VS-Nur f. den Dienstgebrauch

Bundesanstalt
für Geowissenschaften und Rohstoffe
Archiv 101130/III

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Institut für Werkstoffwissenschaften
Lehrstuhl I - Allgemeine Werkstoffeigenschaften -
Erlangen

BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover - Archiv
0101130
Band 3

2. ZWISCHENBERICHT
ZUM
FORSCHUNGSVORHABEN KWA 5502 8

"Geotechnisches Verhalten verschiedener Salzgesteine"

- Teilprojekt "Kriechen von natürlichem Steinsalz"

Berichtszeitraum: Mai 1986 - Juli 1987

Projektleiter: Prof. Dr. W. Blum

Auftraggeber: Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn

Datum: Juli 1987

BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover - Archiv
0101130
Band 3

Geozentrum Hannover Hv112
10 127 942

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 1

1. Aufbau einer Druckkriechapparatur für konstante Spannung mit hoher Dehnungsauflösung 1

2. Kriechgeschwindigkeit als Funktion der Dehnung in Abhängigkeit von Spannung und Temperatur 2

3. Untersuchung der Versetzungsstruktur als Funktion von Dehnung, Spannung und Temperatur 3

4. Untersuchung der Übergangsverformung nach Spannungsänderung 5

4.1 Elastisches Verhalten 5
4.2 Nichtelastische Rückdehnung 6
4.3 Transientes Vorwärtskriechen 6

5. Modellierung des Kriechverhaltens 7

5.1 Modellierung der primären Übergangsbereiche 8
5.2 Modellierung der sekundären Übergangsbereiche nach starker Entlastung 9

6. Elektrische Leitfähigkeit 10

Das Vorhaben begann Ende Mai 1986 mit der Einstellung von Herrn Dipl.-Ing. S. Vogler als wissenschaftlichem Mitarbeiter. Die im Zweijahreszeitraum des Forschungsprojekts laut Antrag geplanten Arbeitschritte sind im einzelnen:

1. Aufbau einer Druckkriechapparatur für konstante Spannung mit hoher Dehnungsauflösung

2. Kriechgeschwindigkeit als Funktion der Dehnung in Abhängigkeit von Spannung und Temperatur

3. Untersuchung der Versetzungsstruktur als Funktion von Dehnung, Spannung und Temperatur

4. Untersuchung der Übergangsverformung nach Spannungsänderung

5. Modellierung des Kriechverhaltens

Im folgenden wird der Stand des Vorhabens zu diesen Punkten dargestellt. Außerdem wird über zusätzlich aufgenommene Messungen der elektrischen Leitfähigkeit berichtet.

1. Aufbau einer Druckkriechapparatur für konstante Spannung mit hoher Dehnungsauflösung

Die für die Druckkriechapparatur notwendigen Meß- und Datenerfassungsgeräte sind zum größten Teil beschafft. Die Fertigung der mechanischen Teile hat sich jedoch aufgrund von Engpässen in der Zentralwerkstatt der Technischen Fakultät verzögert, so daß mit der Montage der Versuchseinrichtung erst ab August 1987 begonnen werden kann. Es wurde deshalb der Umbau einer ursprünglich für Bruchuntersuchungen eingesetzten Apparatur durchgeführt, mit der nun Druckversuche an Steinsalz bei konstanter Last möglich sind. Da das Dehnungsmeßsystem dieser Apparatur nicht die für Spannungswechselversuche notwendige Güte besitzt, wurde ein Teil der Kriechversuche in einer Apparatur eines anderen Projekts durchgeführt.

Die neue Apparatur wird folgende Eigenschaften besitzen:

- Nennkraft: 20 kN
- maximale Probenhöhe: 25 mm
- Dehnungsauflösung: $< 10^{-5}$
- maximale rel. Spannungsabweichung: < 1 %
- Maximaltemperatur: 500 °C
- Einrichtung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die letztgenannte Meßeinrichtung soll ermöglichen, die elektrische Leitfähigkeit während des Kriechens zu erfassen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, auf Gefügeänderungen, die die elektrische Leitfähigkeit beeinflussen (z.B. Erhöhung der Dichte gelöster Ionen durch Auflösung ausgeschiedener Phasen, Änderung der Versetzungsdichte) rückzuschließen.

2. Kriechgeschwindigkeit als Funktion der Dehnung in Abhängigkeit von Spannung und Temperatur

Der größte Teil der im Berichtszeitraum durchgeführten Kriechversuche wurde bei 200 °C an feinkörnigem Steinsalz aus dem Salzberg Asse II (Na2-Speisesalz, 800 m Teufe) durchgeführt. Die Proben waren quaderförmig mit den Abmessungen l_o a b = 15 13 13 mm^3. Für einige dieser Versuche sind in Bild 1 die gemessenen Kriechraten als Funktion der Dehnung aufgetragen. Ein Teil der Versuche wurde bei konstanter Last durchgeführt. Der dadurch bedingte Abfall der Kriechgeschwindigkeit wurde mit der Beziehung $\frac{d \ln\dot{\varepsilon}}{d \sigma} = n$ auf konstante Spannung korrigiert. Als Spannung wurde dabei die bei der Enddehnung wirksame Spannung gewählt.

Erkennbar ist die unterschiedliche Form der Kriechkurven im Übergangsbereich ($\varepsilon < 0.1$) für Versuche bei niedriger und bei hoher Kriechrate. Dieser Unterschied bleibt auch für Versuche gleicher Spannung und unterschiedlicher Versuchstemperatur erhalten (Bild 2). Dies läßt auf eine qualitative Änderung des primären Übergangsbereiches mit der Kriechrate schließen. Eine so starke Änderung der Form der log $\dot{\varepsilon}$-ε-Kurve tritt in reinen Stoffen mit niedriger Anfangsversetzungsdichte nicht auf. Es liegt daher nahe, den Grund für die Formänderung entweder auf hohe Anfangsversetzungsdichte oder auf gelöste Verunreinigungen zurückzuführen. Welcher der beiden möglichen Gründe zutrifft, kann noch nicht abschließend gesagt werden. Allerdings spricht die starke Temperaturabhängigkeit der Kriechkurvenform für einen Einfluß gelöster Atome, deren mischkristallhärtende Wirkung temperaturabhängig ist.

Ein stationärer Verformungszustand wurde nur bei solchen Versuchen annähernd erreicht, die bis zu Stauchungen über 20% verformt wurden. Eine Verkürzung des Übergangsbereiches bei kleinen Kriechraten konnte bisher noch nicht festgestellt werden, obwohl diese zu erwarten ist, da das natürliche Steinsalz eine Subkornstruktur enthält, deren Größe der bei einer Spannung von etwa 2 MPa sich einstellenden stationären Struktur entspricht. Die Kriechkurve eines zur Zeit laufenden Versuchs (T = 200 °C) bei einer Spannung von 6 MPa zeigt bisher (ε = 7.5%) einen zu

den Versuchen bei 6,8 und 7,5 MPa (Bild 1) kongruenten Verlauf. Auch bei 150 °C und 10 MPa ist der Übergangsbereich bei 7% noch nicht zu Ende (Bild 2).

Die bei 200 °C und einer Dehnung von 3% gemessenen Kriechraten (Bild 3) lagen erwartungsgemäß deutlich über den stationären Werten der BGR-Versuche, die sich durch ein Kriechgesetz der Form

$$\dot{\varepsilon} = A \exp(-\frac{Q}{R\,T})\ \sigma^5 \qquad (1)$$

beschreiben lassen. Mit zunehmender Dehnung nähern sich die Werte dem BGR-Kriechgesetz an (Bilder 4,5). Eine Zusammenstellung der $\dot{\varepsilon}$-Werte bei $\varepsilon = 0.2$ und der stationären Werte aus BGR-Versuchen bei verschiedenen Temperaturen zeigt Bild 6. Daraus wird deutlich, daß das Potenzgesetz (1) für Spannungen über 10 MPa nicht mehr anwendbar ist.

Zur Bestimmung der Spannungsabhängigkeit der Kriechrate wurden einige Lastwechselversuche bei 200 °C und 250 °C im Dehnungsbereich 8% - 22% durchgeführt (Bild 7). Es ergaben sich die in Bild 8 eingezeichneten Werte. Der gestrichelte Verlauf des Spannungsexponenten wurde der log $\dot{\varepsilon}$-log σ-Darstellung (Bild 6) durch graphische Differentiation entnommen. Vergleicht man alle Daten für den Bereich niedriger Temperaturen (≤523 K), und berücksichtigt den relativ großen Fehler bei der graphischen Differentiation, so ist festzustellen, daß der Spannungsexponent mit zunehmender Spannung deutlich ansteigt. Die Daten für 773 K sind hier insofern nicht relevant, da es bei dieser Temperatur bereits zur Auflösung von Ausscheidungen während des Kriechens (s. Abschnitt 6.) und damit zu einer zeitabhängigen Veränderung des Kriechwiderstandes kommt.

Die Grundlage für die bis jetzt vorliegenden Werte der effektiven Aktivierungsenergie bilden drei Kriechversuche bei 150 °C, 200 °C und 250 °C (s. Bild 2). Daraus ergibt sich ein Wert von rund Q_{eff} = 1,45 eV, der in Bild 9 zusammen mit Literaturwerten dargestellt ist.

3. Untersuchung der Versetzungsstruktur als Funktion von Dehnung, Spannung und Temperatur

Die Messung der Subkorngröße des unverformten Probenmaterials ergab Werte zwischen 90 µm und 130 µm. Dies entspricht bei Zugrundelegung der Ergebnisse von Eggeler und Blum einer bei der Halokinese wirksamen Vergleichsspannung von etwa 2 MPa.

Zur Untersuchung der Entwicklung der Versetzungsstruktur mit der Dehnung wurde eine Serie von vier Kriechversuchen mit einer Endspannung von 9 MPa und den Enddehnungen 4%, 6%, 10% und 15% durchgeführt. Danach wurde mit dem Schnittlinienverfahren die mittlere Sehnenlänge bestimmt, die ein Maß für die mittlere Subkorngröße ist. Für jeden Meßpunkt der Versetzungsdichte ρ_i im Subkorninneren wurden ca. 20 Einzelmessungen an Subkörnern eines Korns gemacht. Beide Größen wurden in Ebenen parallel zur Beanspruchungsrichtung ausgewertet. Ihre Entwicklung mit der Dehnung ist aus Bild 10 ersichtlich. Die teilweise starke Streuung der Ergebnisse kann auf den systematischen Fehler zurückgeführt werden, der damit verbunden ist, daß die untersuchten Körner je nach ihrer Orientierung in unterschiedlicher Weise angeätzt werden. Die bei einer Stauchung von 4% gemessene Subkorngröße entspricht der des Ausgangsmaterials. Der stationäre Wert für eine Spannung von 9 MPa läge etwa bei 22 µm. Die gemessenen Sehnenlängen bei ε = 10% und ε = 15% entsprechen diesem Wert recht gut. Im Gegensatz zur Ausgangssubstruktur sind die neuen Subkörner bei Dehnungen unter 15% noch nicht gleichachsig. Sie bilden bevorzugt schachbrettartige Muster aus, welche in einem Winkel von etwa 45° zur Druckrichtung orientiert sind (Bild 11).

Bei ε = 6% wurden innerhalb eines Korns nebeneinander Bereiche mit der groben Ausgangsstruktur und der viel feineren, neuen Substruktur beobachtet. Dabei waren in den Gebieten mit der feinen Substruktur teilweise noch die Grenzen der alten, gleichachsigen Subkörner erkennbar. Beide Tatsachen sprechen dafür, daß sich der Übergang von der Ausgangsstruktur zum neuen stationären Subkorngefüge nicht durch das kontinuierliche Schrumpfen der Subkörner vollzieht. Die Umbildung erfolgt vielmehr durch das Anwachsen des Volumenbruchteils mit neuer Struktur, deren Korngröße sich bei diesem Prozeß nicht änderte. Bei weiteren Untersuchungen sollte versucht werden, den Volumenbruchteil mit neuer Struktur zur erfassen. Dieser scheint ein besseres Maß zur Charakterisierung der Strukturumbildung zu sein als $\bar{L}$. Die gefundenen Versetzungsdichten liegen im Bereich der Vergleichswerte (Eggeler, Blum). Da in den vermessenen Proben jedoch meist nur ein oder zwei Körner anätzbar waren, sind die bisher vorliegenden Messungen noch nicht ausreichend.

4. Untersuchung der Übergangsverformung nach Spannungsänderung

Das elastische Verhalten und die Probenreaktion unmittelbar nach der Entlastung wurde mit der Diptest-Technik untersucht. Bei dieser Methode wird im Laufe eines Kriechversuchs die Spannung möglichst schnell und schwingungsarm auf ein tieferes Niveau abgesenkt. Mit einer schnellen digitalen Datenerfassung ist es möglich, den aus dieser Entlastung resultierenden Spannungs- und Dehnungsverlauf mit sehr geringem Zeitversatz zu messen und zu korrelieren (Bild 12).

Wird dabei im linearen Bereich des σ-ε-Verlaufes (Bild 13) eine mit dem dynamischen E-Modul vergleichbare Steigung gefunden, so ist es möglich, die elastischen und nichtelastischen Dehnungsanteile zu separieren. Durch Variation des Entlastungsgrades an verschiedenen Punkten einer Kriechkurve kann man die dort wirksame effektive Spannung σ^* ermitteln.

Zur Bestimmung der effektiven Spannung σ^* bzw. der inneren Spannung σ_i ($\sigma^* = \sigma - \sigma_i$) ist die genaue Kenntnis des Dehnungsverlaufs unmittelbar nach der Entlastung notwendig. Die wichtigsten daraus bestimmbaren Größen sind in Bild 14 erläutert.

4.1 Elastisches Verhalten

In Bild 15 sind die gemessenen maximalen Rückdehnungen als Funktion des Spannungssprungs aufgetragen. Bis zu einem Entlastungsgrad, der der effektiven Spannung entspricht, sollten die Meßpunkte auf der elastischen Gerade liegen. Bei Abweichungen davon liegt nichtelastisches Verhalten vor. In das Bild ist zum Vergleich eine elastische Gerade für einen E-Modul von 30,9 GPa eingetragen. Dieser wurde aus dem RT-Wert von 35 Gpa für natürliches Steinsalz und der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls für NaCl-Einkristalle (Landolt-Börnstein) errechnet. Aus den Entlastungskurven der Diptests bei dieser Temperatur wurden die in Bild 16 dargestellten Werte ermittelt. Daß diese etwas kleiner als der unrelaxierte E-Modul sind, läßt vermuten, daß bereits während der Entlastung rasche nichtelastische Rückdehnung abläuft. In Bild 15 ist auch eine Gerade mit der Steigung des relaxierten E-Moduls E_r von (26 ± 1) GPa eingetragen.

4.2 Nichtelastische Rückdehnung

Die ε-t-Kurven einiger Diptests, die im Laufe eines Kriechversuchs bei 15 MPa bei Dehnungen zwischen 15% und 22% durchgeführt wurden, zeigt Bild 17. Bei den größeren Entlastungsgraden wurde die maximale Rückdehnung nicht erfaßt, da die gewählte Zeitspanne der Messung zu klein war. Der Wert der effektiven Spannung $\sigma^* = \sigma - \sigma_i$ hängt von der Wahl der elastischen Bezugsgeraden in Bild 15 ab. Wird die Gerade mit dem unrelaxierten E-Modul als Bezugsgerade gewählt, ist σ_i nahe am Wert der angelegten Spannung σ, da schon bei geringen Entlastungen nichtelastische Rückdehnung auftritt (s. auch Bild 13). Danach ist $\sigma^* \ll \sigma$. Wird andererseits die Gerade mit E_r der Bestimmung zeitabhängiger nichtelastischer Rückdehnung zugrunde gelegt, ergibt sich $\sigma_i > 0{,}6\ \sigma$ und damit $\sigma^* < 0{,}4\ \sigma$. Die beiden angesprochenen Werte von σ^* haben unterschiedliche physikalische Bedeutung. Die Diskussion hierüber soll solange zurückgestellt werden, bis der Wert von E durch eigene Messungen (Elastomat) bestätigt worden ist.

4.3 Transientes Vorwärtskriechen

Die Untersuchung der sekundären Übergangskriechens nach starker Spannungsreduktion beschränkt sich bisher auf 6 Versuche bei 200 °C (Bild 18). Die Entlastungen wurden dabei am Beginn ($3\% < \varepsilon < 4\%$) des primären Übergangsbereiches und bei etwa 15% Dehnung durchgeführt. Die Entlastungen betrugen:

	σ_1:	σ_2:	σ_2/σ_1:
Versuche 1 und 4:	15 MPa	8 MPa	0,53
Versuche 2 und 5:	15 MPa	9 MPa	0,60
Versuche 3 und 6:	17.6 MPa	9 MPa	0,51

Zur Verdeutlichung der Transientenform sind die Kriechkurven nach der Entlastung in Bild 19 vergrößert dargestellt. Zunächst ist bei allen Versuchen unmittelbar nach der Entlastung eine nichtelastische Rückverformung (s. Abschnitt 4.2) beobachtbar, die in der logarithmischen Auftragung jedoch nicht erscheint. Der Rückdehnung folgt ein kurzer Dehnungsbereich, in dessen Verlauf die Kriechrate einen Maximalwert $\dot{\varepsilon}_{max}$ annimmt. Mit diesem beginnt der in Bild 19 dargestellte Übergangsbereich. Allerdings war es aufgrund ungenügender Dehnungsauflösung nicht möglich, $\dot{\varepsilon}_{max}$ exakt zu bestimmen. Die gemessenen Werte sind vielmehr als untere Grenze von $\dot{\varepsilon}_{max}$ zu betrachten. Nach dem anschließenden Minimum steigt die Kriechrate wieder um ca. 1,5 Größenordnungen an und nähert sich der Kriechgeschwindig-

keit, die sich bei einem Versuch mit konstanter Spannung σ_2 ergeben hätte.

Der Dehnungsbereich bis zum Erreichen des Minimums liegt unter 0,1 % und scheint bei den Entlastungen bei 15% etwas größer zu sein. Die Dehnungsspanne vom Punkt der Entlastung bis zum Einmünden in die Bezugskurve (bei ≈ 9 MPa) ohne Entlastung liegt bei mindestens 2%. Ein Einfluß des Entlastungsgrades auf das Übergangsverhalten läßt sich im Rahmen der durchgeführten, relativ kleinen Variation nicht festellen.

