

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

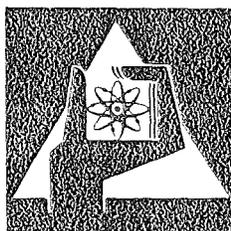
Oktober 1976

KFK 2334

Institut für Reaktorentwicklung
Projekt Schneller Brüter

**Experimentelle Untersuchung zur Bildung kritischer
Siedekeime in überhitztem Natrium**

R. Riethmüller



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

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2334

Institut für Reaktorentwicklung
Projekt Schneller Brüter

Experimentelle Untersuchung zur Bildung
kritischer Siedekeime in überhitztem Natrium⁺⁾

von

R. Riethmüller

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

⁺⁾ Als Dissertation genehmigt von der Fakultät
für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit behandelt das Problem der Bildung kritischer Siedekeime in überhitztem Natrium. Dazu sind - im Gegensatz zu bisherigen Untersuchungen - dem Natrium nicht zum sofortigen Sieden führende Überhitzungen aufgeprägt worden. Die Lebensdauer der überhitzten Zustände - sie wird als Wartezeit bezeichnet - wurde gemessen und somit die Zeitabhängigkeit der Siedekeimbildung erfaßt. Die Versuche sind in einer weitestgehend gasfrei arbeitenden Apparatur mit stagnierendem Natrium bei Temperaturen bis zu 960°C und Überhitzungen bis zu 360°C durchgeführt worden. Die Simulation realer Reaktorbedingungen wurde nicht angestrebt. Der Reinheitsgrad des Natriums wurde per Kaltfallenreinigung variiert.

Die gemessenen Wartezeiten betragen bis zu mehreren Stunden und streuten stark. Kaltfallenreinigungen beeinflussten die Wartezeit irreversibel. Natürliche Siedekeime erwiesen sich als instabil. Ein künstlicher Siedekeim (kleine zylindrische Bohrung) war inaktiv. Die Existenz vieler Wandkavitäten im Testbehälter wurde durch Rasterelektromikroskopaufnahmen belegt.

Die experimentellen Ergebnisse sind mit den Vorhersagen bekannter Modelle der Siedekeimbildung verglichen worden. Das 'Dynamische Modell der heterogenen kollektiven Siedekeimbildung' zeigte dabei qualitative Übereinstimmung. Die im Schrifttum experimentell belegte Beeinflussung des Siedeverzuges durch die Aufheizgeschwindigkeit kann bei Beachtung des Wartezeiteffektes zwanglos erklärt werden.

Versuche mit nitrierten Proben ergaben, daß die Siedeverzugsunterdrückung durch nitrierte Edelstahlflächen nicht auf deren schlechte Benetzbarkeit durch Natrium, sondern auf eine anfängliche Gasfreisetzung aus diesen Schichten zurückzuführen ist. Dabei werden als Siedekeime wirkende Gasblasen erzeugt.

Versuche mit Ultraschalleingabe zeigten, daß hochfrequente Druckpulsationen kleiner Amplitude nicht in der Lage waren, den Siedevorgang in stark überhitztem Natrium einzuleiten.

ABSTRACT

Experimental Investigation of the Formation of Critical Boiling Nuclei in Superheated Sodium

This work deals with the problem of the growth of boiling nuclei up to critical size in superheated sodium. Contrary to previous investigations the sodium was superheated to a certain degree without initiating the onset of boiling. The lifetime of the superheated state - defined as the waiting time - and thereby the time dependence of the growth of boiling nuclei was measured. The experiments were performed with stagnant sodium in an almost gas free working apparatus. It was not aspired to simulate real reactor conditions. Sodium temperature and superheat were up to 960°C and 360°C respectively. The purity of the sodium was varied by cold trap purification.

Waiting times up to some hours were measured and showed large scattering. Cold trap purifications influenced the waiting time irreversibly. Natural boiling nuclei were unstable. An artificial boiling nucleus (small cylindrical cavity) was inactive. The existence of many cavities in the test chamber surface was demonstrated by the use of a scanning electron microscope.

Experimental results are compared with theoretical predictions from known nucleation models. Thereby the 'Dynamic model of the formation of collective heterogeneous boiling nuclei' agreed qualitatively. Influence of the rate of temperature rise on superheat, for which experimental evidence is given in the literature, can easily be explained if the waiting time effect is taken into account.

Experiments with nitrified probes showed that the suppression of superheat by nitrified stainless steel layers is not caused by a poor wettability of these layers. It is rather the initial gas release from these surfaces, which generates gaseous boiling nuclei.

Experiments with ultrasonic input showed that high frequency pressure pulsations of low amplitude were unable to trigger the onset of boiling in highly superheated sodium.

INHALT	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Experimentelle Ausrüstung	6
2.1 Kreislauf	6
2.2 Testbehälter	8
2.3 Elektromagnetische Pumpe	12
2.4 Kaltfalle	13
2.5 Meßwerterfassung, Leistungsversorgung, Regeleinrichtungen	16
3. Versuchsbeschreibung	18
3.1 Kaltfallenreinigung	19
3.2 Versuchsbetrieb	20
3.3 Versuchsauswertung und Fehlerabschätzung	25
4. Experimentelle Ergebnisse	31
4.1 Versuchsprogramm	31
4.2 Ergebnisse der Vorversuche	35
4.3 Ergebnisse der Wartezeitversuche	37
4.4 Ergebnisse der Siedeversuche mit nitrierten Proben	50
4.5 Ergebnisse der Siedeversuche mit Ultraschalleingabe	52
5. Diskussion der Ergebnisse	55
5.1 Modelle der Siedekeimbildung	55
5.1.1 Homogene Keimbildung	56
5.1.2 Heterogene Keimbildung in Kavitäten, Modell der pressure-temperature history	57
5.1.3 Modell der gemischt homogenen- heterogenen Keimbildung	60

5.1.4	Dynamisches Modell der heterogenen kollektiven Siedekeimbildung	65
5.1.4.1	Beschreibung des Modells	65
5.1.4.2	Interpretation der Wartezeit- versuche	73
5.2	Anzahl und Stabilität der Siedekeime, Verteilung der Wartezeiten	81
5.3	Nachuntersuchungen am Testbehälter	86
5.4	Siedeverzugsunterdrückung durch nitrierte Edelstahlflächen	94
5.5	Einfluß hochfrequenter Druckpulsationen auf die Überhitzbarkeit	97
6.	Zusammenfassung der Ergebnisse, Schlußbemerkung	101

Zeichenerklärung

Literaturverzeichnis

Anhang A Versuchsprogramm

Anhang B Siedemuster

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Flüssiges Natrium hat sich wegen des hohen Atomgewichts, des hohen Siedepunktes bei Atmosphärendruck, der großen Wärmeleitfähigkeit, der relativ niedrigen Neutronenabsorption und auch aus Kostengründen als Kühlmittel für schnelle flüssigmetallgekühlte Brutreaktoren durchgesetzt. Da im Reaktor der Abstand zwischen Auslegungs- und Siedetemperatur einige 100°C beträgt, kann Sieden nur unter Störfallbedingungen eintreten. Die positive Differenz zwischen Flüssigkeitstemperatur und der durch den Druck in der Flüssigkeit bestimmten Sättigungstemperatur wird als Überhitzung oder Siedeverzug bezeichnet. Bei konstant gehaltenem Flüssigkeitsdruck läuft der Siedevorgang umso heftiger ab, je größer die Überhitzung bei Siedebeginn ist. Wegen des hohen Siedepunktes, der relativ großen Oberflächenspannung, der kleinen Dampfdichte und der aufgrund der chemischen Aggressivität guten Benetzbarkeit neigen die Flüssigmetalle sehr viel mehr als nichtmetallische Flüssigkeiten zum Siedeverzug. Durch Sieden verursachte Kühlmitteldichteänderungen (Void-Effekt) beeinflussen die Neutronenökonomie des Reaktors und damit den Ablauf eines Störfalls. Zur Analyse hypothetischer Störfälle sind deshalb detaillierte Kenntnisse über das Siedeverhalten von Natrium erforderlich.

Eine Hauptaufgabe der experimentellen und theoretischen Forschung auf diesem Gebiet war es deshalb, den unter Reaktorbedingungen zu erwartenden Siedeverzug zuverlässig vorherzusagen. Aus heutiger Sicht kann diese Frage dahingehend beantwortet werden, daß im Reaktor sehr wahrscheinlich keine großen Überhitzungen auftreten werden. Die zu dieser Erkenntnis führende Entwicklung sei hier nur kurz umrissen:

Die ersten frühen Siedeexperimente sind mit stagnierenden Flüssigmetallen durchgeführt worden und bestätigten die die aufgrund der physiko-chemischen Eigenschaften zu

erwartenden großen Überhitzungen, z.B. wurde bei Kalium ein Siedeverzug von 820°C gemessen [1].

In der nächsten Phase wurde strömendes Natrium in Ein-kanalteststrecken zum Sieden gebracht, ohne daß die in früheren Versuchen gemessenen, sehr großen Überhitzungen auftraten.

Die jetzige Generation von reaktorbezogenen Siedeexperimenten simuliert Ausschnitte eines Brennelements in Vielkanalteststrecken [2, 3, 4, 5]. Dabei wurden in der Regel keine oder sehr kleine Siedeverzüge beobachtet. In Einzelfällen sind aber auch hier Überhitzungen bis zu 70°C detektiert worden [3].

Trotz der Vielzahl der durchgeführten Experimente ist das Wissen über die Mechanismen der Siedekeimbildung in Flüssigmetallsystemen auch heute noch lückenhaft.

Der Gleichgewichtszustand der siedenden Flüssigkeit ist dadurch gekennzeichnet, daß die thermodynamischen Potentiale der Dampf- und Flüssigkeitsphase gleich sind. Nur bei Anwesenheit beider Phasen ist die Einstellung des Gleichgewichtszustandes möglich. Ohne koexistierende Dampfphase 'fehlt' der Flüssigkeit jegliche Information darüber, ob sie z.B. überhitzt oder unterkühlt ist. In diesem Fall kann die Flüssigkeit weit über den für das System Flüssigkeit-Dampf definierten Sättigungszustand überhitzt werden, ohne daß eine Änderung des Aggregatzustandes eintritt. Reine Flüssigkeiten sind außerdem in der Lage, Zugspannungen - auch stationär - zu ertragen [6].

Die obere Grenze der Überhitzbarkeit reiner Flüssigkeiten wird erreicht, wenn die Enthalpiefluktuationen in der Flüssigkeit hinreichend groß sind, um existenzfähige Dampfkeime in der Flüssigkeit zu erzeugen. Die zur Einleitung dieser homogenen Keimbildung erforderliche Temperatur kann mit Hilfe

der von Volmer, Weber, Becker und Döring entwickelten homogenen Keimbildungstheorie berechnet werden [7]. In allen bisherigen Siedeeperimenten mit flüssigem Natrium wurde die homogene Keimbildungstemperatur nicht erreicht. Daraus folgt, daß andere wirksame Keime für die Dampfphase bei diesen Experimenten existierten.

Wird der Siedevorgang nicht im Inneren der Flüssigkeit, sondern in Grenzflächen eingeleitet, so spricht man von heterogener Keimbildung.

Insbesondere nichtgelöstes Gas hat eine erhebliche Reduzierung der Überhitzbarkeit zur Folge. Neuere Arbeiten zeigen, daß dieser Einfluß besonders in komplexen Versuchs- und Reaktorkreisläufen dominieren kann [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]. Deshalb wird gerade in jüngerer Zeit versucht, den Gasgehalt des Natriums vor Ort, d.h. in den Teststrecken zu bestimmen [16].

Wird durch die Versuchsführung die Existenz einer Gasphase verhindert, müssen andere Keimstellen (Siedekeime) wirksam werden. Heute wird allgemein akzeptiert, daß nicht vollständig mit Flüssigkeit gefüllte Risse, Spalte und Kavitäten in der festen Wand als Siedekeime wirken. Von dieser Vorstellung ausgehend sind verschiedene Modelle der heterogenen Siedekeimbildung entwickelt worden. Eine quantitativ zufriedenstellende Beschreibung aller experimentellen Ergebnisse mit Hilfe dieser Modelle ist nicht möglich.

In bisherigen Flüssigmetall-Siedeversuchen ist die Überhitzung bis zum Siedebeginn erhöht worden. Dabei wurde eine erhebliche Streuung des Siedeverzugs beobachtet. Da auch die Mittelwerte des Siedeverzuges - obwohl in vergleichbaren Systemen und unter gleichen makroskopischen Bedingungen (Druck, Temperatur) gemessen - erheblich voneinander abweichen, wird deutlich, daß der Siedeverzug keine allein durch die Stoffpaarung fest/flüssig bestimmte Größe ist.

Vielmehr gehen noch Eigenschaften wie die Struktur der festen Wände und die vorhandenen Mikro- und Makroverunreinigungen beider Stoffe wesentlich mit ein.

Unter Beachtung der zu Beginn dieser Arbeit bekannten experimentellen Ergebnisse - eine neuere Übersicht ist in [17] gegeben - wurde der Versuch unternommen, neue Erkenntnisse über die Vorgänge bei der Bildung kritischer heterogener Siedekeime im System Natrium/Edelstahl zu gewinnen. Aufgrund der angewendeten Versuchstechnik sollten die experimentellen Ergebnisse - unabhängig von der gewählten Stoffpaarung - zum allgemeinen Verständnis der Siedekeimbildung beitragen.

Während bei bisherigen Siedeexperimenten die Frage nach der Größe des bei gegebenen Systembedingungen erreichbaren Siedeverzugs vorrangig behandelt wurde, bildete den Ausgangspunkt dieser Arbeit die Frage:

"Wie lange können unterkritische Siedekeime im System überhitztes Natrium/Edelstahl existieren, bevor sie durch Kritischwerden das System vom metastabilen in den stabilen Zustand übergeben?"

Im Vordergrund stand dabei nicht die Simulation der für den Reaktorbetrieb relevanten Bedingungen, sondern die Erfassung der Zeitabhängigkeit der heterogenen Siedekeimbildung unter sehr 'sauberen' Versuchsbedingungen und die Überprüfung bekannter Siedekeimmodelle anhand dieser Ergebnisse.

Die Tatsache, daß Natrium über Minuten im überhitzten Zustand verbleiben kann, ist erstmalig von Pepler [18] experimentell belegt worden. Im Rahmen der damaligen Arbeit wurde diese Erfahrung als Zusatzergebnis festgehalten, der eigentliche Effekt aber nicht weiter untersucht.

Zur Durchführung geeigneter Experimente ist ein Versuchsstand konzipiert und erstellt worden, der die Einstellung nicht zum

sofortigen Sieden führender Überhitzungen gestattet. Die wesentlichen Merkmale der Apparatur sind (Kap. 2):

- weitestgehend gasfreier Betrieb, da Druckänderungen mit einer elektromagnetischen Pumpe vorgenommen werden,
- Vermeidung von Naturkonvektion durch entsprechende räumliche Anordnung der Komponenten,
- Einstellung definierter Reinheitsgrade im Natrium mit Hilfe einer Kaltfalle,
- einfache und sichere Einstellung der Anfangsbedingungen (Druck, Temperatur und Zeit vor Beginn eines Versuchs).

Überhitzen des Natriums geschieht bei konstanter Temperatur durch Reduzierung des Drucks (Kap. 3).

Die durchgeführten Experimente (Kap. 4) gliedern sich in:

- Messung der Lebensdauer überhitzter Zustände bei verschiedenen Überhitzungen, Temperaturen und Reinheitsgraden des Natriums,
- Untersuchung künstlicher Siedekeime (mechanisch gefertigte Bohrung, nitrierte Edelstahlflächen) und der Beeinflussung des Siedeverhaltens durch Ultraschallein-gabe.

Anhand der experimentellen Ergebnisse und begleitender Materialuntersuchungen werden (Kap. 5):

- bekannte Siedekeimmodelle diskutiert und überprüft,
- der Mechanismus der Siedeverzugsunterdrückung durch nitrierte Edelstahlflächen analysiert und
- die Stabilität einzelner Siedekeime sowie die Frage nach Anzahl der im System vorhandenen Siedekeime untersucht.

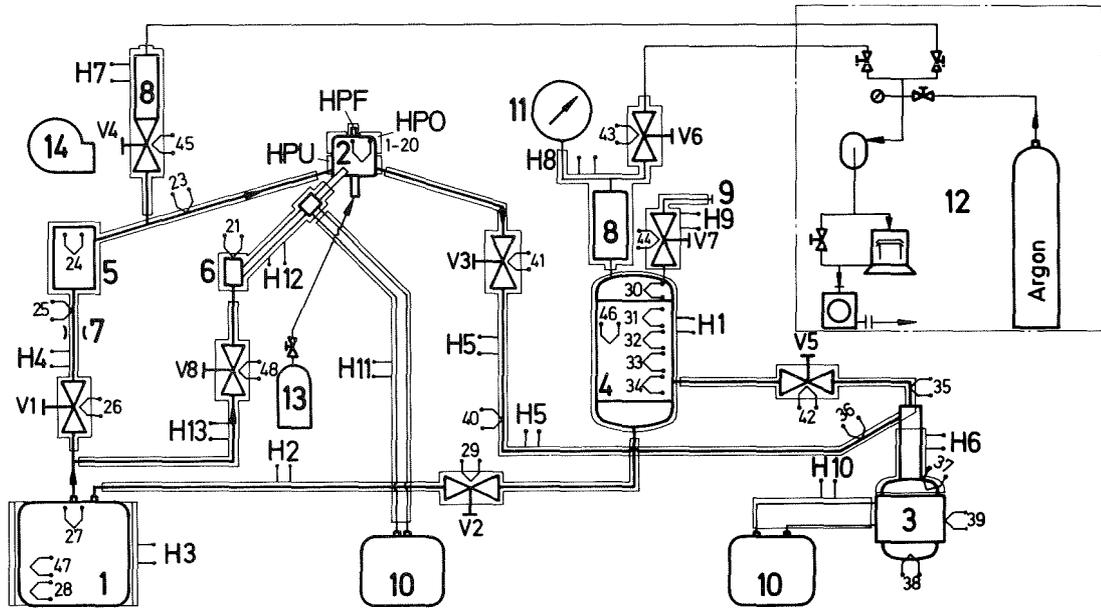
2. EXPERIMENTELLE AUSTRÜSTUNG

Im folgenden wird zunächst die Versuchsanordnung im ganzen beschrieben, bevor in den anschließenden Abschnitten auf die wichtigsten Einzelkomponenten und die angewandte Meßtechnik eingegangen wird.

2.1 Kreislauf

Abb. 1 zeigt ein Fließbild der Apparatur. Wegen des Schmelzpunktes des Natriums von 98°C mußten alle Komponenten mit Begleitheizungen ausgerüstet und entsprechend isoliert werden.

Die Forderung nach Dichtigkeit der Apparatur hatte zur Konsequenz, daß alle Verbindungen der ausschließlich aus Edelstahl gefertigten Teile durch Schutzgasschweißung herzustellen und ihre Dichtigkeit mit Hilfe von He-Lecktests zu überprüfen waren. Der gesamte Kreislauf arbeitet auch in den kalten Teilen ohne Schutzgas. Die Spülung des Versuchstandes mit Schutzgas erfolgte nur während der Montage der Apparatur und während erforderlicher Umbauarbeiten. Druckänderungen werden ausschließlich durch eine elektromagnetische Pumpe (EMP) (1) erzeugt. Die höchsten Temperaturen treten im Testbehälter (2) auf, der zur Vermeidung von Naturkonvektion die höchste Position im Kreislauf einnimmt. Die Kaltfalle (3) dient zur Reinigung des Natriums und Einstellung eines definierten Sauerstoffgehaltes. Temperaturkonstanz in der Kaltfalle wird durch den Ölthermostaten (10) gewährleistet. Der Vorratsbehälter (4) kann die gesamte Natriumfüllung der Apparatur aufnehmen. Der Zyklon (5) ist erforderlich, um die EMP vor dem heißen Natrium, das bei Siedebeginn vom Testbehälter in Richtung Vorratsbehälter gefördert wird, zu schützen. Neben den 15 Thermoelementen im Testbehälter und den Druckmeßköpfen (6) diente der elektromagnetische Durchflußmesser (7) zur Detektion des Siedebeginns.



- | | | | |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 1 Na- Pumpe (EMP) | 5 Zyklon | 10 Öl- Thermostate | 14 Gebläse |
| 2 Testbehälter | 6 Druckmeßeinheit | 11 Manometer | U TE |
| 3 Kaltfalle | 7 Durchflußmesser | 12 Vakuum- und Schutzgassystem | H _n Heizkreis |
| 4 Vorrats- und Ausgleichsbehälter | 8 Dampfabscheider | 13 Inertgasspülung | V _n Ventil |
| | 9 Einfüllstutzen | | |

Abb. 1 Fließbild des Na- Druckentlastungs- Kreislaufs

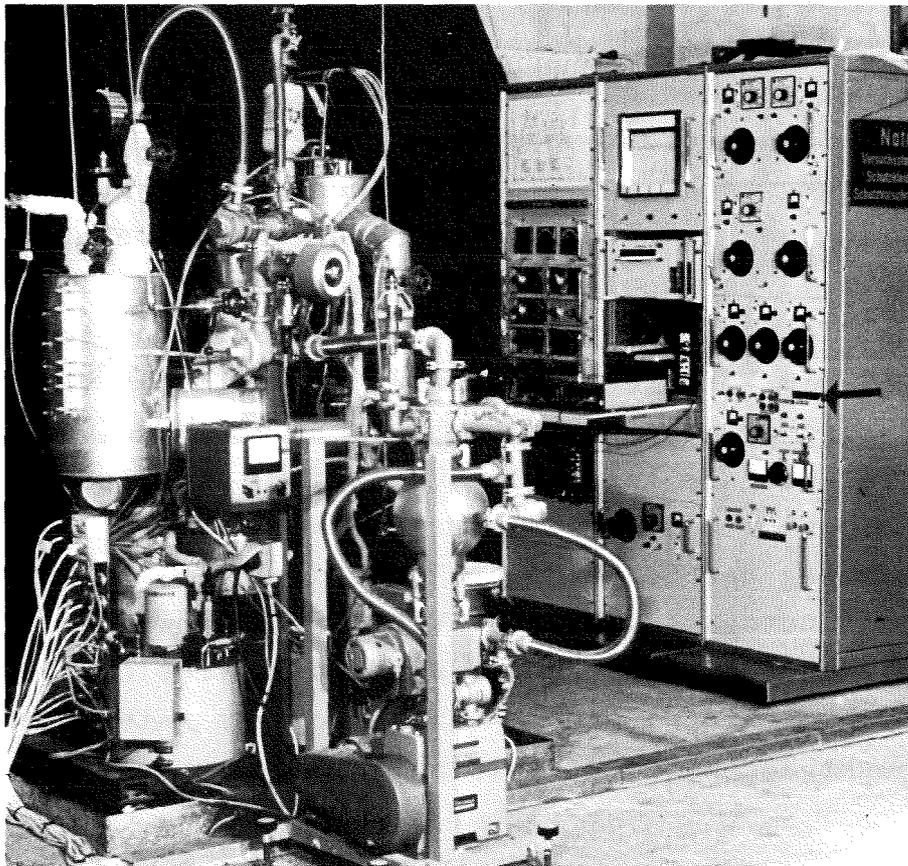
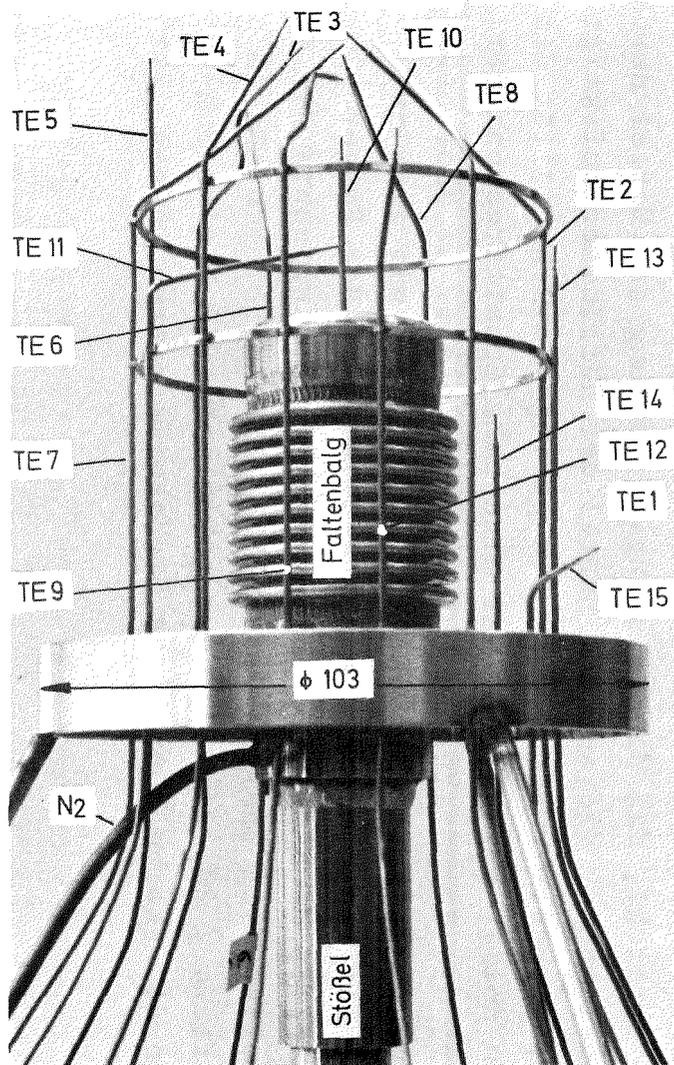


Bild. 1
Versuchsstand
mit Meß- und
Versorgungs -
schränken

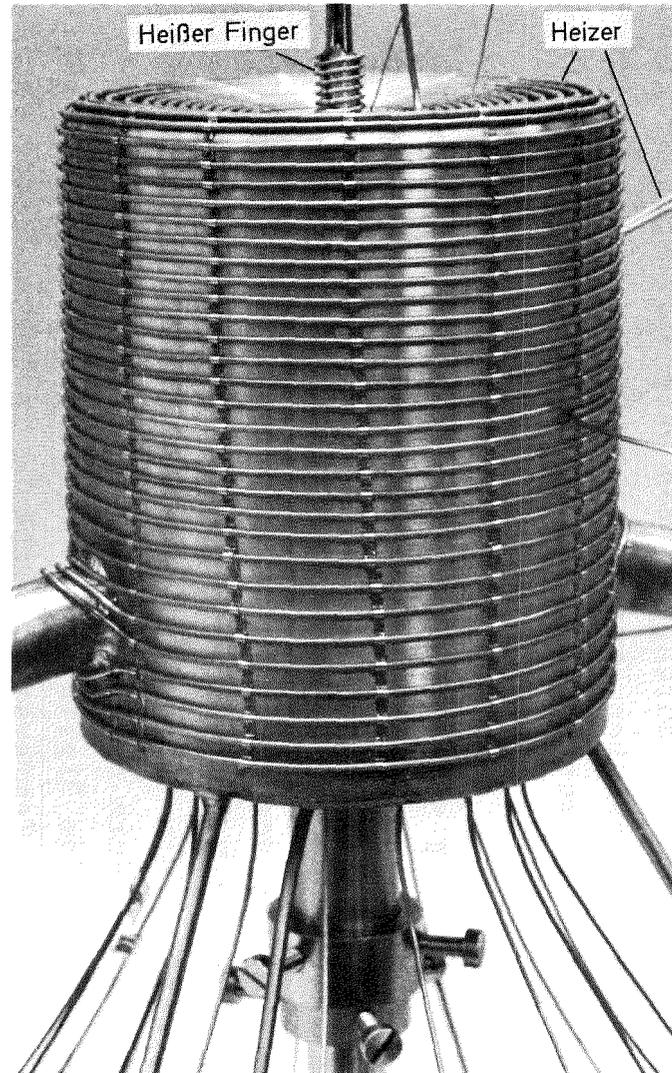
Daneben erlaubte er die exakte Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit während der Kaltfallenreinigung. Zwischen dem Na-führenden Teil und dem Vakuum- und Schutzgassystem (12) sind zwei Dampffallen (8) angeordnet. Der Einfüllstutzen (9) ist nach dem einmaligen Einfüllen des Natriums dicht verschlossen worden. Der Vakuumpumpstand, bestehend aus einer Rotationsvorpumpe und einer Diffusionspumpe mit vorgeschalteter N_2 -Kühlfalle, erlaubt einen Enddruck von ca. 10^{-6} Torr. Alle Teile des Kreislaufs, mit Ausnahme des Testbehälters, wurden aus Edelstahl, Werkst.Nr. 1.4541, gefertigt. Die Nennweite der Rohrleitung beträgt 16 mm. Die Überwachung aller Temperaturen im Kreislauf wurde durch 48 Thermoelemente, deren Position in den Abb. 1 und Bild 2 angegeben ist, möglich. Bild 1 zeigt eine Fotografie des Versuchstandes einschließlich der Versorgungs- und Meßschränke.

2.2 Testbehälter

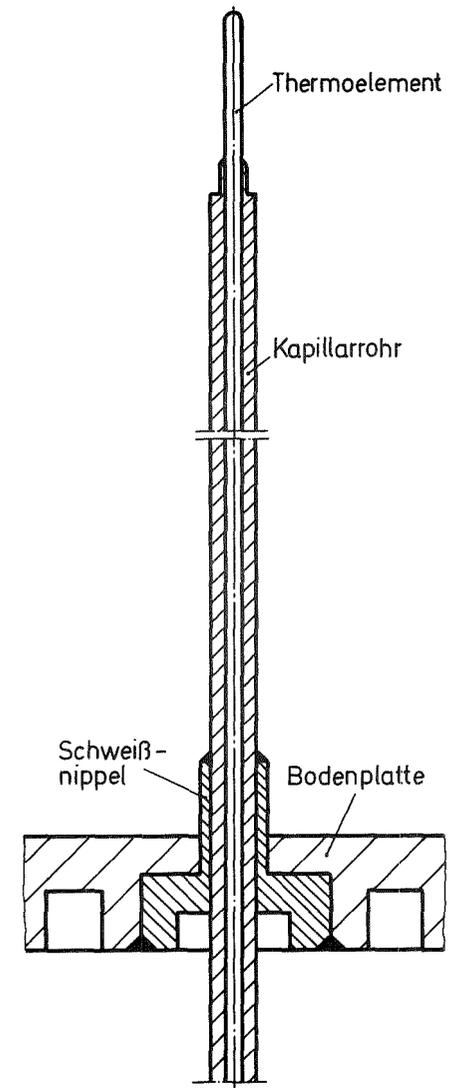
Details des aus dem Werkstoff Nr. 1.4571 gefertigten Testbehälters zeigt Bild 2. Die lichten Abmessungen der Siedekammer sind 102 mm \emptyset und 110 mm Höhe. In der Bodenplatte wurde ein Faltenbalg eingeschweißt, der seinerseits mit dem nach außen führenden Stößel dicht verschweißt worden ist. Dadurch wurde die Erzeugung hoch- und niederfrequenter Druckpulsationen im Natrium möglich, worauf weiter unten noch eingegangen wird. Die 15 Thermoelemente im Testbehälter sind zur Messung der Temperaturverteilung und der Siededetektion benutzt worden. Die konstruktive Lösung des Thermoelementeinbaus zeigt Bild 2c. Die Schweißnaht Thermoelement (0,5 \emptyset)-Kapillarrohr ist mit dem Laser, die Verbindung Kapillarrohr-Durchführungsnippel mit dem Plasma-Brenner hergestellt worden. Die Verbindung der Schweißnippel mit der Bodenplatte erfolgte durch Schutzgasschweißung. Vor dem Einschweißen ist jedes Thermoelement geröntgt und die Einheit Thermoelement-Kapillarrohr-Schweißnippel einem Helium-Lecktest unterzogen worden. Mit punktgeschweißten Edelstahllaschen wurden die



a) Innenteil



b) Außenteil



c) TE - Durchführung

Bild. 2 Testbehälter

Thermoelemente an zwei eingezogenen Stützringen zur Stabilisierung ihrer Positionen fixiert. Zur Erfassung des radialen Temperaturprofils sind die Thermoelemente abgebogen worden. In vorangehenden Glühtests bis 1000°C wurde sichergestellt, daß die durch das Biegen in den Kapillarrohren und Thermoelementen erzeugten Eigenspannungen kleiner waren als die Streckgrenze bei dieser Temperatur. Die Position der Thermoelemente im Testbehälter nach dem Verschweißen von Ober- und Unterteil wurde anhand von Röntgenaufnahmen kontrolliert. Die nach Versuchsende durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß während des gesamten Versuchsbetriebs keinerlei Veränderungen an den Thermoelementen und ihren Positionen eingetreten sind.

Um den Faltenbalg vor Korrosion von der Luftseite her zu schützen, mußte dieser mit einer Inertgasspülung (N_2) versehen werden (Pos. 13, Abb. 1).

Zur Einstellung der gewünschten Temperaturen im Testbehälter sind 3 Miniatur-Mantelheizer (Inconel -Mantel, $1,5\text{ mm } \varnothing$) verwendet worden. Die Belegungsdichte der Heizer auf der Oberfläche und die Form der Deckelplatte wurden aufgrund von Rechnungen mit dem Digitalprogramm TIGER V [19] so gewählt, daß eine stabile Temperaturschichtung im Testbehälter vorlag. Eine hohe zeitliche Temperaturkonstanz im Natrium wurde dadurch erreicht, daß die Leistungsversorgung der Heizer durch Thermoelemente, die auf dem Mantel der Heizleiter befestigt waren, geregelt wurde. Durch die geringe Wärmekapazität der dünnen Heizer ergab sich zwar eine hohe Schaltfrequenz der Regler, die Temperatur im Natrium konnte aber so über Stunden auf $\pm 2^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden. Ein mit zwei zusätzlichen Thermoelementen ausgerüsteter heißer Finger ($8\text{ mm } \varnothing$, 15 mm hoch) im Zentrum des Deckels erlaubte die Einstellung von Übertemperaturen in diesem Bereich. Da im Schrifttum [20, 21, 22] angegeben ist, daß kleine Bohrungen als aktive künstliche Siedekeime dienen können, ist

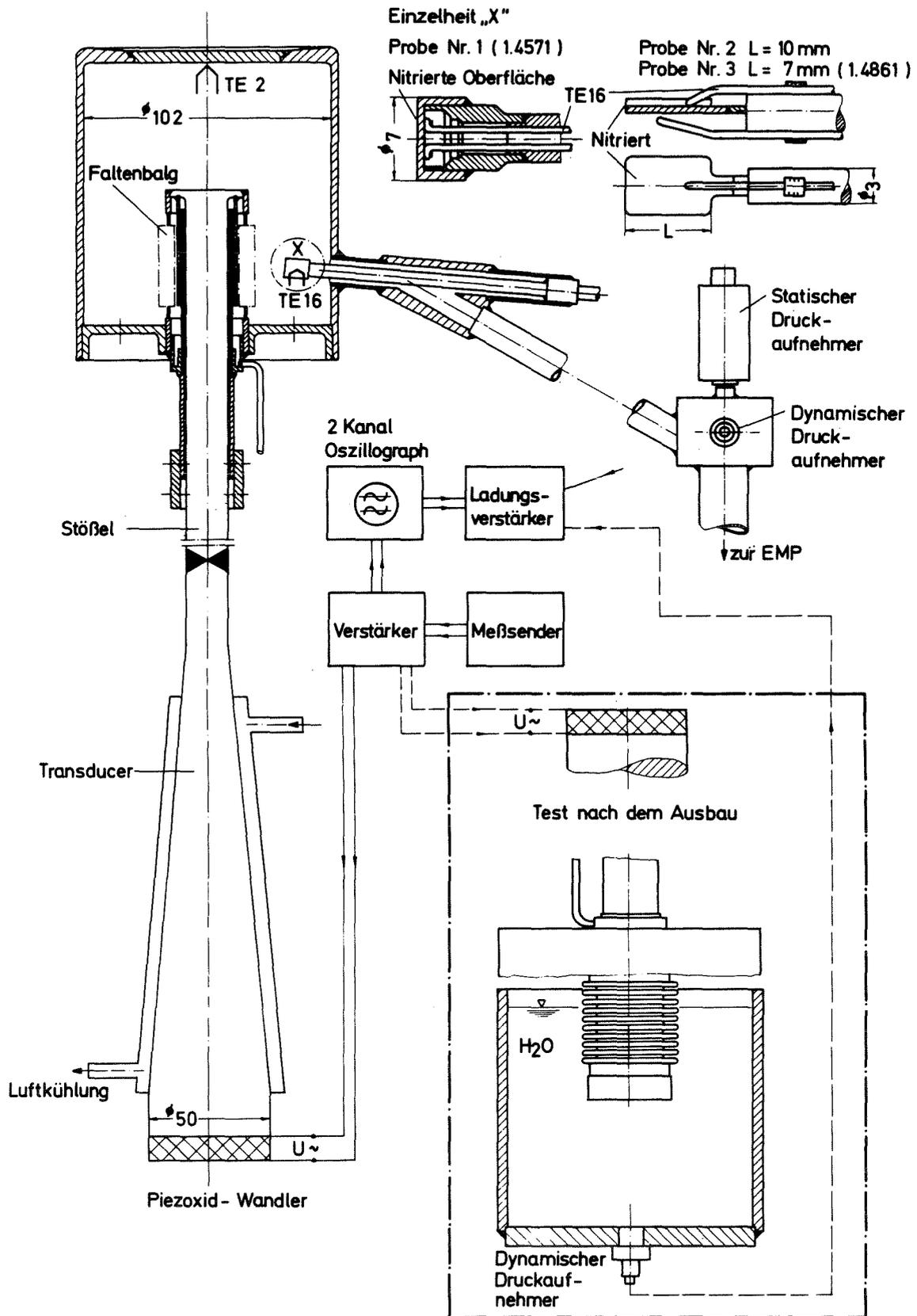


Abb. 2 Einbau der nitrierten Proben, Ultraschalleingabe

eine Bohrung (0,4 mm \varnothing , 0,8 mm tief) im Zentrum des heißen Fingers angefertigt worden. Dementsprechend konzentrierte sich auch ein großer Teil der 15 Thermoelemente auf diesen Bereich. In den durchgeführten Versuchen war dieses vermutete Siedezentrum jedoch zu keinem Zeitpunkt aktiv. Da nach ca. 5 Monaten der Deckel des Testbehälters erneuert werden mußte, ist der neue Deckel ohne heißen Finger und ohne Bohrung angefertigt worden, siehe auch Abb. 2. Auch der beim Einschweißen des neuen Deckels entstandene ringförmige Spalt fungierte nicht als künstliches Siedezentrum. Aus dieser Sicht erscheint der ursprünglich getriebene Aufwand zur Verhinderung ungewollter Siedezentren durch Vermeidung von Schweißnähten im oberen heißen Teil, durch Polieren sämtlicher, nicht vermeidbarer Schweißnähte (Faltenbalg, Zu- und Ablauf, Abgang zur Druckmeßkammer) und durch Polieren der Innenfläche des Oberteils (Rauhtiefe ca. 1 μm) als übertrieben.

Zum Testen künstlicher Siedekeime aus nitriertem Edelstahl sind zu einem späteren Zeitpunkt kleine Materialproben in den Testbehälter eingebracht worden. Die Abmessungen der Proben und deren Einbau ist in Abb. 2 dargestellt. Diese Abbildung zeigt auch den neuen Testbehälterdeckel und den Versuchsaufbau während der Ultraschallexperimente.

2.3 Elektromagnetische Pumpe

Die verwendete EMP ist eine im Institut für Reaktorentwicklung konzipierte und erprobte Drehstrominduktionspumpe [23_7]. Abb. 3a zeigt schematisch den Aufbau. Der Rotor eines mit temperaturbeständigen Wicklungen ausgerüsteten Asynchronmotors ist durch einen fest eingebauten, von Natrium durchströmten Spiralrohreinsetz ersetzt worden. Das Natrium rotiert somit anstelle des Rotors; die Förderwirkung wird durch die Steigung des wendelförmigen Pumpkanals erzeugt.

Bei der Fördermenge Null ist diese Pumpe - elektrisch gesehen - ein im Kurzschlußbetrieb arbeitender Asynchronmotor. Der erzeugte Druck wächst mit dem Quadrat der angelegten elektrischen Spannung. Dadurch hat diese Kennlinie der Pumpe bei kleinen Drucken einen flachen Verlauf, so daß insbesondere kleine Drucke im Testbehälter genau eingestellt werden können. Zu beachten ist lediglich, daß die Druckhöhe auch von der Pumpentemperatur abhängt. Am Stator befestigte und geregelte Begleitheizungen halten die Pumpentemperatur (TE 27) konstant auf ca. 250°C. Diese Pumpe wird durch einen Dreiphasen-Trenntransformator gespeist, dessen festes Übersetzungsverhältnis so ausgelegt ist, daß die maximale Ausgangsspannung bei der Strömungsgeschwindigkeit Null einen Druck von 2,4 bar erzeugt. Der Trenntrafo wird seinerseits durch einen Dreiphasen-Stelltransformator gespeist, der entweder von Hand oder durch eine aus Synchronmotor und Stellgetriebe bestehende Einheit automatisch verstellt werden kann. Durch Austausch des Stellgetriebes kann die Druckänderungsgeschwindigkeit und damit die Überhitzungsgeschwindigkeit variiert werden. Oberer und unterer Grenzwert der Pumpenspannung und damit des Druckes können an Spannungsrelais eingestellt werden, s. Abb. 3b. Von dieser Möglichkeit wurde jedoch nur während der ersten Versuche Gebrauch gemacht. Vor Auswahl dieser Pumpe ist durch Messungen an einem bereits vorhandenen Exemplar sichergestellt worden, daß mögliche Inhomogenitäten des magnetischen Drehfeldes und damit unerwünschte Druckschwankungen nicht erzeugt werden.

