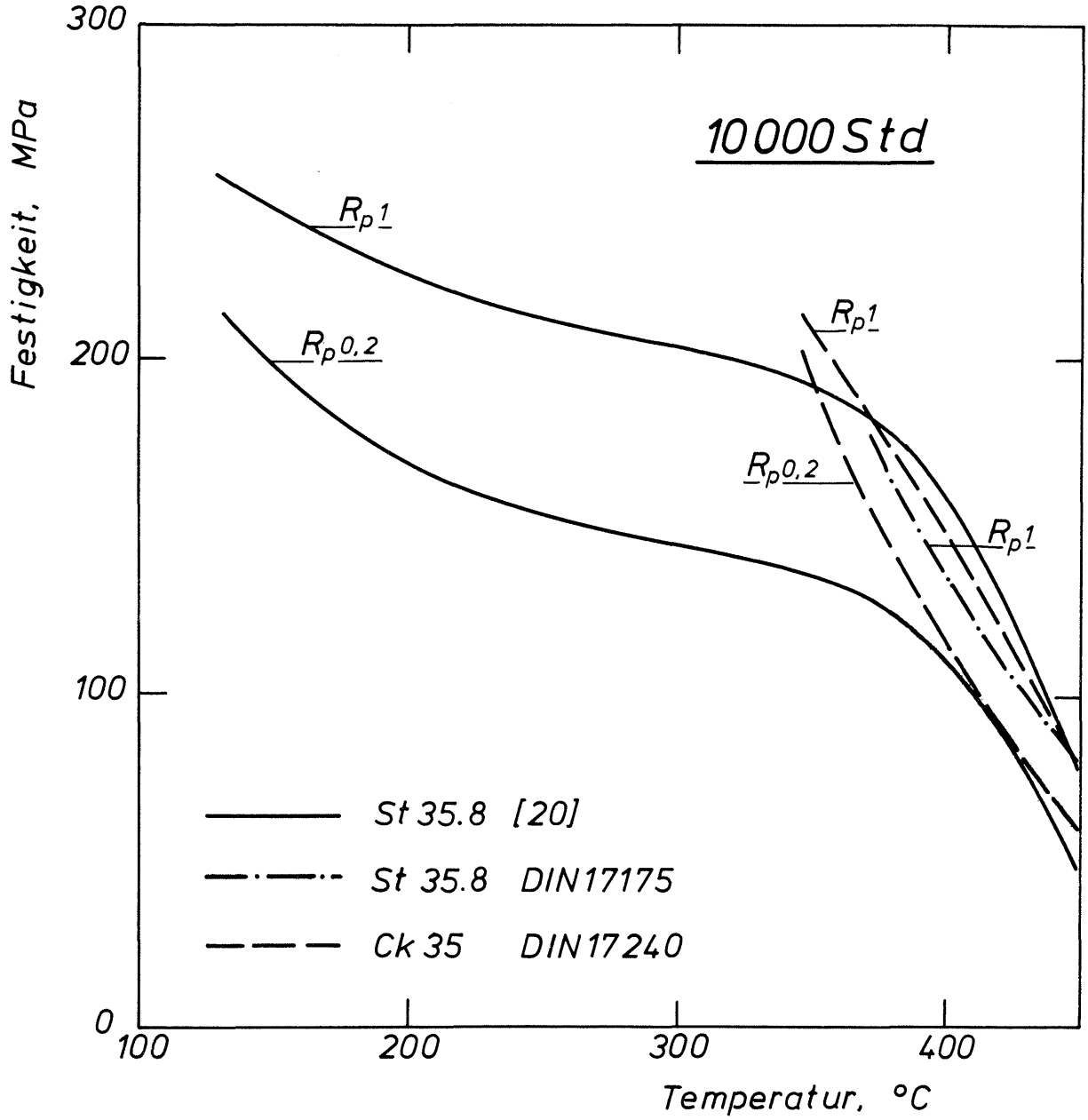

Abb. 4: Zeitdehngrenzen bei 10000 Stunden für die Stähle aus Tabelle 1

Nr. 42.00.00 - IX. 67 - 40000