5. Modellierung des Kriechverhaltens

Die Modellierung wurde bisher auf der Basis des Verbundmodells (Mughrabi) durchgeführt. Dieses Modell liefert einen aussichtsreichen Ansatz, die experimentell beobachteten Ergebnisse zu beschreiben. Es wird durch den in Bild 20 dargestellten Ersatzkörper repräsentiert. Er stellt eine mechanische Parallelschaltung zweier Bereiche mit unterschiedlichem Veformungsverhalten dar. Das Subkorninnere stellt den weichen und die Subkorngrenzen mit ihrer unmittelbaren Umgebung den harten Bereich dar. Das elastische Verhalten beider Bereiche ist gleich und wird durch den Elastizitätsmodul beschrieben. Die gewichtete Summierung der lokalen Spannungen σ_s und σ_h ergibt die äußere Spannung σ (Mughrabi):

$$\sigma_s (1 - f_h) + \sigma_h f_h = \sigma \qquad (2)$$

(σ_s, σ_h: Effektive Spannungen im harten bzw. weichen Bereich
f_h: Volumenbruchteil des harten Bereiches)

Die nichtelastischen lokalen Verformungsgeschwindigkeiten werden durch zwei verschiedene Kriechgesetze beschrieben. Wird das Klettern von Stufenversetzungen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt im harten Bereich angenommen, so erhält man eine lineare Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung:

$$\dot{\varepsilon} = k_h \sigma_h \qquad (3)$$

Wenn thermisch aktiviertes Gleiten die Verformung im weichen Bereich kontrolliert, gilt:

$$\dot{\varepsilon}_s = k_s \, \mathrm{sgn}(\sigma_s) \, [\exp(\frac{b\Delta a}{MkT} \sigma_s) - 1] \qquad (4)$$

(b: Burgersvektor,
k: Boltzmannkonstante,
M: Taylorfaktor)

Bei mechanischer Parallelschaltung ist die Gesamtdehnung in beiden Bereichen gleich:

$$\varepsilon = \sigma_s/E + \varepsilon_s = \sigma_h/E + \varepsilon_h \qquad (5)$$

(ε_s, ε_h: Plastische Dehnungen im weichen bzw. harten Bereich)
Die unterschiedlichen Verformungswiderstände ((3),(4)) führen dazu, daß sich auch bei konstanter äußerer Spannung σ im harten und im weichen Bereich verschiedene plastische Dehnungen einstellen. Dieser Dehnungsunterschied führt zu einer Spannungserhöhung im harten und zu einer Spannungserniedrigung im weichen Bereich ((2),(5)):

$$\sigma_s = \sigma - \sigma_b \qquad (6)$$

$$\sigma_h = \sigma + \sigma_f \qquad (7)$$

(σ_b: Rückspannung,
σ_f: Vorwärtsspannung)
Diese räumliche Spannungsverteilung ist in Bild 21a schematisch dargestellt.

5.1 Modellierung der primären Übergangsbereiche

Bei konstanter äußerer Spannung stellen sich im weichen und im harten Bereich die gleichen Kriechgeschwindigkeiten ein. Die plastische Gesamtdehnrate ergibt sich zu:

$$\dot{\varepsilon} = (1 - f_h)\ \dot{\varepsilon}_s + f_h\ \dot{\varepsilon}_h \qquad (8)$$

Die Verformung im weichen Bereich bestimmt also dann wegen dessen hohen Volumenbruchteils die Gesamtkriechrate. Wird im Laufe der Dehnung der Volumenbruchteil des harten Bereiches z.B. durch den Aufbau einer neuen, dichteren Substruktur erhöht, führt dies zu einer Erniedrigung der Spannung im weichen Bereich. Für die Modellierung wurde ein exponentielles Abklingen von σ_s angenommen:

$$\sigma_s = \sigma_{s,st} + (\sigma_{s,o} - \sigma_{s,st})\ \exp(-\varepsilon/k) \qquad (9)$$

($\sigma_{s,o}$, $\sigma_{s,st}$: Start- bzw. stationärer Wert der Spannung im weichen Bereich
k: Abklingkonstante)

Wird diese Dehnungsabhängigkeit der effektiven Spannung σ_s in das Kriechgesetz des weichen Bereiches ((4)) eingesetzt, erhält man folgende Beziehung für die Gesamtkriechrate:

$$\log \dot{\varepsilon} = \log \dot{\varepsilon}_{st} + \log (\dot{\varepsilon}_o/\dot{\varepsilon}_{st}) \exp(-\varepsilon/k) \qquad (10)$$

($\dot{\varepsilon}_o$, $\dot{\varepsilon}_{st}$: Start- bzw. stationärer Wert der Kriechgeschwindigkeit)

Eine Anpassung dieser Funktion an den primären Übergangsbereich einiger bei 200 °C gemessener Kriechkurven liefert das in Bild 22 dargestellte Ergebnis. Die qualitative Formänderung des Übergangsbereichs bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten spiegelt sich im Anstieg der Abklingkonstante k bei hohen Spannungen wieder (Bild 22a).

5.2 Modellierung der sekundären Übergangsbereiche nach starker Entlastung

Wird der Modellkörper stark entlastet, dann liegt unmittelbar nach dem Spannungssprung eine Spannungsverteilung vor, die noch nicht dem neuen Gleichgewicht entspricht (Bild 21 b). Die Transienten der Kriechraten werden u. a. durch die nun folgende Spannungsumverteilung auf die neuen stationären Werte bestimmt. Die Größe der Entlastung beeinflußt dabei die Form des Übergangsbereiches. Ist die Entlastung so groß, daß die effektive Spannung im weichen Bereich σ_s stark negativ wird, so wird dort eine nichtelastische Rückdehnung ablaufen, die auch makroskopisch beobachtbar ist.

In Bild 23 ist der zeitliche Dehnungsverlauf und die zugehörige Kriechkurve eines solchen Spannungswechsels schematisch dargestellt. Im Zuge der Spannungsumverteilung wird der weiche Bereich nach der Rückverformung (zwischen Punkt 1 und 2) annähernd spannungsfrei und verformt sich nur noch sehr langsam. Hier wird nun die Kriechrate des harten Bereichs für die makroskopische Verformung bestimmend. Diese ist zu diesem Zeitpunkt aufgrund des hohen Wertes von σ_h so groß, daß sie trotz des kleinen Volumenbruchteils f_h die Verformung im weichen Bereich überdeckt. Die Gesamtkriechrate steigt deshalb auf positive Werte an und erreicht schließlich ein Maximum (Punkt 3). Die Spannung σ_s im weichen Bereich hat in der Zwischenzeit wieder positive Werte erreicht, so daß $\dot{\varepsilon}_s$ wieder zunehmend an Einfluß gewinnt. Die Gesamtkriechrate fällt dabei innerhalb eines kleinen Dehnungsbereiches auf den Wert von $\dot{\varepsilon}_s$ ab (Punkt 4). Der Rest der Transienten wird nun nur noch von der Kriechrate im weichen Bereich bestimmt, die sich mit σ_s allmählich dem neuen stationären Wert nähert.

Der für die Modellierung notwendige Wert der Aktivierungsfläche Δa wurde aus kleinen Entlastungen bestimmt (Bild 24). Er wird aus dem Verhältnis der Kriechraten vor und unmittelbar nach der Entlastung errechnet und stellt ein Maß für die Spannungsabhängigkeit der Kriechrate bei konstanter Struktur dar:

$$\frac{d \ln \dot{\varepsilon}}{d\sigma} = \frac{b\Delta a}{MkT} \qquad (11)$$

Für eine Ausgangsspannung von 15 MPa ergibt sich für den Faktor $\frac{b\Delta a}{MkT}$ ein Wert von etwa 1,4 MPa^{-1}. Die Rückspannung im weichen Bereich vor der Entlastung wurde zu $\sigma_b = 0{,}65\ \sigma$ und der Volumenbruchteil des harten Bereiches zu $f_h = 0{,}1$ angesetzt. Aus diesen Annahmen ergibt sich die in Bild 25 gezeigte $\dot{\varepsilon}$-Transiente für die Simulation einer Entlastung von 15 MPa auf 8 MPa.

Der Vergleich mit den gemessenen Kriechraten (Bild 19, Nr.4) zeigt eine qualitative Übereinstimmung der Kurvenform. Diese darf jedoch nicht überbewertet werden, weil die mit der Spannungsreduktion verbundene Änderung der Versetzungstruktur nicht berücksichtigt wird. Dementsprechend ist die berechnete Übergangsbereichsdehnung zu klein. In zukünftigen Rechnungen muß dieses berücksichtigt werden. Es sei hier angemerkt, daß das vorgestellte Modell auch für die physikalische Interpretation der Kenngröße σ_i (Abschnitt 4.2) von Bedeutung ist.

6. Elektrische Leitfähigkeit

Im Berichtszeitraum wurden an verschiedenen Steinsalzsorten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt mit dem Ziel, festzustellen, ob und in welchem Umfang das Kriechverhalten bei erhöhter Temperatur mit der elektrischen Leitfähigkeit korreliert werden kann. Die Ergebnisse wurden in Arrhenius-Auftragungen dargestellt, aus denen sich unmittelbar die Aktivierungsenergien des Elementarprozesses bestimmmen lassen, der für den Ladungstransport verantwortlich ist. Eingetragen sind jeweils nur die während der Abkühlphase gemessenen Leitfähigkeiten, da während der Aufheizphase Kontaktierungsprobleme nicht ausgeschlossen sind.

Bei niedrigen Temperaturen wird die Leitfähigkeit σ_{el} im wesentlichen durch extrinsische Leerstellen getragen, die durch höherwertige Verunreinigungskationen induziert werden. Bei natürlichem Steinsalz dürften zweiwertige Ca-Kationen die wichtigste Verunreinigung sein. Deren Konzentration ist bei niedrigen Temperaturen konstant. Die Temperaturabhängigkeit von σ_{el} wird in diesem Bereich deshalb allein durch die Wanderungsenthalpie ΔH_w des langsameren Ladungsträgers bestimmt. Aus einigen

Messungen (Bild 26-29) wurde für ΔH_w ein Wert von etwa 0,88 eV ermittelt. Dieser stimmt gut mit der Wanderungsenthalpie des Chlorions überein (Süptitz, Teltow).

Bei höheren Temperaturen kann die Gleichgewichtskonzentration der Eigenleerstellen über der von Fremdleerstellen liegen. Die Aktivierungsenergie des dann dominierenden Prozesses der Eigenleitung setzt sich aus der halben Enthalpie ΔH_b zur Bildung eines Leerstellenpaares und der Wanderungsenthalpie ΔH_w zusammen. Als Vergleichskurve für diesen intrinsischen Bereich wurde die intrinsische Leitfähigkeit eines schwach $CaCl_2$-dotierten Einkristalls eingetragen, die in einer ähnlichen Apparatur gemessen wurde (Eckert). Die bei hohen Temperaturen gemessenen Leitfähigkeit der untersuchten Steinsalzproben zeigen bezüglich ihrer Steigung ein recht uneinheitliches Bild. Die absoluten Werte liegen hier deutlich über denen des Einkristalls. Diese Tatsache spricht dafür, daß bei hohen Temperaturen durch die Lösung ausgeschiedener Phasen (Anhydrit) die Konzentration von Ca^{++}-Kationen und damit die Leitfähigkeit kontinuierlich erhöht wird, was zu einer Überdeckung des intrinsischen Bereiches führt.

An 6 Proben aus dem Material, an dem die Kriechversuche durchgeführt wurden (Na2, Asse), wurde die Leitfähigkeit während der Abkühlphase (nach dem Aufheizen auf verschiedene Maximaltemperaturen) registriert (Bild 26). Es zeigt sich, daß bereits ab Temperaturen oberhalb 500 °C die Leitfähigkeit drastisch mit der Zeit ansteigt.

Um festzustellen, ob Leitfähigkeitsmessungen Rückschlüsse auf den Kriechwiderstand verschiedener Salzsorten zulassen, wurden die Messungen in Bild 27-29 durchgeführt. Die Numerierung der einzelnen Meßdurchgänge bezieht sich auf die in Bild 30 dargestellten Temperaturzyklen. Messungen an einer Probe aus dem Salzstock Gorleben (z2HS2) sind in Bild 27 dargestellt. Diese Salzsorte zeigt im allgemeinen einen kleinen Kriechwiderstand. Bereits eine kurze Aufheizung auf ca. 470 °C führte hier zu einer meßbaren Erhöhung der Leitfähigkeit. Die nachfolgenden Zyklen an der gleichen Probe mit noch höheren Maximaltemperaturen und Haltezeiten von jeweils 100 Minuten erhöhten σ_{el} um den Faktor 35.

Vergleichsmessungen zwischen Steinsalzsorten, bei denen niedrige (Salzstock Sarstedt) bzw. hohe Kriechraten (Gorleben) gemessen werden, zeigen keine systematische Korrelation zwischen Kriechrate und Leitfähigkeit. Bei diesen Messungen wurden jeweils 2 Proben einer Salzart dem gleichen Temperaturprogramm unterworfen. Bei den Proben aus dem Salzstock Sarstedt (Bild

29) lagen die Leitfähigkeiten generell unter denen des Materials aus Gorleben (Bild 28). Würde der höhere Kriechwiderstand des Sarstedter Salzes durch die härtende Wirkung zwei- oder höherwertiger Fremdkationen verursacht, müßte dieses Salz jedoch die höhere Leitfähigkeit zeigen.

Eine abschließende Bewertung dieser Ergebnisse ist noch nicht möglich. Aus einer früheren Untersuchung (Eckert) ist klar, daß eine drastische Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch eine Wärmebehandlung eine drastische Erhöhung des Kriechwiderstandes bewirkt. Es ist möglich, daß durch die an den in den Bildern 28 und 29 dargestellten Proben durchgeführten Wärmebehandlungen die Leitfähigkeit bereits gegenüber den Bedingungen des Kriechversuchs verändert worden ist.

Erlangen, 31.07.87

Prof. Dr. W. Blum

Dipl.-Ing. S. Vogler

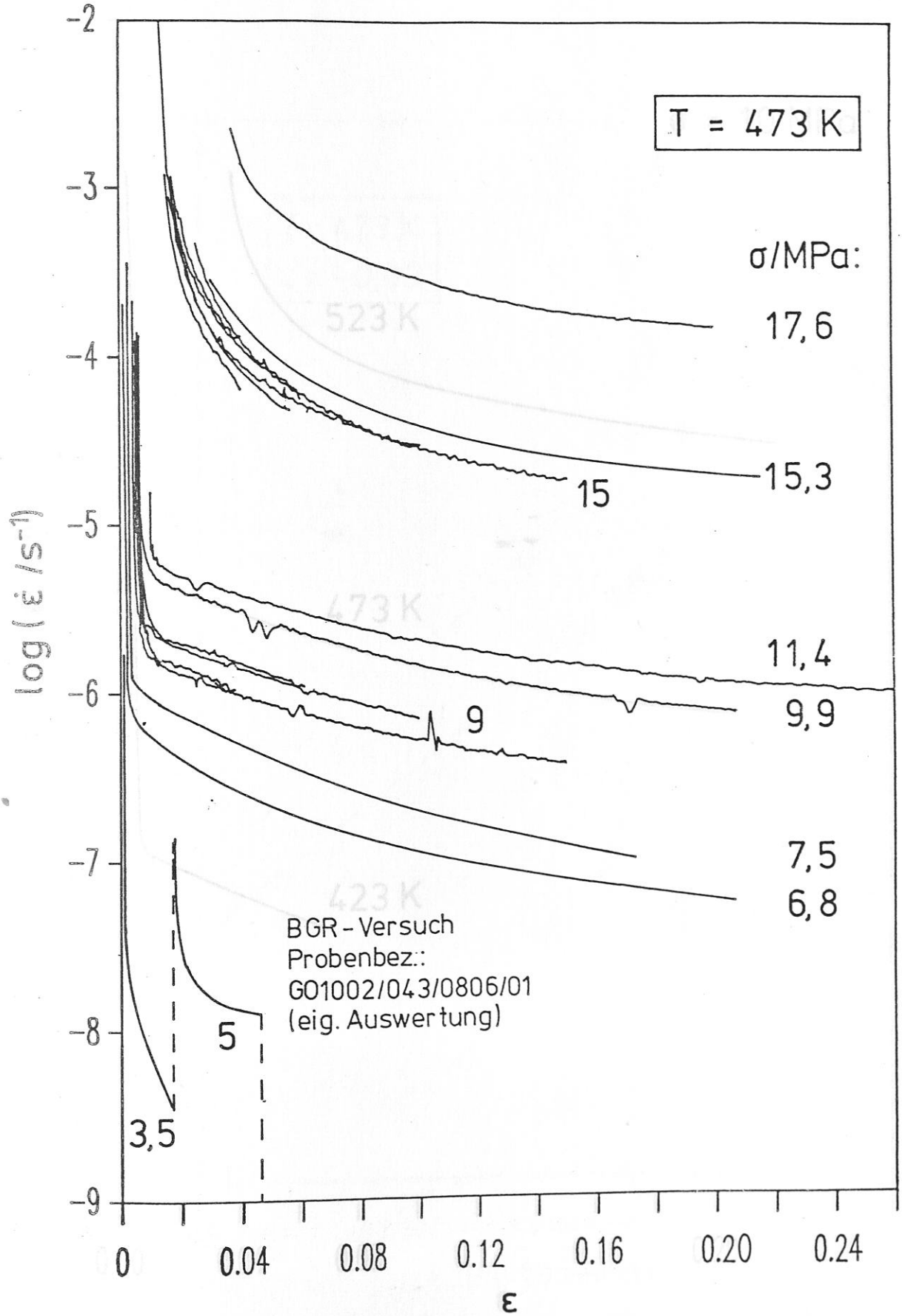

Bild 1: Kriechkurven einiger IWW1-Versuche an feinkörnigem Na2-Salz (Asse) bei 200 °C. Die Versuche bei 15 MPa und 9 MPa wurden bei konstanter Last gemessen und auf die bei Versuchsende tatsächlich wirksame Spannung korrigiert (s. Text).