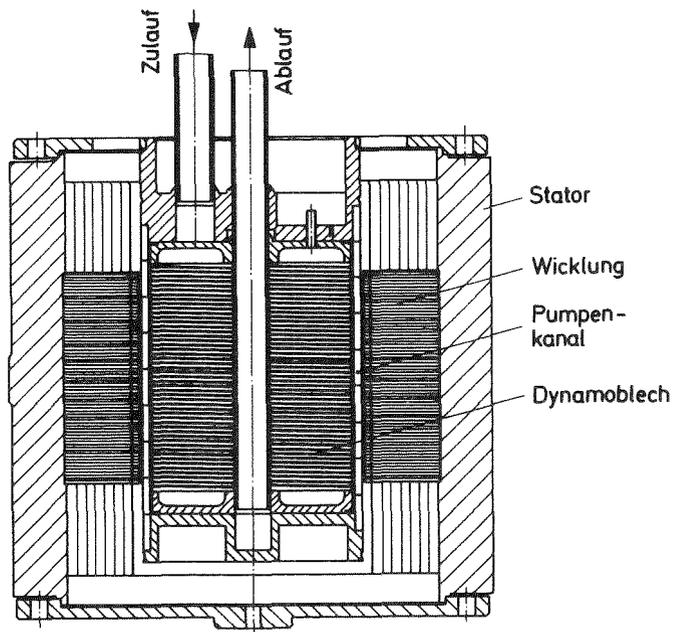
Beim Umpumpen des Natriums darf die volle Pumpleistung nicht ausgenutzt werden, da sonst wegen des sehr kleinen Drucks am Pumpeneintritt Kavitation auftritt.

2.4 Kaltfalle

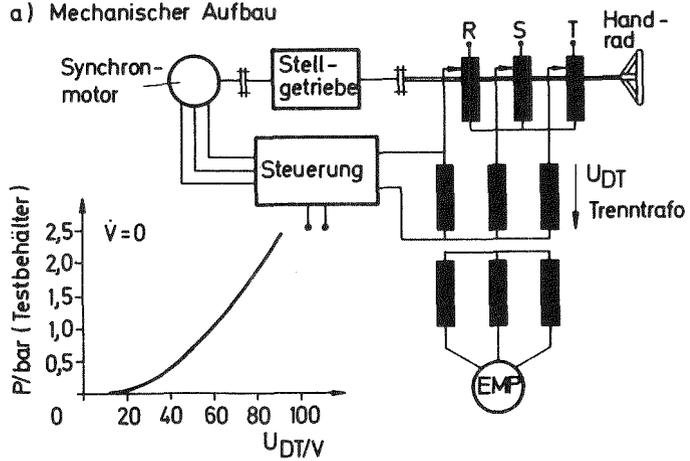
Die gebräuchlichste Reinigungsmethode für flüssiges Natrium ist die Kaltfallenreinigung. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit verschiedener Verunreinigungen im

Natrium, insbesondere des Sauerstoffs, ausgenutzt. Das im Kreislauf zirkulierende Natrium hat dabei eine Temperatur, die deutlich über der Kaltfallentemperatur liegt. Entsprechend dieser Temperatur im Kreislauf stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht aller Verunreinigungen zwischen dem Natrium und allen Kreislaufmaterialien ein. Durch Abkühlung in der Kaltfalle fallen die hier im Natrium wegen der Temperaturabnahme nicht mehr vollständig löslichen Verunreinigungen aus, kristallisieren an den kälteren Wänden und einem Edelstahl-drahtmascheneinsatz aus, wo sie zurückgehalten werden. Die Sauerstoffkonzentration im Natrium kann mit der Kaltfallenreinigung reproduzierbar eingestellt werden. Die Kaltfallentemperatur während der Reinigungsphase kann über die bekannte Löslichkeitsbeziehung [24] in eine entsprechende Sauerstoffkonzentration umgerechnet werden. Durch diese Reinigungsart lassen sich Sauerstoffkonzentrationen im Natrium von ca. $C_{Na_2O} = 1$ wt-ppm erzielen. Die Effektivität der Kaltfallenreinigung ist nur dann gewährleistet, wenn die Verweilzeit des Natriums in der Kaltfalle groß genug ist. Außerdem ist eine konstante Temperatur im Reaktionsraum anzustreben. Aus ökonomischen Gründen wird der Kaltfalle in der Regel ein Regenerativ-Wärmetauscher vorgeschaltet. Die Konstruktion der hier verwendeten Kaltfalle zeigt Abb. 4.

Die Natriumeintrittstemperatur wird mit TE 36 gemessen. Auf dem Weg zum Reaktionsraum wird ein Teil der Wärme an das im Sammelrohr aufsteigende Natrium abgegeben. Temperaturkonstanz im Bereich des Edelstahldrahtmascheneinsatzes gewährleistet der an einen Ölthermostaten angeschlossene äußere Kühlmantel. Die Temperatur am Eintritt des Sammelrohres (TE 38) wird als Referenztemperatur angenommen. Die Austrittstemperatur wird mit TE 35 gemessen. Während der Kaltfallenreinigung betrug die maximale Abweichung zwischen TE 38 und TE 37 10°C . Die stehende Anordnung des Sammelrohres gewährleistet, daß mögliche im Kreislauf mitgeschwemmte Verunreinigungen in der Kaltfalle zurückgehalten werden.



a) Mechanischer Aufbau



b) Elektrische Steuerung

Abb. 3 Elektromagnetische Pumpe

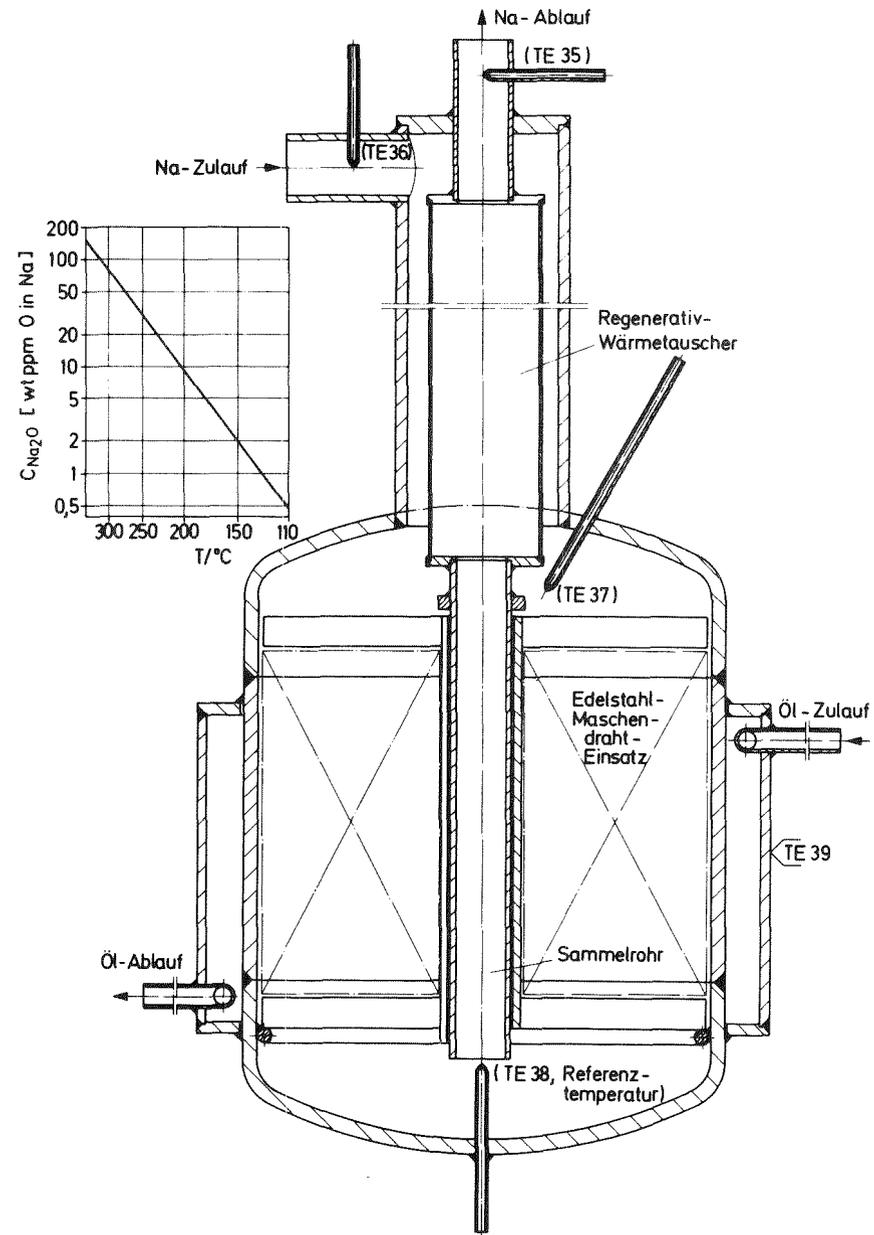


Abb. 4 Aufbau der Kaltfalle

2.5 Meßwerterfassung, Leistungsversorgung, Regeleinrichtungen

An einer im Meßschrank installierten Verteilerplatine standen die Signale der 48 Thermoelemente (TE 01 - TE 48), des elektromagnetischen Durchflußmessers (Flow) und der reduzierten, gleichgerichteten und geglätteten Pumpenspannung ($U_{p=}$) zur Verfügung. Zur übersichtlichen Kontrolle und Dokumentation der relevanten Kreislauftemperaturen wurde ein 12-Kanal-Punkt drucker verwendet. Jedes an der Verteilerplatine anstehende Signal konnte außerdem mit Hilfe von Meßstellendrehumschaltern auf ein analog anzeigendes Meßgerät ($^{\circ}\text{C}$) oder ein Digitalvoltmeter gegeben werden. Minimale Bewegungen des Natriums im Kreislauf wurden durch den Durchflußmesser verzögerungsfrei angezeigt. Verwendet wurden Thermoelemente vom Typ NiCr-Ni, die mit Ausnahme der im und am Testbehälter installierten, einen Außendurchmesser von 1 mm hatten.

Die zur Auswertung der Versuche erforderlichen Temperaturen im Testbehälter wurden mit einem 12-Kanal-Lichtstrahloszillographen registriert. Zur besseren Auflösung dieser Signale wurde die Thermoelementspannung mit Hilfe von Gegenspannungsgebern weitgehend kompensiert und die verbleibende Restspannung (einige mV) unter Zwischenschaltung eines Gleichspannungsverstärkers (s. Abb. 5) auf den Eingang des Lumiscrypt geschaltet. Die Belegung des Punktdruckers und des Lichtstrahloszillographen ist tageweise dokumentiert worden.

Zur Vakuumkontrolle in der Anlage diente ein Leybold-Combitron (Meßbereich: $10^{-5} \pm 1$ Torr). Vor Versuchsbeginn wurde sowohl der Druck im entleerten Testbehälter als auch im Dampfraum des Vorratsbehälters kontrolliert. Die Grobanzeige des Druckes im Vorratsbehälter erfolgte kontinuierlich mit einem Vakuummanometer.

Zur Druckmessung im Natrium wurden zwei Quarzkristall-Druckaufnehmer der Fa. Kistler (Typ 601 A und 410 B), die zur Messung dynamischer Drucke geeignet sind, und ein Absolutdruckmesser der Fa. Statham (Typ PA 732 TC-50-350) verwendet.

Die Absolutdruckmessung mit der erforderlichen Genauigkeit bereitete anfänglich große Schwierigkeiten. Das mehrfache Versagen anderer Meßsysteme wurde vom Hersteller (nicht Statham) nach längeren Untersuchungen den spezifischen Anforderungen des Einsatzes im flüssigen Natrium zugeschrieben. Da die zulässigen Temperaturen der Meßköpfe weit unter den Na-Temperaturen im Testbehälter lagen, sind die Meßköpfe in einer thermostatisierten Druckmeßkammer eingebaut worden. Zwischen Druckmeßkammer und Testbehälter mußte deshalb eine natriumgefüllte und ölgekühlte Temperaturabklingstrecke installiert werden. Da zur Versuchsauswertung ausschließlich die Drucke vor Siedebeginn erforderlich sind, hat diese Temperaturabklingstrecke keinen Einfluß auf die Meßgenauigkeit. Bei der Messung hochfrequenter Siedespektren können dagegen wegen der komplexen Übertragungscharakteristik derartiger Koppelstrecken erhebliche Fehler auftreten.

Das Schema der Meßwerterfassung zeigt Abb. 5.

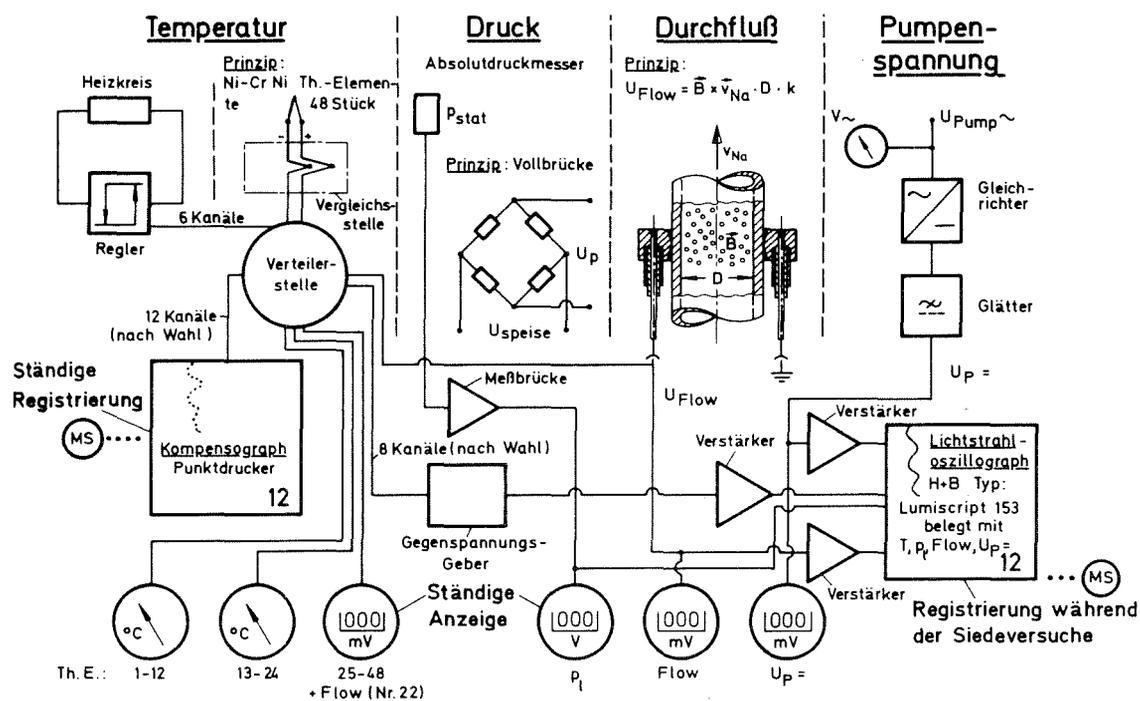


Abb. 5 Schema der Meßwerterfassung

Die Leistungsversorgung des Versuchsstandes erfolgte mit 9 Stelltransformatoren, von denen 5 mit Reglern (Modell Bitric) ausgerüstet waren, die ihrerseits von den Temperaturüberwachungsthermoelementen der 13 Heizkreise des Versuchsstandes angesteuert wurden.

Da die Anlage während der Kaltreinigung auch in der Nacht durchlief, wurde sie aus Sicherheitsgründen mit einem an die Alarmzentrale der GfK angeschlossenen Rauchmelder ausgerüstet. Weitere Vorsorgemaßnahmen waren die Verlegung der Meß- und Versorgungsleitungen in einem metallischen Kabelschacht, die Ummantelung der Mineralfaser-Isolierungen mit verzinnem Stahlblech und die Aufstellung des Versuchsstandes in einer dichten, großflächigen Auffangwanne sowie die Erstellung einer allgemeinen Betriebsanweisung mit konkreten Angaben zur Schadensbekämpfung bei Störfällen.

3. VERSUCHSBESCHREIBUNG

Wegen der langen Aufheizzeiten des Vorratsbehälters und der EMP wurden diese Komponenten stets bei einer Temperatur von 250°C gehalten. Bei ausgeschalteter EMP wird das Druckniveau im Kreislauf durch die Natriumtemperatur im Vorratsbehälter festgelegt. Der Sättigungsdruck des Natriums bei 250°C beträgt $2,3 \cdot 10^{-6}$ bar. Bei Nichtbenutzung steht die Anlage also unter Unterdruck. Während der Kaltfallenreinigung wurden Temperaturen von 350°C und Drucke von 0,35 bar nicht überschritten. Die Siedeversuche sind mit stagnierendem Natrium durchgeführt worden, wobei im Testbehälter Temperaturen bis zu 950°C und Drucke bis zu 2 bar auftraten. Kaltfallenreinigung und Versuchsbetrieb werden deshalb getrennt betrachtet. Die verwendeten Symbole sind aus Abb. 1 ersichtlich.

3.1 Kaltfallenreinigung

Das Natrium im Vorratsbehälter und in der Pumpe hat eine Temperatur von 250°C. Der Füllstand im Vorratsbehälter kann mit Hilfe der Thermoelemente TE 30-34 kontrolliert werden. Die Rohrleitungen zwischen Pumpe, Testbehälter und Kaltfalle werden zusammen mit dem Testbehälter aufgeheizt. Nachdem die Ventile V1, V3 und V5 eine Temperatur von ca. 130°C erreicht haben, werden sie geöffnet. Der Bypass samt Druckmeßkammer und V4 werden gleichzeitig auf Temperatur gebracht. Bei geöffneten V3 und V5 wird jetzt die Kaltfalle mit Hilfe von H6 und der Ölkühlung, die in dieser Phase als Heizer arbeitet, auf ca. 120°C aufgeheizt. Durch Öffnen von V4 und V6 wird das Vakuum in der Anlage kontrolliert. Während der folgenden Operationen sind diese Ventile dicht geschlossen. Die Pumpenspannung wird jetzt von Hand auf einen Wert, der einem Druck von ca. 0,35 bar entspricht, eingestellt und der Durchfluß über V3 so weit gedrosselt, daß der Testbehälter vollständig mit Natrium gefüllt wird. Das vollständige Füllen des Testbehälters ist unbedingt erforderlich, weil die gesamte innere Oberfläche des Testbehälters während der Kaltfallenreinigung mit Natrium in Kontakt stehen muß. Eine Kontrolle wird mit V3 durchgeführt: Beim schnellen Schließen (1/2 Umdrehung) dieses Ventils muß die Durchflußanzeige schlagartig auf Null zurückgehen und der Druck gleichzeitig ansteigen.

Während des Umpumpens sind nur die Heizungen H1, H3, H4 und H5 in Betrieb. Die gewünschte Temperatur (ca. 300°C) wird an den Reglern eingestellt. Die Kaltfallentemperatur, z.B. 120°C oder 200°C, wird am Kontaktthermometer des Ölthermostaten eingestellt. Nachdem der Anlaufvorgang beendet ist, kann durch Drosselung des Durchsatzes und Verstellen des Kontaktthermometers die Kaltfallentemperatur (TE 38) sicher auf 1°C genau eingestellt und über Tage konstant gehalten werden. Das im Bypass stehende Natrium wird von Zeit zu Zeit in den

Kreislauf eingespeist. Dazu wird V1 geschlossen und V8 kurzzeitig geöffnet. Eine kontinuierliche Reinigung dieses Teiles der Anlage ist wegen der maximal zulässigen Temperaturen der Druckmeßköpfe nicht möglich. Die Gesamtreinigungszeit beträgt drei Tage und drei Nächte. Verglichen mit Literaturangaben [25, 26] ist diese Zeit sehr groß, da aber keine analytische Bestimmung der Verunreinigungen des Natriums vorgenommen werden konnte, ist hier der zeitlich aufwendige, aber sichere Weg gewählt worden. Nach Beendigung der Reinigung wird die Kaltfalle durch Schließen der Ventile V3 und V5 vom Kreislauf getrennt. Nach erneuter Kontrolle des Vakuums können die Siedeversuche durchgeführt werden. Sowohl die Kaltfallen- als auch die wichtigsten Kreislauftemperaturen werden während der Reinigung vom Punktdrucker registriert. Abb. 6 zeigt einen typischen Ausschnitt.

3.2 Versuchsbetrieb

Alle Siedeversuche wurden unter weitestgehender Gasfreiheit und bei vollständig gefülltem Testbehälter durchgeführt. Im Testbehälter existierte - makroskopisch gesehen - keine freie Natriumoberfläche. Das Prinzip der Versuchsführung ist in Abb. 7 erläutert. Nach sorgfältiger Vakuumkontrolle wird der bereits aufgeheizte Testbehälter (250°C) vollständig mit Natrium gefüllt. Durch stufenweises Erhöhen von Druck und Temperatur wird der Zustand D eingestellt und zur Aufprägung einer definierten Deaktivierung 20 min lang aufrechterhalten. Unter Deaktivierung wird die Verringerung der Anzahl potentieller Siedekeime, z.B. durch Aufprägung hoher Drucke verstanden. Das Ventil V4 wird gleichzeitig mit einem Gebläse eingefroren. Damit ist der Versuchsstand vollständig von seiner Umgebung getrennt. Anschließend wird der Druck durch Reduzierung der Pumpenspannung abgesenkt. Unterhalb von Punkt E ist das Natrium überhitzt. Nach Erreichen des Punktes F wird das System in diesem Zustand belassen und die Zeit bis zum Siedebeginn - hier als Wartezeit t_w definiert - gemessen. Unmittelbar nach Siedebeginn

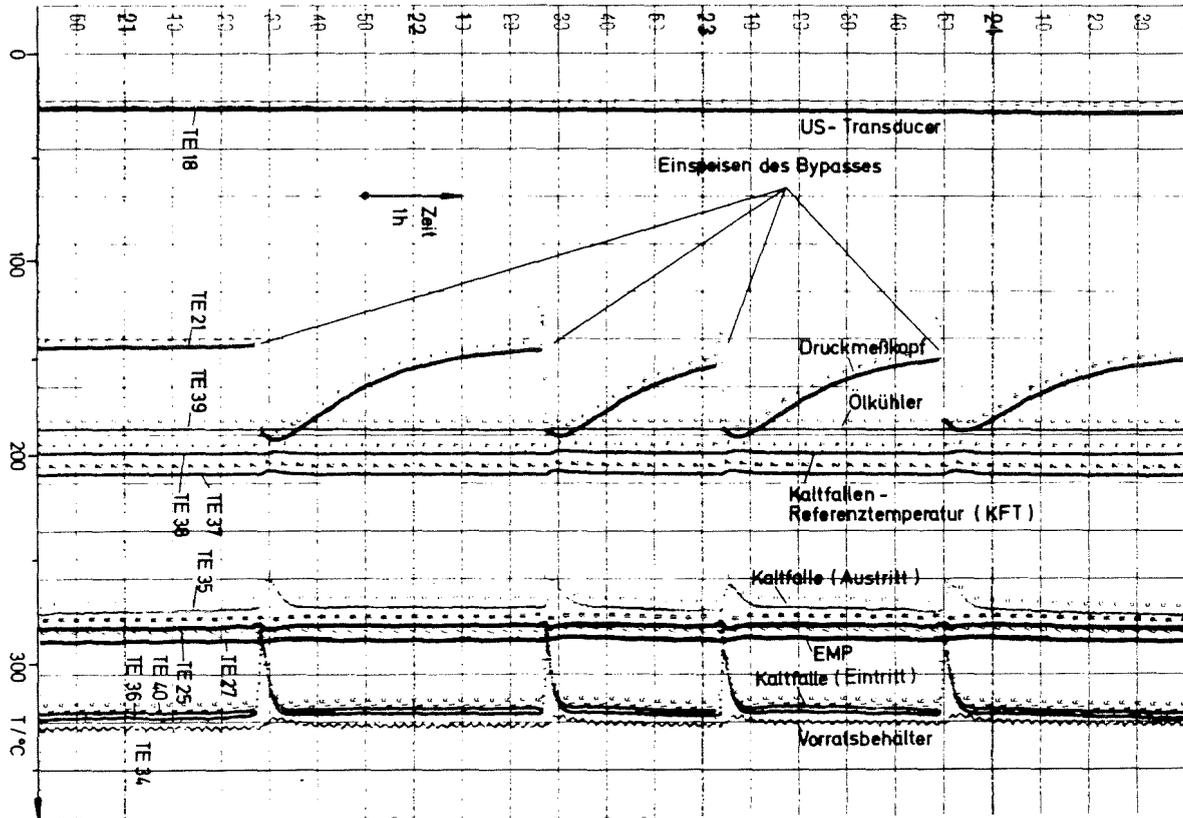


Abb. 6 Kontrollschrieb während der Kaltfallenreinigung (Ausschnitt)

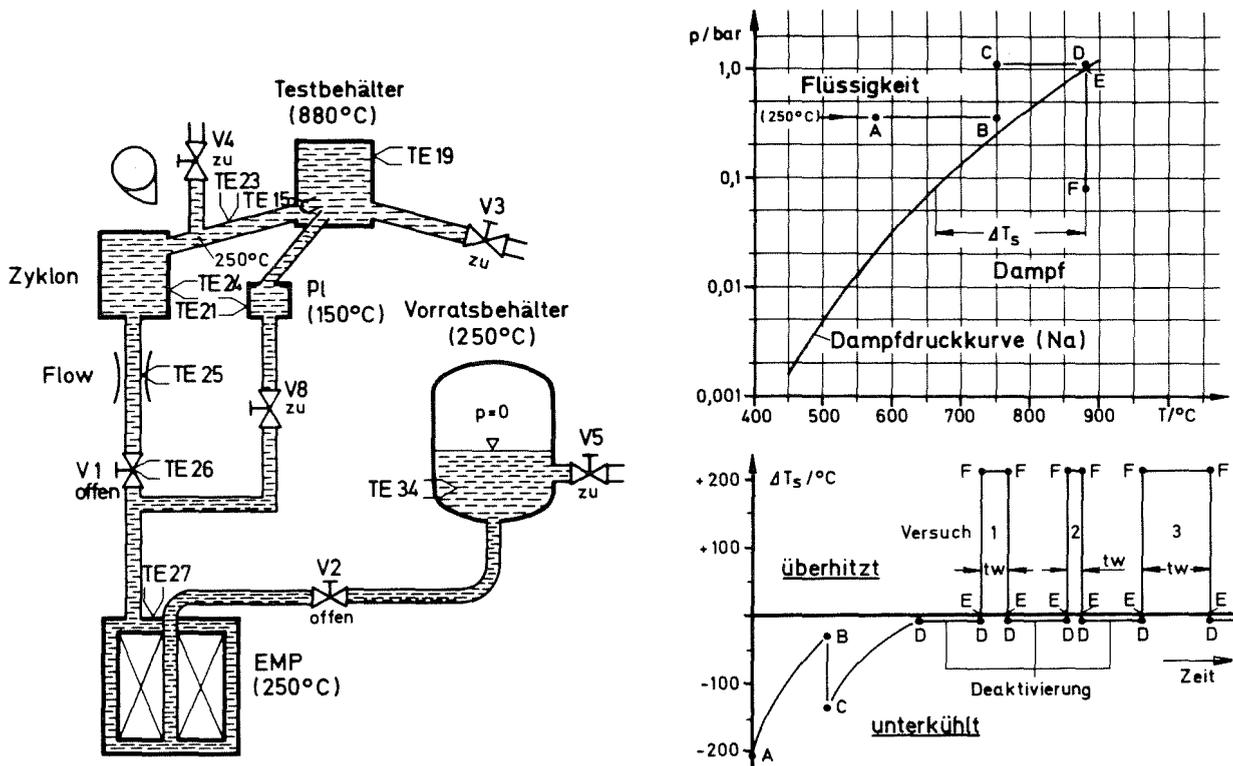


Abb. 7 Versuchsführung, Definition von Überhitzung und Wartezeit

stellt sich im Testbehälter annähernd der Zustand E ein: Der Druck im Testbehälter entspricht dem Na-Sattdampfdruck bei der vorliegenden Temperatur. Aus dem linken Teil der Abbildung ist ersichtlich, daß bei Siedebeginn infolge des starken Druckanstiegs im Testbehälter das Natrium in Richtung Vorratsbehälter gefördert wird, da hier die einzige freie Oberfläche des Systems ist. Zum Schutz der EMP vor Übertemperaturen nach Siedebeginn muß deshalb V1 schnell geschlossen werden. Der zwischengeschaltete Zyklon fängt dabei Temperaturspitzen ab. Nach Erhöhung der Pumpenspannung wird nach dem Öffnen von V1 der Testbehälter mit Natrium gefüllt und der Zustand D erneut eingestellt. Nach 20 minütiger Deaktivierung wird dann der nächste Versuch gefahren.

Zur Siededetektion werden die Signale des Druckmeßkopfes, des Durchflußmessers und der wichtigsten Thermoelemente des Testbehälters herangezogen. Während Druck- und Durchflußmessung den Siedebeginn exakt anzeigen, wird mit Hilfe der Thermoelemente der Ort des Siedebeginns näher bestimmt. Aufgrund eines axialen Temperaturprofils im Testbehälter zeigen die Signale der Thermoelemente, je nachdem an welcher Stelle im Testbehälter die erste schnell wachsende Blase gebildet wird, einen unterschiedlichen Verlauf. Daraus resultieren verschiedene Siedemuster, mit deren Hilfe der Siedeort in etwa lokalisiert werden kann. Identische Siedemuster bedeuten, daß der Siedevorgang an 'derselben' Stelle eingeleitet wurde.

In Abb. 8 sind die mit dem Punktdrucker zur Überwachung aufgezeichneten Temperaturen während des Versuchsbetriebes am 18.6.75 dargestellt. Bei Siedebeginn zeigt TE 15 (siehe Abb. 7 und Bild 2) zunächst einen Temperaturanstieg, der durch das aus dem oberen Testbehälter ausströmende heißere Natrium verursacht wird. Gleichzeitig steigen die Temperaturen in der Rohrleitung zum Zyklon (TE 23), im Zyklon (TE 24), am Durchflußmesser (TE 25) und Ventil V1 (TE 26).

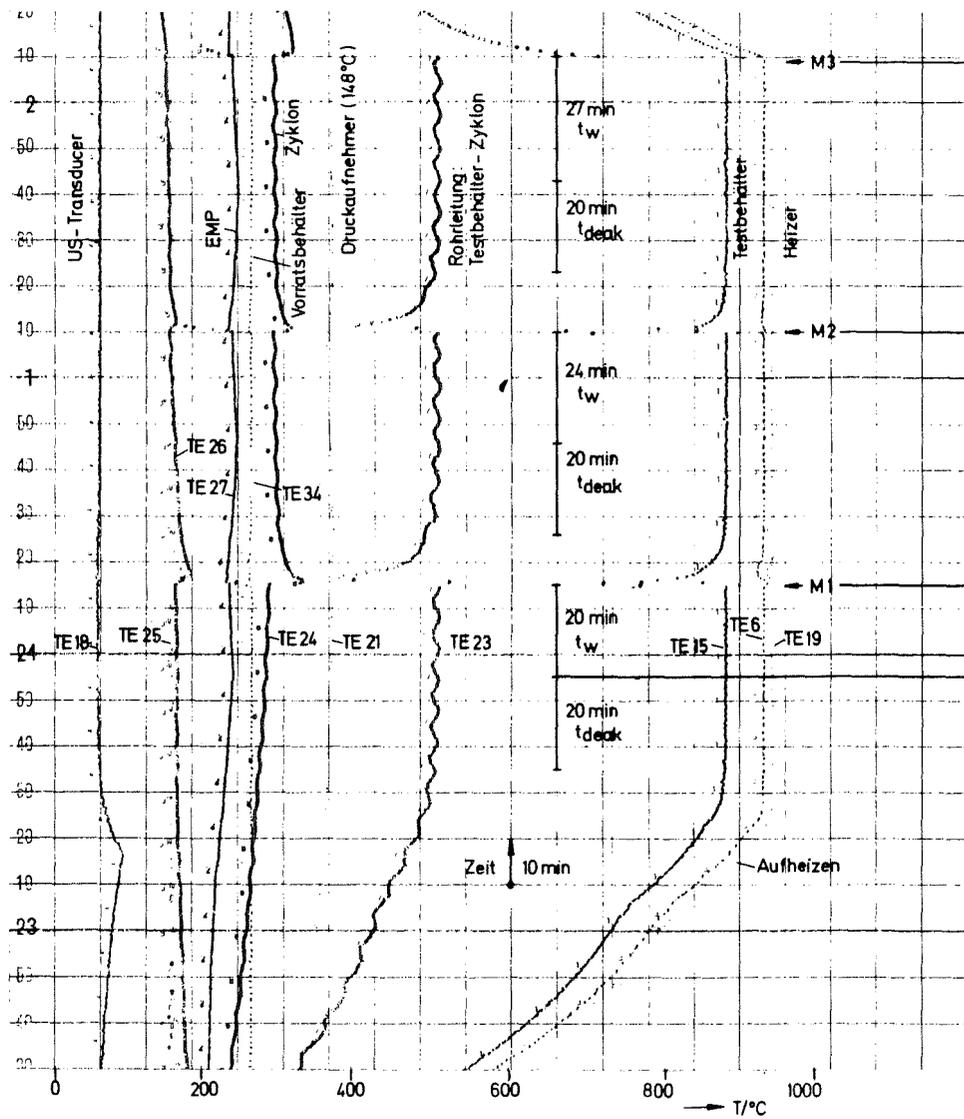


Abb. 8 Kontrollschrieb während des Versuchsbetriebs

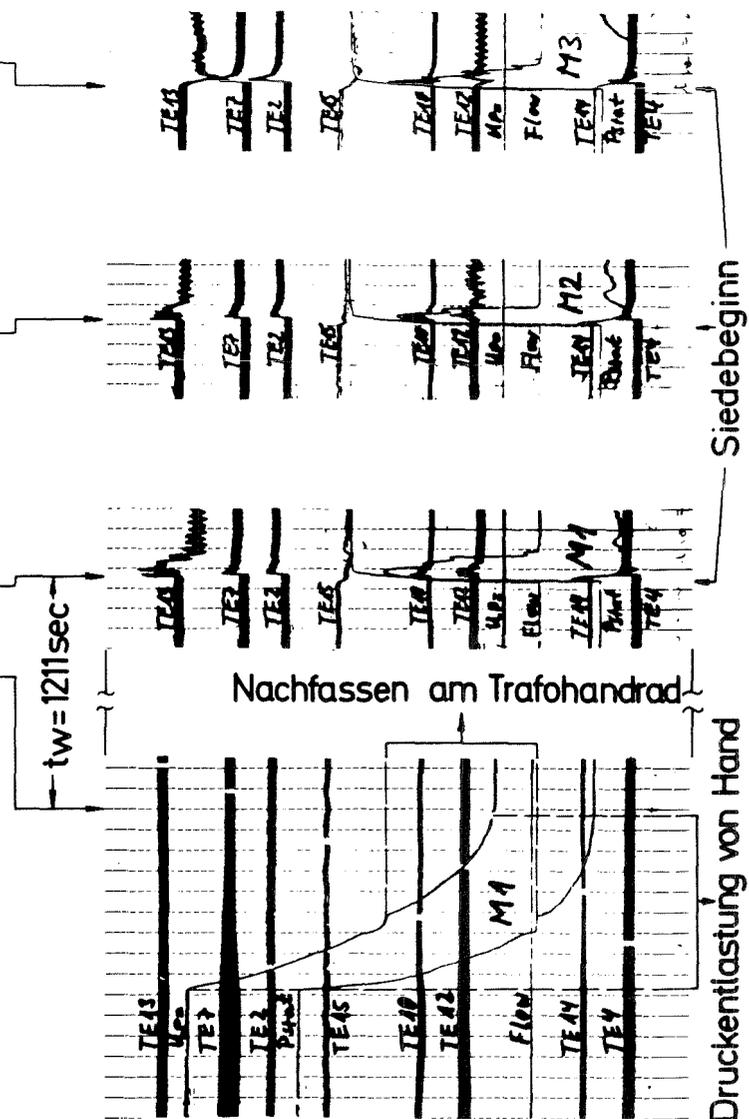


Bild. 3 Versuchsaufzeichnung mit Lumiscrypt

In der EMP (TE 27) und im Vorratsbehälter (TE 34) werden dagegen nur kleine Temperaturänderungen registriert. Beim unmittelbar danach erfolgenden Wiedereinfüllen fallen TE 23 und TE 15 ab, da jetzt relativ kaltes Natrium in Richtung Testbehälter gefördert wird. Die Temperaturen im Testbehälter (TE 6) und am Heizer (TE 19) ändern sich nur geringfügig, da die beim Sieden ausgetriebene Natriummenge relativ gering war.

Bild 3 zeigt ausschnittsweise die während der obigen Versuche mit dem Lumiscrypt aufgezeichneten Signale. Von Versuch 1 ist die Druckentlastungsphase und die Aufzeichnung bei Siedebeginn dargestellt. Da die Druckentlastungsphase bei allen Versuchen sehr ähnlich ist, ist von den anderen beiden Versuchen dieses Tages nur der Siedebeginn dargestellt. Der koinzidente Anstieg von Druck und Durchfluß kennzeichnet den Siedebeginn. Während der Durchfluß nach dem Schließen von V1 Null ist, behält der Druck den hohen Wert bei. Erst nachdem die Pumpenspannung auf den Ausgangswert erhöht ist, kann das Natrium in Richtung Testbehälter gefördert werden (hier nicht mehr gezeigt).

Die hier angegebene Versuchsführung beschreibt das Vorgehen während der Wartezeitversuche, die den größten Teil aller Versuche ausmachen.

In der Vorversuchsphase ist zur Bestimmung der Überhitzung, die im System erreicht werden kann, die Druckentlastung bis zum Siedebeginn fortgesetzt worden. Dabei wurde sowohl die Druckentlastungsgeschwindigkeit durch Auswahl verschiedener Stellgetriebe als auch der Anfangsdruck variiert. Außerdem ist in einigen wenigen Versuchen der Siedebeginn durch Temperaturerhöhung bei konstantem Druck eingeleitet worden.

Beim Test der nitrierten Proben wurde die Druckentlastung bei konstanter Temperatur mit dem 4 min-Getriebe vorgenommen. Aufgrund der daraus resultierenden kleinen

Überhitzungsgeschwindigkeit konnte der Druck bei Siedebeginn sehr genau bestimmt werden.

Während der Versuche mit Ultraschalleingabe, siehe Abb. 2, ist wiederum bei konstanter Natriumtemperatur der Druck stufenweise von Hand reduziert worden. Gleichzeitig sind durch die Erregung der Schwingerscheibe (Piezoxid-Wandler) im elektrischen Wechselfeld harmonische Druckpulsationen im Natrium des Testbehälters generiert worden. Die Frequenz der durch den Ultraschallkoppelstab ins Natrium übertragenen Druckpulsationen variierte dabei zwischen $10 \text{ kHz} < f < 300 \text{ kHz}$.

3.3 Versuchsauswertung und Fehlerabschätzung

Jeder Versuch wird durch die drei Meßgrößen T_{Na} , Siedeverzug ΔT_s und Wartezeit t_w charakterisiert. Da nicht bei allen Versuchen eine eindeutige Bestimmung des Siedeortes möglich war, wird für T_{Na} die höchste vor Siedebeginn im Testbehälter gemessene Natriumtemperatur eingesetzt und die Überhitzung auf diesen Wert bezogen.¹⁾

Die Wartezeit wurde mit einer Stoppuhr und mit den sekundlich vom Lumiscript auf den Versuchsschrieben eingeblendeten Zeitmarken ermittelt. Diese Werte sind daher auf $\pm 1 \text{ sec}$ genau angegeben.

Nach Ermittlung der Thermoelementspannung U_{TE} aus dem Versuchsschrieb ist T_{Na} aus einer Umrechnungstabelle abgelesen worden. Mit

$$\begin{array}{l} \Delta U = \text{zur Kalibrierung der gesamten in Abb. 5} \\ \text{dargestellten Meßkette am Gegenspannungs-} \\ \text{geber eingestellte Spannung [mV]} \\ \Delta l = \text{die zu } \Delta U \text{ gehörige Auslenkung der} \\ \text{Signalspur [mm]} \\ l_0 = \text{Nullage der Signalspur [mm]} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \Delta U \\ \Delta l \\ l_0 \end{array}} \right\} \text{tageweise} \\ \text{ermittelt}$$

¹⁾ Werden die Temperaturen auf den mit Hilfe der Siedemuster eingegrenzten Siedeort bezogen, ergeben sich geringfügige Abweichungen [58].

l_m = Lage der Signalspur während des Versuchs [mm]

U_g = Gegenspannung während des Versuchs [mV]

folgt

$$U_{TE} = U_g + \frac{\Delta U}{\Delta l} (l_m - l_0) \quad (1)$$

Unter Beachtung der Genauigkeit der Gegenspannungsgeber von $\pm 0,01$ % und einer Ablesegenauigkeit der Signalspur von $\pm 0,2$ mm ergibt sich der Fehler von T_{Na} im untersuchten Temperaturbereich zu ca. 2°C . Für die verwendeten Ni-CrNi-Thermoelemente beträgt nach DIN 43170 die zulässige Abweichung von der Grundreihe bei Temperaturen oberhalb 400°C $\pm 0,75$ %. Der mögliche Gesamtfehler der Temperaturmessung beträgt damit rund 1 %. Da die nach Siedebeginn aus der Druckmessung ermittelte Sättigungstemperatur mit der im Testbehälter gemessenen Dampf­temperatur nur Abweichungen bis zu 3°C erbrachte, dürfte der tatsächliche Fehler < 1 % gewesen sein.

Der Siedeverzug ΔT_s wird aus T_{Na} und dem Druck vor Siedebeginn p_1 nach

$$\Delta T_s = T_{Na} - T_s(p_1) \quad (2)$$

berechnet. Die Genauigkeit der Druckmessung spielt besonders bei kleinen Drucken wegen des flachen Verlaufs der Dampfdruckkurve in diesem Bereich eine hervorragende Rolle. Deshalb wurde die Kalibrierung des Druckmeßkopfes vor Ort, d.h. nach dessen Einbau und unter Versuchsbedingungen durchgeführt:

Bei ca. $3/4$ gefülltem Testbehälter ist der Druck aus dem Signal des Meßkopfes nach den Angaben des Herstellers berechnet und gleichzeitig die Temperatur im Dampfraum gemessen worden. Beide Werte sind in ein p-T-Diagramm (Abb. 11) eingetragen und mit der Dampfdruckkurve [27] verglichen worden. Mit dieser Methode ergab sich die Genauigkeit von p_1 zu $\pm 0,01$ bar.

Die Drucke bei Siedebeginn lagen bei den Wartezeitversuchen zwischen ca. 0,03 bar und ca. 0,3 bar, was Sättigungstemperaturen T_s von 595°C bzw. 760°C entspricht.

Während der Fehler in der Sättigungstemperatur aufgrund der Unsicherheit in p_1 bei $T_s = 760^\circ\text{C}$ nur einige Zehntel $^\circ\text{C}$ beträgt, kann der Fehler bei $T_s = 595^\circ\text{C}$ -25°C bzw. $+17^\circ\text{C}$ betragen.

Entsprechendes gilt für ΔT_s .

Die Beziehung Signal des Druckmeßkopfes = f (Pumpenspannung) wurde während des Versuchsprogramms mehrfach überprüft. Die Übereinstimmung war gut. Weil innerhalb der Versuchsserien der Wert von p_1 mit Hilfe der EMP bei jedem Versuch sehr genau eingestellt worden ist, waren die Unterschiede in der Überhitzung von Versuch zu Versuch sehr gering. Durch die Druckeinstellung mittels EMP ist sichergestellt, daß die Differenzen in p_1 von Serie zu Serie - unabhängig vom Fehler in der Absolutdruckbestimmung - eingehalten worden sind.

Die gemessenen Abhängigkeiten, z.B. zwischen Wartezeit und Überhitzung werden daher nur unwesentlich beeinträchtigt.

Einfluß von Restgas

Während der täglich vor Versuchsbeginn durchgeführten Vakuumkontrolle wurde der Testbehälter und der Zyklon, deren Volumen zusammen mit dem Volumen der Rohrleitungen $V_{ev} = 2,2 \text{ l}$ betragen, bei $T_{ev} = 250^\circ\text{C}$ auf $p_{ev} \leq 10^{-5}$ Torr evakuiert. Da während der Montage des Versuchsstandes und auch bei Umbauarbeiten der Kreislauf mit Ar-Reinst gespült worden ist, verblieb auch nach dem Evakuieren eine Restmenge Ar im System. Unter Benutzung der idealen Gasgleichung ergibt sich die Molzahl zu

$$n_{\text{Ar}} = \frac{p_{ev} V_{ev}}{R_g T_{ev}} \quad (3)$$

Beim Hochpumpen des Natriums in den Testbehälter wird diese Gasmenge komprimiert und insbesondere während des anschließenden Aufheizvorgangs im Natrium des Testbehälters gelöst.

Im Gleichgewichtsfall beträgt die Argonkonzentration im Natrium

$$c_{\text{Ar}} = K_{\text{H,Ar}}(T) p_{\text{Ar,g}} \quad (4)$$

mit $K_{\text{H,Ar}}(T)$ = Henryscher Lösungskoeffizient

$$\left[\frac{\text{mol Ar}}{\text{mol Na kp/cm}^2} \right]$$

$p_{\text{Ar,g}}$ = Argonpartialdruck in der Gasphase
(Gleichgewicht)

Bei einem Testbehältervolumen $V_{\text{TB}} = 0,79$ l beträgt die Molzahl des Natriums

$$n_{\text{Na}} = \frac{V_{\text{TB}} \rho}{A_{\text{Na}}} \quad (5)$$

A_{Na} = Massenzahl Na

Der zur Lösung erforderliche Argondruck ist somit

$$p_{\text{Ar,g}}(T) = \frac{1}{K_{\text{H,Ar}}(T)} \frac{p_{\text{ev}} V_{\text{ev}} A_{\text{Na}}}{R_g T_{\text{ev}} V_{\text{TB}} \rho_{\text{Na}}} \quad (6)$$

Tabelle 1 zeigt bei verschiedenen Temperaturen den Quotienten aus $p_{\text{Ar,g}}$ und dem Natriumdampfdruck p_v bei dieser Temperatur.

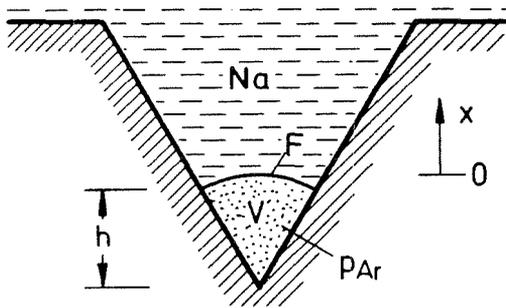
Die $K_{\text{H,Ar}}$ -Werte sind aus [28] entnommen worden.

Im Gleichgewichtszustand sind die p_{Ar} -Werte also vernachlässigbar klein.

T/°C	700	750	800	850	900	950
$\frac{p_{Ar,g}}{p_v}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$4,96 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 1: Verhältnis $p_{Ar,g}/p_v$ bei verschiedenen Temperaturen

Falls der Lösungsvorgang nicht schnell genug abläuft, können zeitweise höhere Argonpartialdrucke, z.B. in nicht vollständig gefluteten Kavitäten, auftreten. Der diffusionsgesteuerte Druckabbau in Kavitäten ist in [29] behandelt worden. Dazu sei die in Abb. 9 idealisiert dargestellte Kavität betrachtet. Der Meniskus ist, z.B. infolge schlechter Benetzbarkeit,



an der Stelle $x = 0$ fixiert, die Querschnittsfläche an dieser Stelle sei F und das Volumen der Gas- bzw. Dampfphase V . Zum Zeitpunkt $t = 0$ werde die Temperatur T und der Druck $p_{Ar,0}$ aufgeprägt.

Abb. 9: Kavität mit Restgas

Die Lösung der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c_{Ar}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{Ar}}{\partial x^2} \quad (7)$$

mit den Bedingungen

$$c_{Ar}(0, t) = p_{Ar}(t) K_{H,Ar}(T) \quad (\text{Sättigungskonzentration in der Grenzfläche}) \quad (8)$$

$$\frac{dc_{Ar}(0, t)}{dt} = \frac{\rho D R_g T F K_{H,Ar}}{A_{Na} V} \frac{dc_{Ar}}{dx} \quad (9)$$

(Stoffstrom in der Grenzfläche = Masseverlust in der Gasphase — ideales Gasgesetz)

liefert nach [29, 30] für den zeitlichen Druckverlauf

$$p_{Ar}(t) = p_{Ar,0} \exp(-\psi^2 Dt) \operatorname{erfc}(\psi \sqrt{Dt}) \quad (10)$$

mit $D =$ Diffusionskoeffizient $[cm^2/sec]$

$$\text{und } \psi = \frac{\rho_{Na} R_g T_{KH,Ar}}{A_{Na} V} \quad [1/cm]$$

In Abb. 10 ist $p_{Ar}/p_{Ar,0}$ als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Da alle Versuche bei Temperaturen $T_{Na} \geq 840^\circ C$ gefahren wurden ist sichergestellt, daß nach der 20minütigen Deaktivierung der in den Kavitäten verbleibende Argonpartialdruck vernachlässigbar ist.

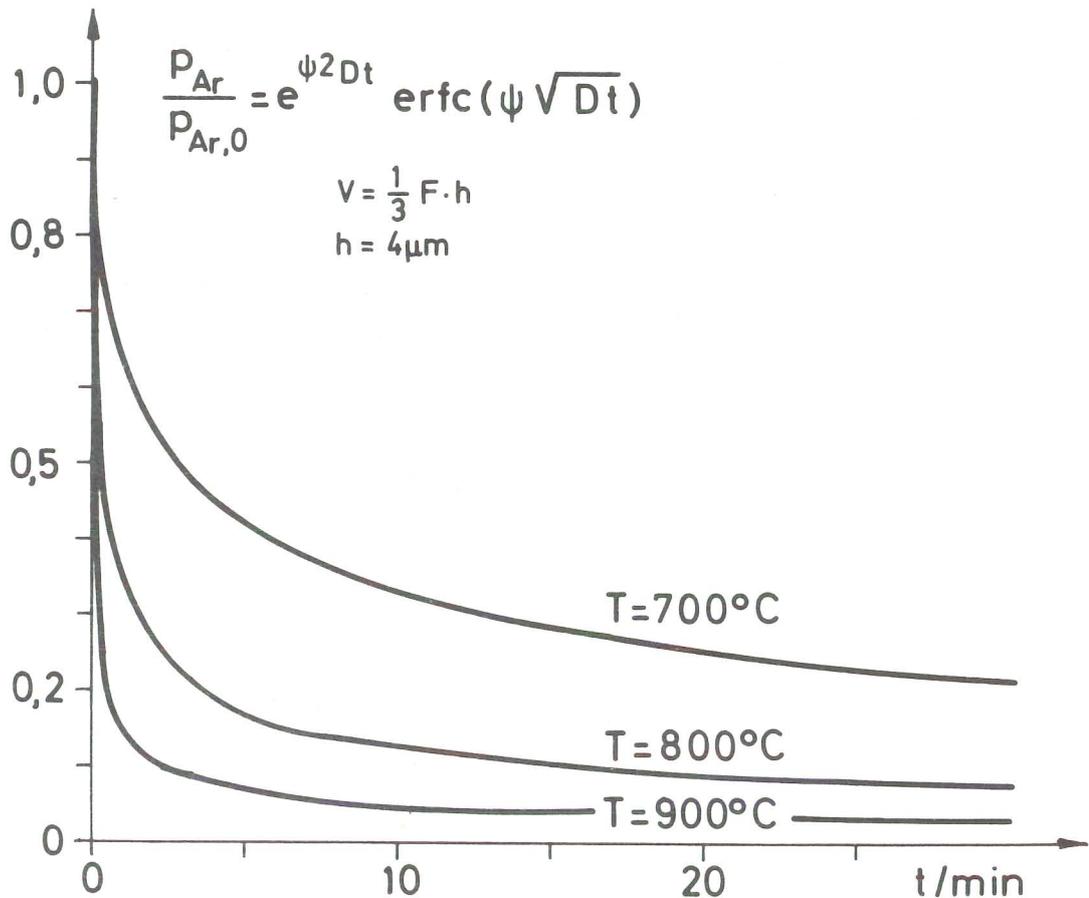


Abb. 10 p_{Ar} - Abbau in einer Kavität

4. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

4.1 Versuchsprogramm

Schon nach der Durchführung der ersten Experimente zeigte sich, daß die Einhaltung eines starren Versuchsprogramms nicht praktikabel war. Das Unterfangen, bei Siedeversuchen mit unterschiedlicher Überhitzungsgeschwindigkeit einen Einfluß derselben auf die erreichbare Überhitzung nachzuweisen, scheiterte schon frühzeitig an den großen Überhitzungswerten, die in der Apparatur von Anfang an eingestellt werden konnten. Der künstliche Siedekeim im Zentrum des heißen Fingers erwies sich als inaktiv. Der extreme Reinheitsgrad der Apparatur forderte eine sukzessive Erhöhung der Natriumtemperatur bis 950°C , da nach mehrmaligen Kaltfallenreinigungen (KFR) bei Kaltfallentemperaturen (KFT) von 120°C bzw. 200°C eine starke Verarmung an Siedekeimen eintrat, die exzessive Versuchszeiten zur Folge hatte. Bei diesen Temperaturen konnte dann die ursprünglich geplante Eingabe niederfrequenter Druckpulsationen durch periodische Auslenkung des Faltenbalgs im Testbehälter aus Sicherheitsgründen nicht mehr realisiert werden. Das vollständige Versuchsprogramm mit allen Einzelheiten ist im Anhang A aufgelistet.

Das verwendete Natrium wurde aus einem vorhandenen Natrium-Reinigungs- und Versorgungsstand in die Anlage eingefüllt. Der Sauerstoffgehalt dieses Natriums betrug ca. 40 ppm, wie sich aus Messungen mit der elektrochemischen Sonde im Reinigungs- und Versorgungsstand ergab. Nach der anschließenden Kaltfallenreinigung bei einer Kaltfallentemperatur von 120°C sind im Temperaturbereich $700^{\circ}\text{C} < T_{\text{Na}} < 800^{\circ}\text{C}$ die ersten Siedeversuche wie folgt durchgeführt worden:

Bei konstanter Natriumtemperatur ist der Druck kontinuierlich bis zum Siedebeginn reduziert worden. Die Druckentlastungsgeschwindigkeit wurde dabei durch Auswahl verschiedener Stellgetriebe variiert. Der gesamte Pumpenspannungsbereich konnte dabei in 4 min bzw. 30 min durchfahren werden.

Der Deaktivierungsdruck variierte zwischen 0,5 bar und 2 bar. Unabhängig von Deaktivierungsdruck und Überhitzungsgeschwindigkeit ließen sich sehr große, aber - da $p_1 < 0,01$ bar - zahlenmäßig nicht mehr exakt angebbare Überhitzungen einstellen. Zur Bestimmung der im System erreichbaren Überhitzung ist deshalb in den folgenden Versuchen bei Sättigungstemperaturen von 670°C bzw. 740°C die Natriumtemperatur durch Aufheizen bis auf 880°C erhöht worden. Unter diesen Bedingungen setzte das Sieden nach einigen Minuten ein. Bei $T_{\text{Na}} = 880^{\circ}\text{C}$ und kontinuierlicher Druckentlastung per Stellgetriebe wurden wieder Drucke bei Siedebeginn $p_1 < 0,01$ bar erreicht. In Versuchen mit stufenweiser Druckentlastung per Trafoverstellung von Hand konnten überhitzte Zustände über Stunden bzw. Minuten aufrechterhalten werden.

Nach Abschluß dieser Vorversuchsphase sind dann die Wartezeitmessungen in Angriff genommen worden. Dabei wurde bei konstanter Natriumtemperatur innerhalb weniger Sekunden eine bestimmte, vorher festgelegte Überhitzung eingestellt und die Wartezeit gemessen. Die genaue Versuchsführung ist im Abschnitt 3.2 beschrieben. Bei diesen Versuchen ist der heiße Finger nicht mehr beheizt worden. Versuche bei gleicher Überhitzung und gleicher Natriumtemperatur sind zu einer Serie zusammengefaßt worden und werden im folgenden mit Serie A bis Serie P bezeichnet. Bei Natriumtemperaturen von ca. 880°C , 930°C und 950°C sind jeweils drei Serien mit unterschiedlicher Überhitzung gefahren worden. Außerdem wurde der Einfluß des per Kaltfallenreinigung veränderten Sauerstoffgehalts des Natriums auf die Wartezeit untersucht. Im Anschluß an die Kaltfallenreinigung nach der Serie D wurde ein Schaden im Deckel des Testbehälters detektiert. Der neu eingeschweißte Deckel enthielt weder einen heißen Finger noch eine künstliche Bohrung. Nach erneuter Kaltfallenreinigung bei 120°C trat eine signifikante Verlängerung der Wartezeit auf. Auch eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes per KFR (KFT = 200°C) erbrachte eine nochmalige Verlängerung der Wartezeit. Mit

Rücksicht auf die zu erwartende Lebensdauer des Testbehälters bei der hohen Temperatur schien die Fortsetzung dieser Versuche (Wartezeiten bis zu 7 h) nicht sinnvoll. Zur Verringerung der Überhitzungen und Wartezeiten sind dann mehrere künstliche Siedekeime aus nitriertem Edelstahl in den Testbehälter eingebaut worden. Entgegen den Angaben in der Literatur [31, 32] zeigten diese Proben ein anderes Verhalten. Auch die Einleitung des Siedevorgangs mit Ultraschall wurde in dieser Phase versucht.

Eine Verringerung der Wartezeiten ist schließlich durch Anhebung der Natriumtemperatur von ca. 880 auf 930°C erzielt worden. Die Siedekeimverarmung nach mehrfacher Kaltfallreinigung führte auch bei dieser Temperatur zu sehr langen Wartezeiten. Nach nochmaliger Temperaturerhöhung auf 950°C wurden kürzere Wartezeiten gemessen, bis der Testbehälter schließlich nach längerem Betrieb bei dieser hohen Temperatur versagte. In Tabelle 2 sind die wesentlichen Phasen des Versuchsprogramms aufgelistet.

1. PHASE	VORVERSUCHE	
	KFR(KFT = 120°C)	
	Druckentlastungsversuche:	$700^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{Na}} \leq 800^{\circ}\text{C}$
	Aufheizversuche	: $T_{\text{Na}} \approx 880^{\circ}\text{C}$
2. PHASE	WARTEZEITVERSUCHE	$843^{\circ}\text{C} < T_{\text{Na}} < 887^{\circ}\text{C}$
	$\overline{T}_{\text{Na}}/^{\circ}\text{C}$	$\overline{\Delta T}_{\text{S}}/^{\circ}\text{C}$
	SERIE A: 887	215
	SERIE B: 886	296
	SERIE C: 884	254
	SERIE D: 843	248
	KFR(KFT = 200°C) → Schaden → Reparatur → KFR(KFT=120°C)	
	SERIE E: 883	296
	KFR(KFT = 120°C)	
	SERIE F: 885	299
	KFR(KFT = 120°C)	
	SERIE G: 882	295
3. PHASE	VERSUCHE MIT NITRIERTEN EDELSTAHLFLÄCHEN UND ULTRASCHALLEINGABE $T_{\text{Na}} = 880^{\circ}\text{C}$	
4. PHASE	WARTEZEITVERSUCHE	$T_{\text{Na}} \approx 930^{\circ}\text{C}$
	$\overline{T}_{\text{Na}}/^{\circ}\text{C}$	$\overline{\Delta T}_{\text{S}}/^{\circ}\text{C}$
	KFR(KFT = 120°C)	
	SERIE H: 929	334
	SERIE I: 933	230
	SERIE K: 929	169
	KFR(KFT = 200°C)	
	SERIE L: 930	228
	SERIE M: 934	336
	KFR(KFT = 120°C)	
	SERIE N: 931	334
5. PHASE	WARTEZEITVERSUCHE	$T_{\text{Na}} \approx 950^{\circ}\text{C}$
	$\overline{T}_{\text{Na}}/^{\circ}\text{C}$	$\overline{\Delta T}_{\text{S}}/^{\circ}\text{C}$
	SERIE OI: 950	191
	SERIE OII: 950	242
	SERIE OIII: 950	352
	SERIE PI: 957	195
	SERIE PII: 956	247
	SERIE PIII: 955	359
	Schaden am Testbehälterdeckel	
	KFR $\hat{=}$ Kaltfallenreinigung, KFT $\hat{=}$ Kaltfallentemperatur	
	$\overline{\Delta T}_{\text{S}}$ = Siedeverzug, \overline{T}_{Na} = Natriumtemperatur	

Tabelle 1: Übersicht zum Versuchsprogramm

4.2 Ergebnisse der Vorversuche

In 61 von 65 der mit Hilfe der Stellgetriebe durchgeführten Versuche war p_1 bei Siedebeginn $< 0,01$ bar, d.h. die Genauigkeit der Druckmessung wurde unterschritten. Abb. 11 zeigt diese Ergebnisse zusammen mit den Meßwerten der Druckmeßkopfkalibrierung.

Die Überhitzungs-Zeitverläufe der danach bei $T_{Na} = 880^\circ\text{C}$ durchgeführten Versuche sind in Abb. 12 angegeben. Die unterbrochen gezeichneten Kurven stellen die Versuche dar, bei denen die Überhitzung durch Aufheizen bei konstantem p_1 aufgeprägt wurde. Nachdem $T_{Na} = 880^\circ\text{C}$ erreicht war, ist das System in diesem Zustand bis zum Siedebeginn belassen worden.

Bei allen anderen Versuchen sind die Überhitzungen durch Reduzierung des Drucks bei konstantem T_{Na} eingestellt worden.

Die wesentlichen Aussagen am Ende dieser Versuchsphase waren:

- a) Im Testbehälter konnten von Anfang an sehr hohe Überhitzungen eingestellt werden.
- b) Der von Peppler [18] gefundene Wartezeiteffekt wurde bestätigt.
- c) Die künstliche Bohrung (0,4 \varnothing , 0,8 tief) im Zentrum des heißen Fingers fungierte nicht als Siedekeim. In keinem dieser Siedeversuche konnte anhand der Siedemuster der Siedebeginn eindeutig im Bereich des heißen Fingers detektiert werden. In einigen Versuchen ist der heiße Finger extrem beheizt worden, trotzdem setzte der Siedevorgang an einer anderen, d.h. kälteren Stelle im Testbehälter ein. Bei Aktivsein der künstlichen Bohrung hätten, im Vergleich zu Versuchen mit Pool-Geometrie und freier Natriumfläche [22], Überhitzungen von nur einigen 10°C erreicht werden dürfen.

In allen folgenden Versuchen ist deshalb der heiße Finger nicht mehr benutzt worden.

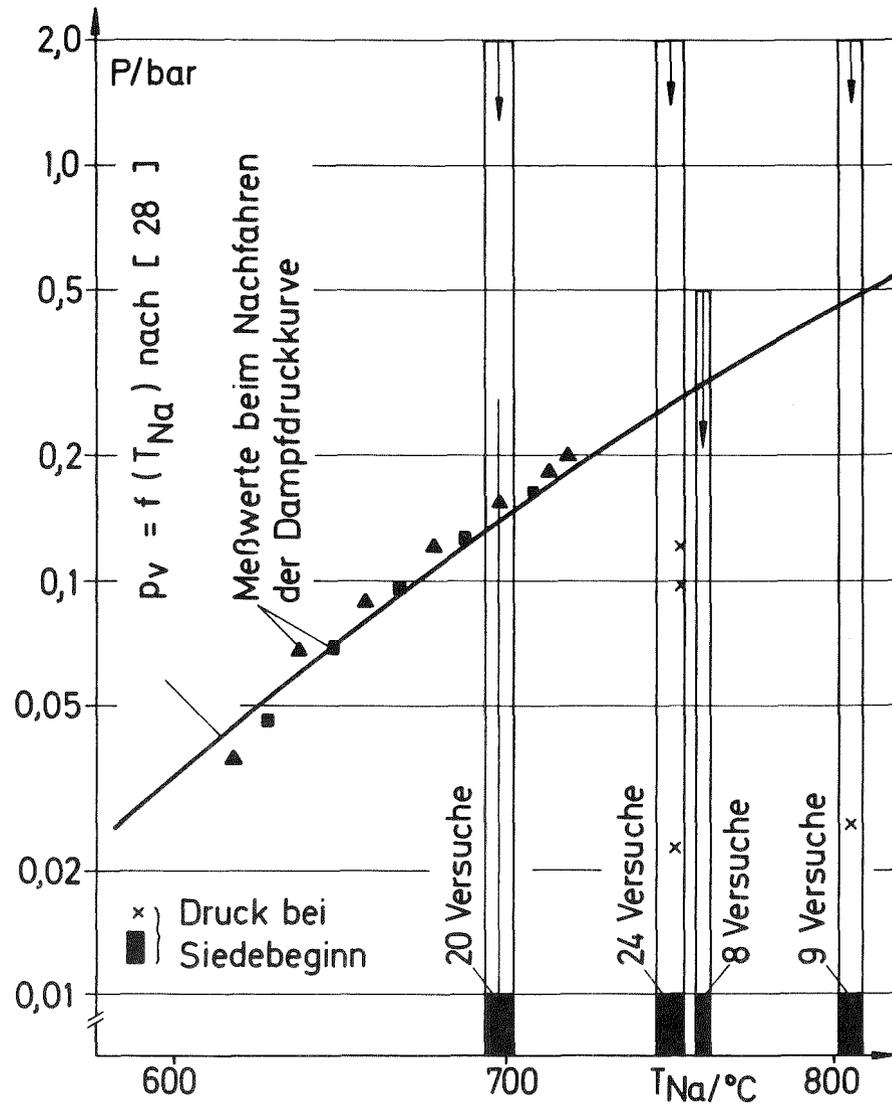


Abb. 11 Vorversuche, Druck bei Siedebeginn während der Druckentlastungsversuche, Vorortkalibrierung des Druckmesskopfes

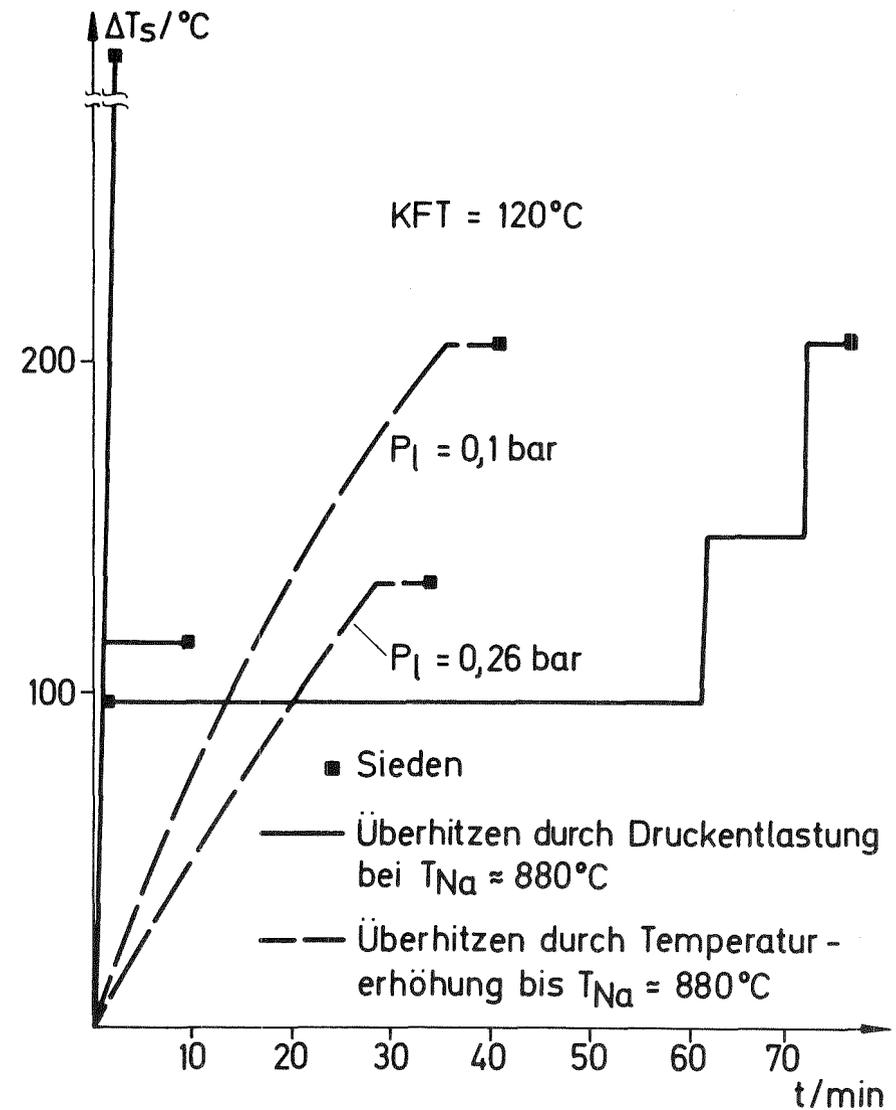


Abb. 12 Vorversuche zur Wartezeit, $\Delta T_S = f(t)$

4.3 Ergebnisse der Wartezeitversuche

In diesem Abschnitt werden die zahlenmäßig erfaßbaren Ergebnisse der Versuchsserien A bis P dargestellt. Die Analyse aller gemessenen Wartezeiten ergab, daß der Wartezeiteffekt wesentlich durch physiko-chemische Vorgänge im Mikrobereich der Grenzfläche Natrium/Edelstahl beeinflußt wird. Trotz sorgfältiger Bemühungen ist es nicht gelungen, die energetischen Verhältnisse in diesen Mikrobereichen reproduzierbar zu beeinflussen. Die statistische Natur des untersuchten Effektes wird u.a. daran deutlich, daß oft in unmittelbar aufeinanderfolgenden Versuchen die Wartezeit um Größenordnungen variierte, obwohl alle zugänglichen Versuchsparameter konstant gehalten wurden und die Apparatur weitestgehend von der Umwelt isoliert war. Die Größe der Überhitzungen und die Länge der Wartezeiten (bis zu 7 h) bei den hohen Temperaturen zeigen an, daß im untersuchten System ein extremer Reinheitsgrad realisiert worden ist. Eine allgemein gültige Abhängigkeit der Wartezeit von der Natriumtemperatur, der Überhitzung und vom Sauerstoffgehalt des Natriums im untersuchten Temperaturbereich konnte nicht gefunden werden. Die Ergebnisse weisen dagegen eindeutig nach, daß einerseits das Siedeverhalten des Systems z.B. durch kleinste Konzentrationsänderungen der Verunreinigungen im Natrium beeinflußt werden kann, andererseits aber die quantitative Auswirkung auf die energetischen Verhältnisse in der Grenzfläche fest/flüssig mit den heute verfügbaren Methoden auch nicht annähernd bestimmt oder gar vorhergesagt werden kann. Zum Beispiel kann die quantitative Beeinflussung eines extrem reinen Systems durch eine erneute Kaltfallenreinigung, bei der der Sauerstoffgehalt des Natriums nur um wenige ppm geändert wird, heute noch nicht angegeben werden.

Da während dieser Arbeit der Testbehälter zweimal im Deckelbereich versagte (auf die Schadensursache wird im Abschnitt 5.3 eingegangen werden), ist zunächst zu klären, ob und welche Versuche unter irregulären Bedingungen

durchgeführt worden sind. Nach Abschluß der Serie D ist eine drei Tage dauernde Kaltfallenreinigung (KFT = 200°C) durchgeführt worden. Danach sind bei 840°C an einem Tag drei Versuche gefahren worden, wobei der letzte nach $t_w > 2 \text{ h } 11 \text{ min}$ abgebrochen wurde. Am nächsten Tag signalisierte die Vakuumanzeige ein Leck im Testbehälter. Geringe Gasmengen im System konnten dabei auch wie folgt nachgewiesen werden: Bei gefülltem Testbehälter zeigte das Durchflußmessersignal nach einer schnellen Druckerhöhung per EMP deutliche Oszillationen. Die Schwingungsform - unterschiedliche Amplitudenhöhe ober- und unterhalb der Nulllinie - zeigte das bekannte Verhalten einer Gasfeder. Nach der Reparatur wurde die Gasfreiheit täglich sowohl wie früher über die Vakuumanzeige als auch durch diese Testmethode kontrolliert.

Alle Versuche der Serie D, insbesondere die letzten, ergaben Wartezeiten im Stundenbereich. Da auch noch nach der Kaltfallenreinigung eine lange Wartezeit gemessen wurde, kann davon ausgegangen werden, daß innerhalb der Serie D noch kein Schaden am Testbehälter vorgelegen hat. Die nachträgliche Sichtung der Siedemuster der Serie D ergab auch hier keinen Hinweis auf Unregelmäßigkeiten. Aus diesen Gründen sind nur die Versuche nach der Kaltfallenreinigung im Anschluß an die Serie D bei der Auswertung nicht berücksichtigt worden.

Das zweite Versagen des Testbehälters trat während der laufenden Serie P ein. Die oben beschriebene Kontrolle auf Gasfreiheit der Apparatur bei Versuchsbeginn am letzten Tag ergab keinerlei Hinweis auf einen Schaden. Die im Vergleich zu den vorherigen Versuchen kleinen Wartezeiten der letzten Versuche an diesem Tag deuteten schon frühzeitig auf eine signifikante Veränderung im Testbehälter hin. Direkt nach der Abkühlung des Natriums im Testbehälter auf ca. 300°C wurde dann über die Oszillationen des Durchflußmessersignals eine Gasphase im Testbehälter nachgewiesen. Während der Abkühlphase hatte der Testbehälter also von außen eine

Gasmenge aufgenommen, die eine Überhitzbarkeit des Natriums mit Sicherheit verhindert hätte.

Anhand der Wartezeiten und der Siedemuster kann der Versagenszeitpunkt weiter eingegrenzt werden.

In Abb. 13 sind die bei den drei verschiedenen Überhitzungen gemessenen Wartezeiten der Serie P in chronologischer Reihenfolge dargestellt. Die Natriumtemperatur betrug ca. 950°C. Die Wartezeit bei P 26 ist vergleichbar mit den früheren Versuchen bei gleicher Überhitzung P 5 - P 8. Ab P 27 weichen die Wartezeiten deutlich von vergleichbaren vorherigen Versuchen P 9 - P 17 ab. Aufgrund dieses Histogramms kann der Versagenszeitpunkt in der Nähe von P 26 vermutet werden.

Bild 4 zeigt alle Siedemuster des letzten Versuchstages (P 18 - P 34). Der Schaden wurde nachträglich im Deckel des Testbehälters lokalisiert. Wenn der Siedevorgang im Schadensbereich eingeleitet wird, muß sich, wegen des axialen Temperaturprofils im Testbehälter, ein charakteristisches Siedemuster ergeben. Da im Deckelbereich die höchsten Temperaturen liegen, muß außerdem der Druck bei Siedebeginn sprunghaft auf den Maximalwert ansteigen. Wird der Siedevorgang in einem unteren, d.h. kälteren Bereich eingeleitet, so ist der erste Druckanstieg ebenfalls steil, es folgt aber ein langsamerer weiterer Anstieg auf den Maximalwert, da die Dampfphase erst zu einem späteren Zeitpunkt die oberen heißeren Zonen erreicht. P 22 zeigt einen derartigen Druckverlauf. Von P 26 ab tritt mit einer Ausnahme (P 32) nur noch ein Siedemuster auf. Der schnelle Druckanstieg auf den Maximalwert und der Verlauf der Temperaturen bei Siedebeginn sind gleich und zeigen an, daß der Siedevorgang an einer definierten Stelle und im Deckelbereich eingeleitet worden ist. Die ersten Versuche dieses Tages weisen dagegen ein sich häufig änderndes Siedemuster auf, was auch bei den früheren Versuchsserien beobachtet wurde.

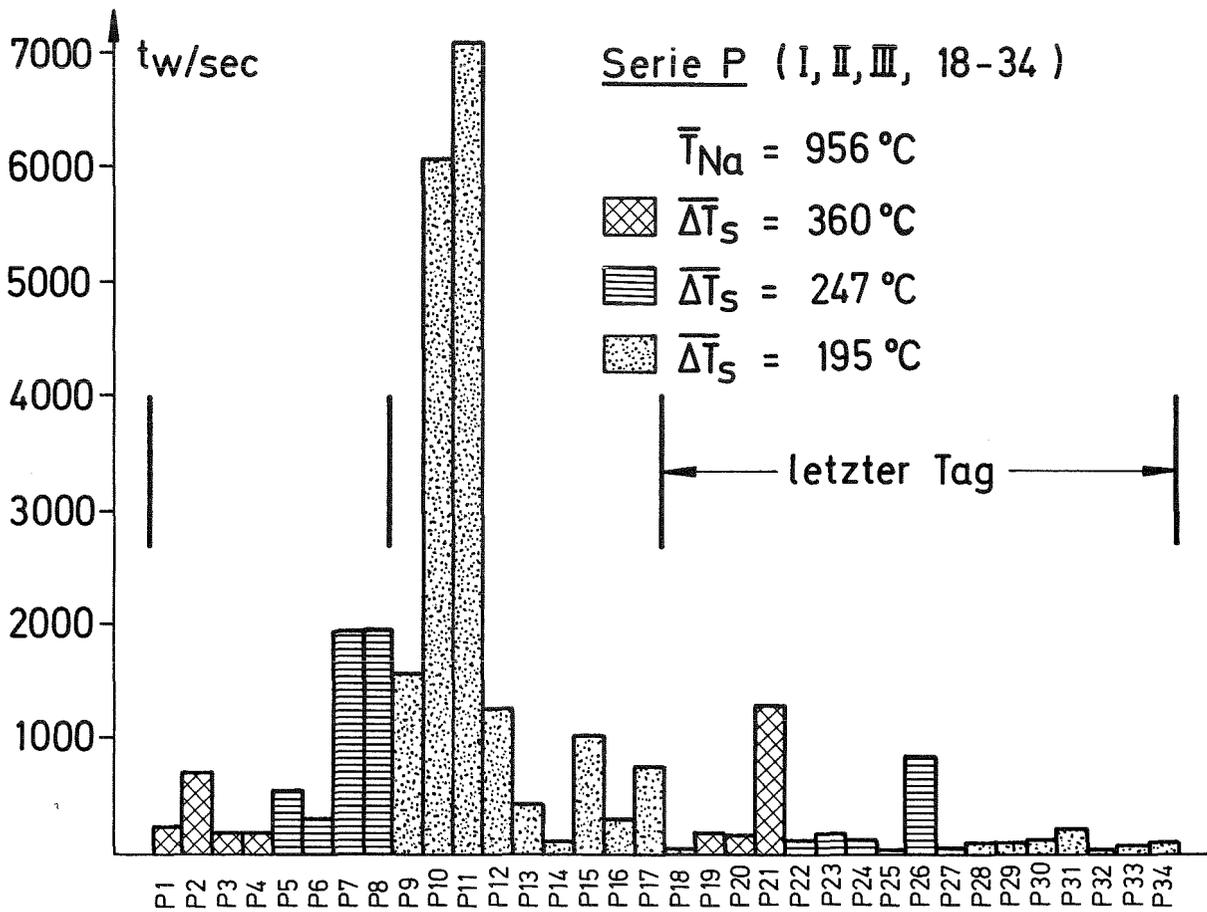


Abb. 13 Wartezeiten der Serie P (I, II, III, 18-34)

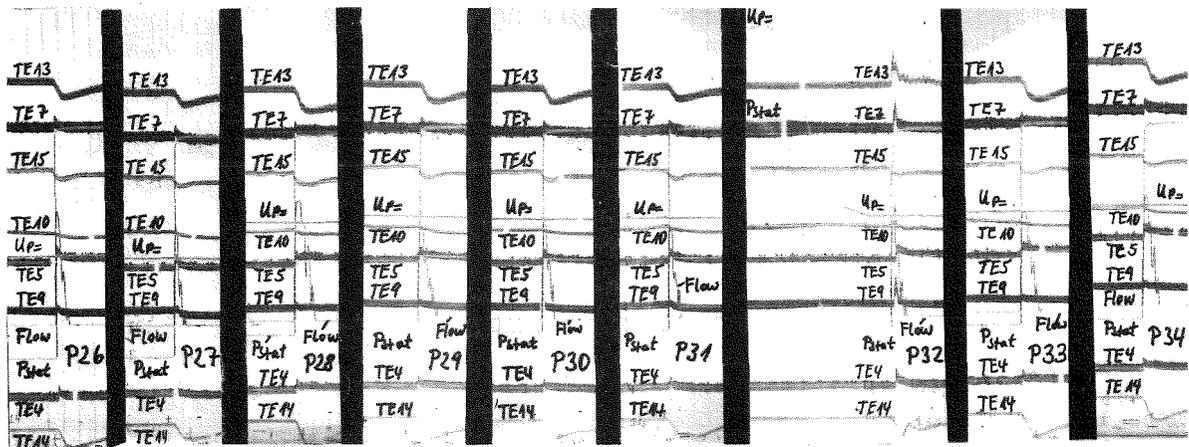
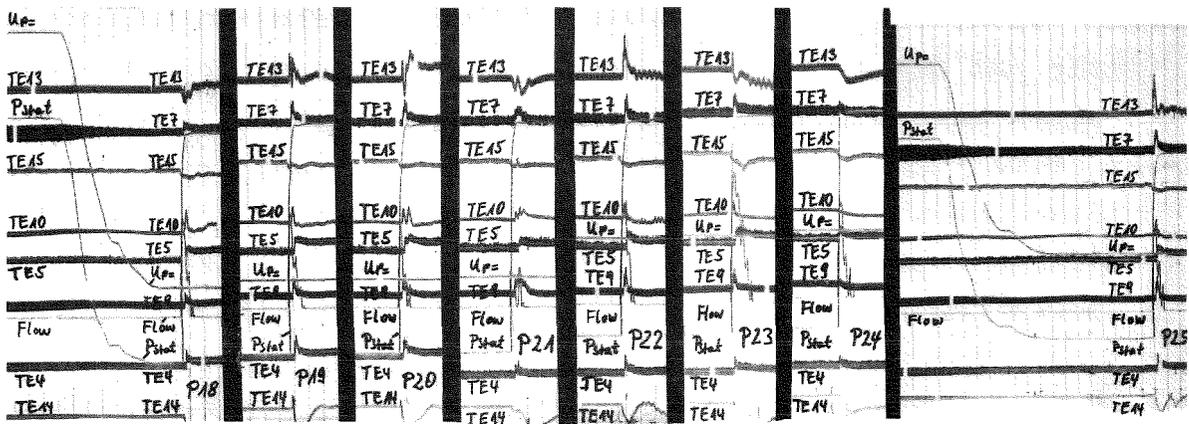


Bild. 4 Schadenserkennung mit Siedemustern

Die Vakuumkontrolle vor Versuchsbeginn, die gemessenen Wartezeiten und die Siedemuster sprechen somit eindeutig dafür, daß der Testbehälter zu Beginn der Versuche am letzten Tag noch intakt war und erst während der anschließend durchgeführten Versuche einen Schaden erlitten hat. Deshalb sind alle Versuche des letzten Tages (P 18 - P 34) bei der Auswertung nicht berücksichtigt worden.