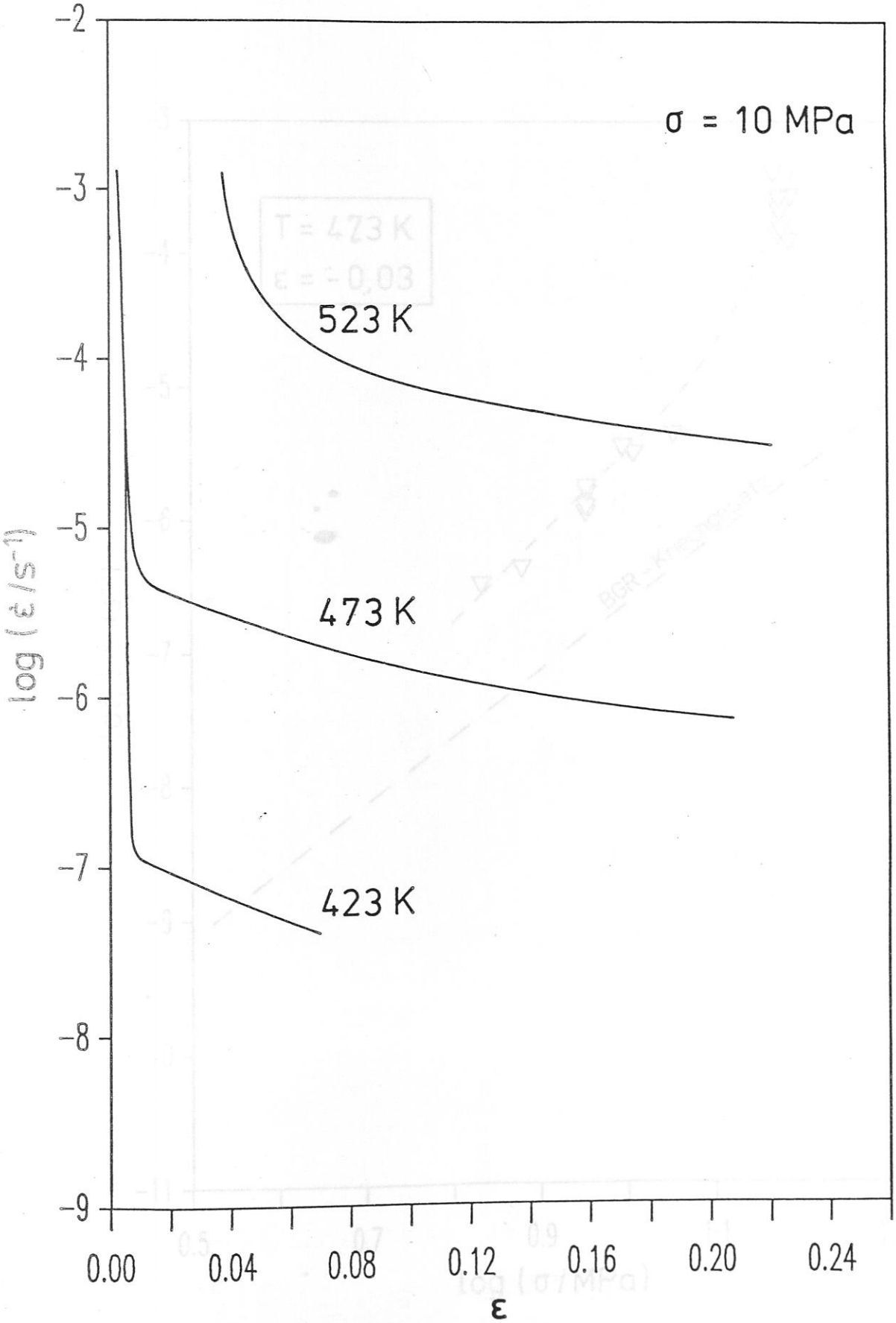

Bild 2: Kriechkurven gleicher Spannung bei 150 °C, 200 °C und 250 °C.

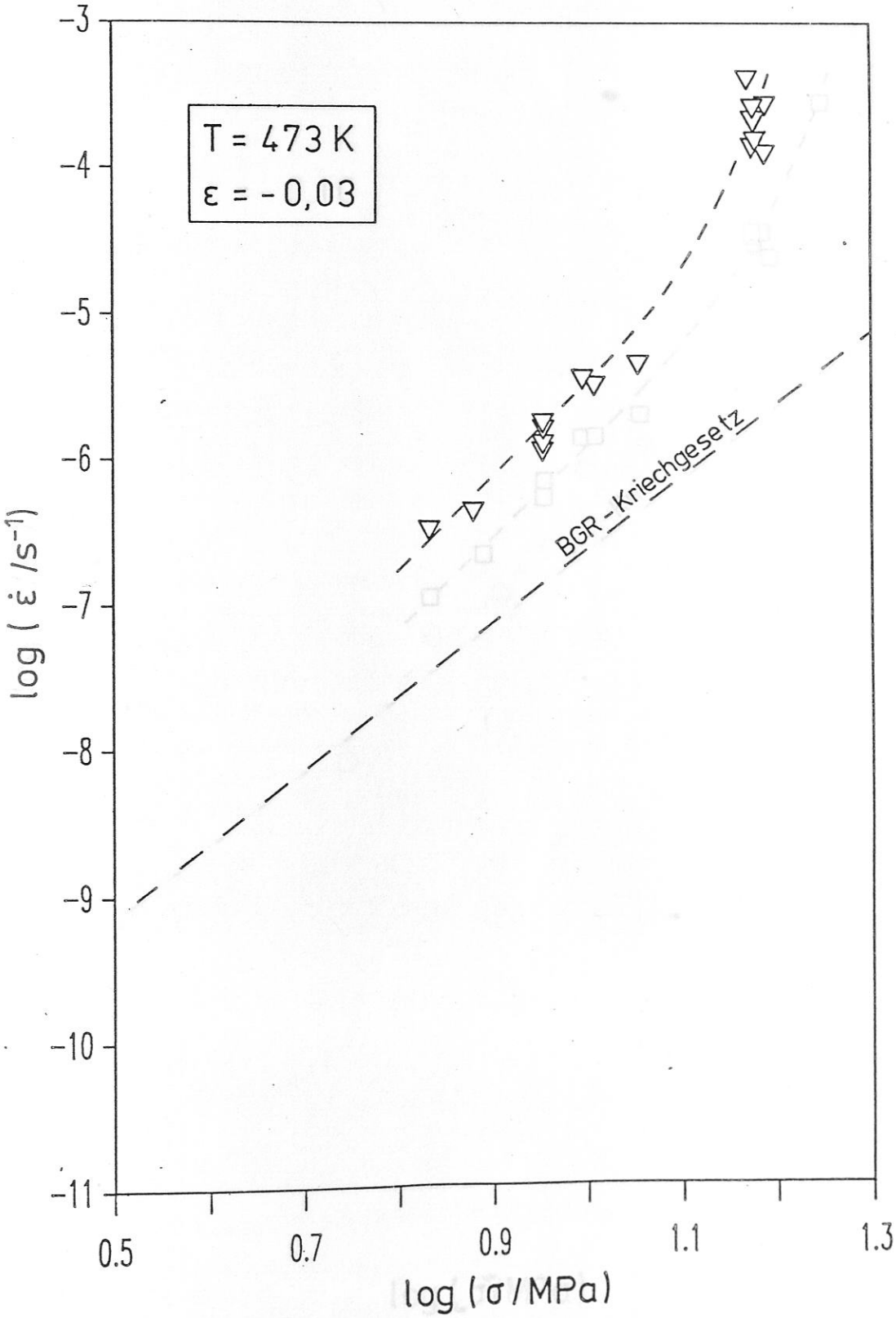

Bild 3: Spannungsabhängigkeit der Kriechrate bei 200 °C und einer wahren Stauchung von 3%.

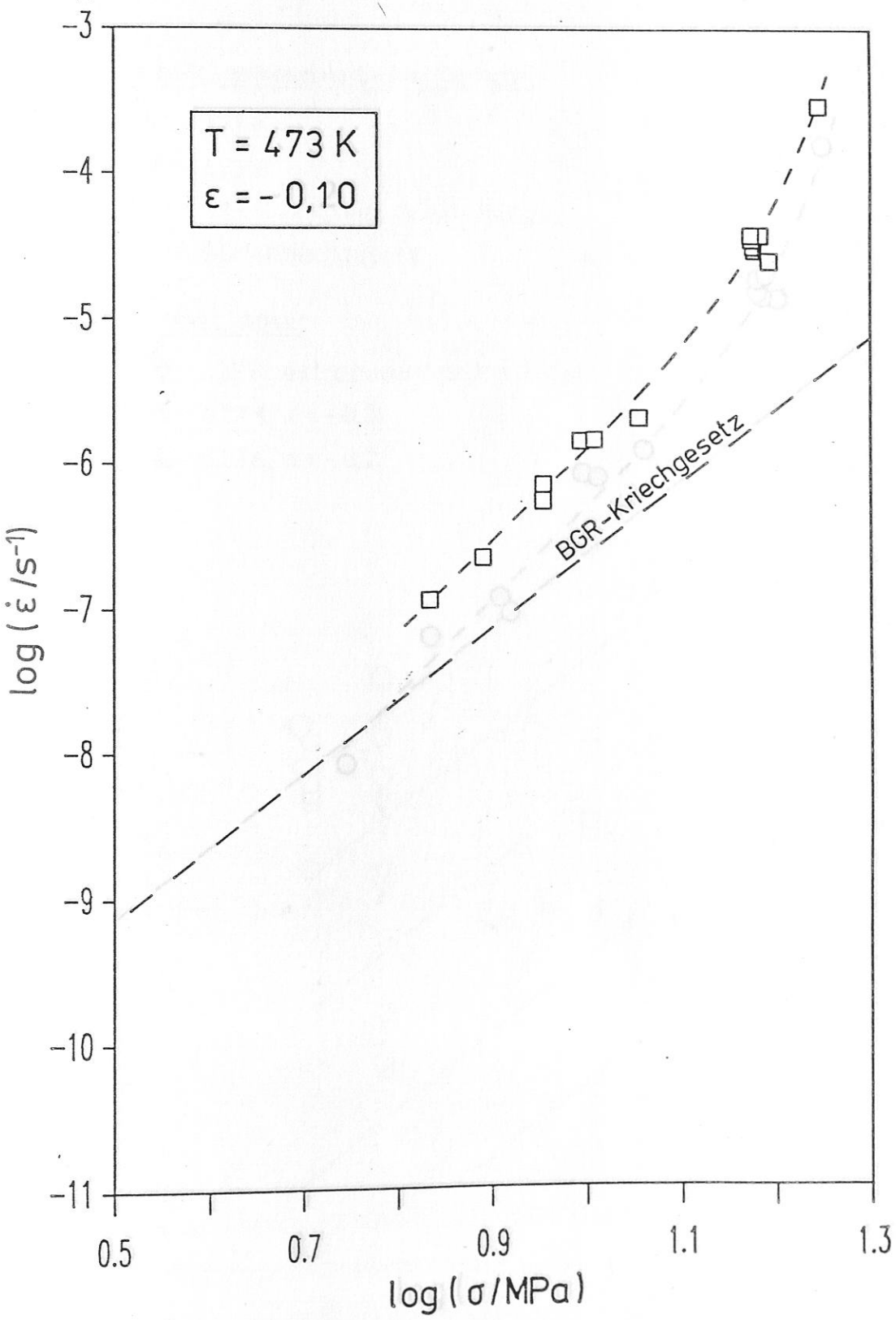

Bild 4: Spannungsabhängigkeit der Kriechrate bei 200 °C und einer wahren Stauchung von 10%.

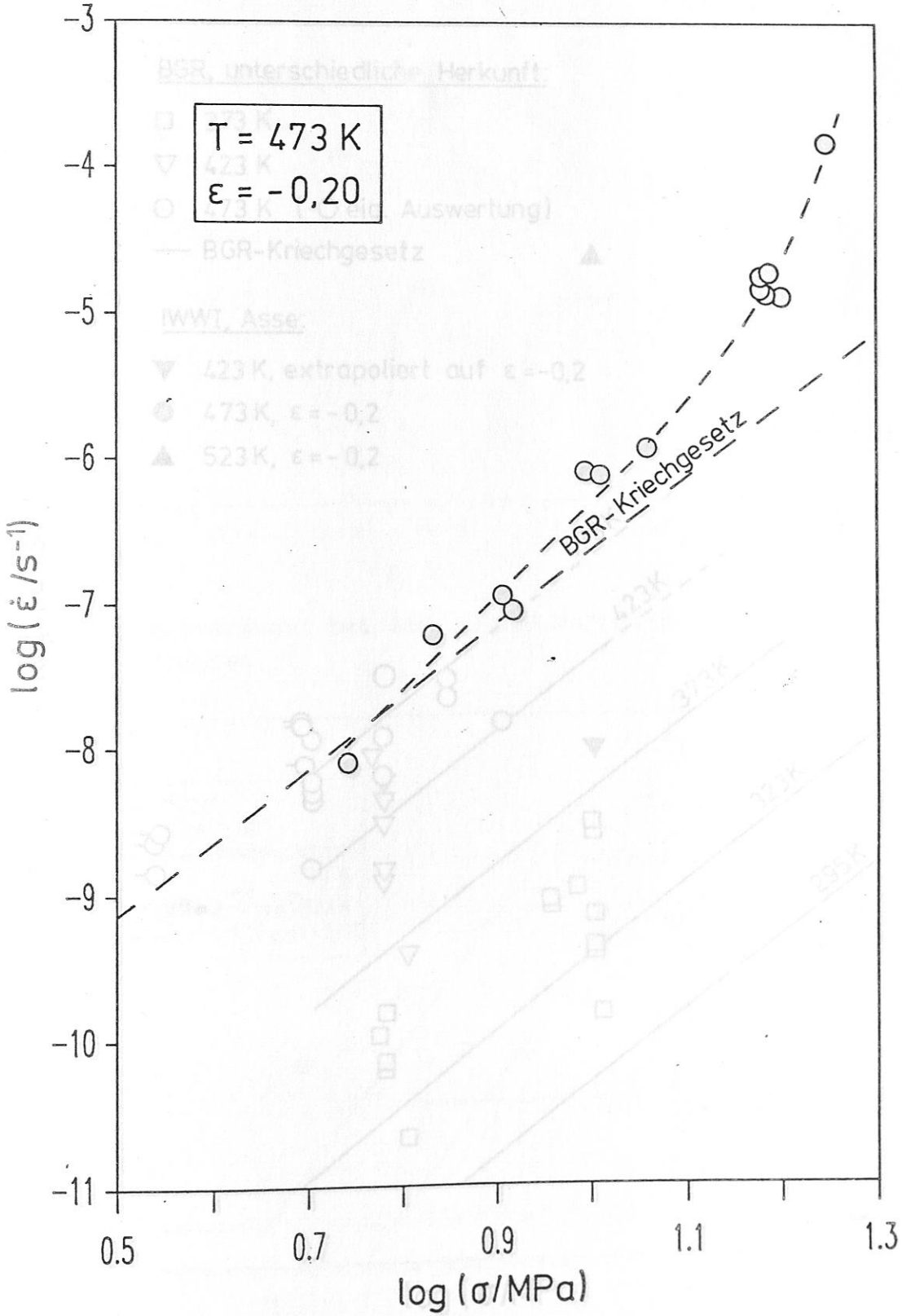

Bild 5: Spannungsabhängigkeit der Kriechrate bei 200 °C und einer wahren Stauchung von 20%.

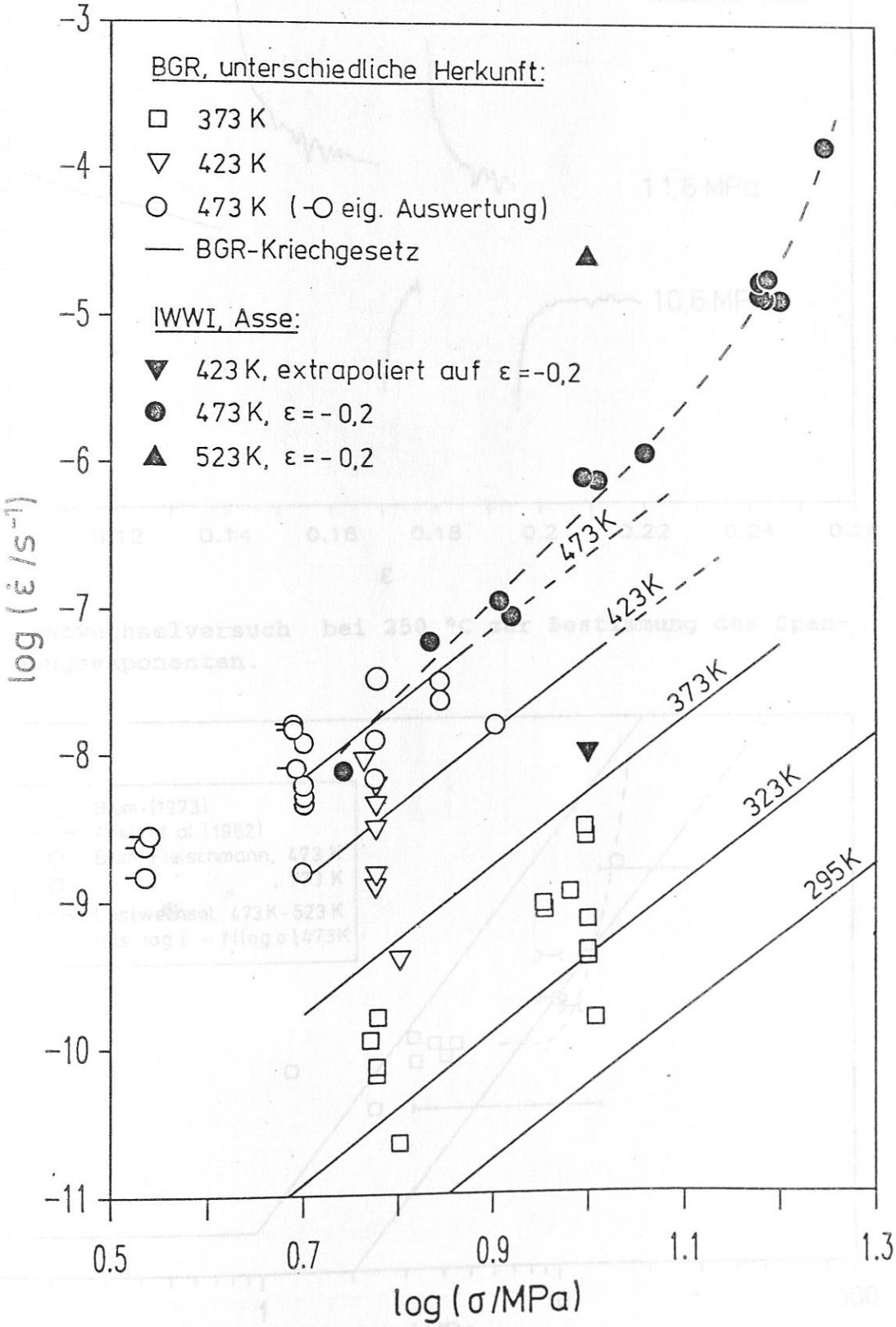

Bild 6: Vergleich der Kriechraten bei ε = - 0.2 mit den stationären Kriechraten aus Versuchen der BGR (BGR).