Zu bemerken ist noch, daß der Schaden in beiden Fällen sehr frühzeitig detektiert werden konnte. Ein Austreten von Natrium aus der Apparatur wurde zu keinem Zeitpunkt beobachtet.

Eine geringe Anzahl der Versuche konnte bei der Auswertung ebenfalls nicht berücksichtigt werden. Besonders während der ersten Zeit mußten einige Versuche vor Siedebeginn abgebrochen werden, wenn nach Überschreitung der normalen Dienstzeit vom noch anwesenden Personal keine sichere Schadensbekämpfung bei denkbaren Störfällen gewährleistet war. Da die Berücksichtigung der bis zum Versuchsabbruch erzielten Wartezeiten eine willkürliche Beeinflussung der Ergebnisse bedeutet hätte, sind diese Werte nicht in die Auswertung eingegangen. Von der Serie G ab ist dagegen kein Wartezeitversuch vorzeitig beendet worden.

Die wesentlichen Aussagen aufgrund der gemessenen Wartezeiten sind:

A. Zunahme der Wartezeit nach erneuter Kaltfallenreinigung

Im Anschluß an die

Serie E ($\bar{T}_{\text{Na}} = 883^{\circ}\text{C}$, $\Delta\bar{T}_{\text{S}} = 296^{\circ}\text{C}$, KFT = 120°C)

ist eine Kaltfallenreinigung bei KFT = 200°C durchgeführt worden. Die anschließend innerhalb der

Serie F ($\bar{T}_{\text{Na}} = 885^{\circ}\text{C}$, $\Delta\bar{T}_{\text{S}} = 299^{\circ}\text{C}$, KFT = 200°C)

gemessenen Wartezeiten sind deutlich größer als die der Serie E.

Bei $T_{Na} = 930^{\circ}\text{C}$ ist dieser Effekt ebenfalls gemessen worden. Hier sind die

- Serie H ($\bar{T}_{Na} = 929^{\circ}\text{C}$, $\Delta\bar{T}_S = 334^{\circ}\text{C}$, $\text{KFT} = 120^{\circ}\text{C}$)
- und Serie M ($\bar{T}_{Na} = 934^{\circ}\text{C}$, $\Delta\bar{T}_S = 336^{\circ}\text{C}$, $\text{KFT} = 200^{\circ}\text{C}$)
- sowie Serie I ($\bar{T}_{Na} = 933^{\circ}\text{C}$, $\Delta\bar{T}_S = 230^{\circ}\text{C}$, $\text{KFT} = 120^{\circ}\text{C}$)
- und Serie L ($\bar{T}_{Na} = 930^{\circ}\text{C}$, $\Delta\bar{T}_S = 228^{\circ}\text{C}$, $\text{KFT} = 200^{\circ}\text{C}$)

zu vergleichen. In Abb. 14 sind diese Serien in Histogrammform dargestellt. Wegen der mehrstündigen Wartezeiten innerhalb der Serien F und L ist hier aus ökonomischen Gründen (Lebensdauer der Apparatur bei den vorliegenden Temperaturen) eine kleinere Anzahl von Versuchen gefahren worden.

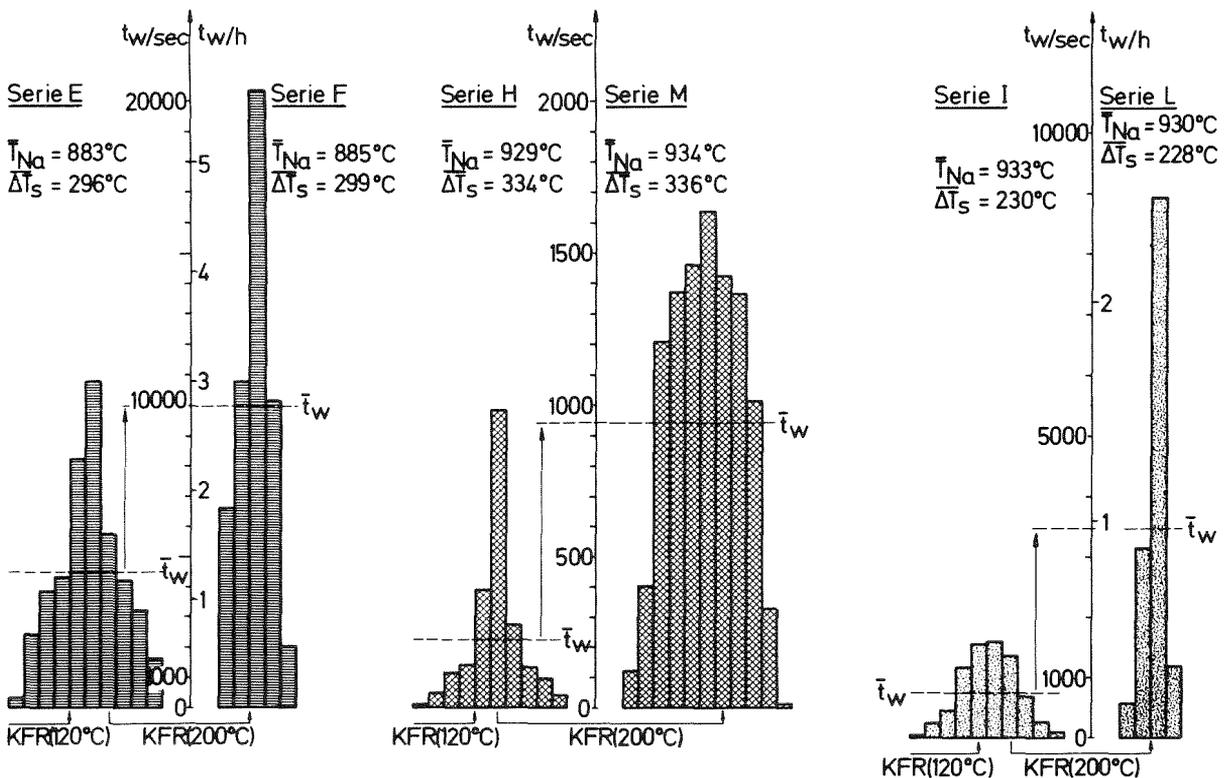


Abb. 14 Anstieg der Wartezeit nach erneuter Kaltfallenreinigung bei $\text{KFT} = 200^{\circ}\text{C}$ (erste KFR bei 120°C)

B. Irreversibler Einfluß der Kaltfallenreinigung

Der Zyklus: → KFR (KFT = 120°C) → Wartezeitversuche Serie n
 → KFR (KFT = 200°C) → Wartezeitversuche Serie n+1
 → KFR (KFT = 120°C) → Wartezeitversuche Serie n+2

ergab bei $T_{Na} \approx 885^\circ\text{C}$ und $T_{Na} \approx 930^\circ\text{C}$ einen Anstieg der Wartezeit von der Serie n zur Serie n+2. Anhand der

Serie E ($\bar{T}_{Na} = 883^\circ\text{C}$, $\Delta\bar{T}_S = 296^\circ\text{C}$, KFT = 120°C)
 und Serie G ($\bar{T}_{Na} = 882^\circ\text{C}$, $\Delta\bar{T}_S = 295^\circ\text{C}$, KFT = 120°C)
 sowie Serie H ($\bar{T}_{Na} = 929^\circ\text{C}$, $\Delta\bar{T}_S = 334^\circ\text{C}$, KFT = 120°C)
 und Serie N ($\bar{T}_{Na} = 931^\circ\text{C}$, $\Delta\bar{T}_S = 334^\circ\text{C}$, KFT = 120°C)

ist dieser Sachverhalt in Abb. 15 dargestellt.

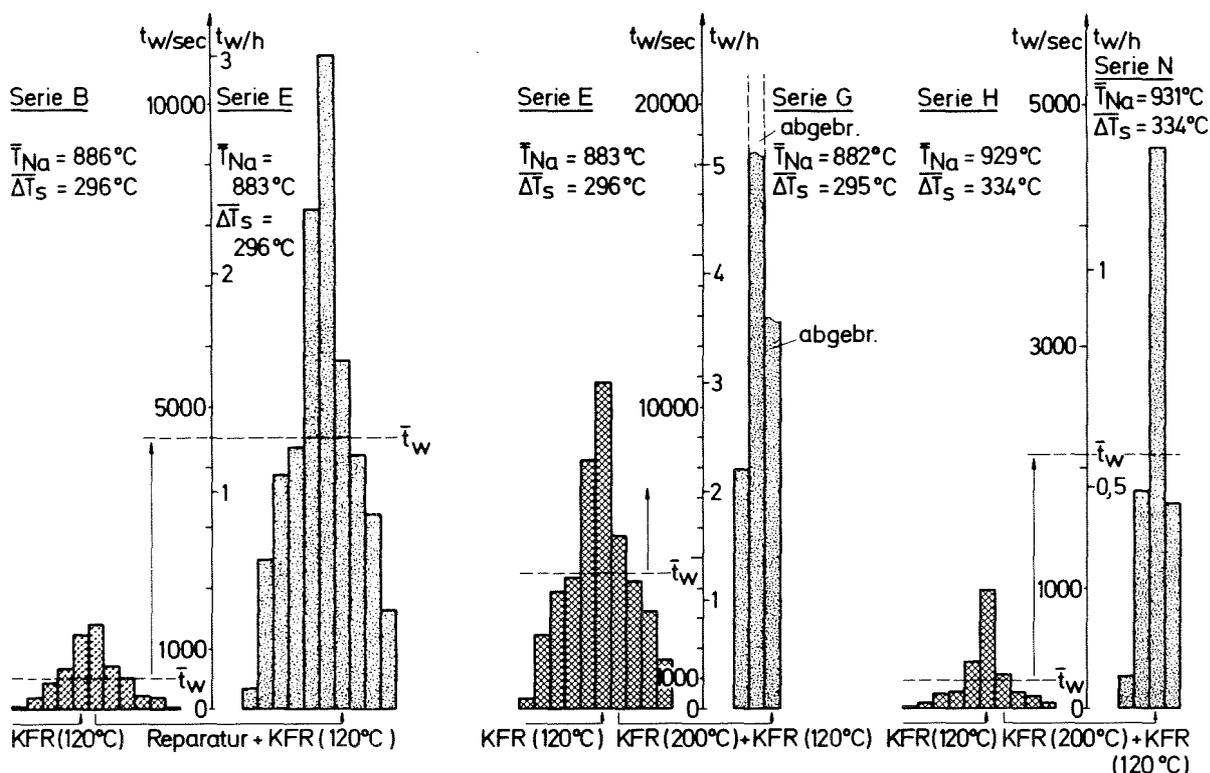


Abb. 15 Irreversibler Einfluß der Kaltfallenreinigung auf die Wartezeit

Nach der Reparatur des Testbehälters ist die Serie E im Anschluß an eine Kaltfallenreinigung (KFT = 120°C) gefahren worden. Bei Reproduzierbarkeit hätten die Wartezeiten der

Serie B ($\bar{T}_{Na} = 886^{\circ}\text{C}$, $\Delta\bar{T}_S = 296^{\circ}\text{C}$, KFT = 120°C)

und Serie E ($\bar{T}_{Na} = 883^{\circ}\text{C}$, $\Delta\bar{T}_S = 296^{\circ}\text{C}$, KFT = 120°C)

übereinstimmen müssen. Abb. 15 weist dagegen eine Vergrößerung der mittleren Wartezeit um den Faktor 8,7 aus.

C. Abnahme der Wartezeit nach Temperaturerhöhung

Die Anhebung der Natriumtemperatur um einige 10°C führte bei konstanter Sättigungstemperatur zu einer erheblichen Verringerung der Wartezeit. Während bei den Serien E, F und G mehrstündige Wartezeiten die Regel waren, ergaben sich nach der Anhebung der Natriumtemperatur von ca. 885°C auf ca. 930°C Wartezeiten im Minutenbereich (Serie H).

Die Temperaturanhebung von ca. 930°C auf ca. 950°C erbrachte dann zu einem späteren Zeitpunkt nochmals den gleichen Effekt.

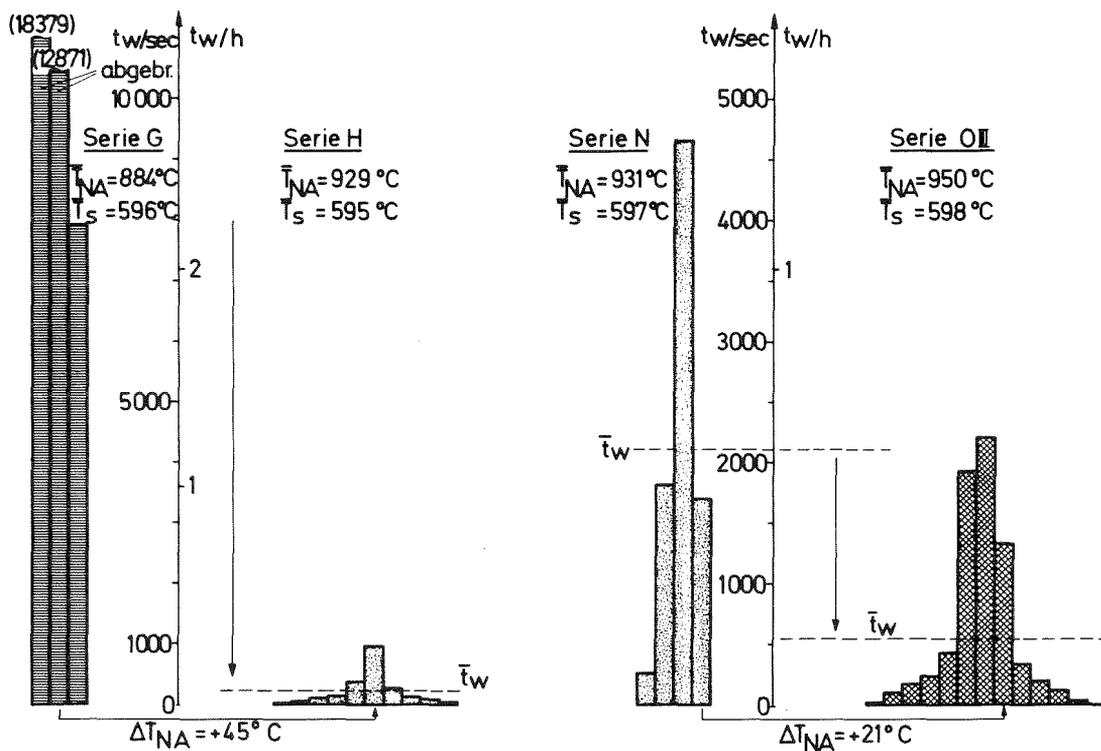


Abb. 16 Reduzierung der Wartezeit durch Temperaturerhöhung

Hier sind die

Serie N ($\bar{T}_{Na} = 931^{\circ}\text{C}$, $T_s = 597^{\circ}\text{C}$)

und Serie OI ($\bar{T}_{Na} = 950^{\circ}\text{C}$, $T_s = 598^{\circ}\text{C}$)

zu vergleichen. Die graphische Darstellung zeigt Abb. 16.

D. Einfluß der Versuchsreihenfolge

Die Serien O und P sind bei gleicher Natriumtemperatur von ca. 950°C gefahren worden. Auch die aufgeprägten Überhitzungen waren gleich. Der einzige Unterschied bestand in der Versuchsreihenfolge. Während der Serie O sind nacheinander Versuche mit kleiner ($\overline{\Delta T}_s = 191^{\circ}\text{C}$, OI), mittlerer ($\overline{\Delta T}_s = 242^{\circ}\text{C}$, OII) und hoher ($\overline{\Delta T}_s = 352^{\circ}\text{C}$, OIII) Überhitzung gefahren worden. In der Serie P sind dagegen erst mehrere Versuche mit gleicher Überhitzung durchgeführt worden, bevor eine andere Überhitzung eingestellt wurde. Wegen des vorzeitigen Versagens des Testbehälters enthält die Serie P allerdings nur relativ wenige Versuche. Trotzdem zeigt ein Vergleich beider Serien, daß die Deaktivierungszeit von 20 min nicht ausreichend war, um gleiche Anfangsbedingungen bei allen Versuchen einzustellen. Die Tatsache, daß das System längere Zeiten bei hoher Überhitzung gehalten wurde, wirkte sich bei dem unmittelbar folgenden Versuch mit niedriger Überhitzung noch aus und führte zu einer Beeinflussung der gemessenen Abhängigkeit zwischen Wartezeit und Überhitzung. In Abb. 17 ist dieser Sachverhalt dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sind die zu den entsprechenden Überhitzungen gehörenden Wartezeiten in Histogrammen dargestellt. Die einzelnen Versuche sind in den darunter angeordneten Diagrammen eingetragen. Zusammen mit dem Mittelwert der Wartezeit \bar{t}_w und der Streuung des Mittelwertes σ_{t_w} sind zusätzlich die aus einer Regressionsrechnung gewonnenen Ausgleichsgeraden eingetragen. Bei dieser Regressionsrechnung wurde im untersuchten Bereich als erste Näherung eine lineare Abhängigkeit zwischen

Wartezeit und Überhitzung unterstellt:

$$t_w = A - B \cdot \Delta T_s \quad (11)$$

Die Koeffizienten A und B berechnen sich nach [33_7]

$$B = - \left(\sum_{i=1}^n t_{wi} \cdot \Delta T_{si} - \bar{t}_w \sum_{i=1}^n \Delta T_{si} \right) / \left(\sum_{i=1}^n \Delta T_{si}^2 - \overline{\Delta T_s} \sum_{i=1}^n \Delta T_{si} \right) \quad (12)$$

$$A = \bar{t}_w + \overline{\Delta T_s} \cdot B \quad (13)$$

mit $\bar{t}_w = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_{wi}$ und $\overline{\Delta T_s} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta T_{si}$ (14)

wobei n die Zahl aller Versuche ist.

Der Korrelationskoeffizient μ nach Pearson ist ebenfalls angegeben und berechnet sich aus [33_7]

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta T_{si} - \overline{\Delta T_s}) (t_{wi} - \bar{t}_w)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta T_{si} - \overline{\Delta T_s})^2 \sum_{i=1}^n (t_{wi} - \bar{t}_w)^2}} \quad (15)$$

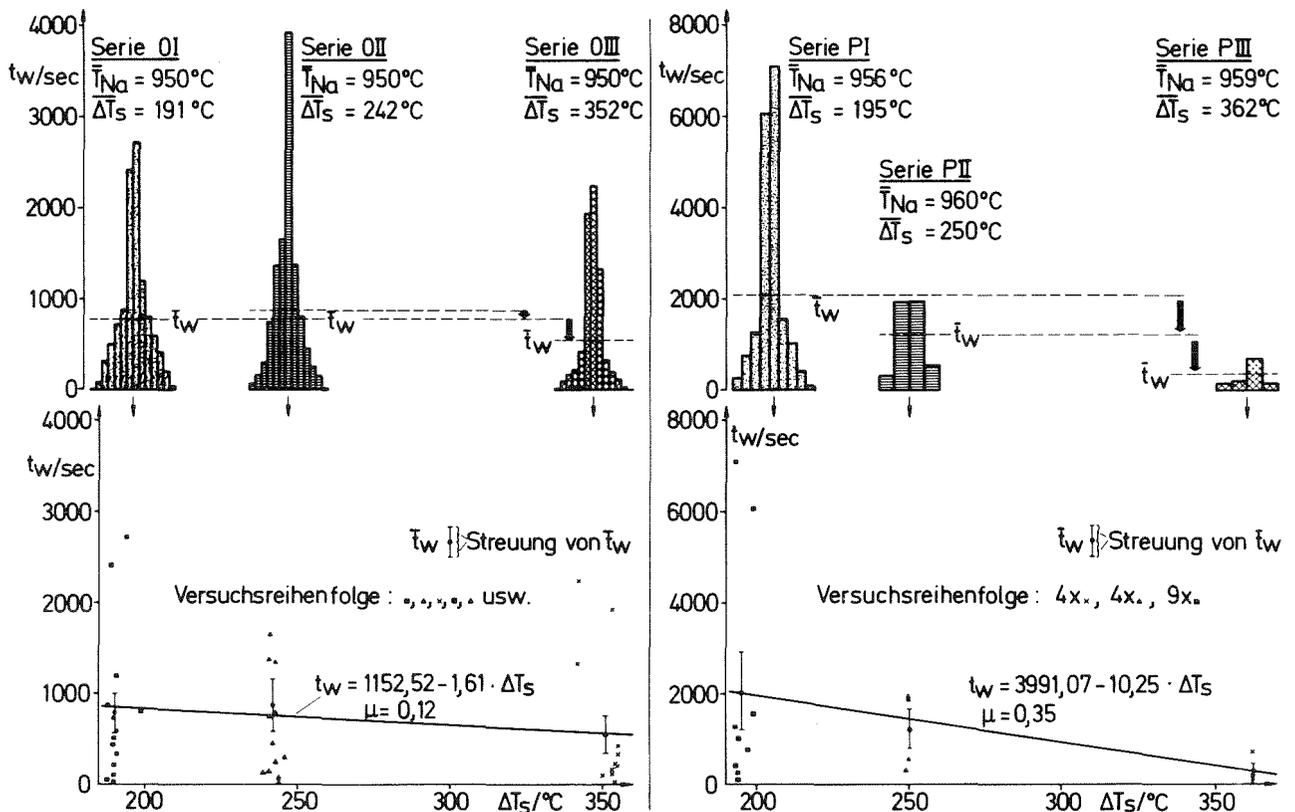


Abb. 17 Einfluß der Versuchsreihenfolge auf die Abhängigkeit zwischen Wartezeit t_w und Überhitzung ΔT_s

Für $\mu = 0$ ist keine Abhängigkeit zwischen Wartezeit und Überhitzung gegeben, für $\mu = 1$ liegt dagegen eine starke Abhängigkeit vor. Eine quantitative Beurteilung für $0 < \mu < 1$ ist dagegen nicht möglich.

Die Entscheidung, ob die gemessenen Abhängigkeiten zwischen Wartezeit und Überhitzung statistisch gesichert sind, wird deshalb besser über die Streuung der Mittelwerte vorgenommen.

E. Abnahme der Wartezeit mit steigender Überhitzung

Die innerhalb der Serie P ($T_{Na} = 950^{\circ}\text{C}$) gefundene Abhängigkeit zwischen Wartezeit und Überhitzung wurde auch bei $T_{Na} = 885^{\circ}\text{C}$ bzw. 930°C gefunden. Die Versuchsreihenfolge entsprach dabei der, die bei der Serie P angewendet wurde. In Abb. 18 und 19 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

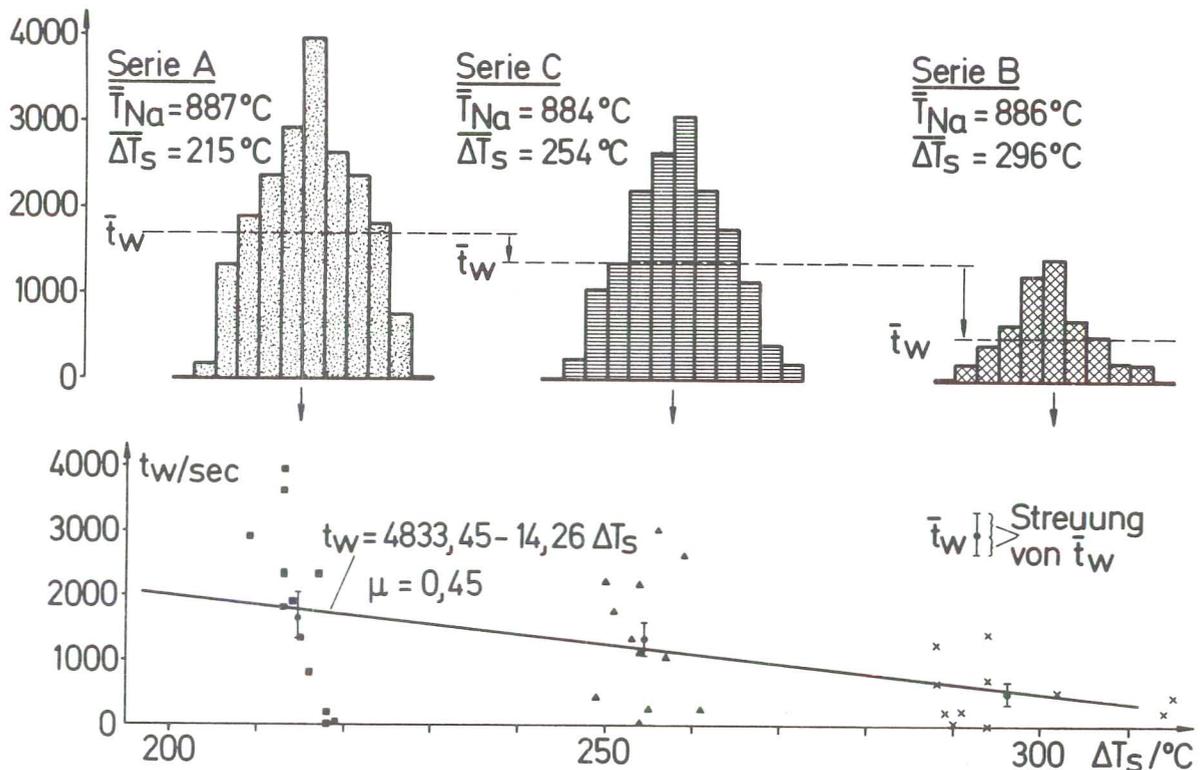


Abb. 18 Abhängigkeit zwischen Wartezeit t_w und Überhitzung ΔT_S bei $T_{Na} \approx 885^{\circ}\text{C}$

In beiden Fällen und ebenso bei der Serie P würde jede Ausgleichsgerade, die innerhalb des Streubereiches der Mittelwerte liegt, eine deutlich von Null verschiedene Steigung haben. Dieser Sachverhalt und auch die Größe der Korrelationskoeffizienten zeigen eine statistisch gesicherte Abhängigkeit zwischen Wartezeit und Überhitzung an.

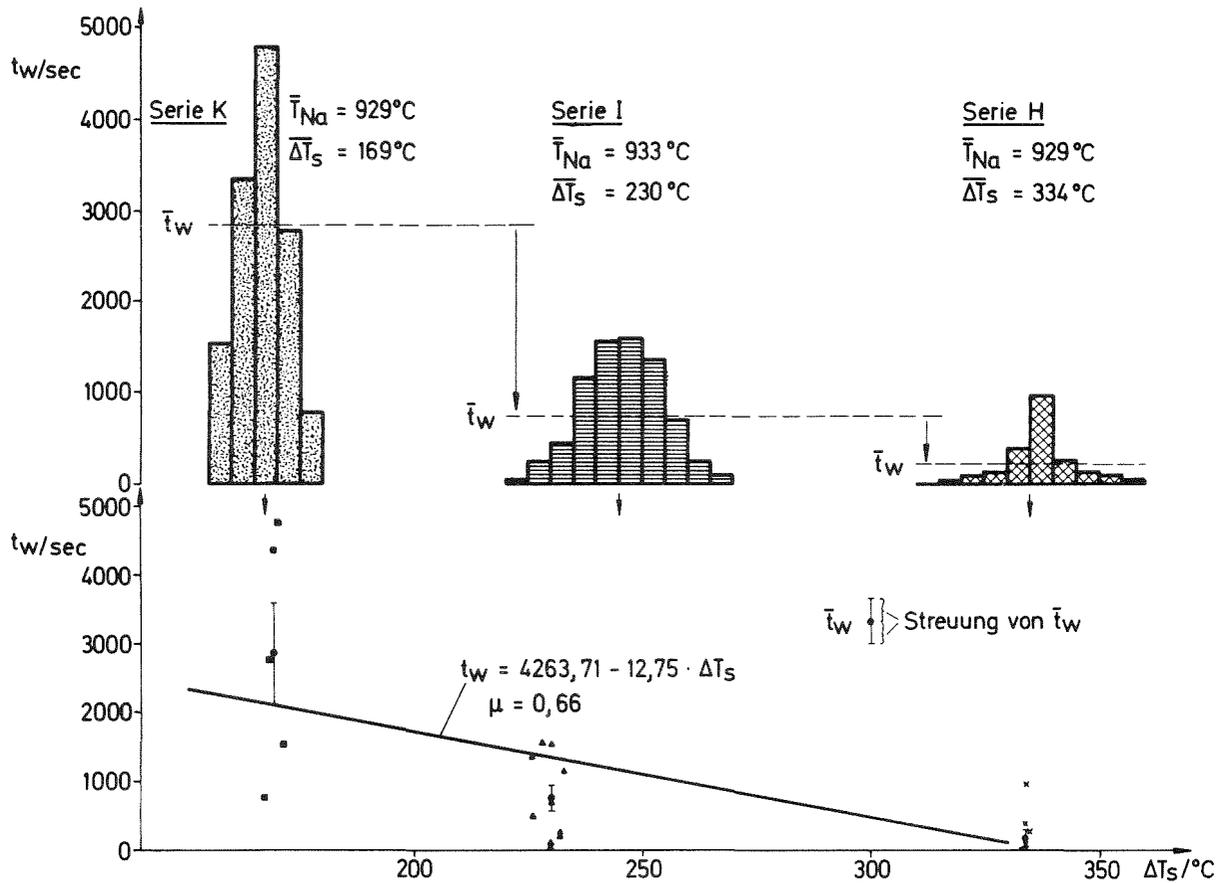


Abb. 19 Abhängigkeit der Wartezeit t_w von der Überhitzung ΔT_s bei $T_{Na} = 931^\circ\text{C}$

Obwohl bei $T_{Na} = 885^\circ\text{C}$, 930°C und 950°C je eine Serie bei der Sättigungstemperatur von ca. 590°C gefahren worden ist, kann - wegen des irreversiblen Einflusses der zwischen diesen Serien durchgeführten Kaltfallenreinigungen - keine Abhängigkeit in der Form

$$t_w = f(T_{Na}) \quad T_s = \text{const.}$$

angegeben werden. Innerhalb der Versuchsphasen, die ohne zwischenzeitliche Kaltfallenreinigung durchgeführt worden sind, ist die Angabe einer derartigen Beziehung erlaubt. Durch Kombination der Serien C und D bzw. B und D ergeben sich die in der Abb. 20 dargestellten Abhängigkeiten:

Bei konstanter Sättigungstemperatur nimmt die Wartezeit mit zunehmender Natriumtemperatur ab. Bei konstanter Überhitzung wird die Wartezeit mit steigender Natriumtemperatur ebenfalls kleiner.

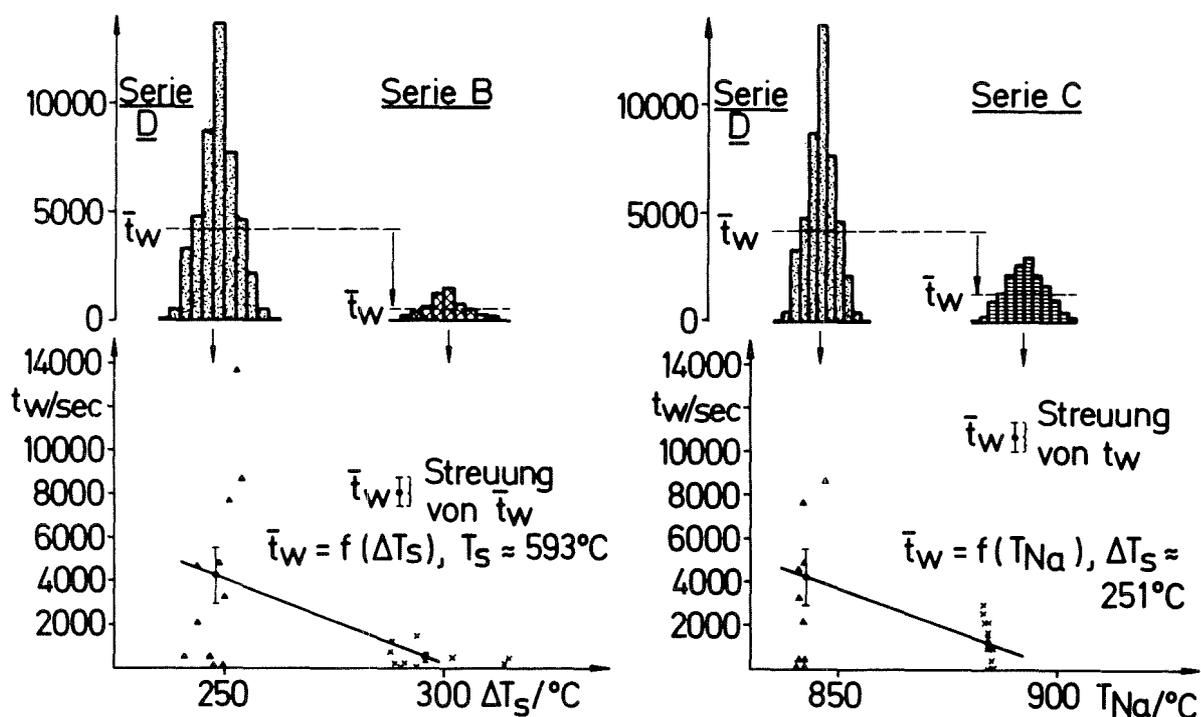


Abb. 20 Abhängigkeit der Wartezeit von Überhitzung ΔT_s und Natriumtemperatur T_{Na}

Rückblickend läßt sich zu den in diesem Abschnitt angegebenen Ergebnissen feststellen, daß eine größere Anzahl von Versuchen in manchen Serien wünschenswert gewesen wäre. Wegen der sehr zeitintensiven Versuche mußte hier aber ein Kompromiß gefunden werden. Das Versagen des Testbehälters rechtfertigte nachträglich den eingeschlagenen Weg. Die empfindliche Reaktion

des Systems auf physiko-chemische Änderungen im Mikrobereich infolge von Kaltfallenreinigungen machten zudem schon frühzeitig deutlich, daß im Rahmen dieser ersten systematischen Untersuchung des Wartezeiteffektes bei Flüssigmetallen keine für beliebige Natrium-Siedeversuchsapparaturen quantitativ gültigen Ergebnisse gewonnen werden konnten. Dementsprechend stand die Erfassung möglichst vieler Einflußgrößen auf die Wartezeit im Vordergrund, wobei eine qualitative Übertragung dieser Ergebnisse auf Systeme vergleichbarer Reinheit angenommen werden darf.

4.4 Ergebnisse der Siederversuche mit nitrierten Proben

Bei Anwesenheit nitrierter Edelstahlflächen in Natrium hat Spiller [31, 32] in speziellen Versuchen eine fast vollständige Unterdrückung der Überhitzbarkeit erzielt. Da die vorliegende Apparatur die sichere Einstellung großer Überhitzungen zuließ, sind drei nitrierte Proben in den Testbehälter eingebaut und untersucht worden.

Den Einbau und die Instrumentierung zeigt Abb. 2. In Tabelle 3 sind die verwendeten Werkstoffe, die Größe der Probenoberflächen, das Nitrierverfahren, die Bedingungen während der Reinigungsphase und die gemessenen Überhitzungen angegeben.

Mit der Probe Nr. 1 konnte schon beim ersten Versuch eine große Überhitzung (280°C) eingestellt und über 108 min aufrechterhalten werden, ohne daß der Siedevorgang einsetzte.

Die Proben Nr. 2 und 3)* zeigten nach anfänglicher Unterdrückung jegliche Überhitzung im Testbehälter einen Anstieg der Überhitzbarkeit mit fortschreitender Zeit. Eine Regenerierung der nitrierten Proben nach längerem Stillstand der Apparatur trat nicht ein. Aufgrund des axialen Temperaturprofils im Testbehälter konnte nachgewiesen werden, daß bei den Versuchen mit erfolgreicher Siedeverzugsunterdrückung der Siedebeginn im

)* von K.H.Spiller (EURATOM/ISPRA) freundlicherweise zur Verfügung gestellt

Proben Nr.	Material und Vorbehandlung	Siedeveruche			Kommentar	
		Nr.	T*/°C	ΔT _S */°C		
1	1.4571 Im Zyan-Bad nitriert (1,5 h bei 570°C) Kaltfallenreinigung KFT = 120°C Dauer: 72 h nitr. Fläche: 38 mm ²	1	850	280	Kein Sieden nach 108 min, Versuch abgebrochen	
2	1.4861 Im NH ₃ -Strom nitriert ¹⁾ keine Kaltfallenreinigung nitr. Fläche: 116mm ²	1	852	-37	ΔT _S ≈ 0	
		2	852	-38		
		3	852	171,5	Sieden während der Druckentlastung	
		4	852	255		
		Pause von 4 Tagen				
		5	850,5	250	Sieden nach 39,2 min	
		6	852	255	kein Sieden nach 123 min, abgebr.	
3	1.4861 Im NH ₃ -Strom nitriert (5 h bei 630°C) ¹⁾ Kaltfallenreinigung KFT = 120°C Dauer: 113 h nitr. Fläche: 118mm ²	1	849,3	-38	ΔT _S ≈ 0	
		2	849	181,6	Sieden während der Druckentlastung	
		3	849	170,5		
		4	848	253		
		5	848	255	Sieden nach 1,8 min	
		Pause von 2 Monaten				
		6	2	852	bis 358	kein Sieden, nach 24 min, abgebrochen
		7		852	bis 377	

T* = Natriumtemperatur an der nitr. Probe,

ΔT_S* = Überhitzung an der nitr. Probe,

ΔT_Smax = größte Überhitzung im Testbehälter (heißeste Stelle)

)¹⁾ in einer Charge nitriert,)²⁾ mit US-Eingabe, siehe Abb. 21

Tabelle 3 Überhitzungen an nitrierten Edelstahlflächen

heißen, oberen Bereich des Testbehälters, d.h. in einer Entfernung von ca. 8 cm von der nitrierten Probe einsetzte, während die nitrierte Probe selbst noch unterkühlt war.

Bild 5 zeigt die wesentlichen Phasen von Versuch Nr. 1 bis 5, die mit der Probe Nr. 3 durchgeführt wurden.

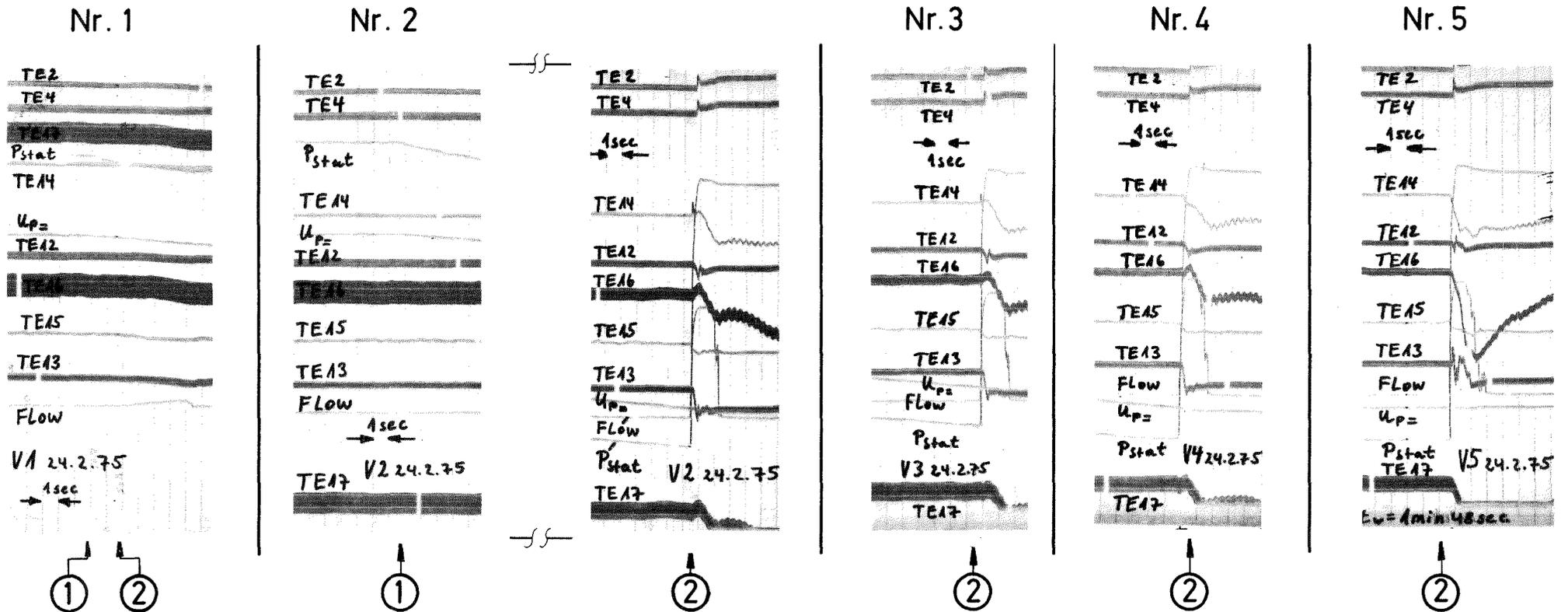
In Versuch 1 signalisierte schon kurz nach Beginn der Druckabsenkung (4 min-Getriebe) der Durchflußmesser den Ausfluß von Natrium aus dem Testbehälter. Von diesem Zeitpunkt ab folgte der Druck nicht mehr der weiter abfallenden Pumpenspannung ($U_{p=}$). Da kein Druckanstieg erfolgte, kann keine nennenswerte Überhitzung im Testbehälter vorgelegen haben. Die höchste gemessene Natriumtemperatur (TE 2) und der Druck bei Siedebeginn ergeben eine Überhitzung von 2°C , die innerhalb der Meßunsicherheit liegt. Die nitrierte Probe (TE 16) war dagegen noch um 38°C unterkühlt.

Im unmittelbar danach durchgeführten zweiten Versuch konnte dagegen eine Überhitzung von ca. 182°C an der nitrierten Probe erreicht werden. Der schnelle Druckanstieg auf den Maximalwert zeigt, ebenso wie das erste Ansprechen der Thermoelemente, daß der Siedevorgang nicht an der nitrierten Probe eingeleitet wurde.

Mit zunehmender Betriebszeit konnten auch trotz nitrierter Proben lange Wartezeiten gemessen werden (Versuche 5 und 6 mit Probe Nr. 2).

4.5 Ergebnisse der Siedeversuche mit Ultraschalleingabe

Siedekeime, die aus partiell gefluteten Kavitäten bestehen, besitzen Eigenfrequenzen im 100 kHz-Bereich [34]. Aus diesem Grund wurde versucht, den Siedebeginn durch Eingabe hochfrequenter Druckpulsationen zu triggern. Der experimentelle Aufbau ist aus Abb. 2 ersichtlich. Unter Annahme pessimistischer Wirkungsgrade bei der Umwandlung der elektrisch an der



$T^* = 849^\circ\text{C}$
 $\Delta T_S^* = -38^\circ\text{C}$
 $\Delta T_S = 2^\circ\text{C}$

① Beginn der Druckentlastung mit 4-min Getriebe
 $T^* \hat{=}$ Na-Temperatur an der nitr. Probe
 $\Delta T_S^* =$ Siedeverzug an der nitr. Probe

$T^* = 849^\circ\text{C}$
 $\Delta T_S^* = 181,6^\circ\text{C}$

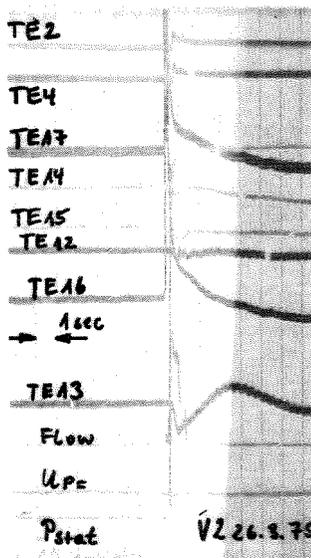
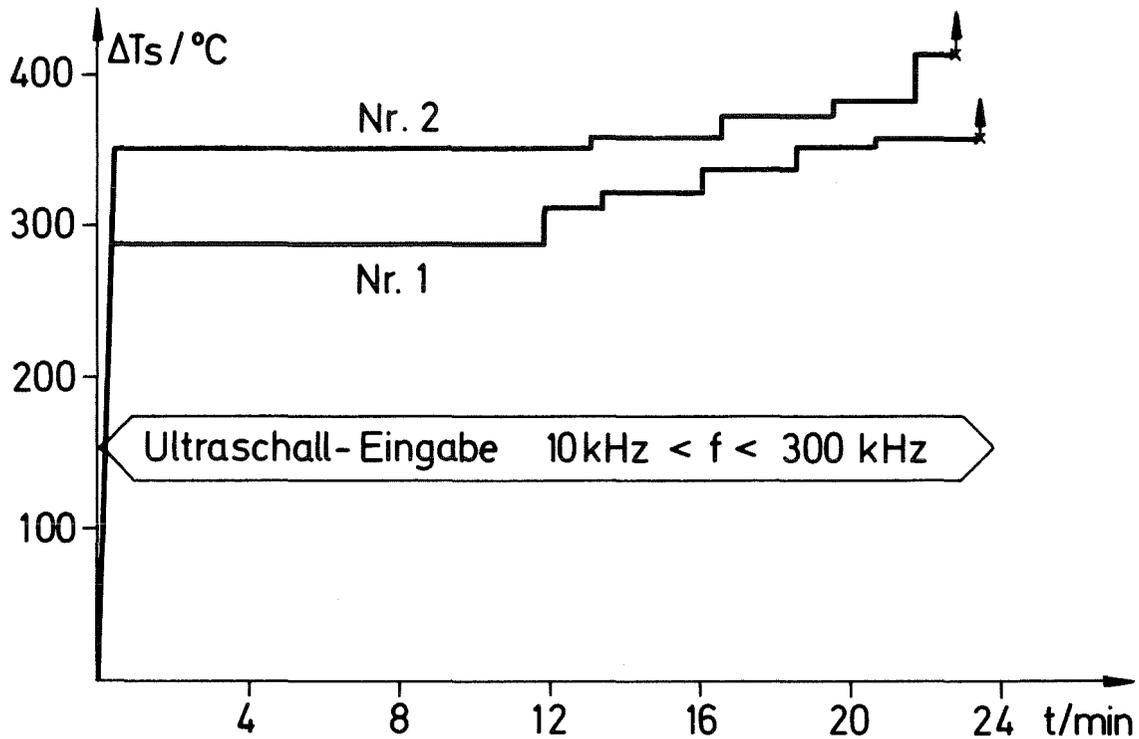
② Siedebeginn
 $\Delta T_S \hat{=}$ größte Überhitzung im Test-behälter (heißeste Stelle)

$T^* = 849^\circ\text{C}$
 $\Delta T_S^* = 170,5^\circ\text{C}$

$T^* = 849^\circ\text{C}$
 $\Delta T_S^* = 253^\circ\text{C}$

$T^* = 849^\circ\text{C}$
 $\Delta T_S^* = 255^\circ\text{C}$

Bild. 5 Siederversuche mit nitr. Probe Nr. 3 (1.4861)



$\Delta T_s \hat{=} \text{größte Überhitzung im Testbehälter}$

⚡ Sieden durch weitere Druckabsenkung erzwungen

Siedebeginn bei Versuch Nr. 2, scharfer Temperatureinbruch im Bereich der nitr. Probe (TE 16 u. TE 17)

Abb. 21 Überhitzungen bei Siedeversuchen mit Ultraschall-Eingabe

Schwingerscheibe eingegebenen Energie zu Schallenergie im Natrium ergaben sich rechnerisch Druckamplituden von einigen 10^{-2} bar.

Wegen der komplexen Übertragungsfunktion der zwischen Testbehälter und Druckmeßkammer angeordneten Temperaturabklingstrecke konnten die Druckamplituden nicht während der Versuche gemessen werden. Die Effektivität der Ultraschalleinheit mußte deshalb nach Versuchsende, wie in Abb. 2 rechts unten dargestellt, überprüft werden. Im Frequenzbereich $10 \text{ kHz} < f < 300 \text{ kHz}$ wurden dabei Druckamplituden zwischen 0,025 bar und 0,8 bar gemessen.

In zwei Siedeversuchen bei $T_{\text{Na}} \approx 888^{\circ}\text{C}$ ist die Überhitzung durch stufenweise Druckabsenkung sukzessive erhöht worden. Gleichzeitig wurde Ultraschall eingegeben und der oben angegebene Frequenzbereich mehrfach durchfahren. Sieden konnte mit dieser Methode, auch bei kleinsten statischen Drucken im Testbehälter, nicht eingeleitet werden. Nach ca. 24 min sind diese Versuche durch weitere Druckentlastung beendet worden. Abb. 21 zeigt die gemessenen Überhitzungs-Zeitverläufe.

5. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

5.1 Modelle der Siedekeimbildung

Nach der Vorstellung der experimentellen Ergebnisse in Kap. 4 werden in diesem Kapitel

- bekannte Modelle der Siedekeimbildung anhand der Wartezeitversuche kritisch untersucht,
- aus der Detailanalyse des Versuchsmaterials und aus der Nachuntersuchung des Testbehälters resultierende Erkenntnisse angegeben und diskutiert.

5.1.1 Homogene Keimbildung

Die von Volmer, Weber, Becker und Döring entwickelte Theorie der homogenen Keimbildung erlaubt die Berechnung der Häufigkeit, mit der kritische Siedekeime durch Enthalpieschwankungen in der reinen Flüssigkeit gebildet werden. Die Rate kritischer Keime pro cm^3 und pro sec J ist nach [7] gegeben durch¹⁾

$$J = \frac{\rho}{m} \sqrt{\frac{6 \sigma}{(2 + \frac{p_V}{p_1}) \pi m}} e^{-\left(\frac{\lambda}{kT} + \frac{16 \pi \sigma^3}{3 kT (p_V - p_1)^2}\right)} \quad (16)$$

ρ = Dichte der Flüssigkeit	λ = Verdampfungswärme/Molekül
m = Masse eines Moleküls	σ = Oberflächenspannung
p_V = Dampfdruck	p_1 = Flüssigkeitsdruck
k = Boltzmannkonstante	T = absolute Temperatur

Für ein isothermes System mit dem Flüssigkeitsvolumen V_1 ergibt sich die Wartezeit t_w zu

$$t_w = \frac{1}{V_1 \cdot J} \quad (17)$$

Einsetzen der experimentellen Werte dieser Arbeit in Gl. (17) ergibt beliebig große Werte für t_w . Darin äußert sich die bekannte Tatsache, daß die homogene Keimbildung erst

¹⁾ In der Herleitung von Gl. (16) wird in [7], Seite 159, Zeile 16 das Integral $\int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy$ durch $\sqrt{\pi/a}$ ersetzt. Das richtige Ergebnis lautet $0.5 \cdot \sqrt{\pi/a}$. Als Folge davon ist in Gl. (16) der Faktor 6 durch 24 zu ersetzen. Für numerische Rechnungen hat diese Korrektur jedoch keine Bedeutung.

von einer gewissen Temperatur ab eine merkliche Wahrscheinlichkeit besitzt, die dann allerdings bei weiterer Temperaturerhöhung von wenigen Graden um mehrere Größenordnungen ansteigt. Die homogene Keimbildung ist daher nur in einem sehr eng begrenzten Temperaturbereich möglich. Bei den hier durchgeführten Experimenten hätten dazu Natriumtemperaturen von ca. 1950-2000°C realisiert werden müssen [17].

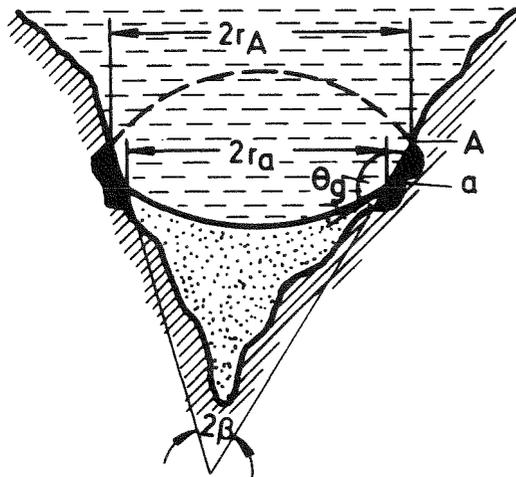
Obwohl Gl. (16) in einigen Experimenten mit nichtmetallischen Flüssigkeiten bestätigt wurde [35], ist die heterogene Siedekeimbildung die Regel, und zwar unabhängig davon, ob es sich um metallische oder nichtmetallische Flüssigkeiten handelt.

5.1.2 Heterogene Keimbildung in Kavitäten Modell der pressure-temperature history

Die Vorstellung, daß in der Festkörperoberfläche vorhandene Kavitäten als potentielle Siedekeime in Frage kommen, wird heute weitgehend akzeptiert. Kavitäten können aber nur dann als Siedekeime arbeiten, wenn sie nicht vollständig mit Flüssigkeit gefüllt werden. Eine notwendige Voraussetzung ist deshalb, daß in den Oberflächen der Kavitäten Bereiche mit Benetzungsrandwinkeln $\theta_g > 90^\circ$ existent sind [36, 37]. Entscheidend für den erreichbaren Siedeverzug ist, bis zu welcher Tiefe derartige Kavitäten bei gegebenen Bedingungen geflutet werden. Die Beantwortung dieser Frage führte zu dem von Holtz und Singer [38] entwickelten Modell der pressure-temperature history. Dieses Modell ist von Holland und Winterton [37] kürzlich modifiziert worden.

Nach [37] verhindern nichtmetallische Einschlüsse in den Kavitätenoberflächen das vollständige Fluten aller Kavitäten während der Vor-Versuchsphase, da diese Einschlüsse die Eigenschaft $\theta_g > 90^\circ$ besitzen sollen.

Abb. 22 zeigt den Füllvorgang. Die Gleichgewichtsbedingung lautet ($\theta_g > 90^\circ$; p_v' , p_l' , σ' bedeuten Dampfdruck, Flüssigkeitsdruck und Oberflächenumspannung während der Deaktivierung):



$$r_a = \frac{-2 \sigma'}{p_l' - p_v'} \cos(\theta_g - \beta) = \gamma \frac{2 \sigma'}{p_l' - p_v'} \quad (18)$$

Einschluß mit $\theta_g > 90^\circ$

$$\theta_g - \beta > 90^\circ$$

$$-\cos(\theta_g - \beta) = \gamma = |\cos(\theta_g - \beta)|$$

Abb. 22: Kavität mit Einschluß

Der kleinste Wert von r_a sei hier mit r_{deak} bezeichnet. Er ergibt sich während der Vor-Versuchsphase, wenn $\sigma' / (p_l' - p_v')$ ein Minimum annimmt.

$$r_{deak} = 2 \gamma \left(\frac{\sigma'}{p_l' - p_v'} \right)_{\min} \quad (19)$$

Unter der Annahme, daß in jedem System so viele Kavitäten vorhanden sind, daß wenigstens eine die Bedingung $r_a = r_{deak}$ erfüllt, bestimmt dieser Radius die später erreichbare Überhitzung.

Wird die Temperatur erhöht oder der Flüssigkeitsdruck gesenkt, so versucht die Flüssigkeit aus der Kavität herauszuwandern. Bei Erreichen des Punktes A in Abb. 22 klappt die Flüssigkeitsoberfläche wegen der guten Benetzbarkeit in diesem Bereich von konvex nach konkav (gestrichelte Kontur) um. Der Keim kann erst dann kritisch werden, wenn

$$p_v - p_l = \frac{2\sigma}{r_A} \quad (20)$$

erfüllt ist. Da $r_A \approx r_{deak}$ ist, gilt

$$p_1 = p_v - \left(\frac{p_1' - p_v'}{\sigma'} \right)_{\max} \cdot \frac{\sigma}{\gamma} \quad (21)$$

Aus der Analyse einiger Experimente, bei denen Gasfreiheit unterstellt wurde, haben Holland und Winterton [37] γ zu

$$\gamma = 0,35 \pm 0,02$$

bestimmt.

Bei konstant gehaltener Temperatur muß zur Siedeeinleitung p_1 so weit abgesenkt werden, daß Gl. (21) erfüllt ist.

Die Druck-Temperaturbedingungen während der Aufheizphase wurden wie folgt eingestellt:

$$\begin{aligned} T_{Na} < 750^{\circ}\text{C} & : p_1' = 0,35 \text{ bar} \\ 750^{\circ}\text{C} < T_{Na} < 880^{\circ}\text{C} & : p_1' = 1,1 \text{ bar} \\ 880^{\circ}\text{C} < T_{Na} < 930^{\circ}\text{C} & : p_1' = 1,7 \text{ bar (Serien H bis N)} \\ 930^{\circ}\text{C} < T_{Na} < 950^{\circ}\text{C} & : p_1' = 1,9 \text{ bar (Serien O u. P)} \end{aligned}$$

Bei $T_{Na} = 750^{\circ}\text{C}$ und $p_1' = 1,1 \text{ bar}$ hat $\sigma'/(p_1' - p_v')$ ein Minimum.

Stellvertretend seien hier die Versuche der Serie A ($\bar{T}_{Na} = 886^{\circ}\text{C}$) betrachtet. p_1 ergibt sich aus Gl. (21) mit $\gamma = 0,35$ zu

$$p_1 = p_v(886^{\circ}\text{C}) - \frac{1,1 \text{ bar} - p_{v,Na}(750^{\circ}\text{C})}{\gamma} \frac{\sigma(886^{\circ}\text{C})}{\sigma(750^{\circ}\text{C})}$$

$$p_1 = - 1,1 \text{ bar}$$

Auch bei allen anderen Versuchen ergeben sich rechnerisch negative Drucke. Im Sinne des hier besprochenen Modells wären zur Einleitung der beobachteten Siedevorgänge erhebliche Gaspartialdrucke in den Kavitäten erforderlich gewesen. Da das aber aufgrund der angewandten Experimentier-technik ausgeschlossen ist, kann dieses Modell, auch weil

die Zeitabhängigkeit der Siedekeimbildung nicht berücksichtigt wird, die vorliegenden experimentellen Ergebnisse nicht erklären.

Grundsätzlich sei zu diesem Modell bemerkt, daß es zwar in einigen Untersuchungen bestätigt schien [39], bei der Interpretation anderer Experimente aber erfolglos blieb [40].

Die grundlegende Annahme - Existenz von Bereichen mit $\theta_g > 90^\circ$ - wird aber jedes andere heterogene Siedekeimmodell übernehmen müssen.

5.1.3 Modell der gemischt homogenen-heterogenen Keimbildung

Es sind Versuche unternommen worden, das Modell der homogenen Keimbildung und das Kavitäten-Modell zu kombinieren [41].

Dabei wird angenommen, daß die Bildung kritischer Siedekeime in Kavitäten eine um den Faktor $f_w < 1$ reduzierte Keimbildungsarbeit erfordert. Durch Enthalpieschwankungen in den keimnahen Flüssigkeitsbereichen können derartige Keime entsprechend dem Volmer-Modell kritisch werden.

Nur Flüssigkeitsmoleküle in Wand- und Keimnähe liefern einen Beitrag. Dieses "aktive Flüssigkeitsvolumen" sei mit V^* bezeichnet.

Die Bildungsrate kritischer Keime in einem isothermen System ist dann durch

$$J^* = V^* \frac{\rho}{m} \sqrt{\frac{24 \sigma}{(2 + \frac{p_1}{p_v}) \pi m}} e^{-\left(\frac{\lambda}{kT} + \frac{16 \pi \sigma^3}{3kT(p_v - p_1)^2} f_w\right)} \quad (22)$$

gegeben.

Eine Überprüfung dieses Modells anhand experimenteller Ergebnisse war bisher nicht möglich.

Das in [42] praktizierte Vorgehen, J^*/V^* willkürlich 1 zu setzen und dann mit den bekannten Überhitzungsdaten f_w zu

berechnen, kann nicht als Überprüfung des Modells angesehen werden.

Mit den Ergebnissen der in dieser Arbeit durchgeführten Wartezeitversuche ist aber erstmalig eine eindeutige Aussage möglich geworden.

Die Wartezeit ergibt sich aus Gl. (22) zu

$$t_w = \frac{m}{\rho V^*} \sqrt{\frac{(2 + \frac{p_1}{p_v}) \pi m}{24 \sigma}} e^{\left(\frac{\lambda}{kT} + \frac{16 \pi \sigma^3}{3kT(p_v - p_1)^2} f_w\right)} \quad (23)$$

wobei V^* und f_w unbekannt sind.

Sei n die Anzahl von Siedekernen dieser Art im System mit dem kritischen Radius $r_{krit} = 2\sigma / (p_v - p_1)$ und δ die Schichtdicke der Flüssigkeit, die einen Beitrag zu dieser Art von Keimbildung liefert, so ist V^* angenähert durch

$$V^* = n \pi r_{krit}^2 \delta \quad (24)$$

gegeben.

Unter der Annahme bestimmter Werte für n und δ kann aus Gl. (23) f_w nach

$$f_w = \frac{3kT(p_v - p_1)^2}{16 \pi \sigma^3} \left[\ln \left\{ t_w \sqrt{\frac{24 \sigma}{(2 + \frac{p_v}{p_1})}} \frac{\rho}{m} n \pi r_{krit}^2 \delta \right\} - \frac{\lambda}{kT} \right] \quad (25)$$

berechnet werden, da t_w , p_v , p_1 und T aus den Experimenten bekannt sind.

Für andere Überhitzungen bei gleicher Temperatur ergibt sich die nach diesem Modell zu erwartende Wartezeit t_w' zu

$$t_w' = \frac{\exp \left[\frac{\lambda}{kT} + \frac{16 \pi \sigma^3 f_w}{3kT(p_v - p_1)^2} \right]}{n \pi r_{krit}^2 \delta \frac{\rho}{m} \sqrt{\frac{24 \sigma}{(2 + \frac{p_1}{p_v}) \pi m}}} \quad (26)$$

Sollten bei sinnvoller Variation von $n \cdot \delta$ große Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Wartezeiten auftreten, so ist dieses Modell als nicht zutreffend zu bezeichnen.

Für die Rechnung wurden folgende Werte für n und δ verwendet:

Fall 1 δ = Atomdurchmesser des Natrium-Atoms = $3,7 \text{ \AA}$
 n = 1 Siedekeim im ganzen System

Fall 2 δ = r_{krit} = einige 10^4 \AA
 n = 10^9 Siedekeime im System (sehr dichte Belegung der gesamten Oberfläche mit Siedekeimen).

Damit sind mögliche Unsicherheiten im Produkt $n \cdot \delta$ erfaßt.

Das Ergebnis der Rechnungen für die Serien A, B und C zeigt Abb. 23.

Dabei wurde für jede Serie f_w jeweils aus \bar{t}_w , $3 \bar{t}_w$ und $\frac{1}{3} \bar{t}_w$ bei der zugehörigen mittleren Überhitzung ΔT_s berechnet und t_w' bei kleineren und größeren Überhitzungen nach Gl. (26) bestimmt. Die Grenzkurven der gerasterten Bereiche ergeben sich aus der Variation im Produkt $n \cdot \delta$.

Ein Vergleich der gemessenen Abhängigkeit $t_w = f(\Delta T_s)$ mit den vorherberechneten Werten $t_w' = f(\Delta T_s)$ zeigt, daß dieses Modell mit den gemessenen Ergebnissen nicht in Einklang zu bringen ist. Die Eigenschaft des Volmer-Modells - signifikante Abnahme der Siedewahrscheinlichkeit bei kleiner werdender Überhitzung - dominiert auch bei diesem Modell.

Die Auswertung aller Serien ergab f_w -Werte im Bereich

$$1,7 \cdot 10^{-7} < f_w < 19,8 \cdot 10^{-7} \quad (\bar{t}_w, n = 10^9, \delta = r_{\text{krit}})$$

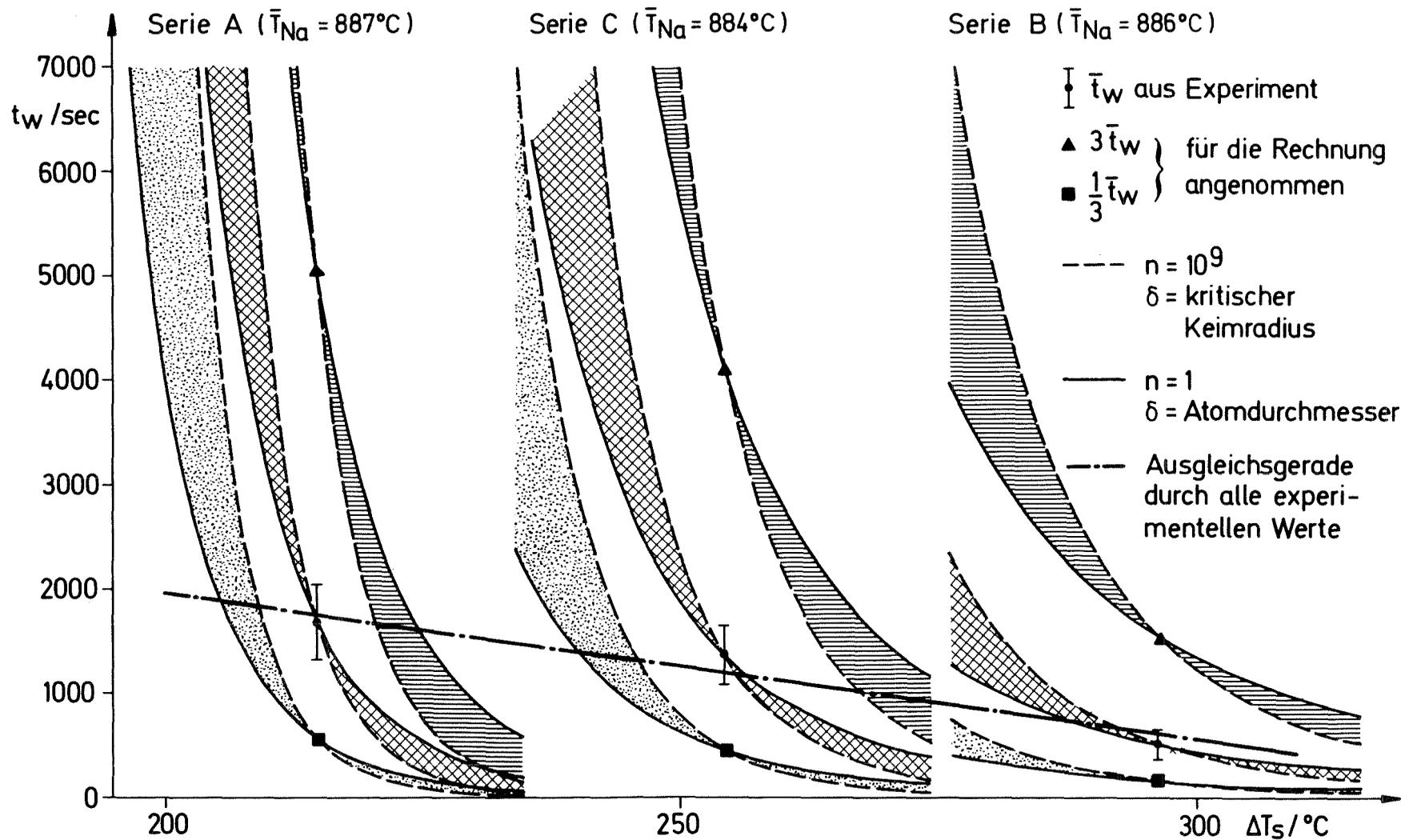


Abb. 23 Vergleich der gemessenen Wartezeiten mit den Vorhersagen des Modells der heterogenen - homogenen Keimbildung

$$1,0 \cdot 10^{-7} < f_w < 11,8 \cdot 10^{-7} \quad (\bar{\epsilon}_w, n = 1, \delta = 3,7 \text{ \AA}).$$

Die Bildungsarbeit der postulierten Keime hätte also extrem reduziert sein müssen.

Gedanklich können Kavitäten durch die Wahl bestimmter Benetzungs- und Öffnungswinkel so konstruiert werden, daß die Keimbildungsarbeit erheblich reduziert wird [41, 42]. Öffnungs- und Benetzungswinkel müssen dann aber auf Bruchteile von Grad genau "passen". Physikalisch ist dieser sehr enge Winkelbereich nicht zu belegen. Daß bei konstanter Natriumtemperatur die berechneten f_w -Werte von der Überhitzung abhängen, spricht ebenfalls dagegen, da die Benetzungs- und Öffnungswinkel dann druckabhängig sein müßten. Zum anderen hat schon Bankoff [43] darauf hingewiesen, daß dieses rein rechnerische Vorgehen nicht korrekt ist, da nicht nur die energetischen Verhältnisse des Keimes kurz vor dem Kritischwerden, sondern ebenfalls die energetischen Verhältnisse vor dem Erreichen dieses Zustandes maßgebend sind.

Der gemessene flache Verlauf der Beziehung $t_w = f(\Delta T_s)$ zeigt, daß die Kinetik der Bildung heterogener Siedekeime nicht durch das statistische Auftreten hinreichend großer Enthalpiefluktuationen in der Flüssigkeit - deren Häufigkeit im wesentlichen durch den Term $\exp \left[- \frac{16 \pi \sigma^3 f_w}{3 kT(p_v - p_l)^2} \right]$ beschrieben wird - sondern wahrscheinlich durch physiko-chemische Vorgänge in der Grenzfläche fest-flüssig bestimmt wird.

Diese Erkenntnis deutete sich auch in von Dwyer [45] durchgeführten Versuchen an. In diesen Experimenten wurde strömendes Natrium bei konstantem Druck extrem langsam bis zum Siedebeginn aufgeheizt. Die während eines Versuchs konstant gehaltene Überhitzungsgeschwindigkeit $\Delta \dot{T}_ü$ betrug einige °F/min. Mit zunehmendem $\Delta \dot{T}_ü$ ergab sich eine Vergrößerung des Siedeverzuges. Die Dauer der Überhitzungsphase betrug einige 10 min bis zu h, wobei die längeren Zeiten bei kleineren Überhitzungsgeschwindigkeiten auftraten.

Der vom homogen-heterogenen Keimbildungsmodell vorhergesagte starke Anstieg der Siedewahrscheinlichkeit innerhalb eines relativ schmalen Temperaturbandes trat auch bei diesen Experimenten nicht ein. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß neben den Peppler'schen Experimenten [18] auch die oben zitierte Arbeit [45] die Aufnahme der Wartezeitversuche stimulierte.

5.1.4 Dynamisches Modell der heterogenen kollektiven Siedekeimbildung

5.1.4.1 Beschreibung des Modells

Dieses von Class [44] entwickelte Siedekeimmodell geht von folgenden Annahmen aus:

- a) Siedekeime sind Kavitäten, Risse oder Spalte in der Festkörperoberfläche mit örtlichen Benetzungswinkeln $\theta_g > 90^\circ$. Besondere Bedingungen bezüglich der Geometrie werden nicht gestellt.
- b) Bei jedem Siederversuch liegt ein Kollektiv derartiger Siedekeime in Konkurrenz. Der Keim, der beim n'ten Siederversuch kritisch wird, muß im n+1'ten Versuch nicht erneut den Siedevorgang einleiten. Andere Keime können zu diesem Zeitpunkt eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Siedeeinleitung besitzen.
- c) Korrosions- und Diffusionsprozesse können die Benetzungsmuster der Kavitätenoberflächen zeitlich verändern.
- d) Randwinkelhysterese und das Kriechen der 3-Phasenrandlinie haben einen entscheidenden Einfluß auf die Dynamik des Keimwachstums.

Class [44] hat in einer innen mit Silikonöl behandelten und danach mit Wasser gefüllten Kapillare eine kleinste Randlinienkriechgeschwindigkeit von $1,5 \cdot 10^{-9}$ m/sec gefunden.

Zur Verdeutlichung des Punktes d) sei die in Abb. 24 dargestellte idealisierte trompetenförmige Kavität betrachtet.

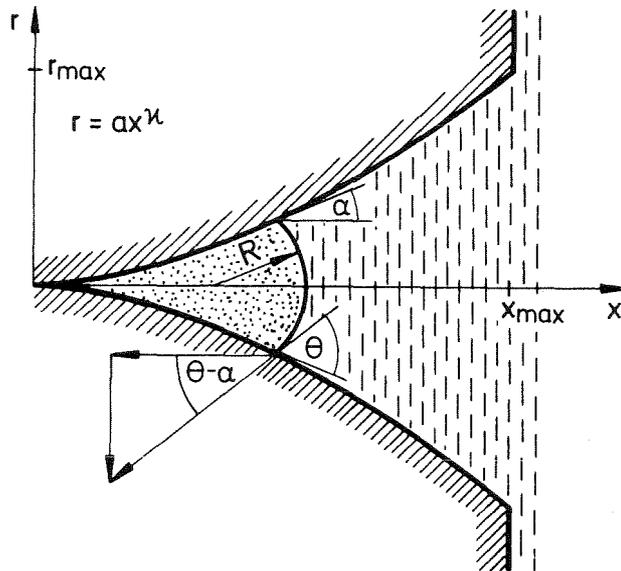


Abb. 24:

Trompetenförmige Kavität

Zwischen dem Radius r und der Tiefe x bestehe der Zusammenhang $r = a \cdot x^\kappa$.

r_{\max} und x_{\max} kennzeichnen den maximalen Radius bzw. die maximale Tiefe der Kavität. Der Keim wird im allgemeinen vor dem Erreichen von x_{\max} kritisch, so daß die zur Durchführung von Zahlenrechnungen erforderliche Annahme von r_{\max} und x_{\max} bei konstantem κ lediglich den Wert von a , d.h. die Form der Kavität bestimmt.

Der durch die Überhitzung $\Delta T_{\ddot{u}}$ aufgeprägte Kalottenradius R ist

$$R = \frac{2 \sigma}{p_v - p_1} \quad (27)$$

Soll der Meniskus im Kräftegleichgewicht sein, so muß die Bedingung

$$\theta_{\ddot{u}}(x, \Delta T_{\ddot{u}}) = \alpha(x) + \arccos \frac{r(x)}{R(\Delta T_{\ddot{u}})} \quad (28)$$

erfüllt sein.

$\theta_{\ddot{u}}(x, \Delta T_{\ddot{u}})$ ist somit der Benetzungsrandwinkel, der zur Einstellung des Kräftegleichgewichts an der Stelle x bei bekannter Überhitzung $\Delta T_{\ddot{u}}$ erforderlich ist.

Unter Berücksichtigung von $\frac{dr}{dx} = \tan \alpha$ erhält man

$$\theta_{\ddot{u}}(x, \Delta T_{\ddot{u}}) = \arctan \left(\kappa \frac{1}{r_{\max}^{\kappa}} x_{\max}^{-1} r^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right) + \arccos \left(\frac{r(p_v - p_l)}{2\sigma} \right) \quad (29)$$

Die durchgehend gezeichneten Kurven (3), (4), (5) in Abb. 25 stellen die Lösung der Gl. (29) dar. Dabei sind als Überhitzung $\Delta T_{\ddot{u}}$ die ΔT_S -Werte der Serien B, H und P III eingesetzt worden.

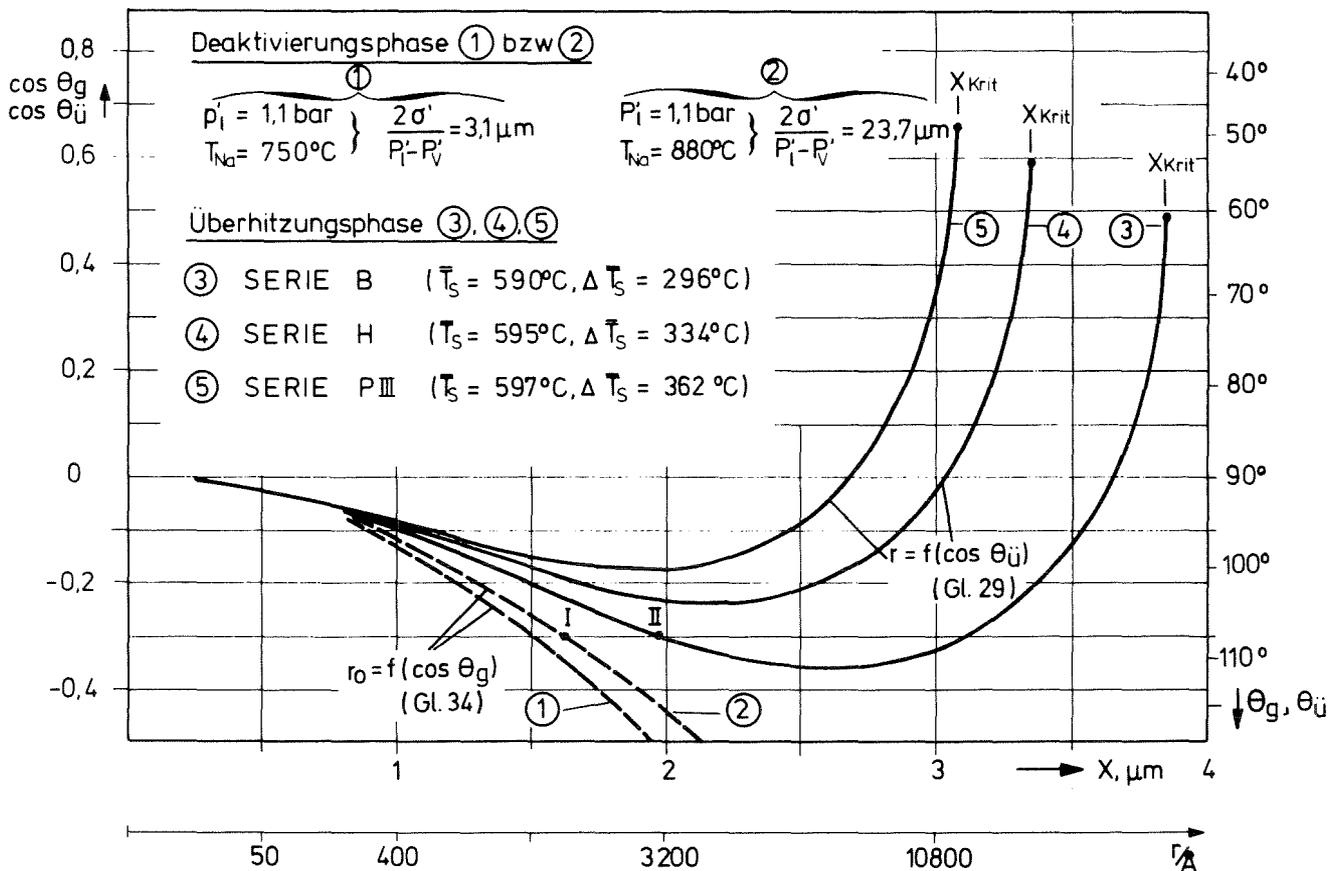


Abb. 25 Gleichgewichtsrandwinkel in einer idealisierten Kavität:
 $r = 0,04 [\mu\text{m}^2] \cdot x^3$

Für die Kavitätengeometrie wurde

$$r = a x^3$$

angenommen und $r_{\max} = x_{\max} = 5 \mu\text{m}$ gesetzt, woraus $a = 0,04 \mu\text{m}^{-2}$ folgt.

$\cos \theta_{\ddot{u}}$ durchläuft mit wachsendem x ein Minimum, dessen Lage sich mit steigender Überhitzung zu kleineren x -Werten und größeren $\cos \theta_{\ddot{u}}$ -Werten verschiebt. Das Minimum der Kurve wird im folgenden als negativer $\cos \theta_{\ddot{u}}$ -Berg bezeichnet.