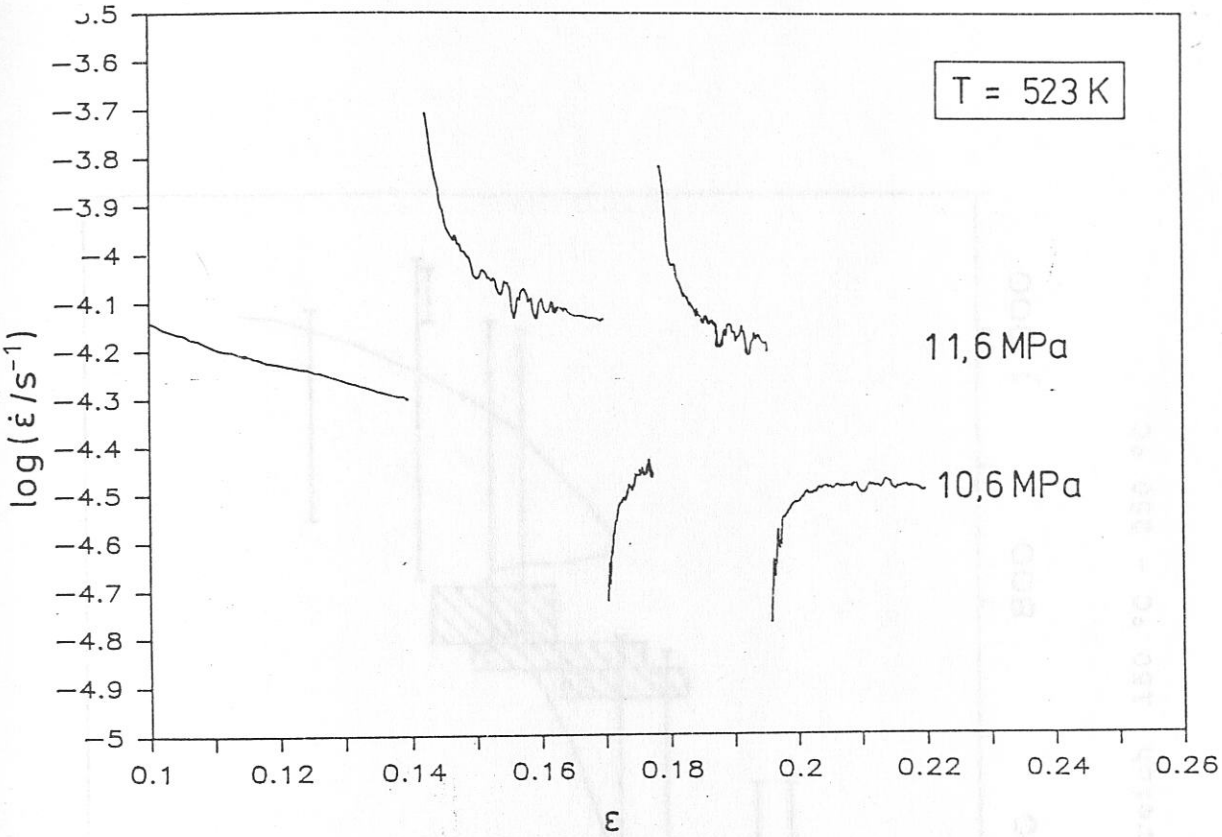

Bild 7: Lastwechselversuch bei 250 °C zur Bestimmung des Spannungsexponenten.

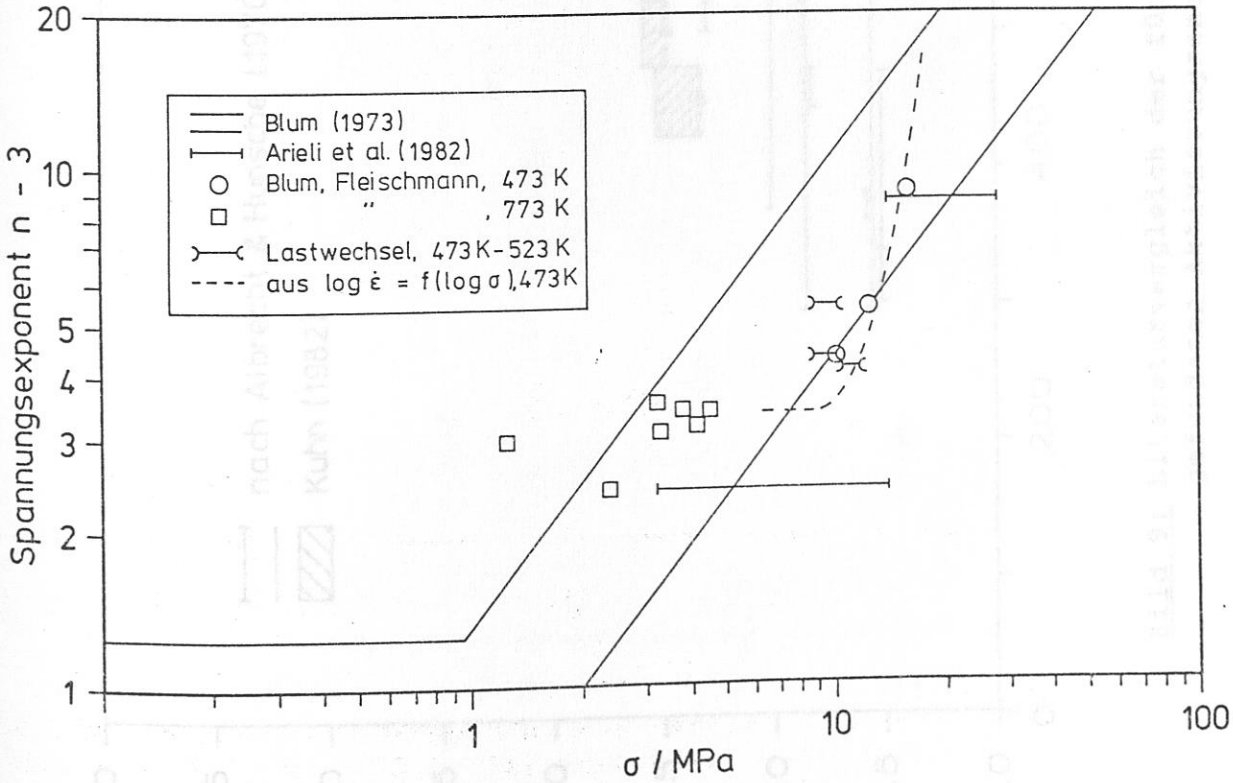

Bild 8: Literaturvergleich aus Spannungswechselversuchen und aus Bild 6 graphisch ermittelter Spannungsexponenten.

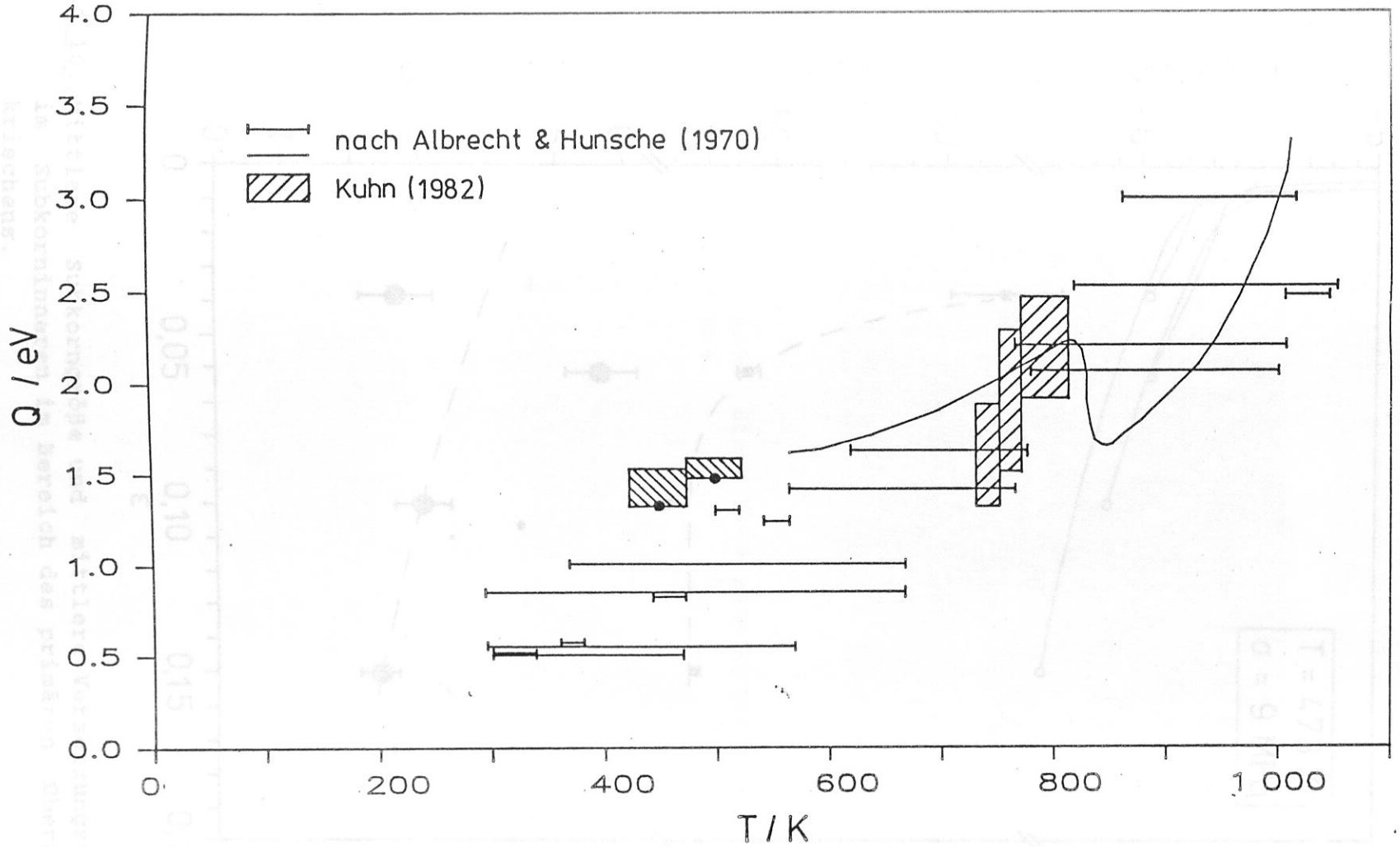

Bild 9: Literaturvergleich der für den Bereich 150 °C - 250 °C gefundenen Aktivierungsenergien.

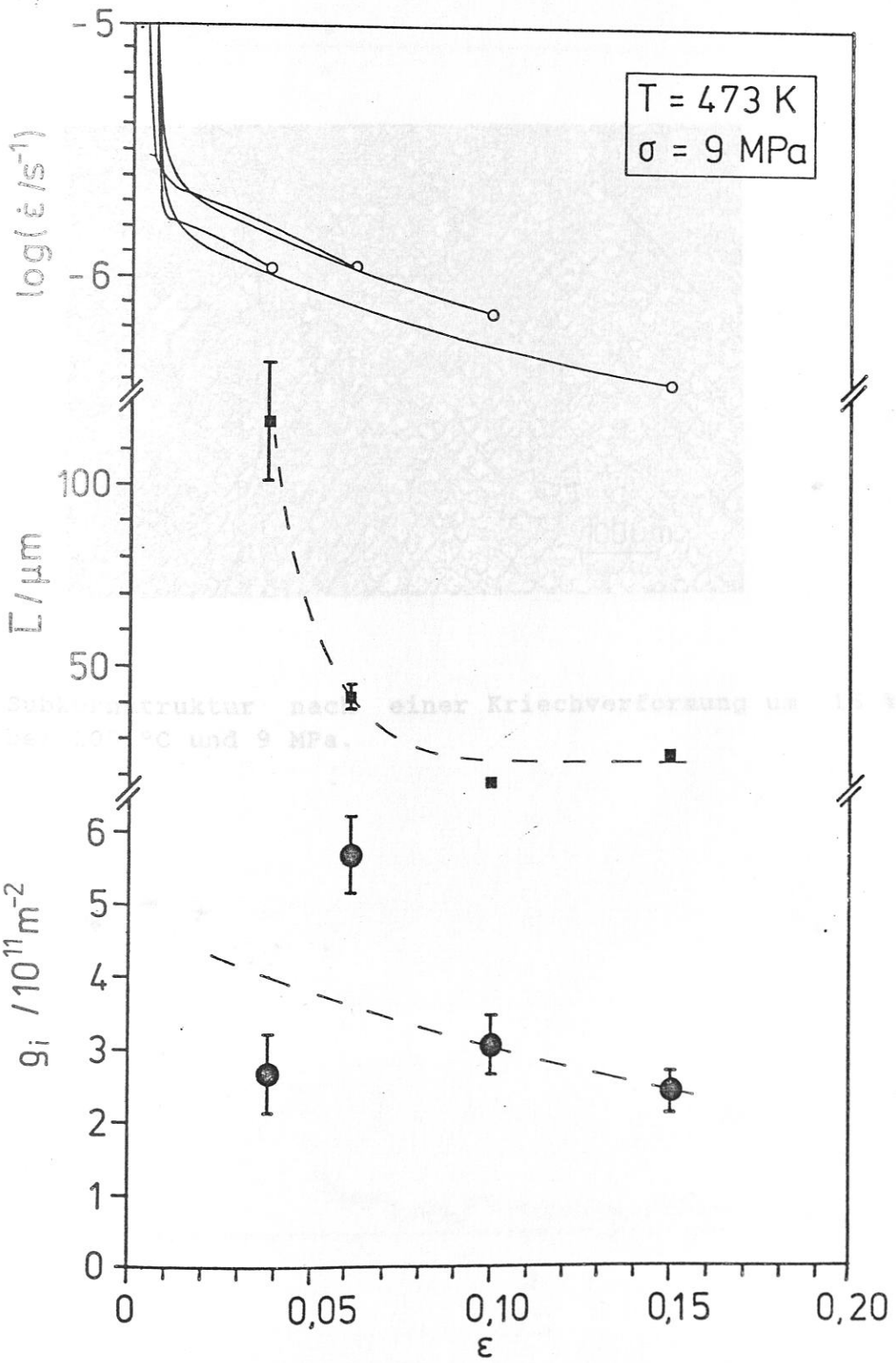

Bild 10: Mittlere Subkorngröße und mittlere Versetzungsdichte im Subkorninneren im Bereich des primären Übergangskriechens.

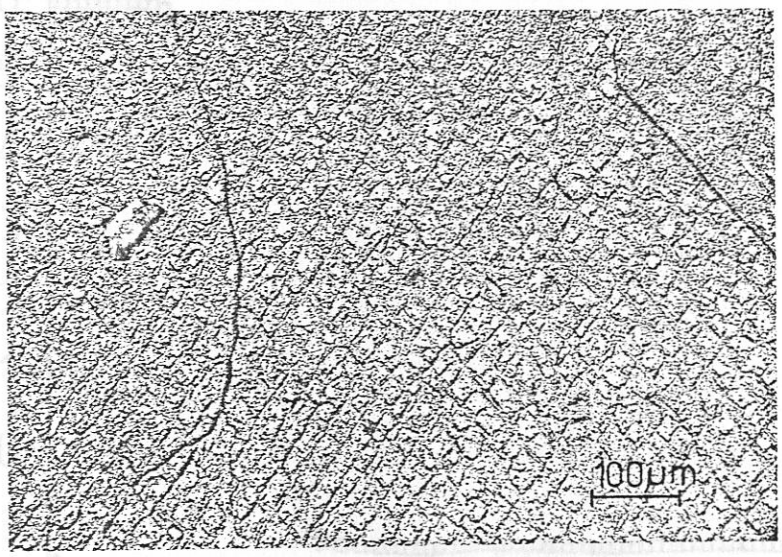

Bild 11: Subkornstruktur nach einer Kriechverformung um 15 % bei 200 °C und 9 MPa.