Stimmt der örtliche Gleichgewichtsrandwinkel $\theta_g(x)$, der durch die Grenzflächenspannungen fest/flüssig $= \sigma_{s,l}$; fest/dampf-förmig $= \sigma_{s,v}$ und flüssig/dampfförmig $\sigma_{l,v} = \sigma$ bestimmt wird, nicht mit $\theta_{\ddot{u}}(x, \Delta T_{\ddot{u}})$ überein, so wirkt auf die Flüssigkeitsmoleküle in der Randlinie eine Kraft, die proportional zu $\cos \theta_{\ddot{u}} - \cos \theta_g$ ist.

$$K \sim (\cos \theta_{\ddot{u}} - \cos \theta_g) \quad (30)$$

Abb. 26 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

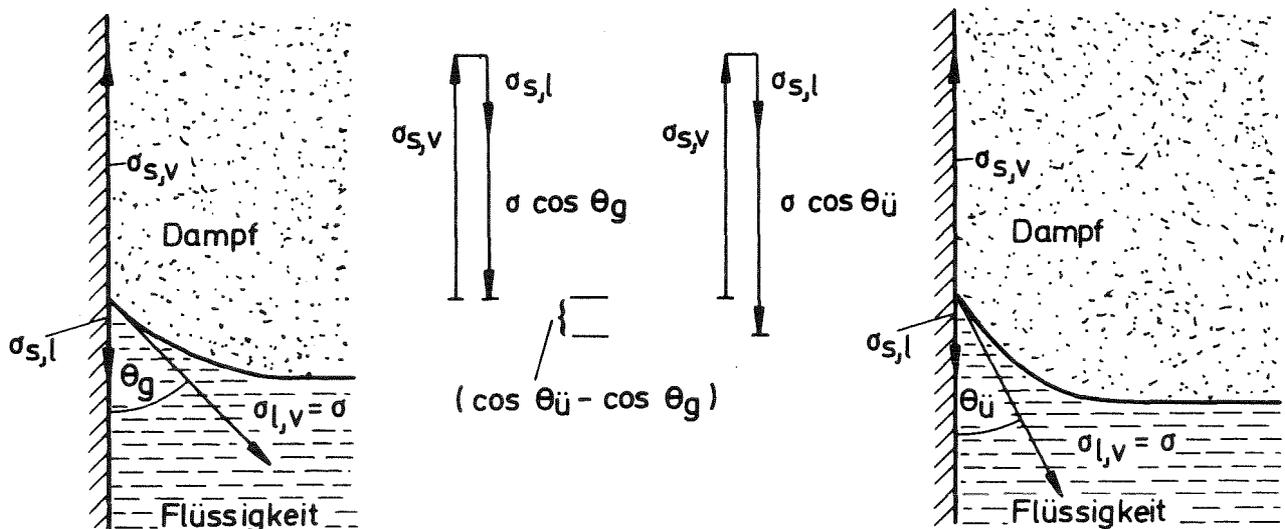


Abb. 26 Spannungsgleichgewicht und -ungleichgewicht in einer dreiphasigen Randlinie

Ist $\cos \theta_{\ddot{u}}(x, \Delta T_{\ddot{u}})$ an einer beliebigen Stelle größer als $\theta_g(x)$, so ist die Benetzung schlechter als nach Gl. (29) gefordert. Als Folge davon wird sich die Randlinie in Richtung positiver x bewegen, d.h. der Keim wächst.

Zur Erläuterung sei Abb. 25 betrachtet. Da $\theta_g(x)$ nicht bekannt ist, wird vereinfachend angenommen, daß im Intervall $1,5 \mu\text{m} < x < 3,5 \mu\text{m}$ $\cos \theta_g = -0,3$ sei. Nach der Deaktivierung befinde sich der Meniskus an der Stelle I. Jetzt wird die Überhitzung, z.B. die der Serie B, aufgeprägt. Da $\cos \theta_{\ddot{u}, I} - \cos \theta_g = -0,23 - (-0,3) = 0,07$ ist, wird der Meniskus in Richtung positiver x bewegt. An der Stelle II wird, da $\cos \theta_{\ddot{u}, II} - \cos \theta_g = 0$, die treibende Kraft Null, d.h. eine stabile Lage erreicht.

Der Keim kann nicht kritisch werden. Erst nach Erhöhung der Überhitzung, z.B. auf den Wert der Serie H, wird ein weiteres Wachsen möglich. Damit Keime in dieser Kavität kritisch werden können, muß die eingestellte Überhitzung größer sein als eine bestimmte Mindestüberhitzung ΔT_u .

Wird die Randlinienkriechgeschwindigkeit v_{kr} proportional zur treibenden Kraft K angenommen, so gilt nach [44]

$$v_{kr} = \phi' (\cos \theta_{\ddot{u}}(x, \Delta T_{\ddot{u}}) - \cos \theta_g(x)) \exp(-\epsilon/kT) \quad (31)$$

ϕ' = Proportionalitätsfaktor

ϵ = Aktivierungsenergie für Randlinienkriechen.

Der Proportionalitätsfaktor enthält u.a. die Sprungfrequenz der Moleküle und den Moleküldurchmesser.

Bei konstanter Temperatur gilt

$$v_{kr} = \phi (\cos \theta_{\ddot{u}}(x, \Delta T_{\ddot{u}}) - \cos \theta_g(x)) \quad (31a)$$

ϕ = Proportionalitätsfaktor

und für die Komponente in x-Richtung

$$v_{kr,x} = v_{kr} \cos \alpha \quad (32)$$

Durch Integration von $v_{kr,x}$ kann die Zeit, die bis zum Erreichen des Punktes x_{krit} , d.h. bis zum Kritischwerden des Keimes vergeht, berechnet werden. Dazu muß die Ausgangslage des Meniskus r_0 , d.h. dessen Position nach der Deaktivierung bekannt sein.

Bei gegebener Druckdifferenz $p'_1 - p'_v$ und konstanter Temperatur wird r_0 durch $\theta_g(x)$ bestimmt.

Die Gleichgewichtsbedingung während der Deaktivierung lautet

$$r_0 = \frac{2 \sigma' \cos(\theta_g(x) - \alpha(x))}{p'_v - p'_1} \quad (33)$$

Für konstant gehaltenes θ_g muß zur Bestimmung von r_{deak} die Gleichung

$$r_0 = \frac{2 \sigma' \cos \left[\theta_g - \arctan \left(\kappa \frac{1}{r_{max}^\kappa} x_{max}^{-1} r_0^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right) \right]}{p'_v - p'_1} \quad (34)$$

iterativ gelöst werden.

Die unterbrochen gezeichneten Kurven (1) und (2) in Abb. 25 stellen die Lösung der Gl. (34) für die Deaktivierungsbedingungen, die den Punkten C und D in Abb. 7 entsprechen, dar. Mit steigendem $\cos \theta_g$, d.h. mit besser werdender Benetzung, verschiebt sich der Meniskus zu kleineren x-Werten. Bei $\theta_g \leq 90^\circ$ wird die Kavität vollständig geflutet.

Bemerkenswert ist, daß auch stark unterschiedliche Deaktivierungsbedingungen einen relativ schwachen Einfluß auf die Ruhelage des Keimes haben. Die Auswirkungen der Druck-Temperaturvorgeschichte sind bei derartigen Keimen nicht gravierend.

Während für die Rechnung $\theta_g = \text{const.}$ angenommen wurde, wird θ_g tatsächlich von x abhängen und außerdem die Kavität nicht geometrisch ideal sein. Die Bestimmung der Ruhelage des Keimes nach der Deaktivierung erfordert dann einen wesentlich größeren Aufwand.

Zur exakten Auswertung der Gl. (32) ist die Kenntnis von ϕ , der Kavitäten-Geometrien, der Verläufe von $\theta_g(x)$ sowie der Anzahl der Siedekeime im Gesamtsystem erforderlich. Zu berücksichtigen ist außerdem, daß wegen der Randwinkelhysterese der Abreißrandwinkel θ_a bei der kriechenden Randlinie nicht mit dem Gleichgewichtsrandwinkel θ_g identisch sein muß. Die Differenz möge $\Delta \cos \theta$ sein. Unter θ_a wird nach [44] der Randwinkel verstanden, bei dessen Unterschreitung die Geschwindigkeit der kriechenden Randlinie unverzüglich um mehrere Größenordnungen zunimmt.

Da keine der oben genannten Größen bekannt ist, kann eine rechnerische Auswertung dieses Modells nur unter Zuhilfenahme physikalisch plausibler, d.h. dem Trend nach richtiger Annahmen durchgeführt werden.

Class [44] hat derartige Rechnungen ausgeführt, wobei vereinfachend angenommen wurde:

Die kleinsten und damit für die Wartezeit entscheidenden Kriechgeschwindigkeiten werden sich im Bereich der negativen $\cos \theta$ -Berge ergeben. $\cos \theta_{\ddot{u}} - \cos \theta_g$ sei in diesem Bereich, der die Ausdehnung Δx haben möge, konstant. Dann gilt

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \phi (\cos \theta_{\ddot{u}} - \cos \theta_a + \Delta \cos \theta) \quad (35)$$

Δt ist somit die Zeit, in der die Randlinie den Weg Δx zurücklegt. Für Δx , $\cos \theta_{\ddot{u}}$, $\cos \theta_a$ und $\Delta \cos \theta$ müßten Verteilungsfunktionen eingesetzt werden. In erster Näherung ist Δx gleichverteilt im Intervall $0 < x < \Delta x_{\text{max}}$ angenommen und alle anderen Größen konstant gehalten worden. Außerdem ist davon

ausgegangen worden, daß jeder Keim, wie oben dargelegt, eine bestimmte Mindestüberhitzung ΔT_u benötigt, um überhaupt kritisch werden zu können. Dieses ΔT_u wurde mit der Anzahl der möglichen Siedekeime in eine lineare Beziehung gebracht. Daraus kann die Wahrscheinlichkeit des Siedebeginns als Funktion der Zeit für das Kollektiv unter diesen idealisierten Bedingungen angegeben werden.

Abb. 27 zeigt das Ergebnis einer derartigen Rechnung. τ/τ_0 ist die dimensionslose Zeit.

Diese Abbildung läßt erkennen, daß mit größer werdender Überhitzung die Wahrscheinlichkeit für den Siedebeginn zum Zeitpunkt Null zunimmt. Bei kleinen Überhitzungen ist auch nach sehr langen Zeiten nicht mit dem Siedebeginn zu rechnen. Betrachtet man die Kurve mit $\Delta T_u = 60^\circ\text{C}$, so ist abzulesen, daß in ca. 80 % der Fälle der Siedebeginn bis zur Zeit τ_0 eingetreten sein wird. In einigen Fällen sind aber auch hier sehr lange Wartezeiten möglich.

$$\Delta \cos \vartheta = 0,1$$

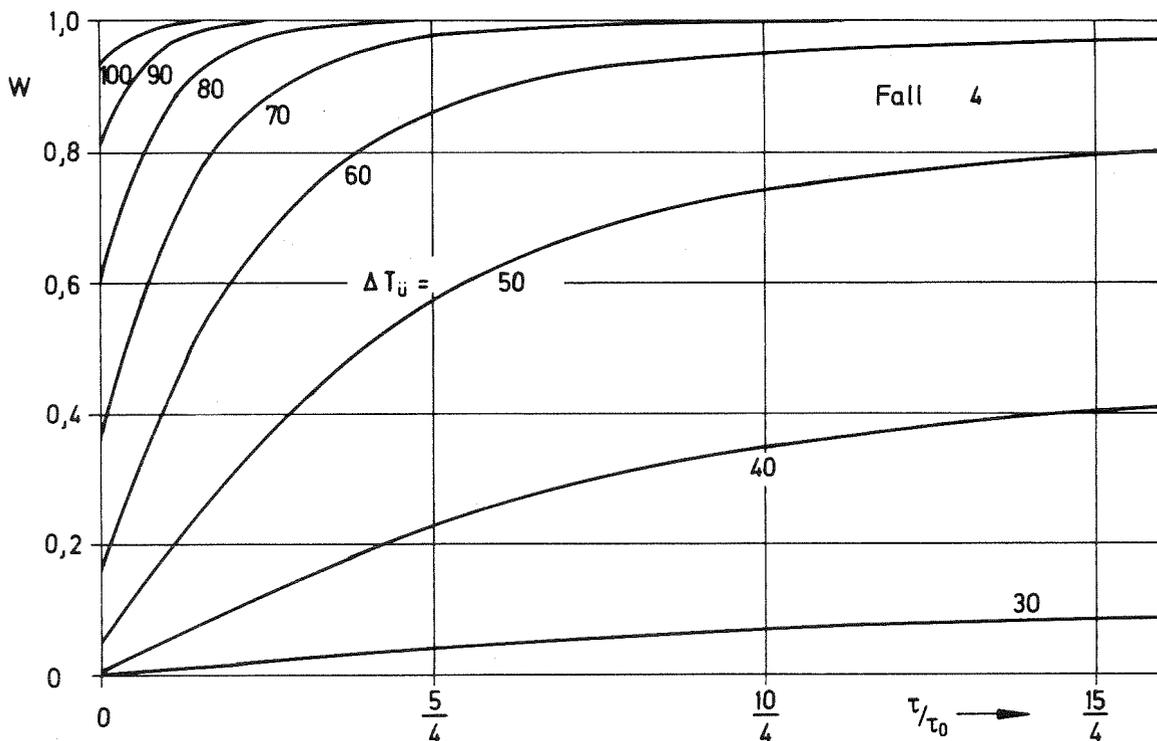


Abb. 27 Berechnete Siedewahrscheinlichkeit als Funktion der Zeit, aus [44]

Dieses Modell beschreibt den statistischen Charakter des Siedeverzuges und der Wartezeit sehr anschaulich. Die dem homogen-heterogenen Siedekeimmodell eigene starke Abhängigkeit der Siedewahrscheinlichkeit von der Überhitzung weist dieses Modell nicht auf. Die experimentellen Ergebnisse, z.B. der flache Verlauf der Abhängigkeit zwischen Wartezeit und Überhitzung können qualitativ erklärt werden. Wegen der z.Z. ungenügenden Kenntnisse über die geometrischen und energetischen Verhältnisse im Mikrobereich ist eine quantitative Vorhersage oder Überprüfung von Meßergebnissen aber nicht möglich. Eine Überprüfung der in die Rechnung eingegangenen Parameter würde, zumal der Einfluß jedes einzelnen Parameters im Experiment nicht separiert werden kann, weitaus mehr Versuche erfordern als sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden konnten.

5.1.4.2 Interpretation der Wartezeitversuche

Trotz der erheblichen Unschärfe, mit der die Aussagen des oben skizzierten Modells behaftet sind, ergab sich hiermit erstmalig die Möglichkeit, bestimmte experimentelle Ergebnisse zwanglos zu erklären. Das gilt sowohl für den Wartezeiteffekt, als auch für die von Dwyer [45] durchgeführten Experimente. Die dort gefundene Abhängigkeit - Abnahme des Siedeverzuges mit kleiner werdender Überhitzungsgeschwindigkeit - läßt sich im Sinne dieses Modells so verstehen, daß bei kleinerer Überhitzungsgeschwindigkeit größere Zeiten zum Überkriechen der negativen $\cos \theta$ -Berge zur Verfügung stehen und folglich die Wahrscheinlichkeit für das Kritischwerden eines Keims des Kollektivs zunimmt.

Die in 4.3 angegebenen Ergebnisse der Wartezeitversuche werden im folgenden anhand dieses Modells diskutiert.

A. Zunahme der Wartezeit nach erneuter Kaltfallenreinigung
Irreversibler Einfluß der Kaltfallenreinigung.

Eine Erhöhung der Kaltfallentemperatur von KFT = 120°C ($c_{\text{Na}_2\text{O}} \approx 1$ wtpm) auf KFT = 200°C ($c_{\text{Na}_2\text{O}} \approx 10$ wtpm) ergab die in Abb. 14 dargestellte Zunahme der Wartezeit. Der Schluß, daß mit steigender Sauerstoffkonzentration eine Verlängerung der Wartezeit eintritt, kann aus diesen Ergebnissen nicht abgeleitet werden, da, wie aus Abb. 15 ersichtlich, nach erneuter Einstellung des niedrigeren $c_{\text{Na}_2\text{O}}$ -Wertes die Wartezeiten gegenüber denen bei früheren Versuchen unter diesen Bedingungen erheblich zugenommen haben. Die Ergebnisse der Serien N und M weisen außerdem nach, daß auch bei Verminderung der Sauerstoffkonzentration von ca. 10 wtpm auf ca. 1 wtpm eine Verlängerung der Wartezeit eintrat.

Erneute Kaltfallenreinigungen mit KFT = 120°C bzw. 200°C erbrachten bei der hier angewandten Versuchsführung eine Verminderung des Siedepotentials, d.h. eine Verlängerung der Wartezeit.

In Experimenten, bei denen der Siedevorgang durch stetiges Aufheizen innerhalb kurzer Zeiten eingeleitet wurde, ist eine Abnahme des Siedeverzuges mit steigendem Sauerstoffgehalt beobachtet worden [46, 47, 48]. Eine plausible Erklärung könnte darin gesehen werden, daß mit steigendem Sauerstoffgehalt des Natriums die Zahl der schlechtbenetzbaren Metalloxidbereiche in den Kavitäten zunimmt, wodurch die Einleitung des Siedevorgangs erleichtert wird.

Derartige leicht verständliche Plausibilitätsbetrachtungen dürfen aber nicht überbewertet werden. Während der Kaltfallenreinigung wird nämlich nicht nur die Sauerstoffkonzentration im Natrium und an der Oberfläche des Wandmaterials geändert, sondern ebenfalls die Konzentrationen anderer

Elemente, wie z.B. Kohlenstoff und Wasserstoff [25]. Eine nur auf den Sauerstoffgehalt abzielende Bewertung der Kaltfallenreinigung ist daher nicht zwingend.

In Korrosionsversuchen mit austenitischen Stählen wurden bei Temperaturen oberhalb von 600°C sehr blanke, oxidfreie Oberflächen nach der Natriumeinwirkung gefunden. Neuere von Borgstedt [49] durchgeführte Rechnungen über die Stabilität von Natriumchromit und Natriumferrit sind damit in guter Übereinstimmung. Diese Rechnungen zeigen, daß für $T > 650^{\circ}\text{C}$ und $c_{\text{Na}_2\text{O}} < 20$ wtppm nur blankes Metall und gelöstes Na_2O vorliegen sollten. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß Korrosions-, Diffusions- und Lösungsvorgänge in sehr engen, partiell mit Na gefüllten Kavitäten anders als in der freien Flüssigkeit ablaufen können.

Im Sinne des hier verwendeten Modells spielt Randlinienkriechen nur bei Wartezeitversuchen eine entscheidende Rolle. Wird die Überhitzung dagegen sehr schnell bis zum Siedebeginn gesteigert, so führt die gleichzeitig aufgebaute Druckdifferenz $p_v - p_1$ nach Überschreitung eines bestimmten Wertes, der bei vergleichbaren Wartezeitexperimenten nicht erreicht wird, zum "Abreißen" der Randlinie. Diese bewegt sich danach mit einer im Vergleich zur Randlinienkriechgeschwindigkeit sehr hohen Geschwindigkeit, die durch weitere $(p_v - p_1)$ -Erhöhung aufrechterhalten wird. Maßgebend für den Siedeverzug sind damit die energetischen Verhältnisse in den Bereichen der Kavität, in denen der Keim schon relativ groß geworden ist und schließlich kritisch wird.

Bei der kriechenden Randlinie spielt dagegen die Mikrostruktur der Oberfläche in der Nähe des Keimgrundes eine besondere Rolle. Wird während der Kaltfallenreinigung die Oberfläche der Kavität - mikroskopisch gesehen - vergrößert oder "aufgeraut",

so folgt daraus eine Vergrößerung des von der kriechenden Randlinie zurückzulegenden Weges. Kriechen der Randlinie bedeutet, daß die Natriummoleküle Platzwechsel auf der Festkörperoberfläche vornehmen müssen. Die dazu erforderliche Energie sei mit ϵ bezeichnet und kann nach [44] als Aktivierungsenergie für Randlinienkriechen verstanden werden.

Eine geringfügige, durch Korrosions-, Diffusions- oder Lösungsvorgänge bedingte Zunahme von ϵ in nur einigen Bereichen der Kavität kann die Wartezeit demnach verlängern, obwohl die energetischen Verhältnisse im Bereich "großer Keimabmessungen" günstig beeinflußt worden sind.

Der hier unternommene Versuch, die zunächst widersprüchlich erscheinenden Ergebnisse der Siedeverzugs- und Wartezeitversuche erklärbar bzw. verständlich zu machen, kann aufgrund des derzeitigen Wissensstandes nicht theoretisch abgesichert werden. Wegen des extremen Reinheitsgrades, der in der hier verwendeten Apparatur erzielt wurde, müssen die experimentellen Ergebnisse nicht unbedingt mit anderen vergleichbar sein. An dieser Stelle sei z.B. auf das Nichtaktivsein der künstlichen Bohrung hingewiesen.

Andere als der oben erklärte Mechanismus werden daher ausdrücklich nicht ausgeschlossen, obwohl sich z.Z. kein beweisbarer und mit allen experimentellen Ergebnissen konsistenter Mechanismus anbietet.

Inwieweit auch im System Natrium-Edelstahl nach [50] denkbare "kondensierte Oberflächenfilme", die als quasi zweidimensionale Festkörper mit u.U. erheblicher Druckfestigkeit anzusehen sind und bei Wasser und Quecksilber nachgewiesen wurden [51], die Vorgänge der Siedekeimbildung beeinflussen, kann heute allenfalls spekulativ behandelt werden.

B. Abnahme der Wartezeit nach Temperaturerhöhung

Wird bei konstant gehaltener Sättigungstemperatur die Überhitzung durch Temperaturerhöhung vergrößert, so liegen bezüglich der Wartezeit folgende Effekte in Konkurrenz:

- Die treibende Druckdifferenz $p_v - p_1$ wird erhöht. Dem entspricht die in Abb. 25 dargestellte Anhebung des negativen $\cos \theta_{\ddot{u}}$ -Berges. Falls θ_g unverändert bleibt, steigt außerdem die Zahl der aktivierbaren Keime.
- Der kritische Keimradius und damit der bis zum Kritischwerden des Keimes von der Randlinie zurückzulegende Weg wird kleiner.
- Bei konstanter Aktivierungsenergie ϵ bedingt der mit T ansteigende $e^{-\epsilon/kT}$ -Term eine Zunahme der Randlinienkriechgeschwindigkeit.
- Temperaturerhöhungen können die Benetzungsverhältnisse in Richtung kleinerer θ_g verschieben. Dadurch kann die Zahl der aktivierbaren Siedekeime abnehmen und bei den verbleibenden Keimen die Randlinienkriechgeschwindigkeit verringert werden.

Abb. 16 zeigt, daß die ersten drei Effekte überwiegen. Eine Separierung der Einzeleffekte erscheint nicht möglich. Beim Übergang von der Serie N zur Serie OI ($T_{Na} = +21^\circ\text{C}$) betrug die Erhöhung der Druckdifferenz $p_v - p_1$ ca. 17 %. Die mittlere Wartezeit ging dabei auf 26 % des alten Wertes zurück.

Da auch bei den Versuchsserien, die bei konstanter Natriumtemperatur durchgeführt wurden, geringe Änderungen in $p_v - p_1$ einen ähnlich starken Einfluß auf die Wartezeit hatten, kann geschlossen werden, daß rein temperaturabhängige Veränderungen des Siedekeimkollektivs keinen großen Beitrag geliefert haben.

C. Einfluß der Versuchsreihenfolge

Die Wartezeitversuche haben gezeigt, daß Siedekeime in überhitztem Natrium u.U. mehrere Stunden benötigen, bis sie zur kritischen Größe gewachsen sind. Während der Überhitzungsphase betrug die Druckdifferenz $p_v - p_1$ bis zu ca. 1,8 bar. Randlinienkriechen in allen Keimen des Kollektivs bestimmt die Zeitabhängigkeit der Bildung kritischer Siedekeime.

Damit die Anfangsbedingungen für alle Keime im $n+1$ 'ten Siedeversuch mit denen im n 'ten Siedeversuch übereinstimmen, müssen die von den nicht kritisch gewordenen Keimen per Randlinienkriechen im n 'ten Versuch zurückgelegten Wege vor Beginn des $n+1$ 'ten Versuchs rückgängig gemacht werden. Unterstellt man in erster Näherung ein lineares Verhalten des Systems - das Modell läßt beliebig komplizierte Abhängigkeiten zu -, so wird die oben genannte Forderung erfüllt, wenn das Produkt aus Wartezeit t_w und Druckdifferenz während der Überhitzungsphase ($p_v - p_1$) gleich dem Produkt aus Deaktivierungszeit t_{deak} und Druckdifferenz während der Deaktivierungsphase ($p_1' - p_v'$) ist.

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde, entsprechend den Empfehlungen von Holtz [39], $t_{deak} = 20$ min gewählt. Aufgrund obiger Abschätzung sind, unter Berücksichtigung des von der EMP erzielbaren Maximaldruckes im System, längere Deaktivierungszeiten erforderlich.

Werden z.B. mehrere Wartezeitversuche mit relativ großer Überhitzung gefahren, und dann ein Versuch mit kleiner Überhitzung durchgeführt, so wird wegen der günstigen Bedingungen für Randlinienkriechen in den davor durchgeführten Versuchen die Wartezeit bei diesem Versuch kürzer ausfallen als es der Fall wäre, wenn die Versuche mit großer Überhitzung nicht vorab durchgeführt worden wären.

Der experimentell gefundene und in Abb. 17 dargestellte Einfluß der Versuchsreihenfolge kann in diesem Sinne verstanden werden.

Außer bei den Serien O und P sind stets alle Versuche der entsprechenden Serie gefahren worden, bevor die nächste Serie in Angriff genommen wurde. Da auch hierbei die Deaktivierungsbedingungen, wie oben diskutiert, als nicht ausreichend anzusehen sind, könnte man folgern, daß die am selben Tag bei gleicher Überhitzung gemessenen Wartezeiten eine fallende Tendenz aufzeigen sollten. Das wurde aber nicht festgestellt. Eine Erklärung kann darin gesehen werden, daß die Keime des Kollektivs so unterschiedlich sind, daß die für das Kritischwerden erforderlichen Zeiten sich stark unterscheiden. Die Wartezeiten werden dann, wie gemessen, statistisch verteilt auftreten. Große Überhitzungen werden das Kritischwerden zwar beschleunigen, die Sequenz der kritisch werdenden Keime aber nicht wesentlich verändern.

D. Abnahme der Wartezeit mit steigender Überhitzung

Die in Abb. 17 rechts, Abb. 18 und 19 dargestellten Meßreihen sind bei jeweils konstanter Natriumtemperatur durchgeführt worden. Mit zunehmender Überhitzung ergab sich stets eine Abnahme der Wartezeit. Den Modellvorstellungen entsprechend führt eine Verringerung von p_1 zur

- Erhöhung der treibenden Druckdifferenz $p_v - p_1$
- Anhebung des $\cos \theta_{\ddot{u}}$ -Berges
- Vermehrung der aktivierbaren Keime
- Verkürzung der per Randlinienkriechen zurückzulegenden Wege,

woraus nur die gemessene Abhängigkeit resultieren kann.

Die zeitliche Reihenfolge der Versuchsserien bei $T_{Na} \sim 880^\circ C$ Serien A, B, C (niedrige, hohe, mittlere Überhitzung), bei $T_{Na} = 930^\circ C$ Serien H, I, K (hohe, mittlere, niedrige Überhitzung) wurde so variiert, daß eine denkbare, systematische Verfälschung der gemessenen Abhängigkeiten - z.B. durch Abnahme des Siedepotentials mit zunehmender Zeit - ausgeschlossen war.

Vergleichende Betrachtungen der Ergebnisse im Bereich $880^{\circ}\text{C} < T_{\text{Na}} < 950^{\circ}\text{C}$ scheitern an den durch Kaltfallenreinigungen verursachten irreversiblen Veränderungen der für Wartezeiten relevanten Systembereiche.

Die in Abb. 20 dargestellten Abhängigkeiten

- Abnahme der Wartezeit mit steigenden Überhitzungen bei konstanter Sättigungstemperatur,
- Abnahme der Wartezeit mit steigender Natriumtemperatur bei konstanter Überhitzung,

lassen sich nach dem bisher Gesagten zwanglos erklären.

E. Vergleich mit anderen Experimenten

Soweit bekannt ist, stellt die vorliegende Arbeit die erste systematische Untersuchung zum Wartezeiteffekt bei Flüssigmetallen dar. Ein direkter Vergleich mit anderen Ergebnissen scheidet daher aus. Peppler [18] berichtet, daß seine Apparatur in einigen Fällen 3 - 4 Minuten im labilen thermodynamischen Gleichgewichtszustand verharrte, und daß während dieser Zeit die Verdampfung nicht durch Schwingungen, Schläge usw. eingeleitet werden konnte. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde bei einigen, später durch weitere Druckabsenkung vorzeitig beendeten Versuchen der Siedebeginn durch Schläge vergeblich einzuleiten versucht. Derartige Systeme scheinen daher gegen äußere Erschütterungen usw. unempfindlich zu sein.

Chen und Morgan [52] haben Wartezeitversuche mit Frigen-113 bei Atmosphärendruck und Temperaturen bis zu 66°C durchgeführt. Die Überhitzungen betragen 12°F , 22°F und 32°F . Auch hierbei ergab sich eine Zunahme der Siedewahrscheinlichkeit mit steigender Überhitzung. Die Wartezeiten streuten ähnlich wie bei den Natrium-Wartezeitversuchen und betragen bis zu 40 min. Bei sorgfältiger Experimentiertechnik können somit

auch nichtmetallische Flüssigkeiten lange im überhitzten Zustand gehalten werden. Die mit den Stoffwerten nach [53, 54] berechneten Keimradien liegen zwischen 0,36 µm und 1,18 µm. Die Existenz von Kavitäten vergleichbarer Radien in Edelstahlflächen ist in [55] nachgewiesen worden.

Die von Chen in [52] aufgestellte Hypothese, daß die Siedewahrscheinlichkeit wesentlich durch 'exposure to the perturbing noise' - d.h. durch den Geräuschuntergrund des Systems - beeinflusst wird, kann aufgrund der hier und in [18] gewonnenen Erkenntnisse nicht bestätigt werden.

5.2 Anzahl und Stabilität der Siedekeime, Verteilung der Wartezeiten

Neben den bisher diskutierten Ergebnissen ermöglicht das vorhandene Versuchsmaterial direkte Aussagen über weitere Eigenschaften des Siedekeimkollektivs. Wird der Siedevorgang im Testbehälter, siehe Abb. 2, eingeleitet, so erzeugt die schnell wachsende Dampfblase eine Strömung im Testbehälter. Bestimmend für den Verlauf der Strömung ist - gleiche Temperatur und Druckbedingungen vorausgesetzt - der Ort, an dem der Siedevorgang eingeleitet wird.

Aufgrund des geringen axialen Temperaturprofils im Testbehälter zeigen die hier installierten Thermoelemente bei Siedebeginn vom Strömungsprofil und damit vom Siedeort abhängige Temperaturänderungen an. Wird der Siedevorgang von ein und demselben Siedekeim eingeleitet, so müssen dieselben Thermoelemente jeweils die gleichen Änderungen anzeigen. Auch die Druckerhöhungsgeschwindigkeit hängt, wie in 4.3 diskutiert, vom Ort des Siedebeginns ab.

Die so bei Siedebeginn entstehenden Signalverläufe werden hier als Siedemuster bezeichnet.

Die Analyse der Siedemuster bot die Möglichkeit, die Häufigkeit des Kritischwerdens bestimmter Keime - genauer gesagt

Keimbereiche - zu bestimmen und damit auch deren Stabilität zu beurteilen. Im Anhang B sind alle Siedemuster dokumentiert.

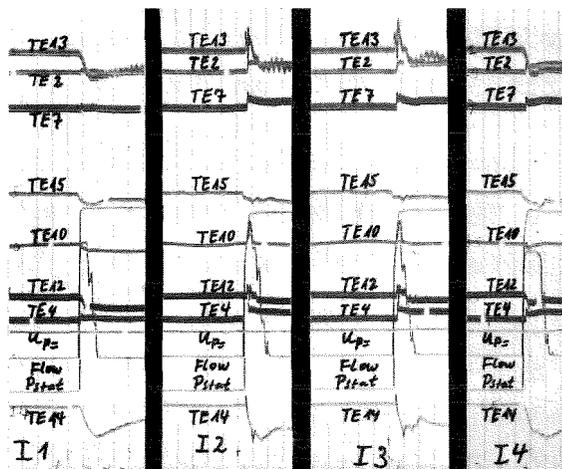
Die Auswertung wurde anhand folgender Kriterien vorgenommen:

Maßgebend sind nur die Signaländerungen unmittelbar nach Siedebeginn, da zu späteren Zeiten die von Hand vorgenommene Durchflußbegrenzung auf Null die Signalform mitbestimmt. Die Auslenkung der Signale nach oben wurde mit +, die Auslenkung nach unten mit - bezeichnet.

Jedes Siedeereignis konnte durch eine wie folgt aufgebaute Zeichenkette repräsentiert werden:

+ oder - Änderung von
Versuch $\overbrace{(\text{TE } 2, \text{TE } 4, \text{TE } 7, \text{TE } 10, \text{TE } 12, \text{TE } 14, \text{TE } 15)}$

Zur Erläuterung seien die in Bild 6 dargestellten 4 ersten Siedemuster der Serie I betrachtet.



- I 1 (+ + + - - - -)
- I 2 (+ + + + - + -)
- I 3 (+ + + + - + -)
- I 4 (+ + + - - - -)

Stimmten die so erzeugten Zeichenketten verschiedener Versuche überein, wurde anhand der Signaländerungsgeschwindigkeit,

Bild.6 Siedemuster I1 ÷ I4

des zeitlichen Ansprechens der Thermoelemente und anhand des Druckverlaufs weiter differenziert. Ergab sich auch danach noch volle Übereinstimmung, so wurden die entsprechenden Siedeereignisse als vom selben Keim eingeleitet betrachtet.

I 2 und I 3 erfüllen die gestellten Kriterien. I 1 und I 4 zeigen dagegen Unterschiede an TE 2, TE 7 (geringere Auslenkung bei I 1) und TE 14 (größere Änderungsgeschwindigkeit bei I 4) sowie im Druckverlauf.

Die nach diesem Schema - zur weiteren Ausschaltung der Subjektivität - von einem 'neutralen Dritten' durchgeführte Auswertung ergab, daß nur in sehr wenigen Fällen derselbe Keim das Siedeereignis ausgelöst hat:

Serie E: Versuch 2 und 4

Serie I: Versuch 2 und 3 sowie 8 und 9

Serie O: Versuch 22 und 38

Serie P: Versuch 12, 26, 27, 29, 30, 31, 33, 34

Während der letzten Versuche der Serie P versagte der Testbehälter wie in 4.3 dargelegt im Deckelbereich. Das hier angewendete Auswertekriterium weist dieses klar nach und bestätigt somit seine Tauglichkeit. Das Siedemuster von P 32 widerspricht dem nicht, da trotz der bevorzugten Stelle im Deckelbereich alle anderen Gebiete des Testbehälters ihre Wahrscheinlichkeit für die Siedeeinleitung dadurch nicht verlieren.

Für die Stabilität einzelner Siedekeime gilt daher:

Siedekeime, die einmal aktiv geworden sind, scheiden in der Regel in folgenden Versuchen als potentielle Siedekeime aus.

Der Mechanismus, der diese Deaktivierung bewirkt, ist nicht bekannt. Neben physiko-chemischen Reaktionen dürften mechanische Einwirkungen (starke Beschleunigung der Flüssigkeit innerhalb der Kavität, hohe Verdampfungsgeschwindigkeit) sowie thermische Belastungen (schneller Entzug der Verdampfungswärme im Bereich der Kavität) eine entscheidende Rolle spielen. Eine Deaktivierung durch Restgasmitnahme aus der Kavität beim Aufsieden scheidet im vorliegenden Fall aus.

Würde der Einzelsiedekeim auch nach dem Kritischwerden seine ursprünglichen Eigenschaften beibehalten, so wären die bei

allen Siedeverzugsmessungen beobachteten Streuungen nicht erklärbar.

In diesem Sinne ist die hier nachgewiesene Eigenschaft des Einzelkeims in Übereinstimmung mit bisherigen Siedeverzugsmessungen.

Die Anzahl der potentiellen Siedekeime im System kann nicht exakt angegeben, ihre untere Grenze kann aber abgeschätzt werden.

Da innerhalb der 39 Versuche der Serie O nur zwei identische Siedemuster gefunden wurden, muß die Anzahl potentieller Siedekeime im Testbehälter mindestens zweistellig gewesen sein.

Die Streuung der innerhalb einer Versuchsserie gemessenen Wartezeiten kann nach

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_{wi} - \bar{t}_w)^2}{n-1}} \quad (36)$$

und

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{\pi}{2n(n-1)}} \sum_{i=1}^n |t_{wi} - \bar{t}_w| \quad (37)$$

mit

$$\bar{t}_w = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_{wi}$$

berechnet werden. Weichen σ_1 und σ_2 nicht erheblich voneinander ab, so liegt nach [56] eine Normalverteilung vor.

Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Siedeereignisses als Funktion der Zeit $W_B(t)$ wird dann zu [57]

$$W_B = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \frac{1}{\sigma_1} \int_0^t e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\tau - \bar{t}_w}{\sigma_1}\right)^2} d\tau \quad (38)$$

woraus unter Berücksichtigung von

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad \text{und} \quad \operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z) \quad (39)$$

$$W_B(t) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{t - \bar{t}_w}{\sigma_1} \right) \right] \quad (40)$$

folgt.

Die Auswertung der Versuchsserien mit mindestens 10 Wartezeiten ergab prozentuale Unterschiede in σ_1 und σ_2 zwischen 1 % und 15 %. Das Kriterium für eine Normalverteilung der Wartezeiten ist damit in einigen Fällen nur schlecht erfüllt und Gl. 38 daher nur eine grobe Näherung. Abb. 28 zeigt die mit Gl. 40 gewonnenen Ergebnisse für die Serien E und F. Der Einfluß einer erneuten Kaltfallenreinigung wird anschaulich wiedergegeben. Die Zunahme der Siedewahrscheinlichkeit mit steigender Überhitzung bei sonst gleichen Versuchsbedingungen kann in ähnlichen Diagrammen dargestellt werden [58_7].

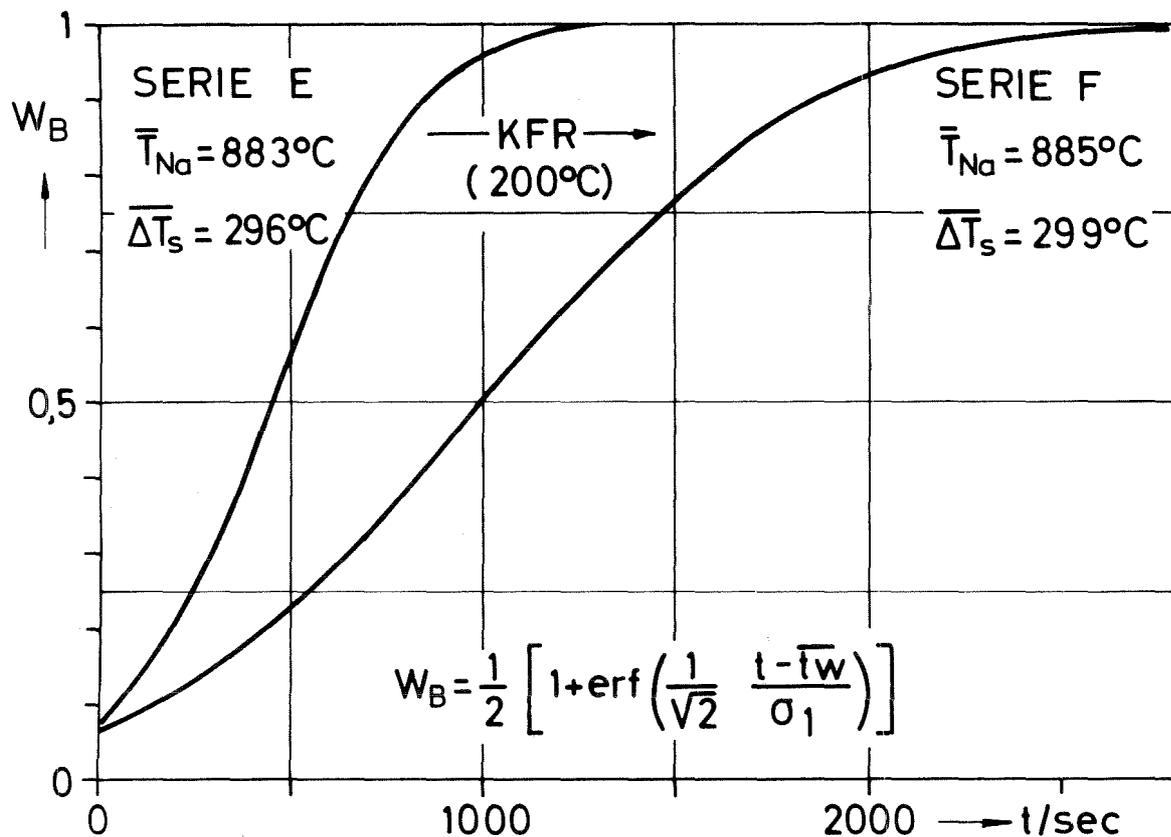


Abb. 28 Abnahme der Siedewahrscheinlichkeit nach erneuter Kaltfallenreinigung

5.3 Nachuntersuchungen am Testbehälter

Nach Beendigung des Versuchsprogramms ist der Testbehälter demontiert und der Werkstoff der zylindrischen Kammer (1.4571) metallographisch untersucht worden. Bild 7 zeigt, daß die Thermoelemente ihre ursprünglichen Positionen beibehalten haben.

In Bild 8 wird die Materialanhebung im Bereich der Schadensstelle sichtbar.

Drei Materialproben dieser Kammer sind mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht worden. Dabei wurde die ursprünglich dem Natrium ausgesetzte Oberfläche inspiziert.