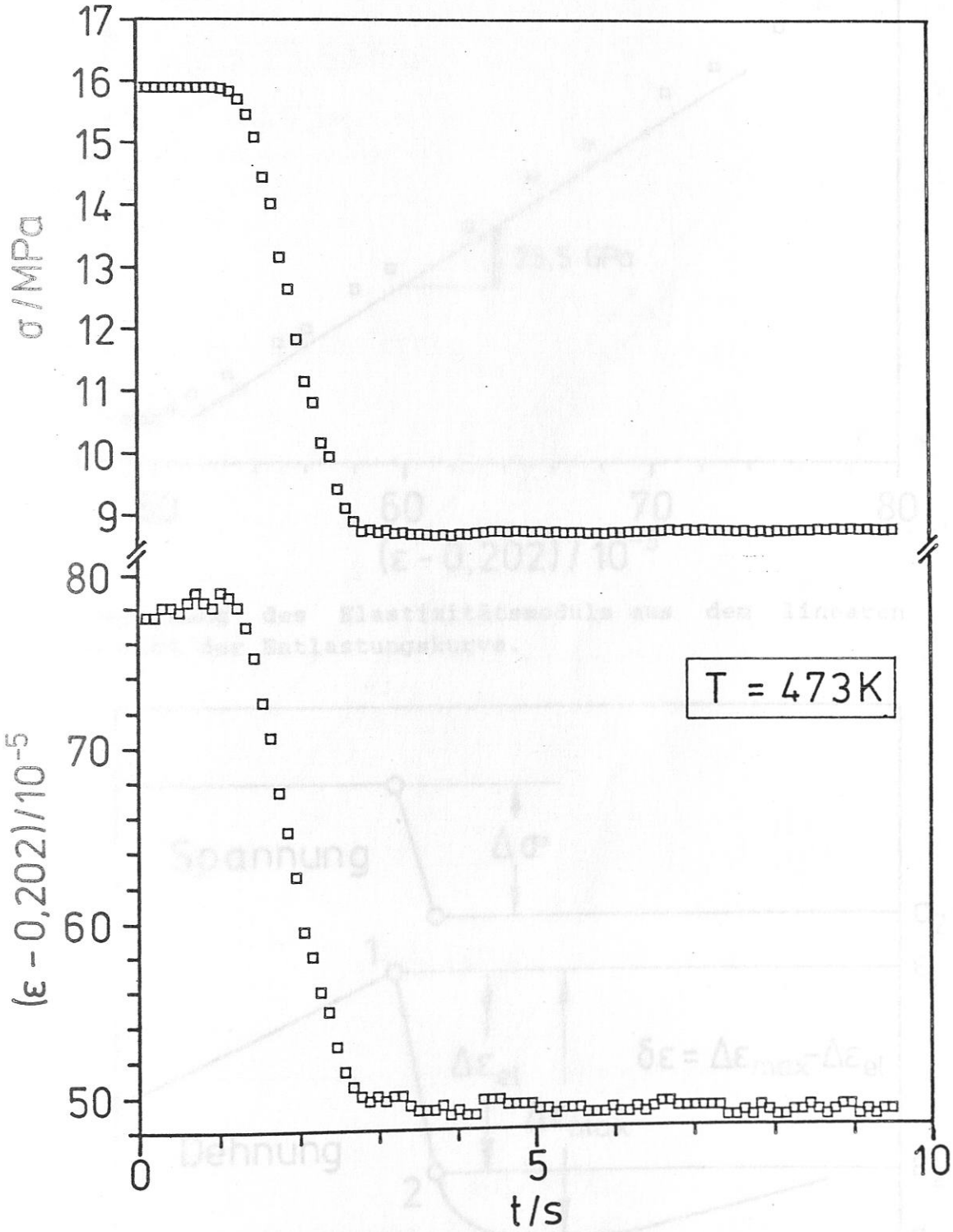

Bild 12: Zur Diptest-Technik: Schnelle Entlastung von 16 MPa auf 9 MPa und daraus resultierende Probenreaktion.

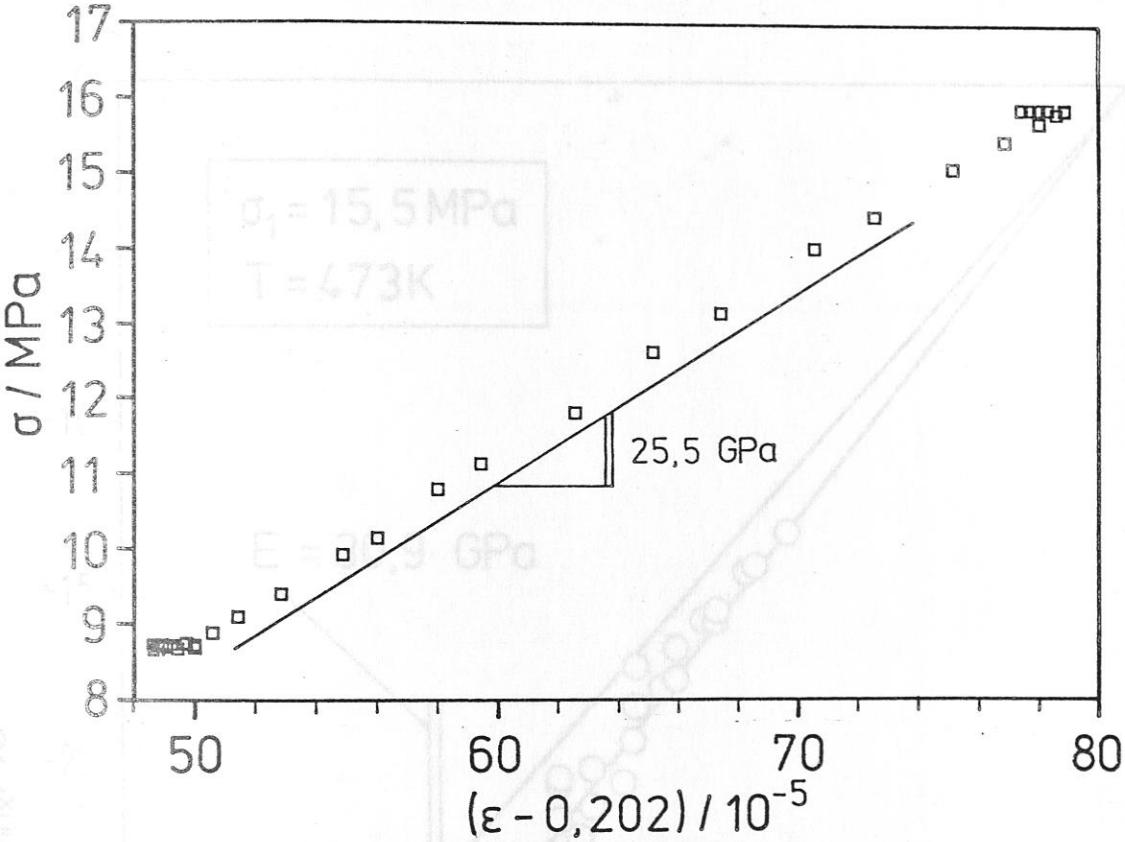

Bild 13: Bestimmung des Elastizitätsmoduls aus dem linearen Bereich der Entlastungskurve.

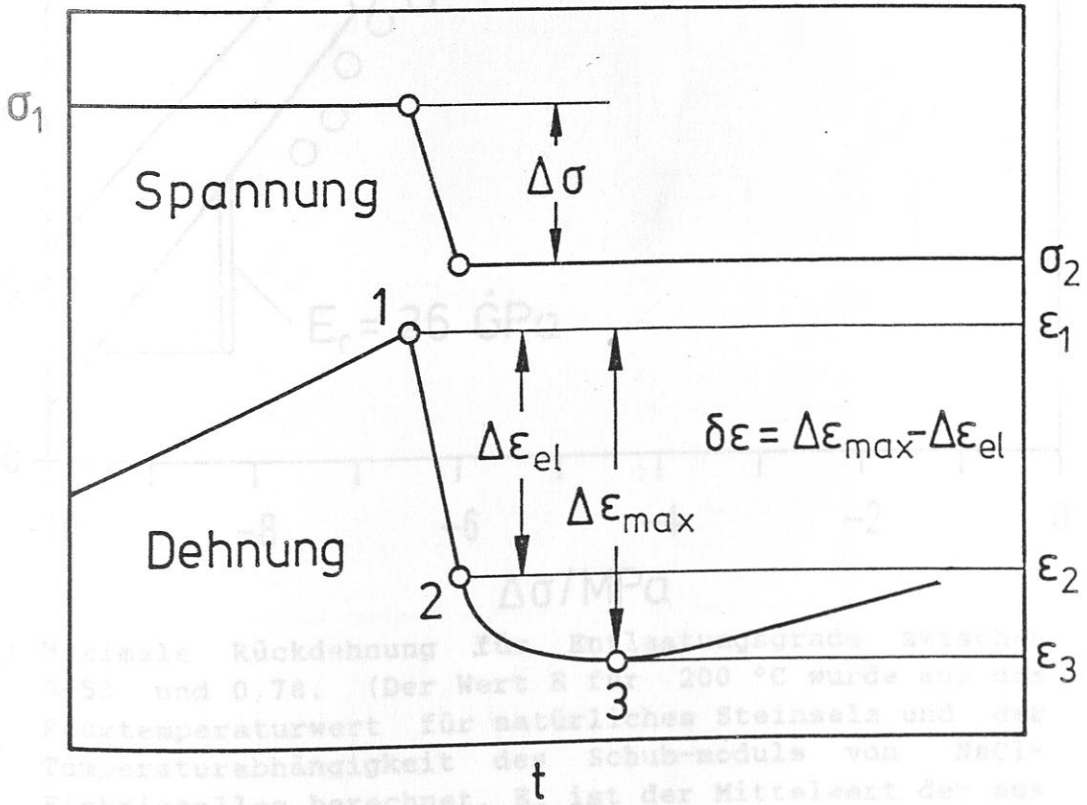

Bild 14: Erläuterung der Meßgrößen beim Diptest.

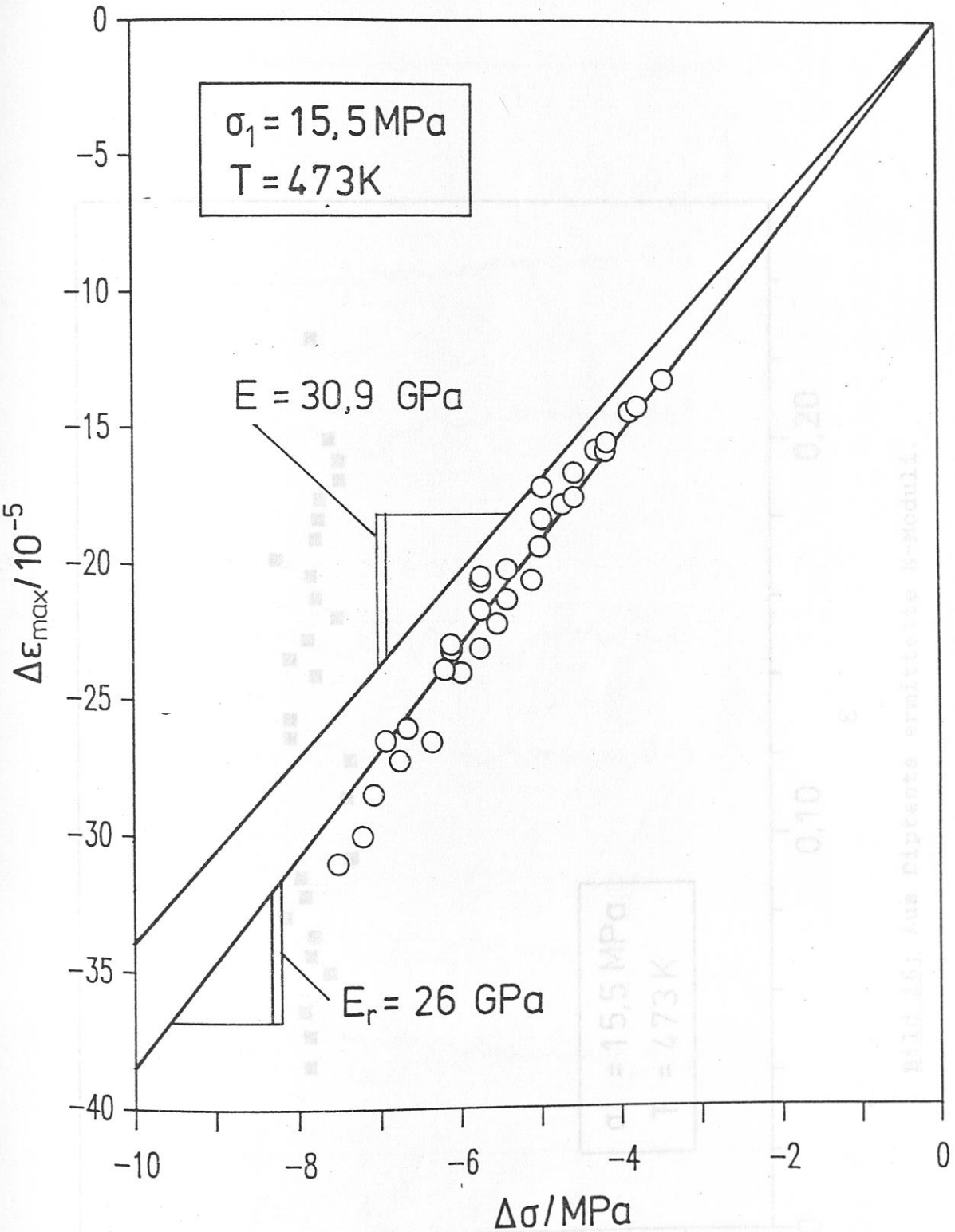

Bild 15: Maximale Rückdehnung für Entlastungsgrade zwischen 0,53 und 0,78. (Der Wert E für 200 °C wurde aus dem Raumtemperaturwert für natürliches Steinsalz und der Temperaturabhängigkeit des Schub-moduls von NaCl-Einkristallen berechnet. E_r ist der Mittelwert der aus den Entlastunggeraden bestimmten Steigungen)

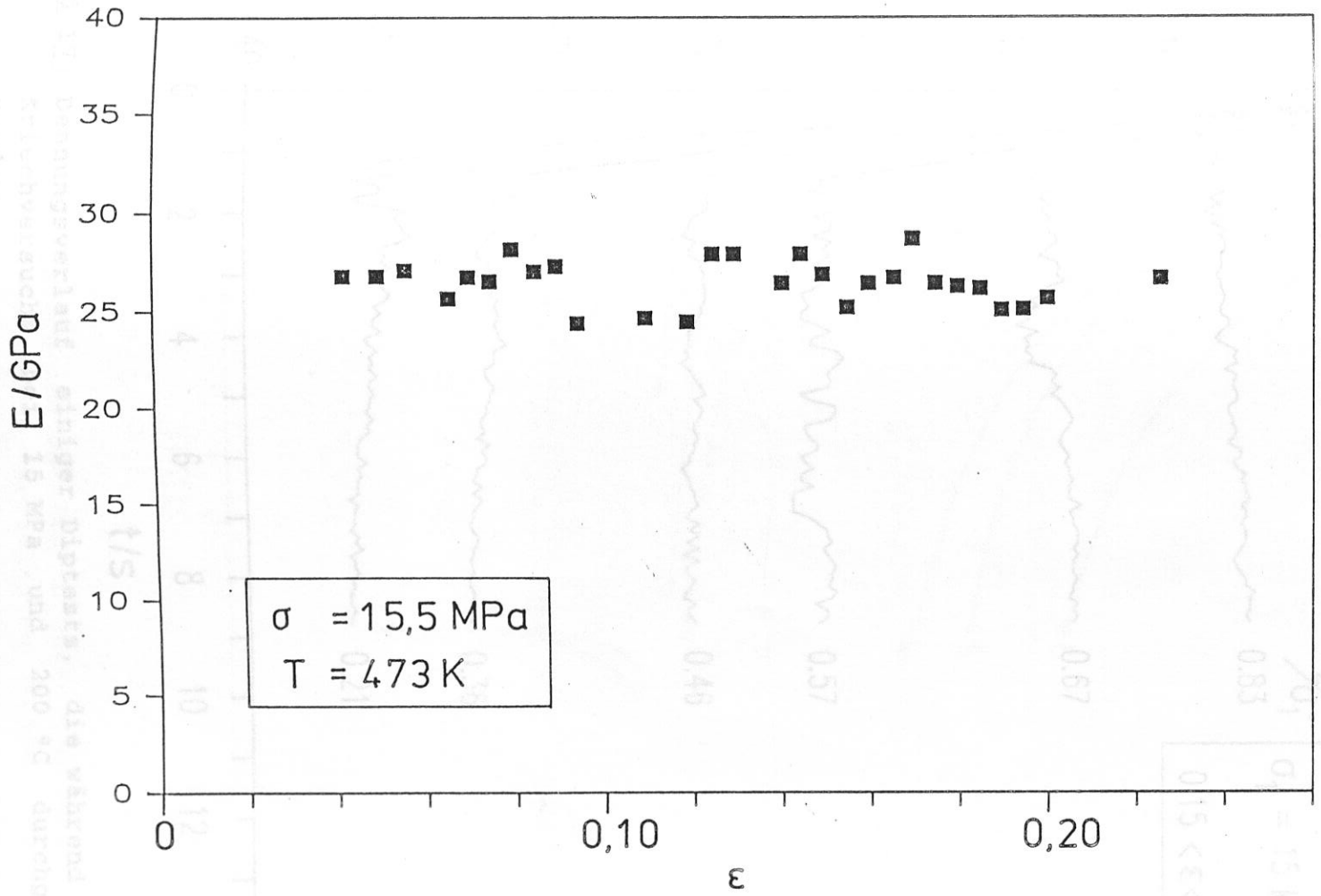

Bild 16: Aus Diptests ermittelte E-Moduli.

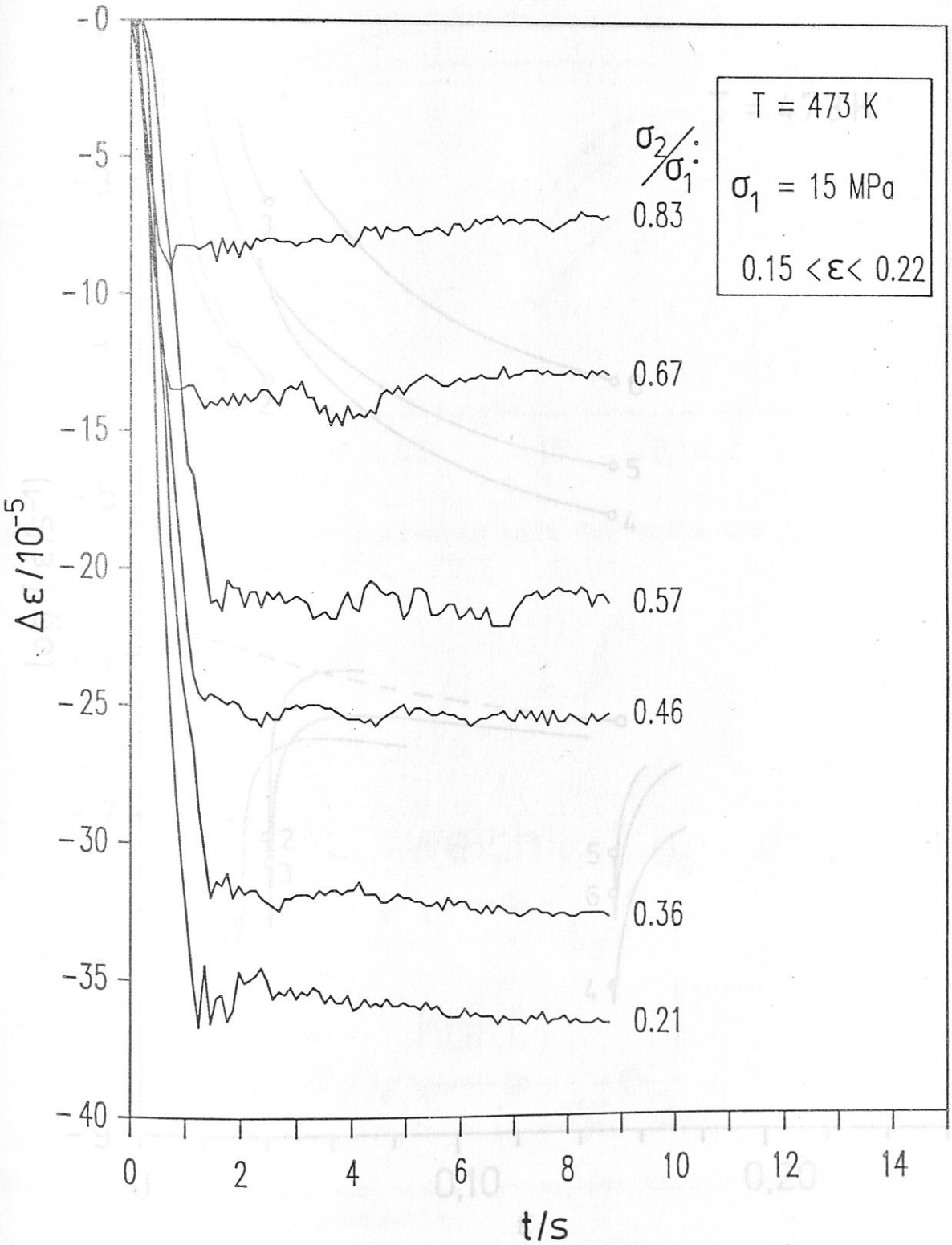

Bild 17: Dehnungsverlauf einiger Diptests, die während eines Kriechversuchs bei 15 MPa und 200 °C durchgeführt wurden.

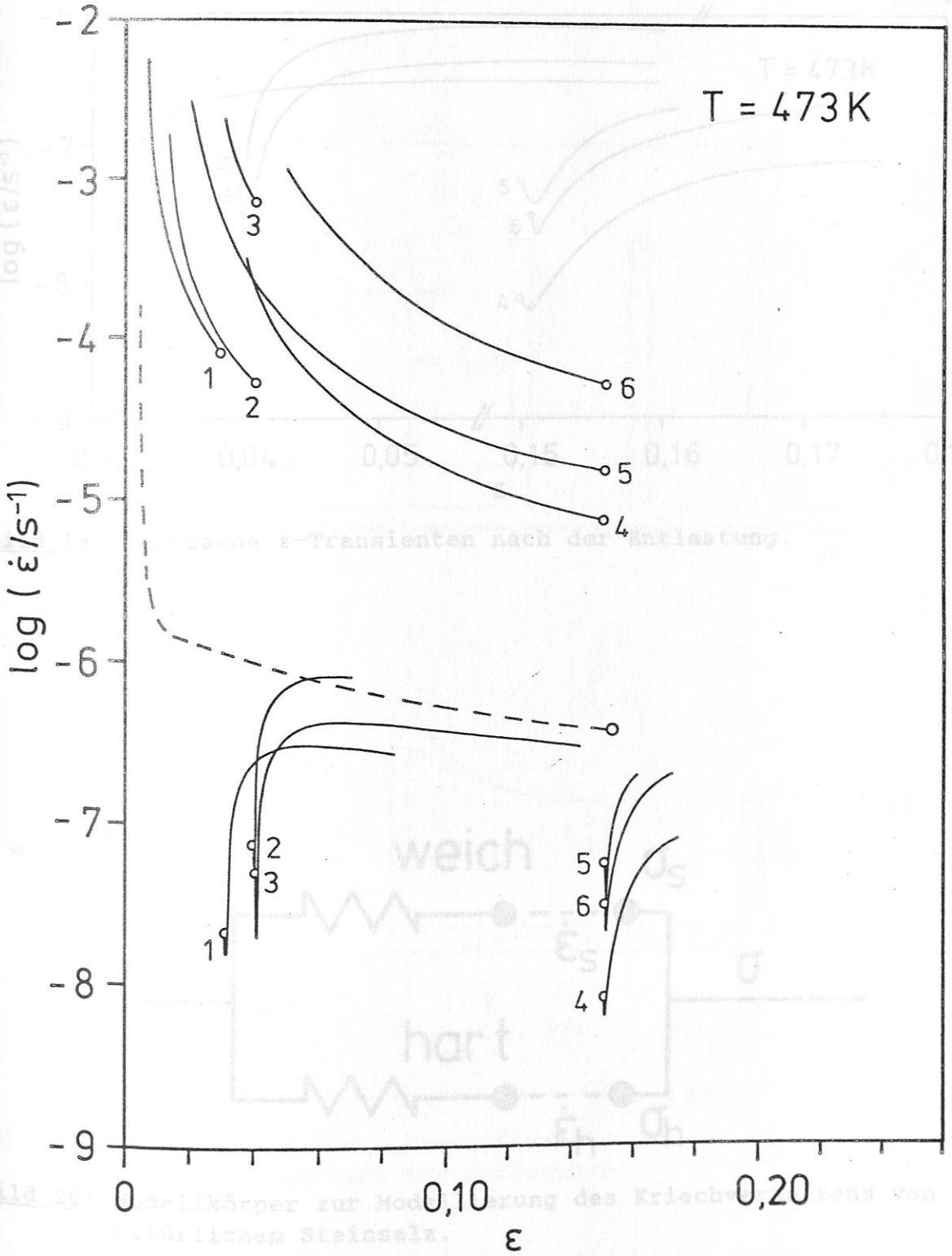

Bild 18: Entlastungsversuche bei 200 °C unter konstanter Last. Die eingetragenenen Kriechraten wurden auf die am Punkt der Entlastung wirkende Spannung korrigiert. (- - -: Vergleichsversuch ohne Entlastung bei 9 MPa)

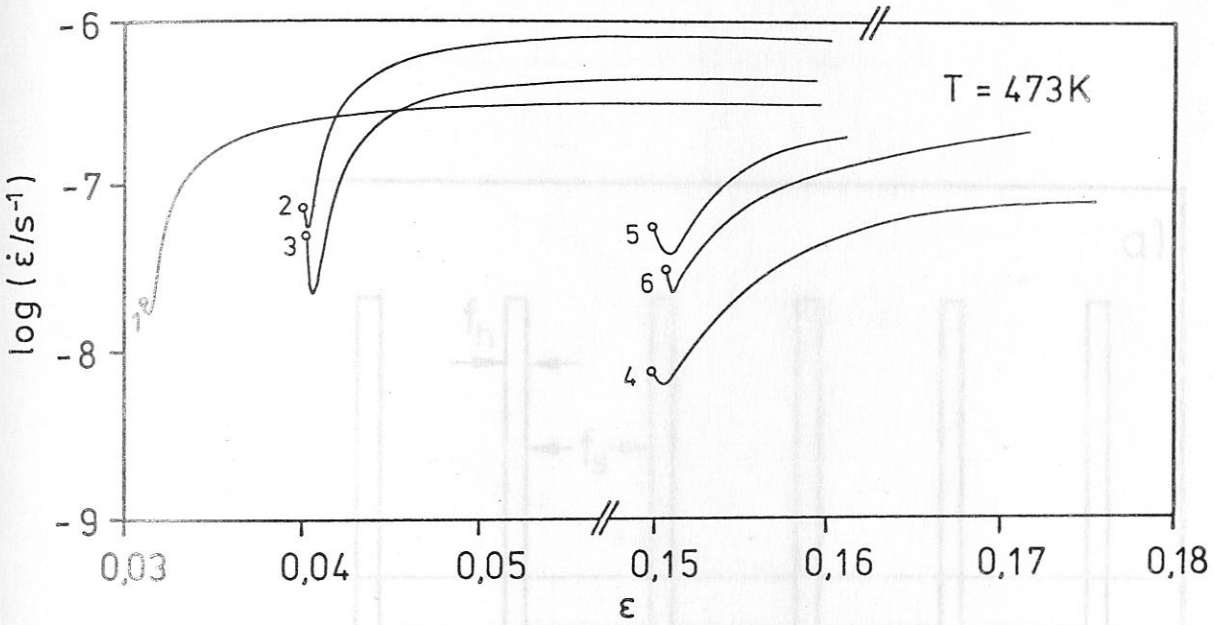

Bild 19: Gemessene ε-Transienten nach der Entlastung.

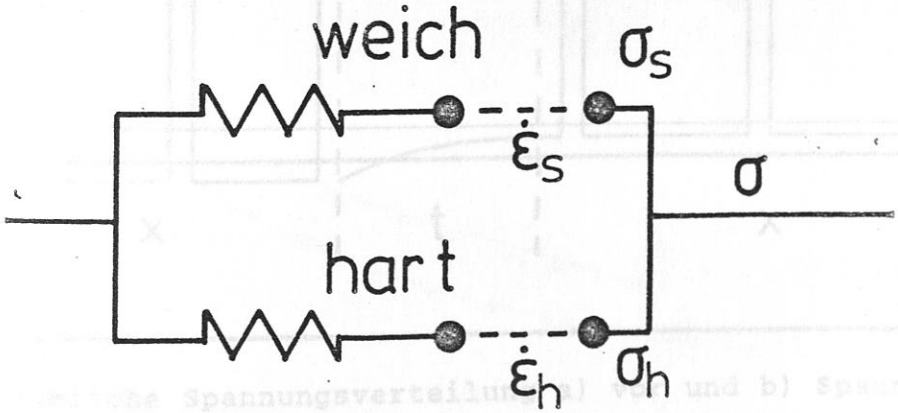

Bild 20: Modellkörper zur Modellierung des Kriechverhaltens von natürlichem Steinsalz.

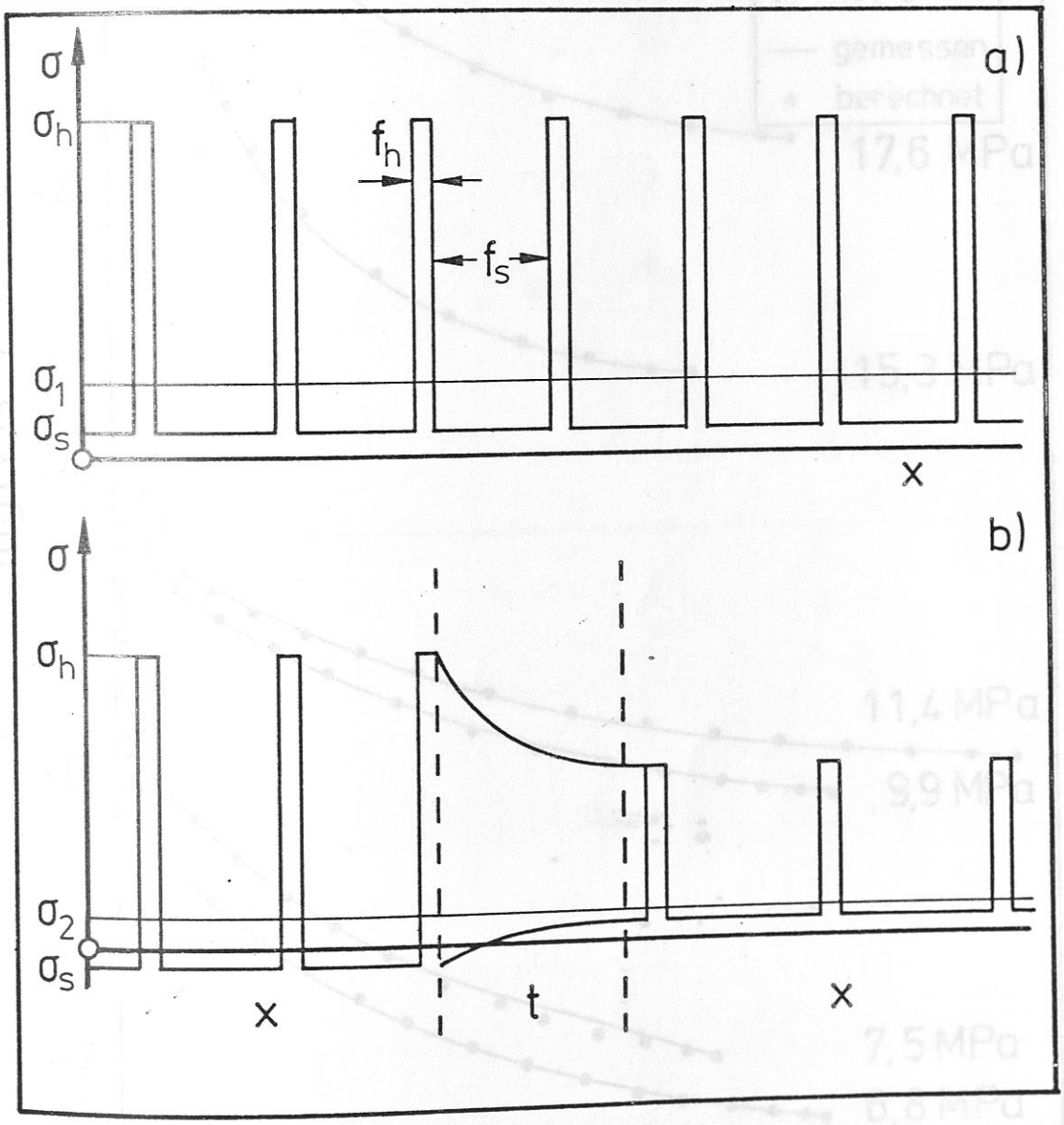

Bild 21: Räumliche Spannungsverteilung a) vor und b) Spannungsumverteilung nach der Entlastung.

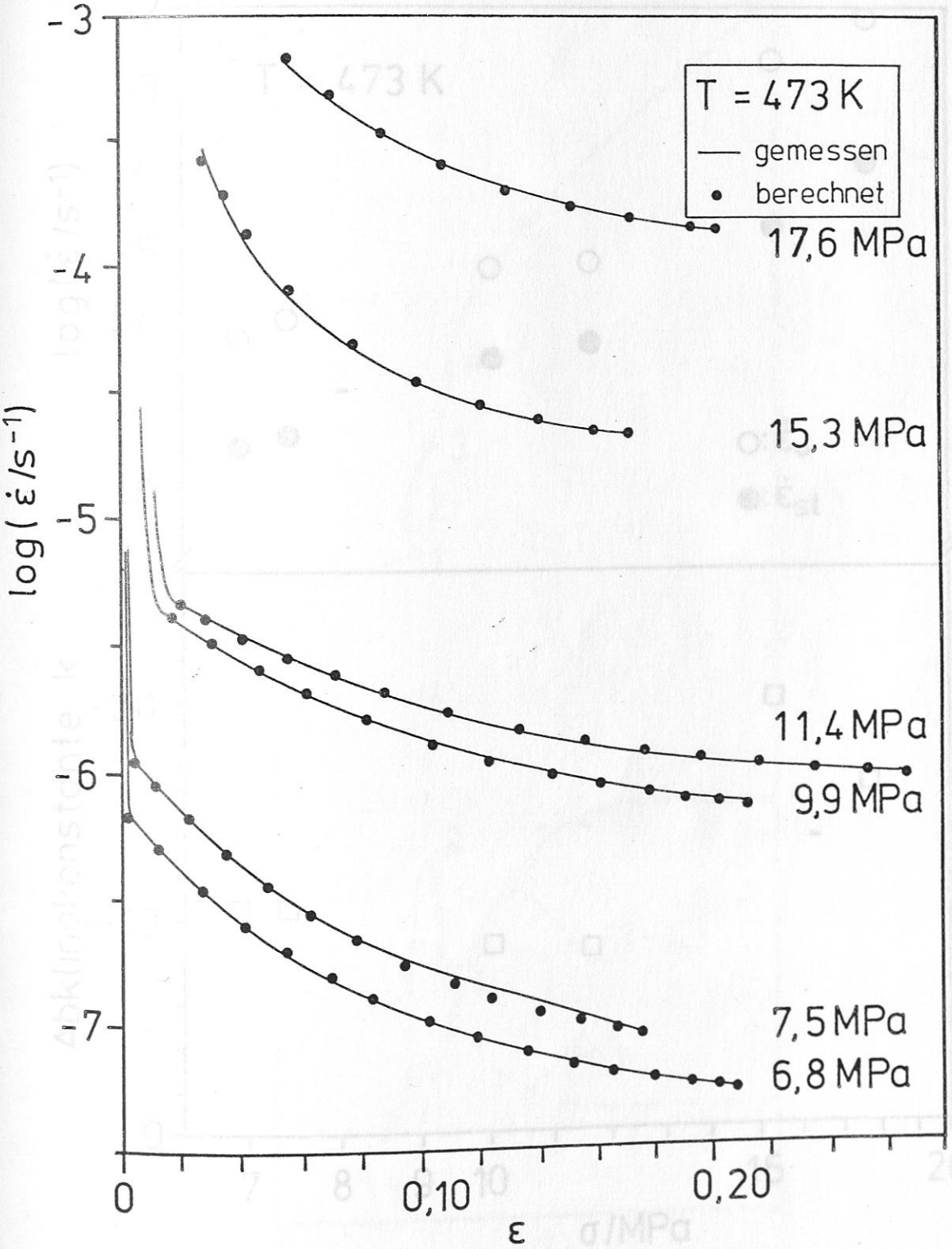

Bild 22: Gemessene und mit Gleichung (10) berechnete Kriechraten bei 200 °C.