Die Bilder 10a und 10b zeigen einen Ausschnitt der Oberfläche des später eingeschweißten Deckels. Auffallend sind größere Löcher im Bereich der Korngrenzenecken. Bild 11 zeigt eine ovale Kavität in der Oberfläche des nicht ersetzten Deckelbereichs.

Bild 12a und Bild 12b sind von einer aus der Mitte des zylindrischen Teils entnommenen Probe angefertigt worden. Hier lassen sich mehrere dicht nebeneinanderliegende Korrosionslöcher sehr gut erkennen.

Die Korngrenzenvertiefungen, die kleinen Löcher in den Körnern und die relativ großen Kavitäten sind durch den korrosiven Angriff des Natriums entstanden.

Ähnliche Kavitäten konnten auch in Na-exponierten Korrosionsproben aus austenitischem Stahl in Langzeitversuchen bei niedrigeren Temperaturen (600°C - 700°C) gefunden werden [59].

Eine Besonderheit des hier verwendeten Testbehältermaterials dürfte jedoch in der Bildung von zeilenförmig angeordneter σ -Phase bestehen.

Die aus den Überhitzungsdaten resultierenden Keimgrößen sind kleiner als die Abmessungen der hier gefundenen Kavitäten. Da

diese Kavitäten die einzig sichtbaren Defekte ausreichender Größe in der Festkörperoberfläche sind, ist es wahrscheinlich, daß in diesen Kavitäten der Siedevorgang eingeleitet worden ist.

Bemerkt sei noch, daß alle drei untersuchten Oberflächenbereiche viele Kavitäten enthielten. Da nur ein Bruchteil der Oberfläche des Testbehälters untersucht wurde, darf angenommen werden, daß auch größere als in den Bildern 10b, 11, 12b dargestellte Kavitäten vorhanden waren.

Bei der Schliiffuntersuchung von Natriumkorrosionsproben aus austenitischem Stahl wurden auch in [60] Kanäle, die von der Oberfläche bis zu 33 μm tief ins Werkstoffinnere führten, nachgewiesen. In [59] ergaben sich sogar noch Hohlräume im Werkstoff in Abständen von ca. 50 μm von der Oberfläche.

Nachdem viele als Siedekeime geeignete Defektstellen in der Festkörperoberfläche nachgewiesen sind, soll an dieser Stelle auf die Problematik künstlicher Siedekeime eingegangen werden. In einigen Na-Siedeexperimenten [20, 21, 22, 46] haben kleine, mechanisch in den Oberflächen angebrachte Bohrungen niedrige Siedeverzüge erbracht. Derartige Bohrungen, enge Spalte usw. werden deshalb als künstliche Siedekeime bezeichnet.

Sowohl die im heißen Finger angebrachte Bohrung, die konstruktiv unvermeidbaren Spalte bei der Fixierung der Thermoelemente, der Spalt im Bereich der Faltenbalgdurchführung, als auch der beim Einschweißen des neuen Deckelteils erzeugte Ringspalt führten nicht zu kleinen Siedeverzugswerten.

Bild 13 zeigt den Querschnitt des zur Natriumseite hin offenen Ringspalts. Die Untersuchung der Spaltoberflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigte auch hier einen Angriff des Natriums. Wegen der guten Benetzbarkeit des Natriums bei Temperaturen oberhalb 400°C ist dieser Spalt mit Natrium gefüllt worden. Gleichartiges Verhalten ist demnach auch bei Bohrungen mit ähnlichen Abmessungen zu erwarten.

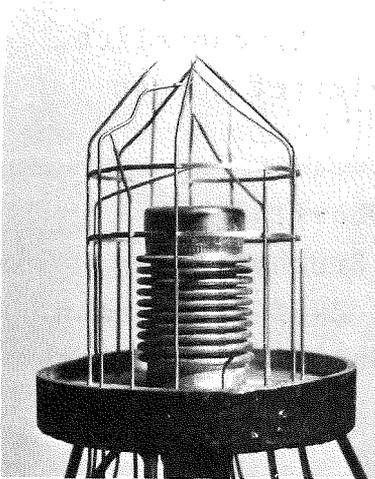


Bild. 7 Testbehälter nach Versuchsende

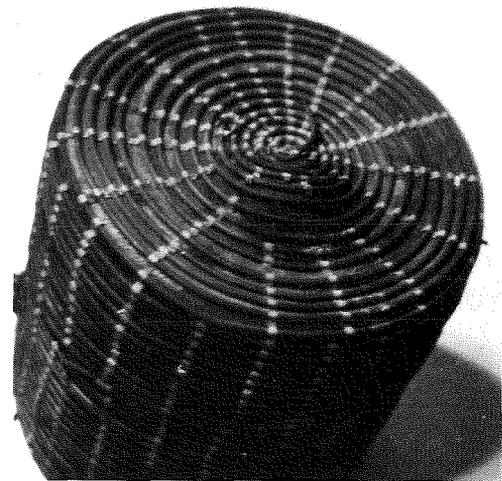


Bild. 8 Materialanhebung im Bereich der Schadensstelle

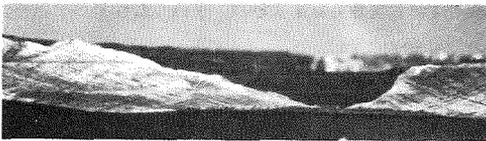


Bild. 9 Schadensstelle im Schnitt

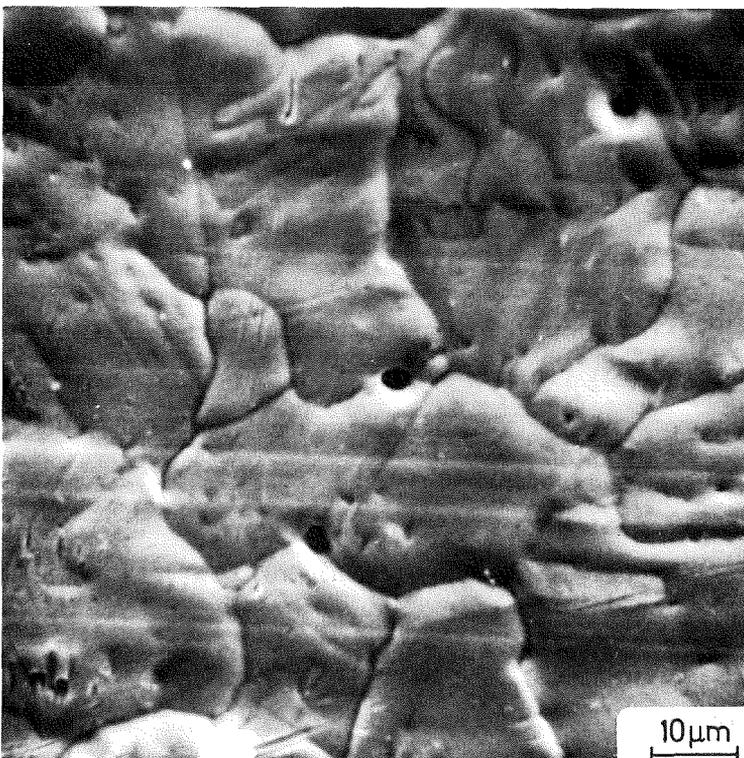
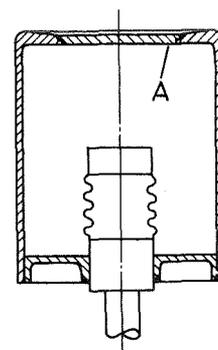


Bild. 10a
REM - Aufnahme
Stelle A



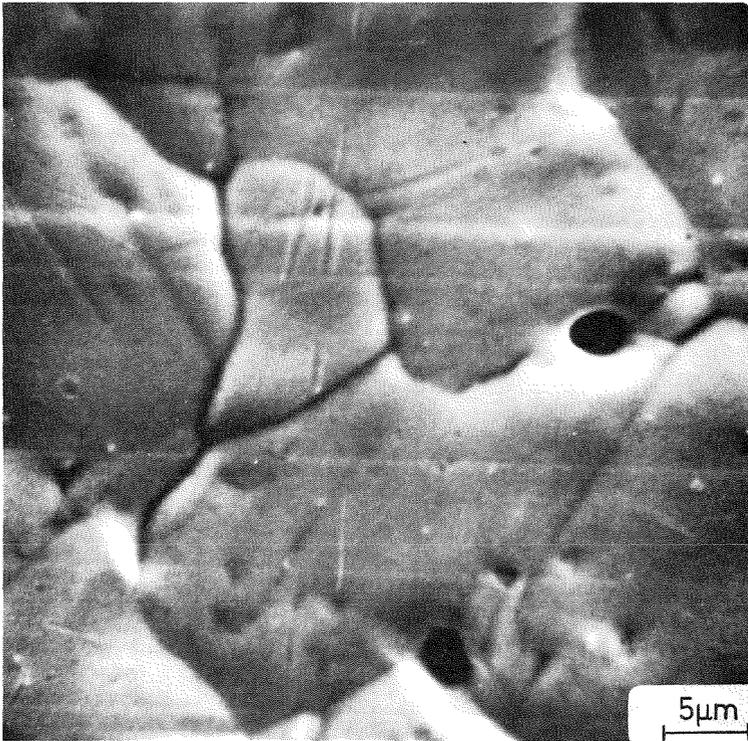


Bild. 10b
REM- Aufnahme
Stelle A

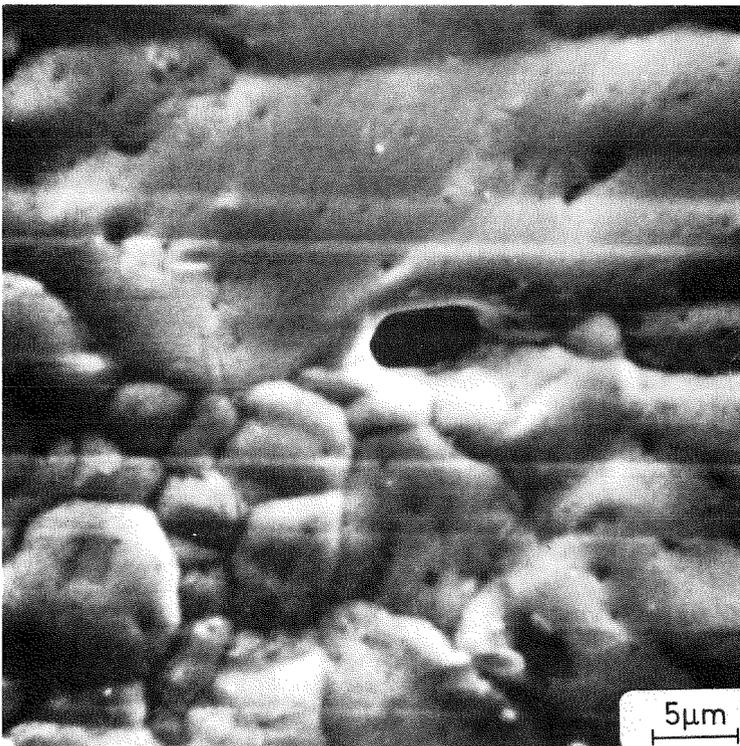
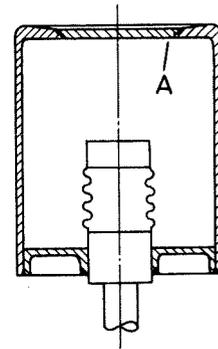
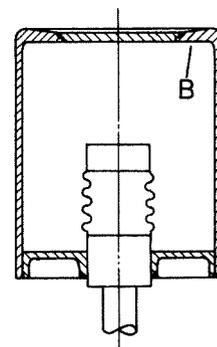


Bild. 11
REM- Aufnahme
Stelle B



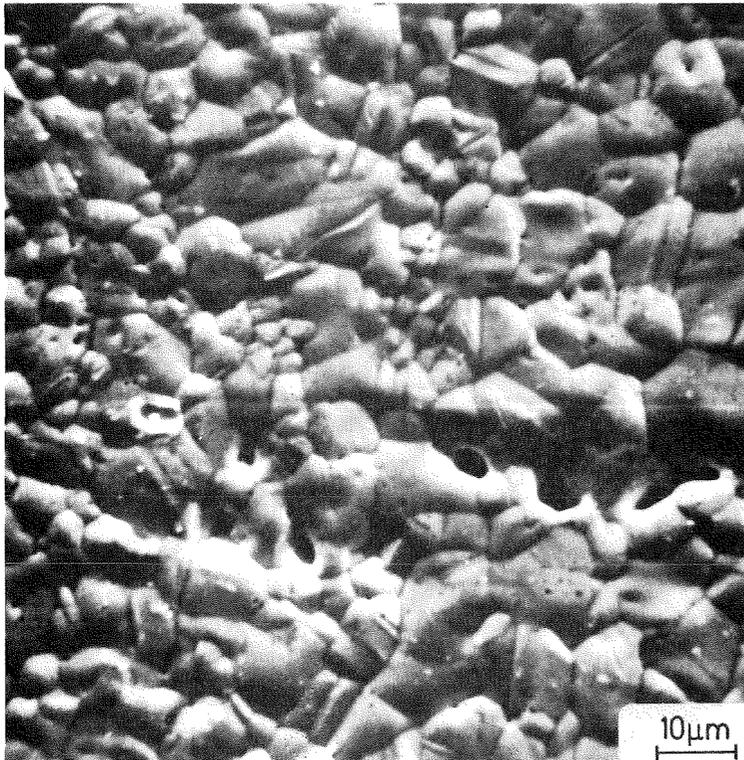


Bild. 12a
REM- Aufnahme
Stelle C

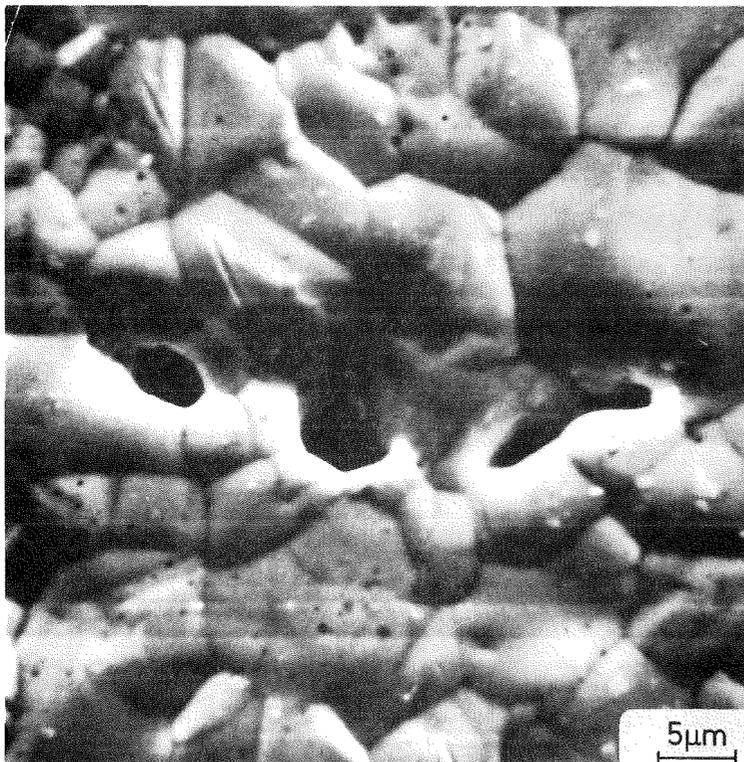
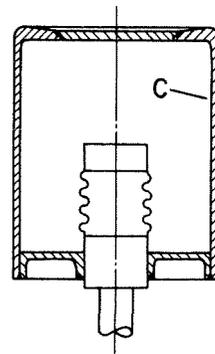
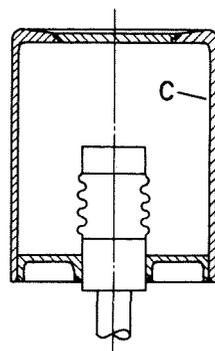


Bild. 12 b
REM- Aufnahme
Stelle C



Das Nichtaktivsein der Bohrung im heißen Finger bei den Wartezeitversuchen steht somit in keinem Widerspruch zu theoretischen Überlegungen. Während in [20, 21, 22, 46] die Bohrungen stehend, d.h. mit der Öffnung nach oben angeordnet waren, zeigte im vorliegenden Fall die Öffnung nach unten. Dadurch konnte das Natrium tageweise aus der Bohrung entfernt werden. Bei stehender Bohrung ist diese Möglichkeit nicht gegeben, deshalb kann eine den Siedevorgang erleichternde Ansammlung von fertigungsbedingten Verunreinigungen, Korrosionsprodukten und dgl. am Bohrungsgrund nicht ausgeschlossen werden. Derartige Überlegungen können zwar das Verständnis für das unterschiedliche Verhalten der Bohrungen erleichtern, ein schlüssiger Beweis kann aber ohne zusätzliche experimentelle Untersuchungen nicht geführt werden.

Die Schlitze Bild 15a-c zeigen einen Querschnitt des später eingesetzten Deckels nach Beendigung des Versuchsprogramms. Die zeilenförmigen, von Oberfläche zu Oberfläche laufenden weißen Bereiche bestehen aus σ -Phase. Unterstützt durch die vielen thermischen Lastspiele kann, aufgrund der im Vergleich zum Grundmaterial sehr viel größeren Härte und geringeren Duktilität der σ -Phase, eine Schädigung des Werkstoffs im Mikrobereich eingetreten sein. Als Folge davon konnte das Natrium sehr tief in den Werkstoff eindringen.

Bild 9 zeigt die Schadensstelle im Schnitt. Die ausgedehnte Materialzerstörung auf der Luftseite spricht dafür, daß hier zuerst geringe Natriummengen aus dem Werkstoff ausgetreten sind. Die dann unter Luft und Natrium einsetzende Korrosion führte zu der von der Luftseite her in die Tiefe gehenden, vollständigen Zerstörung des Werkstoffs.

Bilder 14a und 14b zeigen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops angefertigte Röntgenspektren. Dabei ist einmal die Zusammensetzung der Na-exponierten Oberfläche und zum anderen die Materialzusammensetzung im Werkstoffinneren bestimmt worden. Die bei Korrosionsversuchen mit strömendem Natrium be-

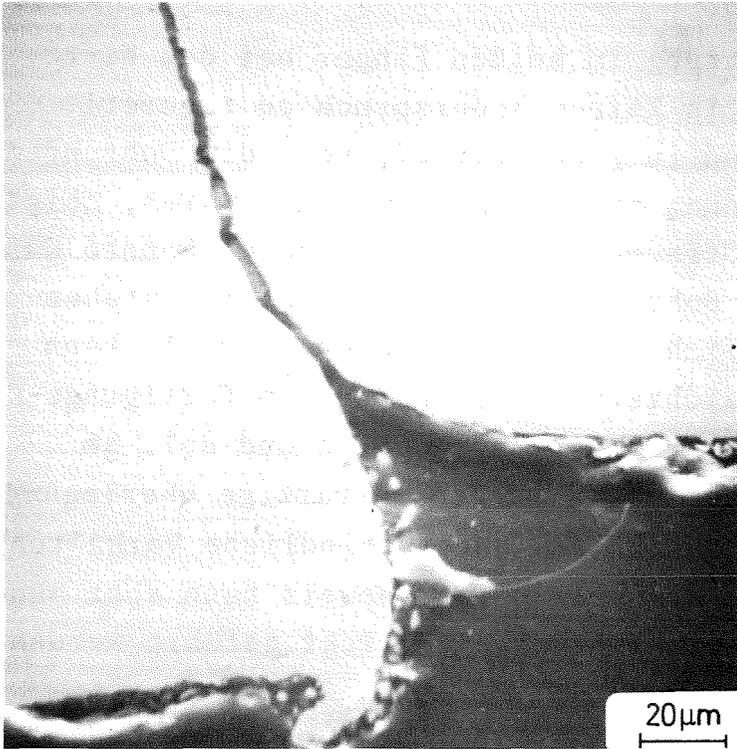
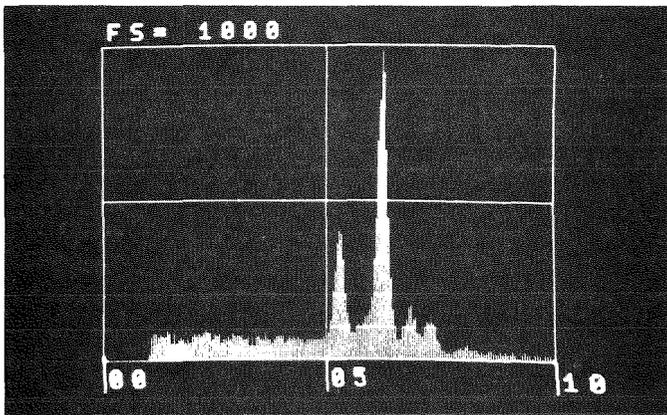
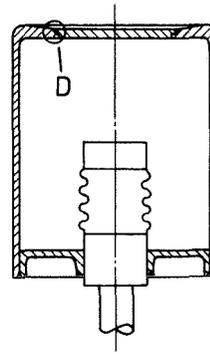


Bild. 13
Ringspalt im Schnitt
Stelle D



Cr Fe Ni K α -Linien

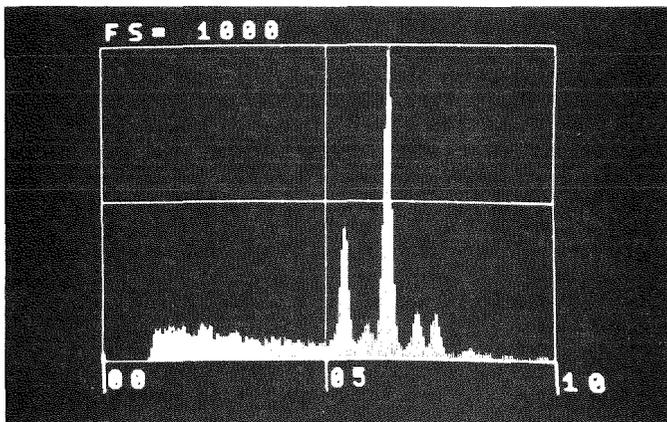


Bild. 14 a
REM-Röntgenspektrum
Stelle A (Oberfläche)

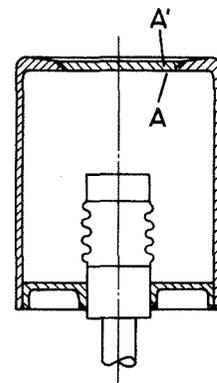


Bild. 14 b
REM-Röntgenspektrum
Stelle A' (Werkstoffinneres)

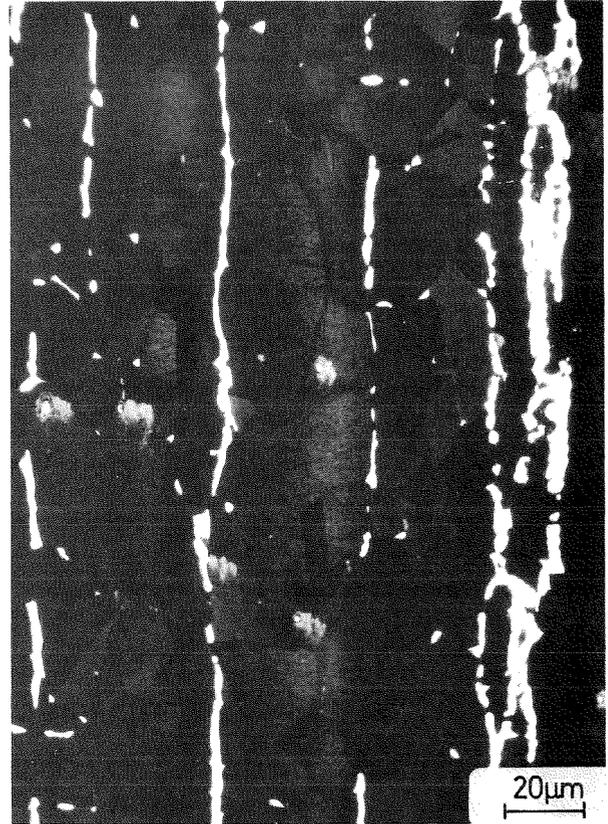
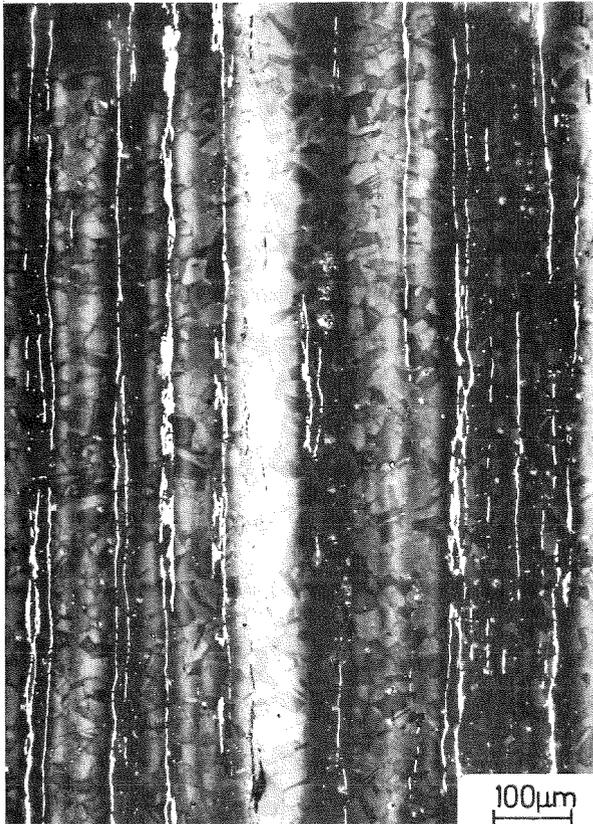
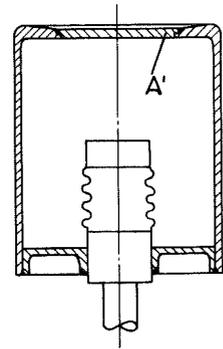
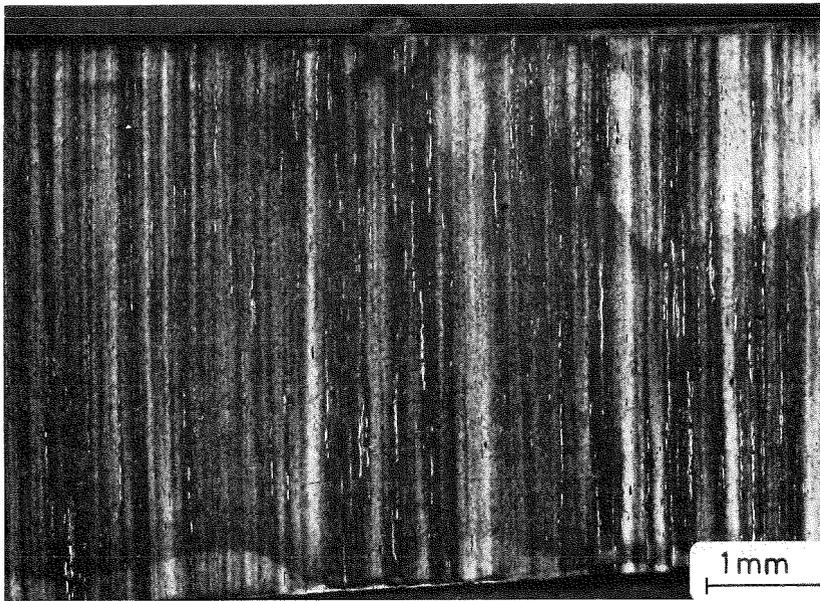


Bild. 15 a-c σ -Phasenverteilung im neuen Deckelteil (σ -Phase=weiß)

obachteten Konzentrationsverschiebungen an den Probenoberflächen sind, wie ersichtlich, bei den mit stagnierendem Natrium durchgeführten Wartezeitversuchen nicht aufgetreten.

5.4 Siedeverzugsunterdrückung durch nitrierte Edelstahlflächen

In 4.4 wurde gezeigt, daß der Einbau kleiner nitrierter Edelstahlflächen eine kurzzeitige Unterdrückung der Überhitzbarkeit erbrachte. Der Siedevorgang setzte dabei im oberen, heißeren Teil des Testbehälters ohne nennenswerte Überhitzung ein; das Natrium im Bereich der nitrierten Proben war zu diesem Zeitpunkt unterkühlt. Daraus folgt, daß während des Aufheizens der nitrierten Probe potentielle Siedekeime im oberen Teil des Testbehälters erzeugt worden sind.

Die Freisetzung einer N_2 -haltigen Gasphase aus den nitrierten Proben ist sehr wahrscheinlich. Dieses Gas wird - wegen fehlender freier Oberfläche - im oberen Teil des Testbehälters gesammelt.

Bild 16a und 16b zeigen Schliffe des in einer Charge nitrierten Werkstoffs 1.4861 vor und nach dem Einsatz in Natrium. Die quadratischen Eindrücke resultieren aus Mikrohärtmessungen HV 0,025 und weisen einen deutlichen, durch den Einsatz in Natrium verursachten Härteverlust nach.

Der quantitative Verlust an Stickstoff durch die Na-Einwirkung wurde an einer gesonderten, ebenfalls 0,5 mm starken Probe bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Ausgehend von der Masse der Probe Nr. 3, den Analysewerten der Tabelle 4 und der Löslichkeit von Stickstoff in Natrium [61] ergab eine Löslichkeitsrechnung, daß nur ein Bruchteil des aus der Probe entwichenen Stickstoffs hätte im Natrium gelöst werden können.

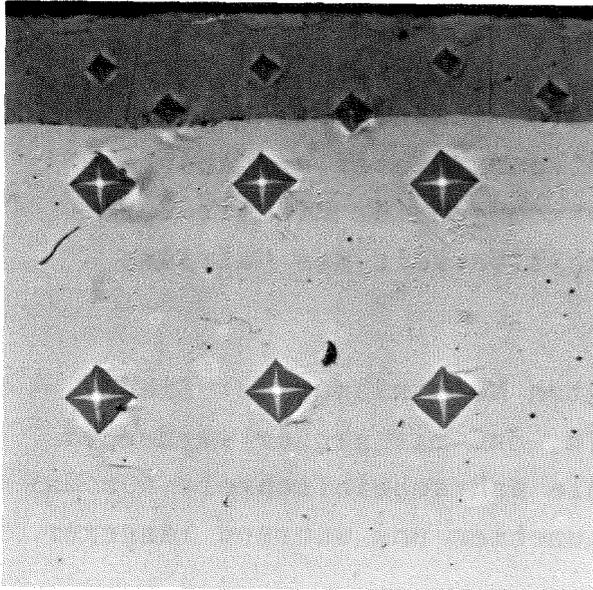


Bild. 16a Nach dem Nitrieren

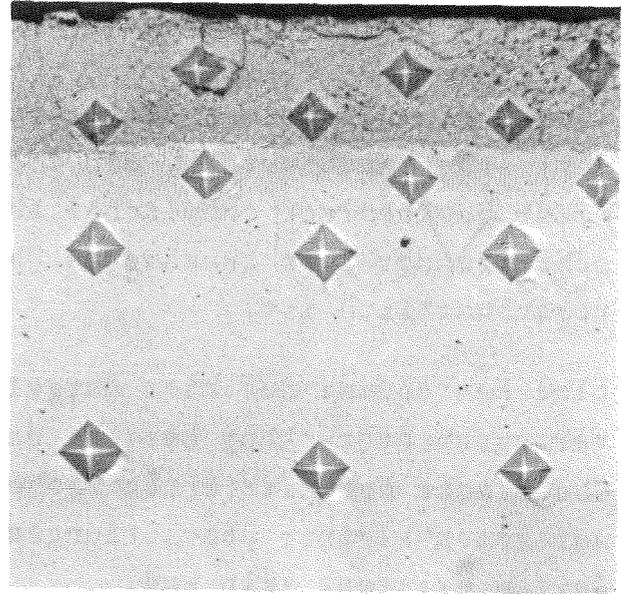


Bild. 16b Nach dem Einsatz in Natrium

Materialzustand	Gewichtsanteil Stickstoff
Grundmaterial 1.4571	N = 540/520 ppm
5 h bei 630°C im NH ₃ -Strom nitriert	N = 2,64 %
10 h bei 890°C mit Natrium in Kontakt	N = 1,97 %/1,53 %

Tabelle 4 Stickstoffverlust durch Na-Einwirkung

Das Ansteigen der Überhitzung in den unmittelbar danach durchgeführten Versuchen kann deshalb nicht durch eine mit fortschreitender Zeit zunehmende Lösung des Stickstoffs im Natrium erklärt werden. Eine andere Möglichkeit besteht dagegen in der Bildung nicht gasförmiger Stickstoff-Verbindungen. Die Bildung von NaCN unter N₂-Überschuß ist bei einer Natriumtemperatur von

700°C nachgewiesen worden [62]. Die Löslichkeit des NaCN in Natrium ist relativ groß und beträgt bei 650°C ca. 1600 ppm [61].

Obwohl die Zersetzungstemperatur des NaCN nicht bekannt ist, darf angenommen werden, daß die Bildung dieser und anderer nicht gasförmiger chemischer Verbindungen für die mit fortschreitender Zeit zunehmende Überhitzbarkeit des Natriums verantwortlich ist.

Eine Konsequenz des hier dargelegten Mechanismus der Siedeverzugsunterdrückung besteht darin, daß mit größer werdender Oberfläche der nitrierten Probe die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten kleiner Überhitzungen zunehmen und während längerer Zeiten existent sein muß.

Die experimentellen Ergebnisse

Probe Nr. 1

Nitr. Fläche 38 mm² keine kleine Überhitzung

Probe Nr. 2

Nitr. Fläche 116 mm² 2 x kleine Überhitzung

Probe Nr. 3

Nitr. Fläche 86 mm² 1 x kleine Überhitzung

stimmen damit qualitativ überein.

Die Bedingungen für die Siedeverzugsunterdrückung werden demnach günstig sein, falls

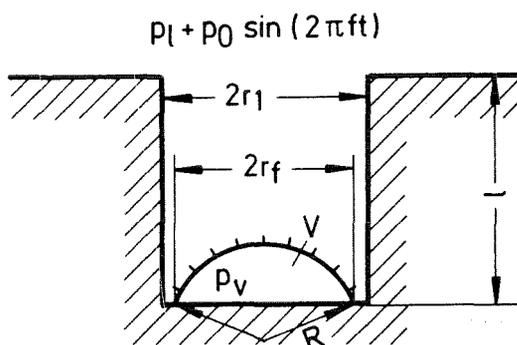
- das Verhältnis Masse Na / Größe der nitr. Fläche klein ist
- der Abtransport von freigesetztem Gas nicht durch Zwangskonvektion unterstützt wird
- der Siedevorgang durch schnelles Aufheizen eingeleitet wird, da dann die zur Lösung freigesetzter Gase und Bildung N₂-haltiger Verbindungen verfügbare Zeit reduziert wird.

Davon ausgehend sind die von Spiller [31, 32] in einer engen Teststrecke (7 mm \varnothing) bei schnellem Aufheizen gefundenen niedrigen Überhitzungswerte verständlich. Auch Spiller ist der Meinung, daß die divergierenden Versuchsergebnisse durch den unterschiedlichen Versuchsaufbau und die voneinander abweichenden Versuchsführungen verursacht worden sind [63].

Die Effektivität nitrierter Schichten hängt somit von den Versuchsbedingungen wie Temperatur, Druck, Betriebszeit, Geometrie und Strömungsverhältnissen ab. Da die Fähigkeit der Gasfreisetzung begrenzt ist, muß eine Langzeitwirkung für die Siedeverzugsunterdrückung ausgeschlossen werden.

5.5 Einfluß hochfrequenter Druckpulsationen auf die Überhitzbarkeit

Bankoff [64] und Smidt [34] haben den Einfluß turbulenter Druckpulsationen auf den Na-Siedeverzug theoretisch untersucht. Das Ergebnis beider Arbeiten war, daß die bisher in Kreisläufen gemessenen turbulenten Druckpulsationen nicht in der Lage sind, den Siedeverzug merklich zu reduzieren. In [34] wurde gezeigt, daß partiell mit Natrium gefüllte Kavitäten schwingfähige Systeme mit relativ hoher Eigenfrequenz sind. Die dabei zugrunde gelegte Geometrie zeigt Abb. 29. Der Boden einer zylindrischen



Kavität enthält einen nicht benetzbaren 'trockenen Fleck' mit dem Radius r_f . Die Kavität habe den Durchmesser $2r_1$ und die Tiefe l . Dem statischen Druck im Na p_L sei ein pulsierender Druck $p_0 \sin(\omega t)$ überlagert. V ist das Volumen der mit Na-Dampf gefüllten Kugelkalotte mit dem Radius R .

Abb. 29: Dampfkeim unter pulsierendem Druck

Die dynamische Kräftebilanz an der Phasengrenze ergibt [34_7

$$\frac{1\rho}{\pi r_1^2} \frac{d^2V}{dt^2} + \frac{8\eta}{\pi r_1^4} \frac{dV}{dt} + \frac{2\sigma}{R(V)} = p_V - p_1 - p_0 \sin(\omega t) \quad (41)$$

wobei R und V durch

$$V = \pi R^3 \left(\frac{2}{3} \mp \left(1 - \left(\frac{r_f}{R}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}} \pm \frac{1}{3} \left(1 - \left(\frac{r_f}{R}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}} \right) \quad (42)$$

miteinander verknüpft sind.

σ , ρ und η bedeuten Oberflächenspannung, Dichte und dynamische Viskosität des flüssigen Natriums. Die Terme auf der linken Seite von Gl. (41) beschreiben den Druckverlust durch Beschleunigung der Flüssigkeitssäule, den Reibungsdruckverlust unter der Annahme laminarer Strömung und den Kapillardruck.

Im statischen Fall wird der Keim kritisch, falls die Kalotte zur Halbkugel wird

$$V_{\text{krit}} = \frac{2}{3} \pi r_f^3 \quad (43)$$

Die dann anstehende Überhitzung sei mit ΔT_{smax} bezeichnet. r_f und ΔT_{smax} hängen gemäß

$$r_f = \frac{2\sigma}{p_V(T_{\text{Na}}) - p_V(T_{\text{Na}} - \Delta T_{\text{smax}})} \quad (44)$$

voneinander ab. Vor dem Aufprägen der Druckpulsationen betrage die Überhitzung $\Delta T_{\text{so}} < \Delta T_{\text{smax}}$.

Der Kalottenradius beträgt

$$R = \frac{2\sigma}{p_V(T_{\text{Na}}) - p_V(T_{\text{Na}} - \Delta T_{\text{so}})} = \frac{2\sigma}{p_V(T_{\text{Na}}) - p_1} \quad (45)$$

und bestimmt den Anfangswert von V. Die Lösung der nichtlinearen Dgl. (41) wurde mit Hilfe des Digitalprogramms DYSYS [65_7], das mit einem Runge-Kutta Verfahren 4. Ordnung arbeitet, gewonnen.

Eingabedaten für jede Rechnung waren die Natriumtemperatur, der durch r_f festgelegte Wert von ΔT_{smax} , p_1 und damit ΔT_{so} , die Geometrie der Kavität sowie p_0 und ω .

V/V_{krit} wurde als Funktion der Zeit berechnet. Nach Beendigung des Einschwingvorgangs sind die Maximalwerte von V/V_{krit} bestimmt und über der Frequenz f aufgetragen worden.

Abb. 30 zeigt das Ergebnis dieser Rechnungen. Der nicht sinusförmige Verlauf von V/V_{krit} im Bereich um 100 kHz und das Auftreten von zwei Resonanzstellen wird durch die Nichtlinearität des Schwingers verursacht.