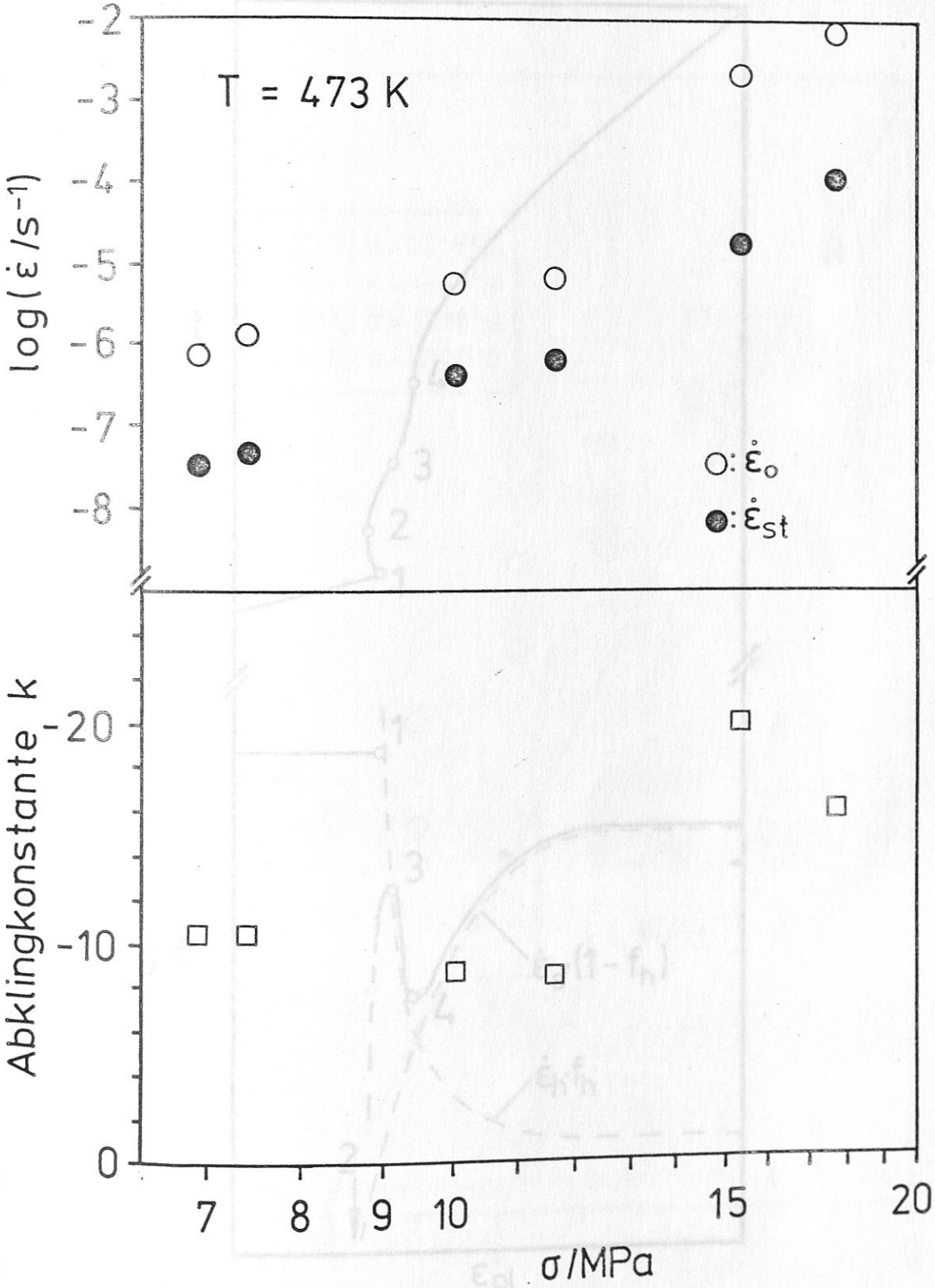

Bild 22a: Ermittelte Parameter bei der Anpassung von Gleichung (10) an bei 200 °C gemessene Kriechkurven.

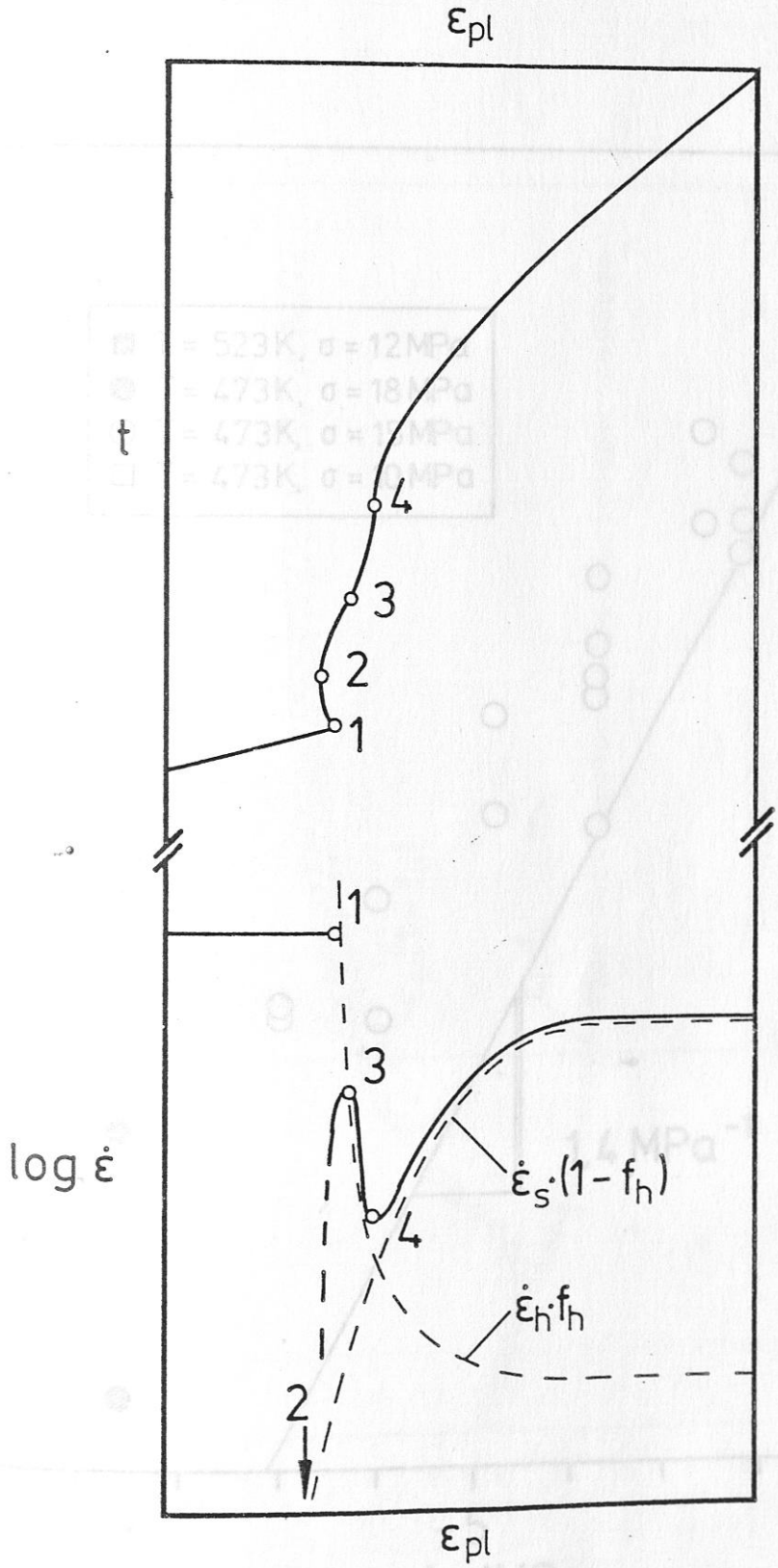

Bild 23: Schematische Darstellung des Dehnungsverlaufs und der daraus resultierenden Kriechkurve bei der Entlastung des Modellkörpers.

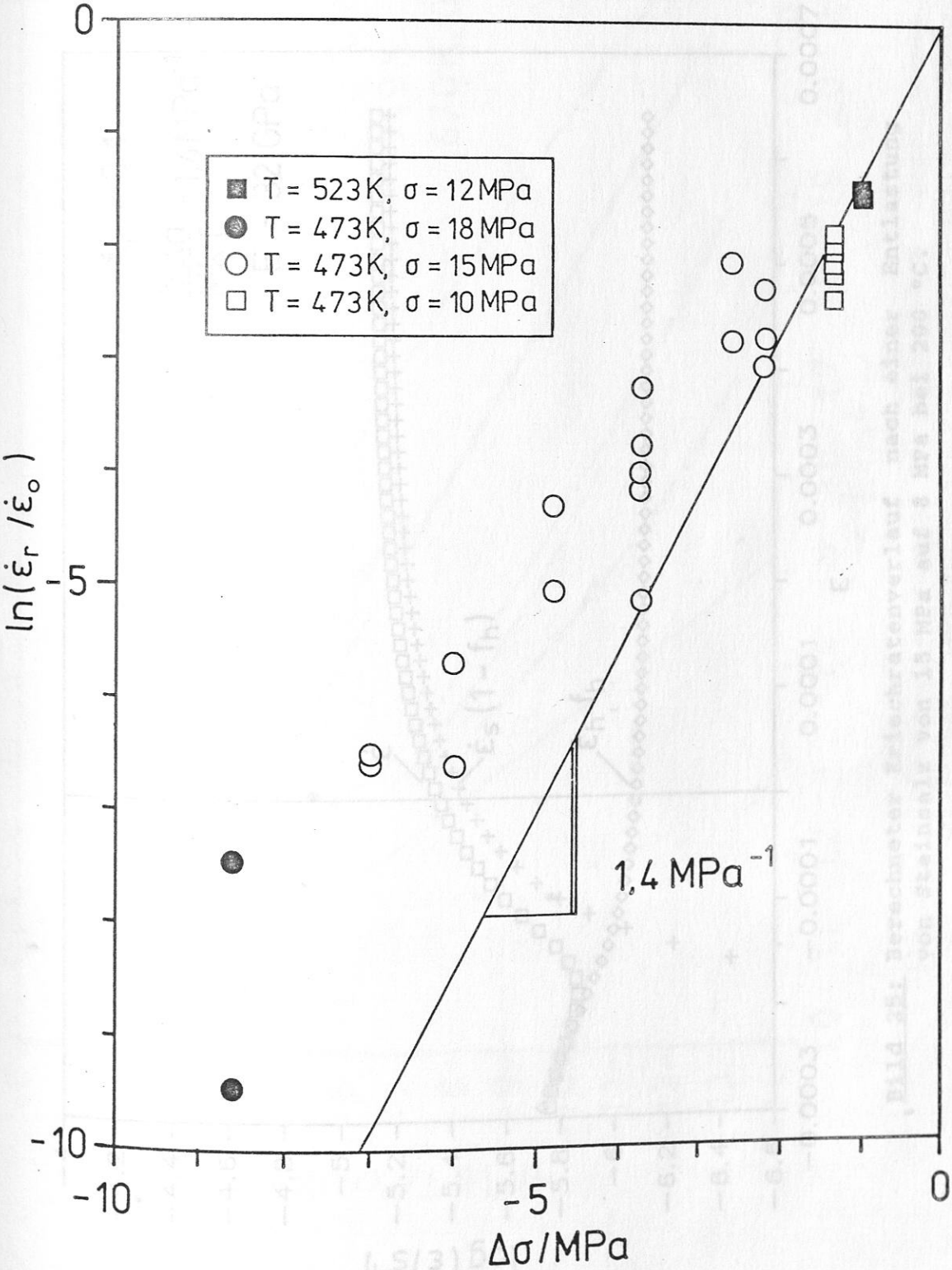

Bild 24: Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsfläche aus kleinen Entlastungen.

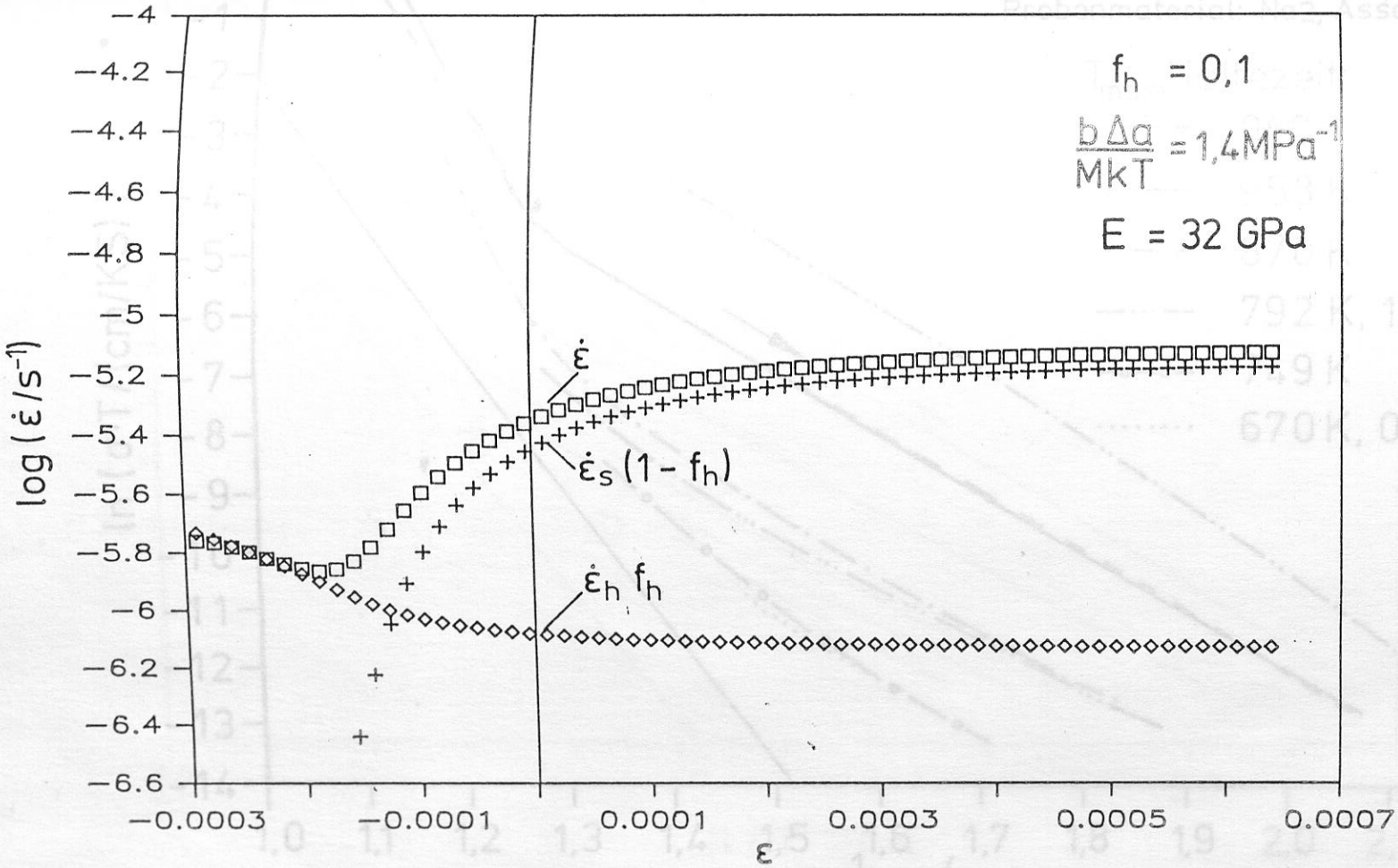

Bild 25: Berechneter Kriechratenverlauf nach einer Entlastung von Steinsalz von 15 MPa auf 8 MPa bei 200 °C.

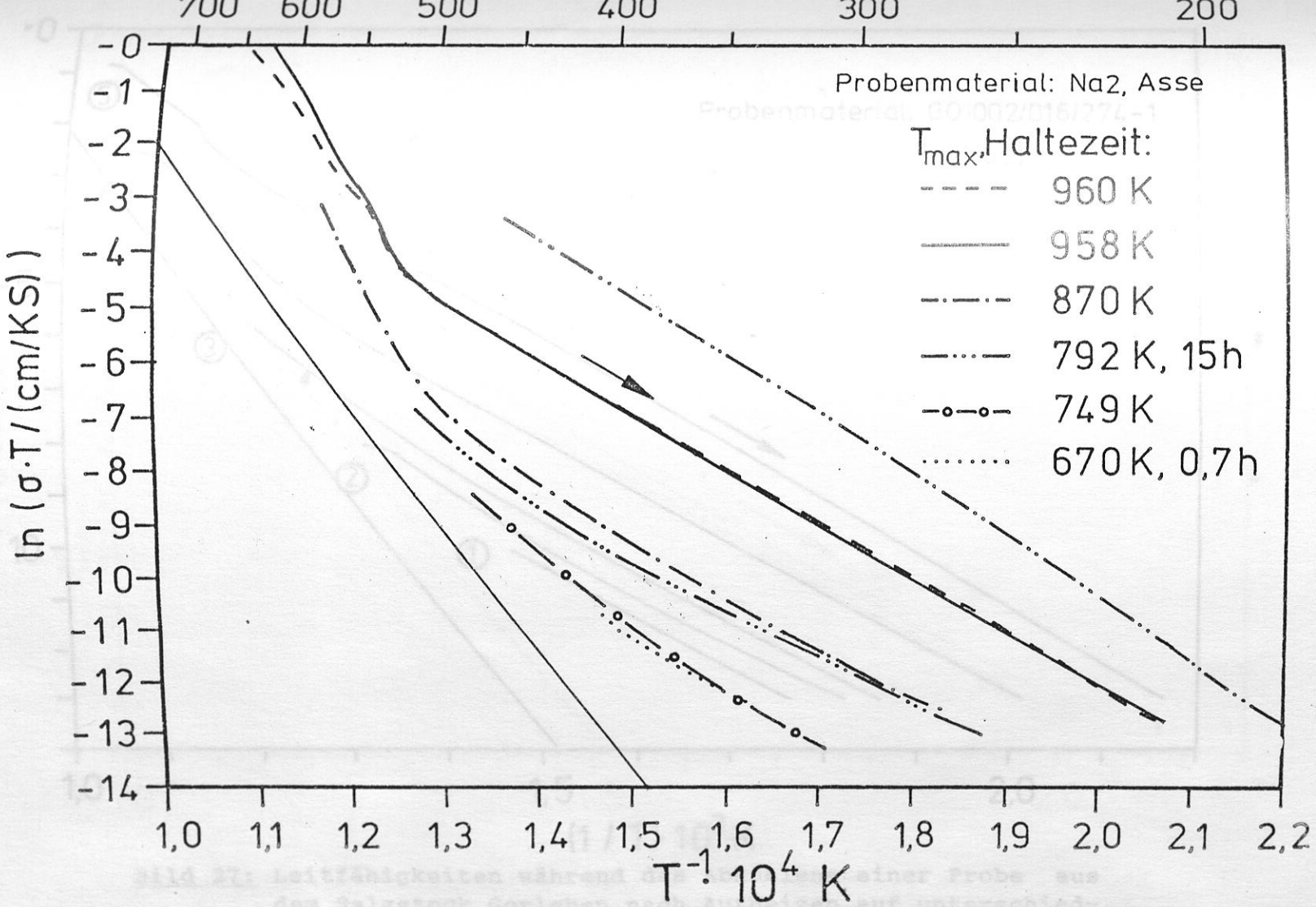

Bild 26: Leitfähigkeiten während des Abkühlens 6 verschiedener Na2-Proben nach Aufheizen auf unterschiedliche Maximaltemperaturen.

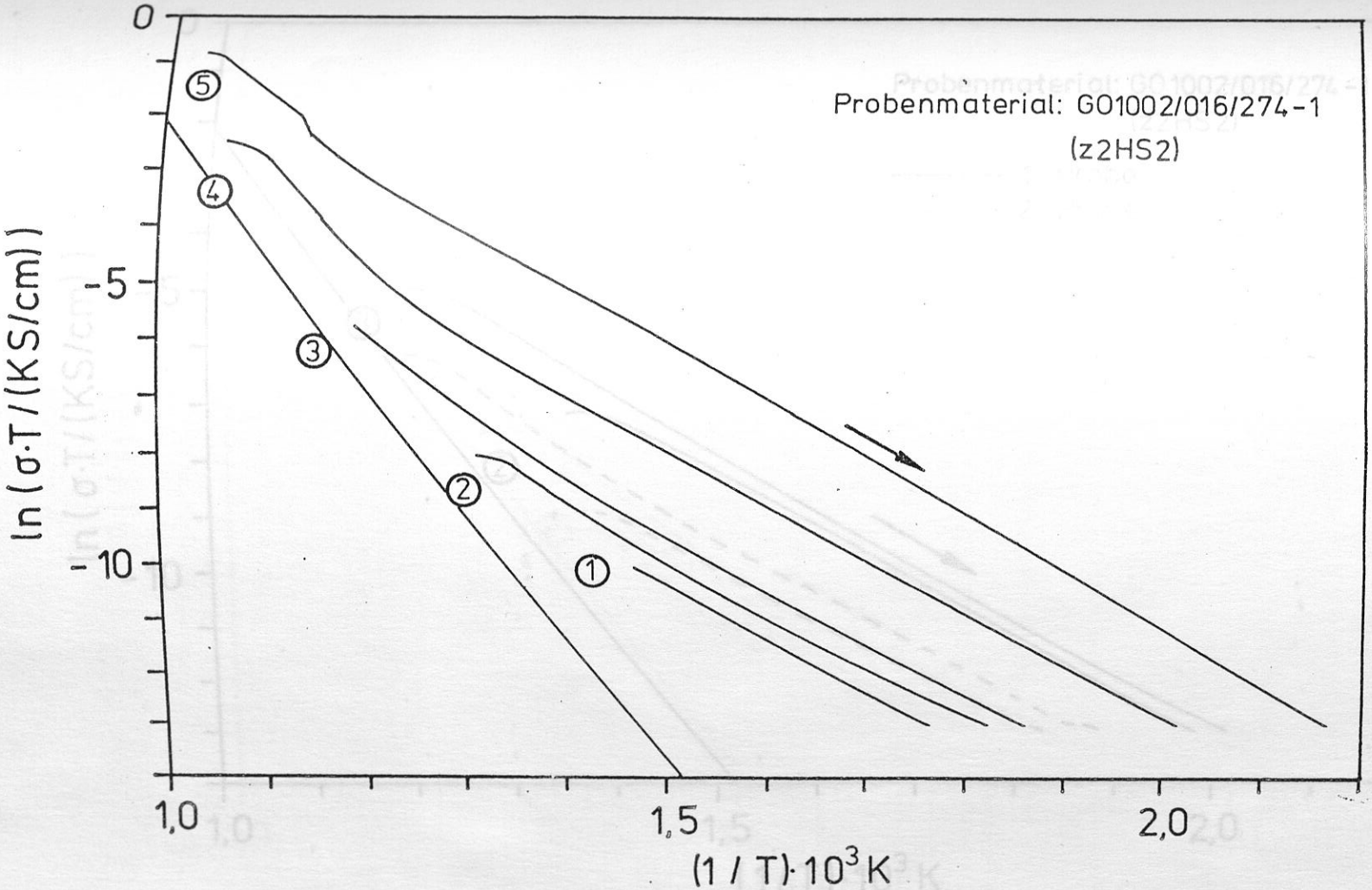

Bild 27: Leitfähigkeiten während des Abkühlens einer Probe aus dem Salzstock Gorleben nach Aufheizen auf unterschiedliche Maximaltemperaturen.

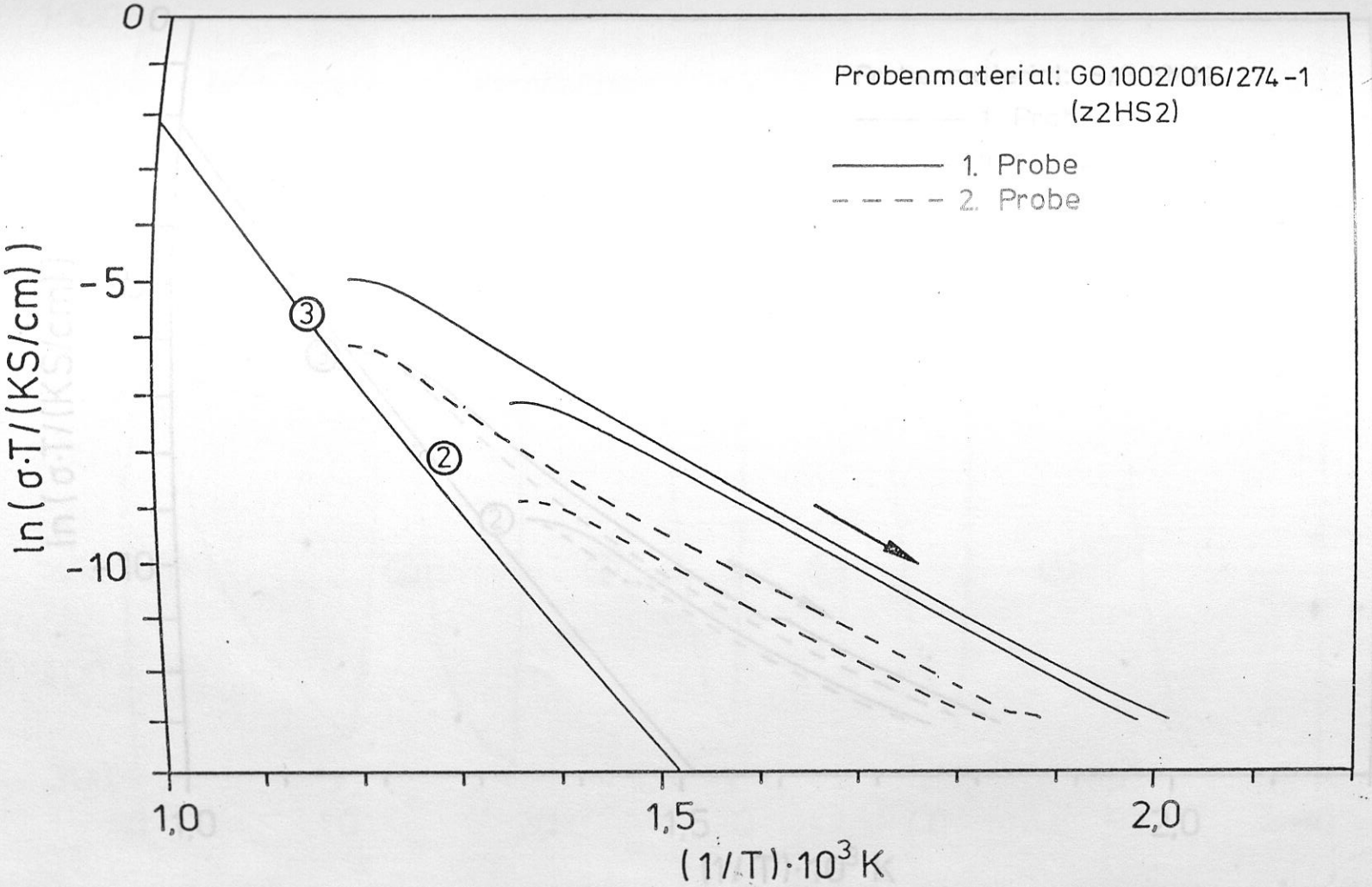

Bild 28: Leitfähigkeiten während des Abkühlens zweier Proben (Salzstock Gorleben) nach Aufheizen auf unterschiedliche Maximaltemperaturen.

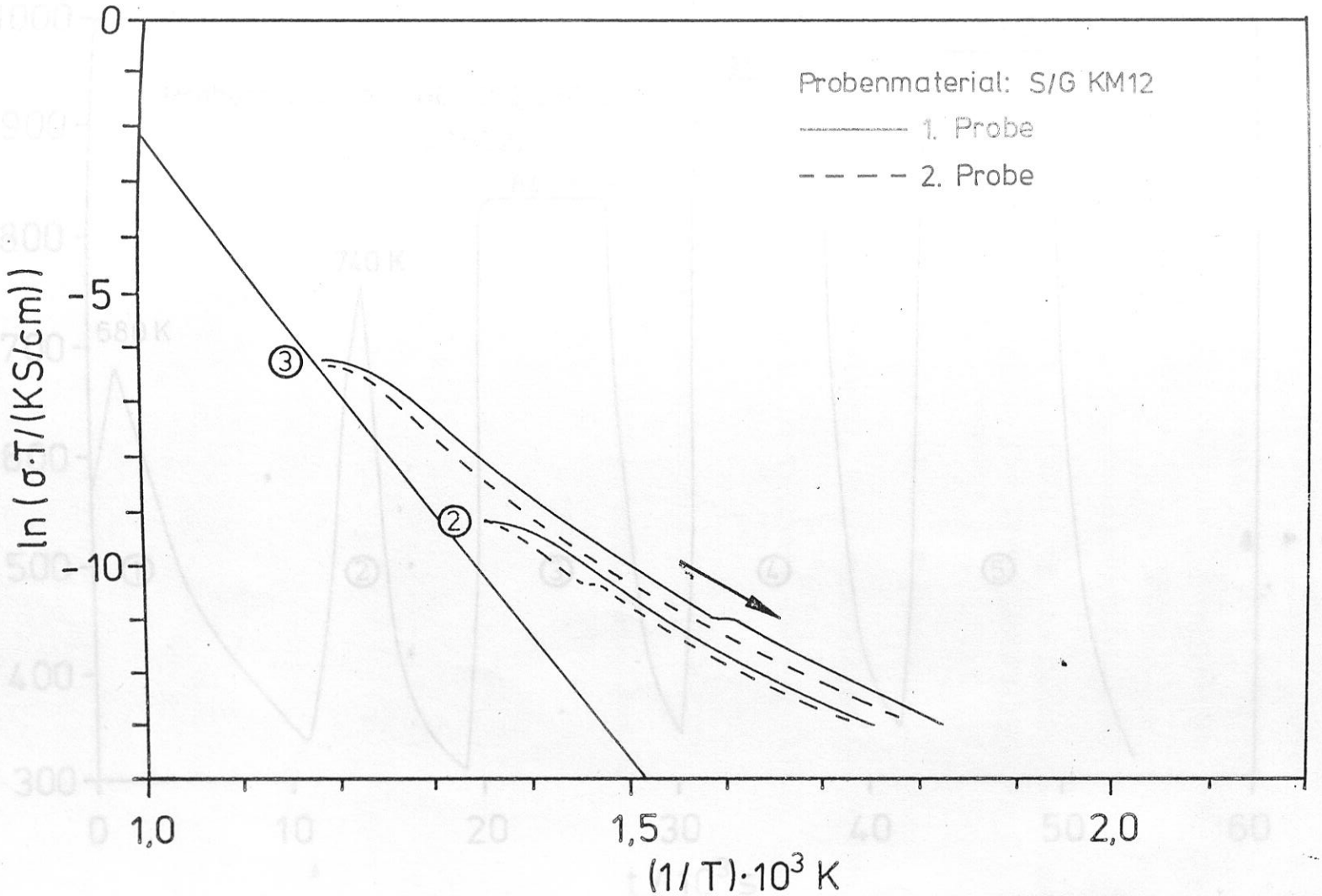

Bild 29: Leitfähigkeiten während des Abkühlens zweier Proben (Salzstock Sarstedt) nach Aufheizen auf unterschiedliche Maximaltemperaturen.

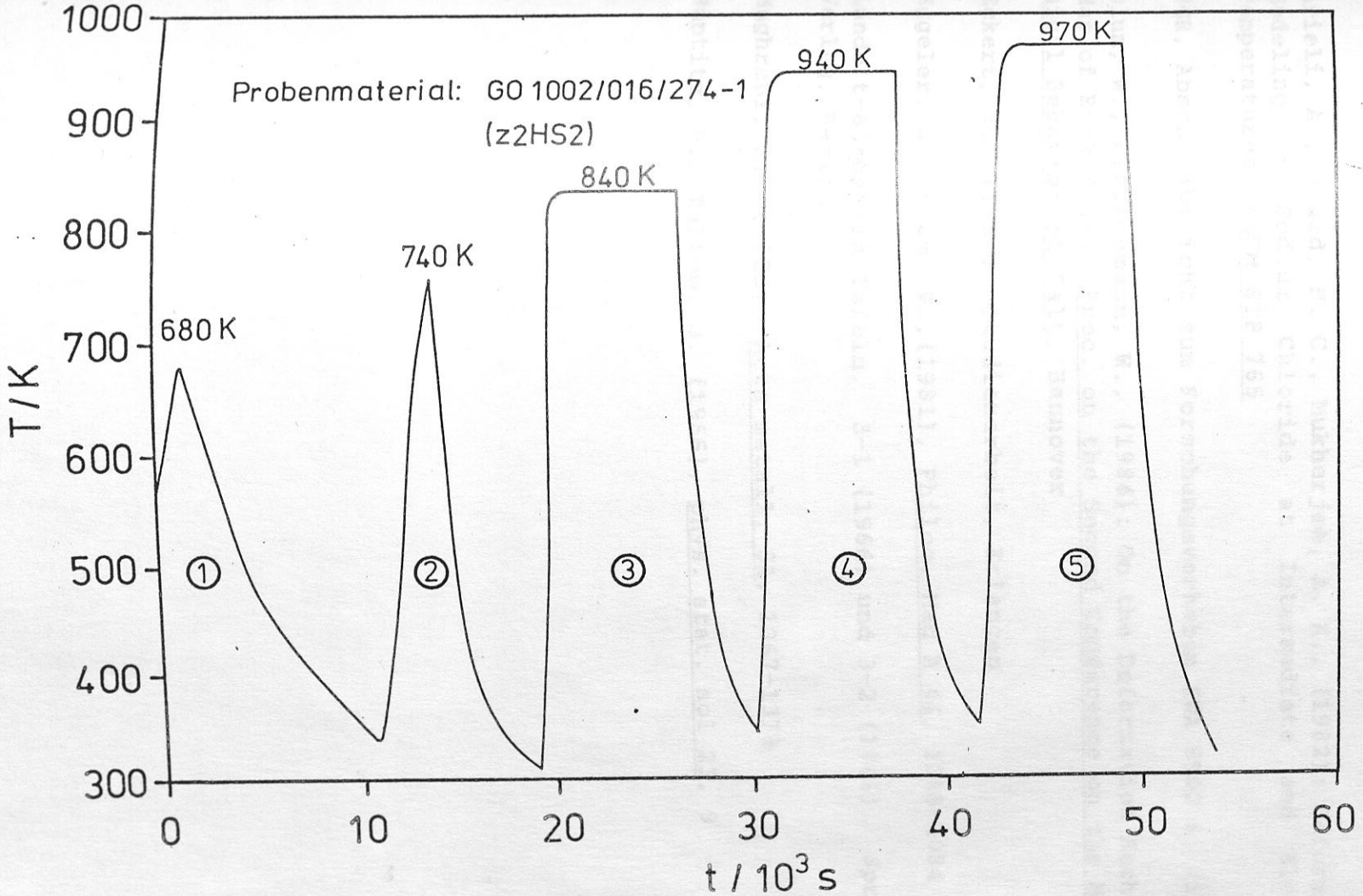

Bild 30: Temperaturprogramm zu den in den Bildern 26-29 dargestellten Leitfähigkeitsmessungen.

LITERATURVERZEICHNIS:

Albrecht, H, Hunsche, U., (1980), Fortschr. Miner. 58, 212-247

Arieli, A., Heard, H. C., Mukherjee, A. K., (1982): Deformation Modeling in Sodium Chloride at Intermediate and Elevated Temperatures, ASTM STP 765

BGR, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben KWA 5502 6, (1986)

Blum, W., Fleischmann, W., (1984): On the Deformation Mechanism Map of Rock Salt, Proc. on the Second Conference on the Mechanical Behavior of Salt, Hannover

Eckert, J., (1980), Studienarbeit, Erlangen

Eggeler, G., Blum, W.,(1981), Philos. Mag A 44, 1065-1084

Landolt-Börnstein Tafeln, 3-1 (1966) und 3-2 (1966). Springer Verlag, Berlin

Mughrabi, H., (1983), Acta metall. 31, 1367-1379

Süptitz, P., Teltow, J. (1966), phys. stat. sol 23, 9

LITERATURVERZEICHNIS:

Albrecht, H., Hunsche, U., (1980), Fortschr. Miner. 58, 213-247

Arieli, A., Heard, H. C., Mukherjee, A. K., (1982): Deformation Modeling in Sodium Chloride at Intermediate and Elevated Temperatures, ASTM STP 759

BGR, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben KWA 5502 6, (1986)

Blum, W., Fleischmann, W., (1984): On the Deformation Mechanism Map of Rock Salt, Proc. on the Second Conference on the Mechanical Behavior of Salt, Hannover

Eckert, J., (1980), Studienarbeit, Erlangen

Eppelsheimer, G., Blum, W., (1981), philos. Mag A 44, 1065-1084

Landolt-Börnstein Tabellen, 3-1 (1966) und 3-2 (1966), Springer Verlag, Berlin

Muehlbachl, H., (1983), Acta metall. 31, 1367-1379

Sippitz, P., Tellow, J. (1966), phys. stat. sol 23, 9