Die wesentlichen Aussagen dieser Rechnungen sind:

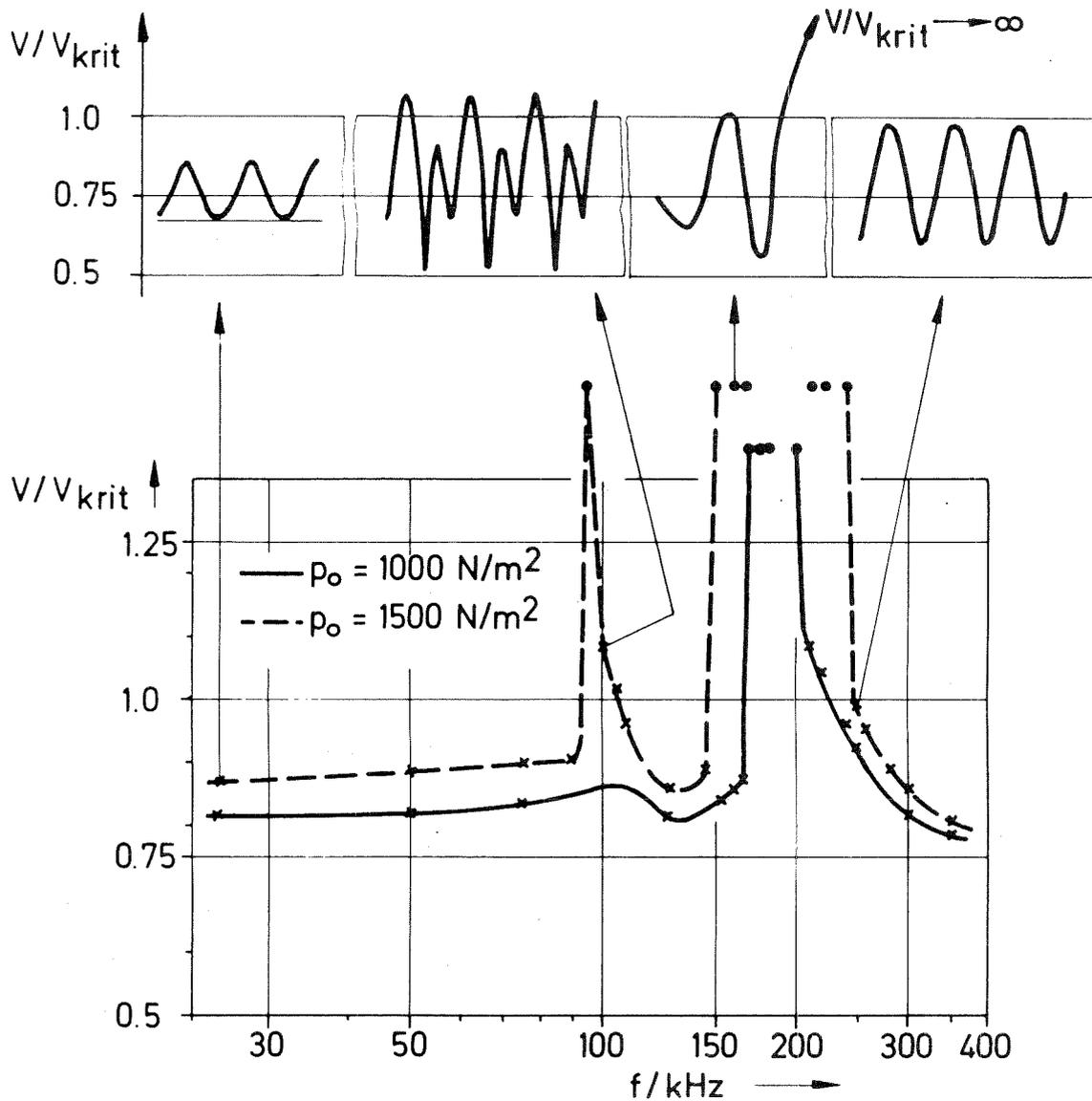
- derartige Siedekeime besitzen ausgeprägte Resonanzfrequenzen im 100 kHz-Bereich,
- kleine Druckamplituden p_0 sollten innerhalb dieses Frequenzbereichs in der Lage sein, diese Siedekeime per Resonanzanregung kritisch zu machen,
- das statische Kriterium für die Siedeeinleitung $V/V_{krit} = 1$ kann im dynamischen Fall überschritten werden, ohne daß der Siedevorgang einsetzt.

Wie in 4.5 angegeben, konnte im stark überhitzten Natrium der Siedevorgang nicht durch Ultraschalleingabe im Frequenzbereich $10 \text{ kHz} < f < 300 \text{ kHz}$ eingeleitet werden, obwohl die Druckamplituden größer als in der Rechnung angenommen waren.

Die Gründe für dieses nichterwartete Ergebnis werden im folgenden diskutiert:

- durch die Annahme $p_v(T_{Na}) = \text{const.}$ liefert die Rechnung zu große V/V_{krit} -Werte, falls während der sehr schnell ablaufenden Vorgänge kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Phasen besteht,

Schwingungsform nach dem Einschwingen



$T_{Na} = 880^\circ\text{C}$ $\Delta T_{smax} = 400^\circ\text{C}$ $\Delta T_{s0} = 300^\circ\text{C}$

$l/r_0 = 5.0$ $r_0/r_1 = 1.5$

x V/V_{krit} nach dem Einschwingen

• $V/V_{krit} \rightarrow \infty$

Abb. 30 Anregung unterkritischer Siedekeime durch hochfrequente Druckpulsationen

- die verwendete Keimgeometrie ist zu einfach. Geht man entsprechend dem in 5.4 diskutierten Modell davon aus, daß die Keime unmittelbar nach dem Aufprägen der Überhitzung noch sehr klein sind, d.h. sehr hohe Eigenfrequenzen besitzen, und erst im Laufe längerer Zeiten bis zur kritischen Größe wachsen, dann kann nicht ausgeschlossen werden, daß die aufgeprägten Anregungsfrequenzen zu niedrig waren,
- die Energieverluste an der Öffnung der Kavität wurden nicht berücksichtigt.

Die Siedeeinleitung in Natrium durch Eingabe von Ultraschall im Frequenzbereich um 20 kHz ist von Nystrom [66] demonstriert worden. Da dabei Druckamplituden bis zu 5 bar aufgeprägt wurden und insbesondere ein Argon-Schutzgasdruck von 1 bar anstand, ist ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit nicht möglich.

Das Siedeverhalten von Kalium konnte durch Ultraschalleingabe dahingehend verändert werden, daß eine erhebliche Glättung des bei Siedeversuchen mit stagnierenden Flüssigmetallen typischen, sägezahnartigen Temperaturverlaufs eintrat [67]. Dabei sind auch bevorzugte Frequenzen festgestellt worden. Die Größe der aufgeprägten Druckamplituden ist in [67] allerdings nicht angegeben.

6. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE, SCHLUSSBEMERKUNG

Die wesentlichen Ergebnisse der unter Gasfreiheit durchgeführten Experimente sind im folgenden aufgelistet:

- flüssiges Natrium kann bei hohen Temperaturen (850°C - 950°C) und großen Überhitzungen (210°C - 360°C) über Stunden im thermodynamisch labilen Gleichgewichtszustand verharren,
- die Siedewahrscheinlichkeit steigt mit zunehmender Natriumtemperatur, Überhitzung und Zeit,

- Kaltfallenreinigungen führten unabhängig von der Kaltfallentemperatur zu einer Verlängerung der Wartezeit,
- die statistische Natur des Siedeverzuges äußert sich in einer erheblichen Streuung der Wartezeiten,
- Siedekeime, die einmal den Siedevorgang eingeleitet haben, scheiden in der Regel bei nachfolgenden Versuchen als potentielle Siedekeime aus,
- eine kleine, hängend angeordnete Bohrung fungierte nicht als künstlicher Siedekeim, sondern war inaktiv,
- kleine Druckamplituden hoher Frequenz sind nicht in der Lage, den Siedevorgang in überhitztem Natrium einzuleiten,
- die Siedeverzugsunterdrückung nitrierter Edelstahlflächen wird durch eine Gasfreisetzung aus diesen Flächen und nicht durch deren schlechte Benetzbarkeit verursacht,
- das Siedekeimmodell der gemischt homogenen-heterogenen Keimbildung ist physikalisch nicht relevant,
- eine qualitative Interpretation der gemessenen Wartezeiten ist mit dem um das Randlinienkriechen erweiterten kollektiven Kavitäten-Modell möglich.

Die Größe der Wartezeiten bei diesen unter weitestgehender Gasfreiheit durchgeführten Experimenten beweist indirekt die große Bedeutung, die nichtgelöstes Gas - das in Form kleiner Bläschen in komplexen Versuchskreisläufen und auch im Reaktor mit dem Kühlmittel transportiert wird - für die Begrenzung des Siedeverzuges hat.

In Experimentiereinrichtungen, die große Überhitzungen zulassen, spielt der Wartezeiteffekt eine wichtige Rolle, falls kleine Überhitzungsgeschwindigkeiten aufgeprägt werden.

Die Ergebnisse der Dwyer'schen Experimente [45] können somit zwanglos erklärt werden.

Die quantitativ-theoretische Behandlung der Siedekeimbildung erfordert genauere Kenntnisse über die physiko-chemischen Eigenschaften aller in den Grenzflächen lokalisierten und am Keimbildungsprozeß beteiligten Stoffe. Die Bereitstellung dieser Daten erfordert wegen der experimentellen Schwierigkeiten - insbesondere bei Flüssigmetallen als siedendes Fluid - einen erheblichen Aufwand und wird in nächster Zukunft wahrscheinlich nicht realisiert werden, so daß die Durchführung weiterer Siedeexperimente und begleitende Materialuntersuchungen vorläufig die einzige Möglichkeit bieten, weitere Erkenntnisse über die Siedekeimbildung in Flüssigmetallen zu erlangen. Die hier angewendete Versuchstechnik hat sich bewährt.

ZEICHENERKLÄRUNG

Symbol	Dimension	Bedeutung
A	sec	Koeffizient, Gl. 13
A_{Na}	kg	Atommasse Natrium
a	$m^{1-\kappa}$	Konstante, Abb. 24
B	$\text{sec } ^\circ\text{C}^{-1}$	Koeffizient, Gl. 12
c_{Ar}	mol Ar/mol Na	Konzentration
$c_{\text{Na}_2\text{O}}$	wt-ppm O in Na	Konzentration (Masse Sauerstoff/Masse Natrium) $\cdot 10^6$
D	$\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
F	m^2	Fläche
Flow	mV	Signal des Durchflußmessers
f	sec^{-1}	Frequenz
f_w	1	Reduzierungsfak. < 1 Gl. 22
h	μm	Abb. 9
J	$\text{cm}^{-3}\text{sec}^{-1}$	spez. Keimbildungsrate
J^*	sec^{-1}	Keimbildungsrate
q	W cm^{-2}	Wärmestromdichtevektor
K	N	Kraft
$K_{\text{H,Ar}}$	mol Ar/(Mol Na bar)	Henry'scher Lösungskoeffizient
KFR	-	Kaltfallenreinigung
KFT	$^\circ\text{C}$	Kaltfallentemperatur
l	mm	Tiefe der zyl. Kavität
l_o	mm	Nullage der Signalspur
l_m	mm	Lage der Signalspur beim Versuch
Δl	mm	Auslenkung der Signalspur bei der Kalibrierung

m	kg	Masse eines Moleküls
n_{Ar}	1	Molzahl Argon
n_{Na}	1	Molzahl Natrium
p_{Ar}	bar	Argonpartialdruck in der Gasphase $p_{Ar,g}$: Gleichgewicht; $p_{Ar,0}$; $t=0$
p_o	bar	Druckamplitude
p_{ev}	Torr	Druck nach dem Evakuieren
p_l	bar	Druck in der Flüssigkeit
p_l'	bar	während der Deaktivierung
p_v	bar	Dampfdruck
p_v'	bar	während der Deaktivierung
R	m	Kalottenradius
R_g	Nm/(mol grad)	allgemeine Gaskonstante
r	m	Radius, allgemein
r_o	m	Ausgangsradius, Gl. 34
r_1	m	Radius der zyl. Kavität
r_a	m	{ Radien in { einer Kavität { Abb. 22
r_A	m	
r_{deak}	m	
r_f	m	Radius des 'trockenen Flecks'
r_{krit}	m	Radius des kritischen Keims
r_{max}	m	Maximalwert von r , Abb. 24
T	$^{\circ}C, ^{\circ}K$	Temperatur, allgemein
T^*	$^{\circ}C$	Temperatur der nitr. Probe
T_{Na}	$^{\circ}C$	Natriumtemperatur
\bar{T}_{Na}	$^{\circ}C$	Mittelwert einer Serie
T_{ev}	$^{\circ}C, ^{\circ}K$	Temperatur während des Evakuierens

T_s	$^{\circ}\text{C}$	Sättigungstemperatur
ΔT_s	$^{\circ}\text{C}$	Siedeverzug, bezogen auf T_{Na}
$\overline{\Delta T_s}$	$^{\circ}\text{C}$	Mittelwert einer Serie
ΔT_s^*	$^{\circ}\text{C}$	Siedeverzug, bezogen auf T^*
$\Delta T_{s,0}$	$^{\circ}\text{C}$	Siedeverzug bei $t=0$, Gl. 45
$\Delta T_{s,max}$	$^{\circ}\text{C}$	maximaler Siedeverzug, Gl. 44
$\Delta T_{\ddot{u}}$	$^{\circ}\text{C}$	Überhitzung, allgemein
$\dot{\Delta T}_{\ddot{u}}$	$^{\circ}\text{C sec}^{-1}$	Überhitzungsgeschwindigkeit
ΔT_u	$^{\circ}\text{C}$	Mindestüberhitzung
t	sec	Zeit
Δt	sec	Zeitintervall, Gl. 35
t_{deak}	sec	Deaktivierungszeit
t_w	sec	Wartezeit
$\overline{t_w}$	sec	Mittelwert einer Serie
t_w'	sec	berechnete Wartezeit, Gl. 26
U_g	mV	Gegenspannung
$U_{p=}$	mV	gleichgerichtete Pumpenspannung
U_{TE}	mV	Thermoelementspannung
ΔU	mV	Kalibrierspannung
V	m^3	Volumen der Gas- bzw. Dampfphase
V_{ev}	m^3	evakuiertes Volumen
V_l	m^3	Flüssigkeitsvolumen, Gl. 17
V_{TB}	m^3	Volumen des Testbehälters
V^*	m^3	'aktives Flüssigkeitsvolumen', Gl. 22, 24
v_{kr}	m sec^{-1}	Randlinienkriechgeschwindigkeit
$v_{kr,x}$	m sec^{-1}	Komponente in x-Richtung

W_B	1	Siedewahrscheinlichkeit, Gl. 38
x	m	Länge
x_{max}	m	Maximalwert von x , Abb. 24
α	Grad	örtlicher Öffnungswinkel
β	Grad	halber Öffnungswinkel einer konischen Kavität
γ	1	Konstante, Gl. 18
δ	m	Schichtdicke, Gl. 24
ϵ	Nm	Aktivierungsenergie für Randlinienkriechen
θ_a	Grad	Abreißrandwinkel
θ_g	Grad	Benetzungsrandwinkel, Gleichgewicht
$\theta_{\ddot{u}}$	Grad	durch äußere Kräfte erzwungener Randwinkel
$\Delta \cos \theta$	1	Hysterese von θ_g
κ	1	Exponent
λ	Nm	Verdampfungswärme pro Molekül
μ	1	Korrelationskoeffizient
ρ	kg m^{-3}	Dichte der Flüssigkeit
σ	Nm^{-1}	Oberflächenspannung
σ'	Nm^{-1}	während der Deaktivierung
σ_1	sec	Streuung von t_w aus Abstandsquadraten
σ_2	sec	Streuung von t_w aus Abstandsbeträgen
σ_{tw}	sec	Streuung von \bar{t}_w , $\sigma_{tw} = \sigma_1 / \text{Anzahl der Versuche}$
τ / τ_0	1	dimensionslose Zeit
ϕ	m sec^{-1}	Proportionalitätsfaktor
ψ	cm^{-1}	Konstante, Gl. 10
ω	sec^{-1}	Kreisfrequenz

LITERATUR

- [-1_] Grass, G., Kottowski, H., Spiller, K.H.,
Measurements of the superheating and studies
about boiling phenomena in liquid metals,
Proceedings of the International Conference
on the Safety of Fast Reactors, IIB-4,
Aix-en-Provence, Sept. 1967
- [-2_] Boswinkel, H.H., Preliminary results of integral
boiling experiments in a 12-rod bundle,
5th LMBWG-Meeting, Grenoble, April 1974
- [-3_] Peppler, W., Schleisiek, K., Boiling experiments in
a 7-pin bundle under loss of flow conditions,
6th LMBWG-Meeting, Risley, Oct. 1975
- [-4_] Menant, B., Preliminary results of sodium
boiling through a 19-pin heating rod bundle,
6th LMBWG-Meeting, Risley, Oct. 1975
- [-5_] Kaiser, A., Peppler, W., Steady state boiling
experiments in a 7-pin bundle, 6th LMBWG-
Meeting, Risley, Oct. 1975
- [-6_] Holl, J.W., Nuclei and cavitation, Journal of
Basic Engineering, 681-688, 12/1970
- [-7_] Volmer, M., Kinetik der Phasenbildung,
Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1939
- [-8_] Singer, R.M., Holtz, R.E., On the role of inert
gas in incipient boiling liquid metal
experiments, Int. J. Heat Mass Transfer, 12,
1045-1060, 1969

- [9_7 Holtz,R.E., Fauske,H.K., The prediction of incipient boiling superheats in liquid metal cooled reactor systems, Nuclear Engineering and Design, 16, 253-265, 1971
- [10_7 Winterton,R.H.S., Cover-gas bubbles in recirculating sodium primary coolant, Nuclear Engineering and Design 22, 262-271, 1972
- [11_7 Holtz,R.E., Fauske,H.K., Eggen,D.T., Inert-gas transport in liquid metals during boiling experiments, Int. J. Heat Mass Transfer, 16, 520-524, 1973
- [12_7 Bankoff,S.G., Fauske,H.K., Inert gas effects in the incipient boiling of alkali liquid metals, Int. J. Heat Mass Transfer, 17, 461-463, 1974
- [13_7 France,D.M., Carlson,R.D., Saturation of a liquid metal with inert gas in forced convection facilities, Int. J. Heat Mass Transfer, 17, 957-959, 1974
- [14_7 France,D.M., Carlson,R.D., Rohde, R.R., Charmoli,G.T., Experimental determination of sodium superheat employing LMFBR simulation parameters, Journal of Heat Transfer, 359-364, 8/1974
- [15_7 Winterton,R.H.S., Liquid metal superheat in forced convection, Int. J. Heat Mass Transfer, 18, 205-212, 1975
- [16_7 McKnight, J.A., The detection of gas nuclei in sodium loops using an ultrasonic doppler scattering technique, 6th LMBWG-Meeting, Risley, Oct. 1975

- [⁻17_] Fauske, H.K., Nucleation of liquid sodium in fast reactors, Reactor Technology, Vol. 15, No. 4, 278-302, 1972-1973
- [⁻18_] Peppler, W., Versuche zur Natriumüberhitzung (1967) unveröffentlicht
- [⁻19_] Hoang, Y.S., TIGER V, Temperaturberechnung in einem dreidimensionalen System, Programmbeschreibung (1970) unveröffentlicht
- [⁻20_] Shai, I., Rohsenow, W.M., The mechanism of nucleate pool boiling heat transfer to sodium and the criterion for stable boiling, M.I.T. Report No. DSR 76303-45, Jan. 1967
- [⁻21_] Deane, C.W., Rohsenow, W.M., Mechanism and behavior of nucleate boiling heat transfer to the alkali liquid metals, M.I.T. Report No. DSR 76303-65, Oct. 1969
- [⁻22_] Schultheiß, G.F., Experimentelle Untersuchung des Siedeverzuges von Natrium an künstlichen Oberflächenrauigkeiten, KFK 1332, Dez. 1970
- [⁻23_] Kornelson, I., Ochs, G., Drehfeld-Natriumpumpe (1973) unveröffentlicht
- [⁻24_] Riethmüller, R., Freie Bildungsenthalpie und Löslichkeit des Na₂O in Na, Externer Bericht Nr. 8/71-5, Sept. 1971, Kernforschungszentrum Karlsruhe

- [-25_] Aberdam, M., Claxton, K.T., Gros, G., Liquid metal cooled reactors-coolant purification, Chemical and Process Engineering, 74-82, Febr. 1966
- [-26_] Furukawa, K., Yamamoto, K., Nihei, I., Iguchi, Y., Liquid sodium technology development (I), test loop, purification methods and corrosion tests, Journal of Nuclear Science and Technology, 3, 501-515, Dez. 1966
- [-27_] Pee, A., Stoffdaten von Natrium, KFK 924, EUR 4168d, Febr. 1969
- [-28_] Thormeier, K., Die Löslichkeit von Edelgasen im Reaktorkühlmittel Natrium und sich daraus ergebende Sicherheitsaspekte, KFK 1166, Mai 1970
- [-29_] Holland, P.K., Winterton, R.H.S., Nucleation of sodium boiling from surface cavities containing gas, Int. J. Heat Mass Transfer, 16, 1453-1458, 1973
- [-30_] Carslaw, H.S., Jaeger, J.C., Conduction of Heat in Solids, 2nd ed., p. 306, Oxford University Press 1959
- [-31_] Spiller, K.H., Droste, D., Suppression of incipient superheat of sodium by means of nitriding the heating wall surface, ATKE, 22, p. 144, 1973
- [-32_] Spiller, K.H., Droste, D., The behaviour of a nitrified stainless steel surface for the suppression of incipient superheat, 5th LMBWG-Meeting, Grenoble, April 1974

- [⁻33_] Haseloff,O.W., Hoffmann,H.J., Kleines Lehrbuch der Statistik, Verlag Walter De Gruyter u. Co., Berlin 1970
- [⁻34_] Smidt,D., Influence of pressure pulsations on incipient boiling superheat, 4th LMBWG-Meeting, Karlsruhe, Nov. 1972
- [⁻35_] Aladjew,I.T., On the nature of liquid superheat, Progress in Heat and Mass Transfer, Volume 7, 265-277, Pergamon Press 1973
- [⁻36_] Class,G., Schultheiß,G.F., Hypotheses about nucleation boiling events occurring at phase boundaries, KFK 1779, April 1973
- [⁻37_] Holland,P.K., Winterton,R.H.S., The radii of surface nucleation sites which initiate sodium boiling, Nuclear Engineering and Design, 24, 388-392, 1973
- [⁻38_] Holtz,R.E., Singer,R.M., A study of the incipient boiling of sodium, ANL-7608, Oct. 1969
- [⁻39_] Holtz,R.E., Fauske,H.K., Eggen,D.T., Incipient-boiling superheats for sodium: effects of history, gas content and approach to boiling, Progress in Heat and Mass Transfer, Vol. 7, 337-343, Pergamon Press 1973
- [⁻40_] Kottowski,H.M., Grass,G., Influence on superheating by suppression of nucleation cavities and effect of surface microstructure on nucleation sites, Liquid-Metal Heat Transfer and Fluid Dynamics, 108-115, Annual Meeting of the ASME, New York, Nov. 1970

- [-41_] Kottowski, K.H., The mechanism of nucleation, superheating and reducing effects on the activation energy of nucleation, International Heat Transfer Seminar, Heat Transfer in Liquid Metals, Trogir, Yugoslavia, Sept. 1971
- [-42_] Schins, H.E.J., Incipient and nucleate boiling of sodium, ATKE, 24, 243-246, 1974
- [-43_] Bankoff, S.G., Haute, T., Ebullition from solid surfaces in the absence of a pre-existing gaseous phase, Trans. ASME, 79, 735-740, 1957
- [-44_] Class, G., Dynamisches Modell der heterogenen kollektiven Siedekeimbildung, KFK 2007, Juli 1974
- [-45_] Dwyer, O.E., Strickland, G., Kalish, S., Hlavac, P., Schoener, G.A., Incipient boiling superheat for sodium in turbulent channel flow: effect of rate of temperature rise, Journal of Heat Transfer, 159-165, May 1973
- [-46_] Schultheiß, G.F., Effect of surface material and oxide concentration upon incipient boiling superheat, 6th LMBWG-Meeting, Risley, Oct. 1975
- [-47_] Logan, D., Baroczy, C.J., Landoni, J.A., Morewitz, H.A., Effects of velocity, oxide level, and flow transients on boiling initiation in sodium, Liquid-Metal Heat Transfer and Fluid Dynamics, 116-128, Annual Meeting of the ASME, New York, Nov. 1970
- [-48_] Kottowski, H.M., Mol, M., Savatteri, C., Evaluation of sodium incipient superheat

measurements with regard to the importants of various experimental and physical parameters, 6th LMBWG-Meeting, Risley, Oct. 1975

- [-49_] Borgstedt, H.U., Die Stabilität der Oxidschichten auf austenitischen Stählen in Natrium in Abhängigkeit von dessen Sauerstoffgehalt und der Temperatur (1973) unveröffentlicht
- [-50_] Class, G., Persönliche Mitteilung
- [-51_] Wolf, K.L., Physik und Chemie der Grenzflächen, Springer Verlag 1959, Bd. 2, S. 109
- [-52_] Chen, J.C., Morgan, J.J., Some probability characteristics of nucleation superheats, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania 18015, In review for publication, July 1973
- [-53_] Frigen-Handbuch, Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M., Febr. 1962
- [-54_] Bier, K., Gorenflo, D., Universal representation of the thermophysical properties of boiling liquids, I.I.F.-I.I.R.-Commission B1-Zürich 1973-4
- [-55_] Nail, J.P., Vachon, R.I., Morehouse, J., An SEM study of nucleation sites in pool boiling from 304 stainless steel, Journal of Heat Transfer, 132-137, May 1974
- [-56_] Bronstein, I.N., Semendjajew, K.A., Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, Zürich und Frankfurt/M., 7. Auflage 1967, S. 512

- [57_] Abramowitz, M., Stegun, I.A., Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications, New York, 1965
- [58_] Riethmüller, R., Experimental investigation of the time delay prior to the inception of sodium boiling, 5th LMBWG-Meeting, Grenoble, April 1974
- [59_] Sandusky, D.W., Armijo, J.S., Wagner, W.J., Influence of long-term sodium exposure on the composition and microstructure of austenitic alloys, Journal of Nuclear Materials 46, 225-243, 1973
- [60_] Borgstedt, H.U., Huber, H.-J., Anwendung des Rasterelektronenmikroskops mit energie-dispersen Röntgenspektrometer zur Untersuchung von Natriumkorrosion und Masse-transport, KFK 2137, März 1975
- [61_] Veleckis, E., Anderson, K.E., Cafasso, F.A., Feder, H.M., Solubilities of nitrogen gas and sodium cyanide in liquid sodium, ANL-7520, Part I, 295-298, Nov. 1968
- [62_] Hobart, E.W., Bjork, R.G., Formation of cyanide in liquid sodium, Nuclear Applications, Vol. 1, Oct. 1965
- [63_] Spiller, K.H., Persönliche Mitteilung, Mai 1975
- [64_] Bankoff, S.G., A random walk theory for the inception of bubble growth in flowing liquid metals at a heated wall, International Heat Transfer Seminar, Trogir, Yugoslavia, Sept. 1971

- └65_7 Schlechtendahl,E.G., DYSYS A dynamic system simulator for continuous and discrete change of state, KFK 1209, Juli 1970
- └66_7 Nystrom,R.E., Hammitt,F.G., Behavior of liquid sodium in a sinusoidal pressure field, Journal of Basic Engineering, 671-680, Dez. 1970
- └67_7 Yarosh,M.M., An experiment employing ultrasonic energy to promote boiling in liquid metals, Proceedings of the International Conference on the Safety of Fast Reactors, Iib-2, Aix-en-Provence, Sept. 1967

Anhang A

In der folgenden Tabelle sind alle Wartezeitversuche in zeitlicher Reihenfolge aufgelistet.

Dabei bedeuten

KFR = Kaltfallenreinigung KFT = Kaltfallentemperatur

$t_w > \text{XXXX}$ Versuch vorzeitig nach XXXX sec beendet

t_w — Sieden während der Druckentlastung

$\Delta T_s > \text{XXX}$ und t_w — Druck zu weit abgesenkt

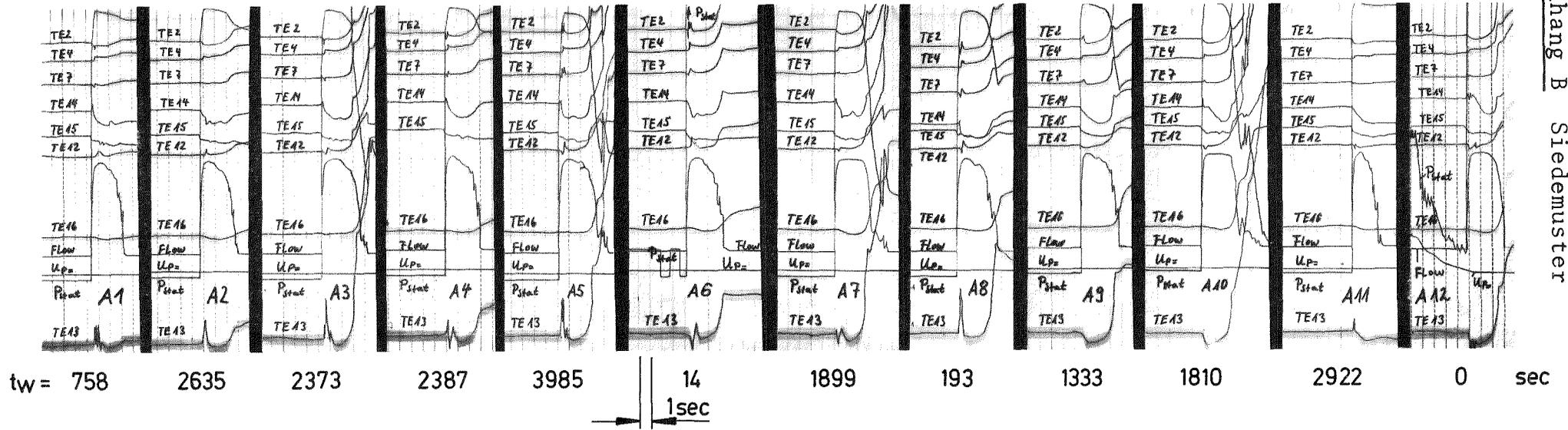
Name	T_{Na} °C	ΔT_s °C	t_w sec	Datum	Nr.	Name	T_{Na} °C	ΔT_s °C	t_w sec	Datum	Nr.
A01	887	213	758	17.10.73	01	B05	886	302	209	26.10.73	05
A02	887	209	2635	17.10.73	02	B06	886	315	7	29.10.73	01
A03	886	213	2373	18.10.73	01	B07	886	291	214	29.10.73	02
A04	886	213	2387	18.10.73	02	B08	885	314	667	29.10.73	03
A05	886	217	3985	19.10.73	01	B09	884	289	1435	30.10.73	01
A06	887	214	14	19.10.73	02		883	290	>4200	30.10.73	02
A07	887	213	1899	19.10.73	03	B10	883	290	430	30.10.73	03
A08	888	215	193	22.10.73	01	B11	883	294	1241	30.10.73	04
	888	209	>7200	22.10.73	02		883	102	>10800	31.10.73	01
	888	199	—	23.10.73	01	C01	883	256	2645	26.11.73	01
A09	888	216	1333	23.10.73	02	C02	883	259	434	26.11.73	02
A10	889	218	1810	23.10.73	03	C03	883	250	1145	26.11.73	03
A11	888	219	2922	23.10.73	04		883	250	>3420	26.11.73	04
	888	264	>3240	23.10.73	05	C04	884	254	1072	27.11.73	01
	887	286	>6600	24.10.73	01	C05	884	251	246	27.11.73	02
B01	887	294	522	25.10.73	01	C06	884	253	1752	27.11.73	03
	887	294	>4500	25.10.73	02	C07	884	254	2212	27.11.73	04
B02	887	288	2	26.10.73	01		884	254	>2400	27.11.73	05
B03	887	288	718	26.10.73	02	C08	885	257	3063	28.11.73	01
B04	887	294	224	26.10.73	03	C09	885	249	2222	28.11.73	02
A12	887	218	0	26.10.73	04	C10	885	261	1364	28.11.73	03

Name	T _{Na} °C	ΔT _s °C	t _w sec	Datum	Nr.	Name	T _{Na} °C	ΔT _s °C	t _w sec	Datum	Nr.
C11	885	255	212	28.11.73	04	E06	883	296	5778	20.05.74	02
C12	884	254	33	28.11.73	05	E07	883	293	4226	21.05.74	01
D01	847	253	3365	03.12.73	01	E08	883	294	1639	21.05.74	02
D02	847	254	4630	03.12.73	02	E09	883	294	2485	21.05.74	03
D03	842	251	537	05.12.73	01	E10	884	298	8283	22.05.74	01
D04	842	249	4	05.12.73	02	KFR			vom	24.05.74	
D05	841	244	28	05.12.73	03	KFT=200°C			bis	27.05.74	
D06	841	250	530	05.12.73	04	F01	887	306	10799	31.05.74	01
D07	842	244	2156	05.12.73	05	F02	883	302	10142	04.06.74	01
D08	842	247	8708	06.12.73	01		882	>350	—	05.06.74	01
	842	247	>3000	06.12.73	02	F03	883	292	2047	05.06.74	02
D09	842	241	13715	07.12.73	01	F04	885	294	6638	05.06.74	03
D10	841	250	7652	10.12.73	01		885	301	>25003	07.06.74	01
D11	841	248	4813	10.12.73	02		885	301	>22890	12.06.74	01
	841	248	>1800	10.12.73	03	F05	886	302	20368	14.06.74	01
KFR				vom	11.12.73	KFR				vom	18.06.74
KFT=200°C				bis	13.12.73	KFT=120°C				bis	21.06.74
840	244		660	17.12.73	01		880	299	>18379	28.06.74	01
840	240		900	17.12.73	02	GO1	884	293	7946	01.07.74	01
840	240		>7860	17.12.73	03		884	>350	—	01.07.74	02
Leck im Test-							883	292	>12871	01.07.74	03
behälter detek-						Versuche mit				18.06.74	
tiert						nitrierten				bis	
Reparatur, neuer						Proben und				26.03.75	
Druckmeßkopf						Ultraschall					
KFR				vom	06.05.74	KFR				vom	04.06.75
KFT=120°C				bis	09.05.74	KFT=120°C				bis	04.06.75
E01	885	296	3899	13.05.74	01	H01	929	334	17	09.06.75	01
E02	884	297	344	13.05.74	02	H02	929	334	391	09.06.75	02
E03	884	295	3250	13.05.74	03	H03	930	335	138	09.06.75	03
E04	883	297	10807	14.05.74	01	H04	929	334	46	09.06.75	04
	884	297	>11040	17.05.74	01	H05	929	334	52	09.06.75	05
E05	882	296	4347	20.05.74	01	H06	929	334	278	09.06.75	06

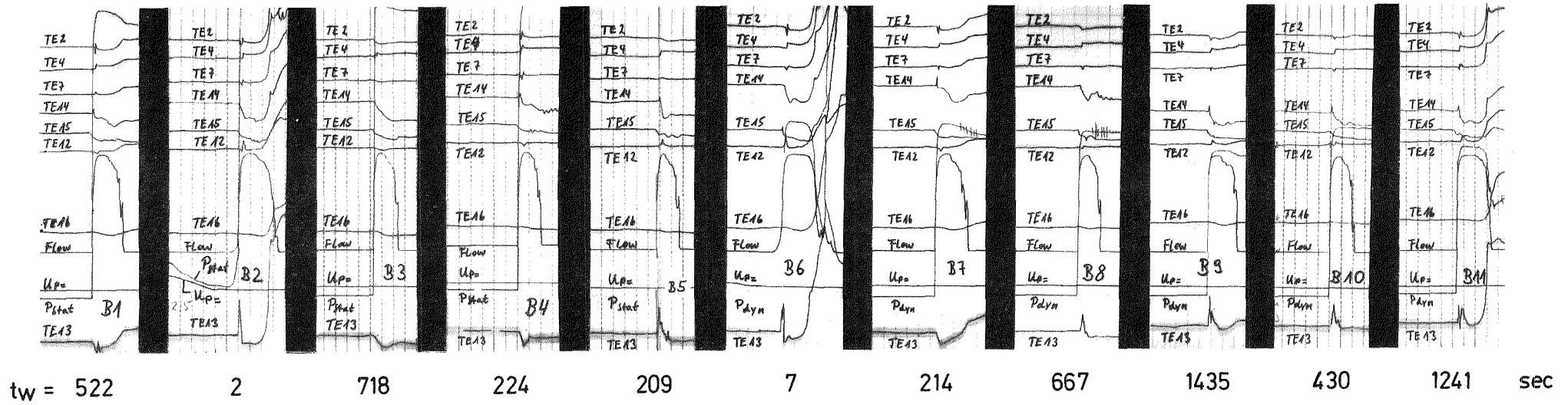
Name	T _{Na} °C	ΔT _S °C	t _w sec	Datum	Nr.	Name	T _{Na} °C	ΔT _S °C	t _w sec	Datum	Nr.
H07	929	334	144	09.06.75	07	M08	934	335	405	19.06.75	05
H08	928	333	120	09.06.75	08		933	336	>840	Netzausfall	
H09	929	334	98	09.06.75	09	M09	933	336	1013	"	06
	928	289	—	09.06.75	10	M10	933	336	14	"	07
H10	928	333	987	09.06.75	11	M11	933	336	1376	"	08
I01	932	228	455	10.06.75	01		KFR		vom	19.06.75	
I02	932	230	1363	10.06.75	02		KFT=120°C		bis	22.06.75	
I03	932	226	258	10.06.75	03	N01	931	334	1706	23.06.75	01
I04	932	233	44	10.06.75	04	N02	931	334	4655	23.06.75	02
I05	932	230	101	10.06.75	05	N03	931	334	270	23.06.75	03
I06	932	226	1590	10.06.75	06	N04	931	334	1818	23.06.75	04
I07	934	232	249	10.06.75	07	001	950	194	801	24.06.75	01
I08	935	232	698	10.06.75	08	002	950	240	463	24.06.75	02
I09	932	230	1165	10.06.75	09	003	950	342	427	24.06.75	03
I10	932	230	1571	10.06.75	10	004	950	189	596	24.06.75	04
K01	930	170	2763	11.06.75	01	005	950	241	801	24.06.75	05
K02	930	169	4791	11.06.75	02	006	950	353	230	24.06.75	06
K03	929	168	763	11.06.75	03	007	949	191	883	24.06.75	07
K04	930	171	1534	11.06.75	04	008	949	241	1379	24.06.75	08
K05	927	167	4351	11.06.75	05	009	948	342	333	24.06.75	09
	KFR		vom	12.06.75		010	949	188	2714	24.06.75	10
	KFT=200°C		bis	15.06.75		011	952	243	747	25.06.75	01
L01	930	230	3160	16.06.75	01	012	952	355	28	25.06.75	02
L02	930	226	1196	16.06.75	02	013	952	198	721	25.06.75	03
L03	930	229	582	16.06.75	03	014	952	243	257	25.06.75	04
L04	929	227	8940	16.06.75	04	015	952	355	2241	25.06.75	05
M01	933	334	1211	18.06.75	01	016	951	190	93	25.06.75	06
M02	934	335	1428	18.06.75	02	017	951	241	1363	25.06.75	07
M03	934	335	1641	18.06.75	03	018	951	354	168	25.06.75	08
M04	934	337	1462	19.06.75	01	019	951	191	45	25.06.75	09
M05	935	338	124	19.06.75	02	020	950	242	167	25.06.75	10
M06	934	339	329	19.06.75	03	021	950	355	7	25.06.75	11
M07	934	339	1363	19.06.75	04	022	950	190	323	25.06.75	12

Name	T _{Na} °C	ΔT _s °C	t _w sec	Datum	Nr.	Name	T _{Na} °C	ΔT _s °C	t _w sec	Datum	Nr.
O23	951	246	12	26.06.75	01	P09	960	199	1577	30.06.75	09
O24	950	353	122	26.06.75	02	P10	960	199	6068	30.06.75	10
O25	950	190	210	26.06.75	03	P11	955	193	7106	01.07.75	01
O26	950	243	1658	26.06.75	04	P12	955	193	1269	01.07.75	02
O27	950	353	1329	26.06.75	05	P13	955	193	422	01.07.75	03
O28	950	191	429	26.06.75	06	P14	955	194	103	01.07.75	04
O29	949	241	155	26.06.75	07	P15	954	194	1013	01.07.75	05
O30	949	350	0	26.06.75	08	P16	954	194	275	01.07.75	06
O31	949	190	2411	26.06.75	09	P17	954	197	765	01.07.75	07
O32	949	239	306	26.06.75	10						
O33	951	354	1938	27.06.75	01	PI	: P9,10,11,12,13,14,15,				
O34	951	190	508	27.06.75	02		16,17				
O35	951	244	84	27.06.75	03	PII	: P5,6,7,8				
O36	951	354	199	27.06.75	04	PIII	: P1,2,3,4				
O37	950	188	3	27.06.75	05	P18	954	357	2	02.07.75	01
O38	950	244	3916	27.06.75	06	P19	954	357	185	02.07.75	02
O39	950	353	103	27.06.75	07	P20	954	357	159	02.07.75	03
O40	950	190	1198	27.06.75	08	P21	955	358	1969	02.07.75	04
						P22	955	245	114	02.07.75	05
OI	: 01,4,7,10,13,16,19,22,					P23	954	245	180	02.07.75	06
	25,28,31,34,37,40					P24	954	244	121	02.07.75	07
OII	: 02,5,8,11,14,17,20,23,					P25	954	245	9	02.07.75	08
	26,29,32,35,38					P26	954	247	843	02.07.75	09
OIII	: 03,6,9,12,15,18,21,24,					P27	954	245	34	02.07.75	10
	27,30,33,36,39					P28	956	196	89	02.07.75	11
P01	959	362	235	30.06.75	01	P29	956	196	88	02.07.75	12
P02	959	362	730	30.06.75	02	P30	955	195	124	02.07.75	13
P03	959	362	185	30.06.75	03	P31	955	194	208	02.07.75	14
P04	959	362	188	30.06.75	04	P32	954	192	2	02.07.75	15
P05	959	250	542	30.06.75	05	P33	955	194	74	02.07.75	16
P06	959	249	319	30.06.75	06	P34	950	190	92	02.07.75	17
P07	960	250	1965	30.06.75	07		Leck im		03.07.75		
P08	960	250	1985	30.06.75	08		Testbehälter				

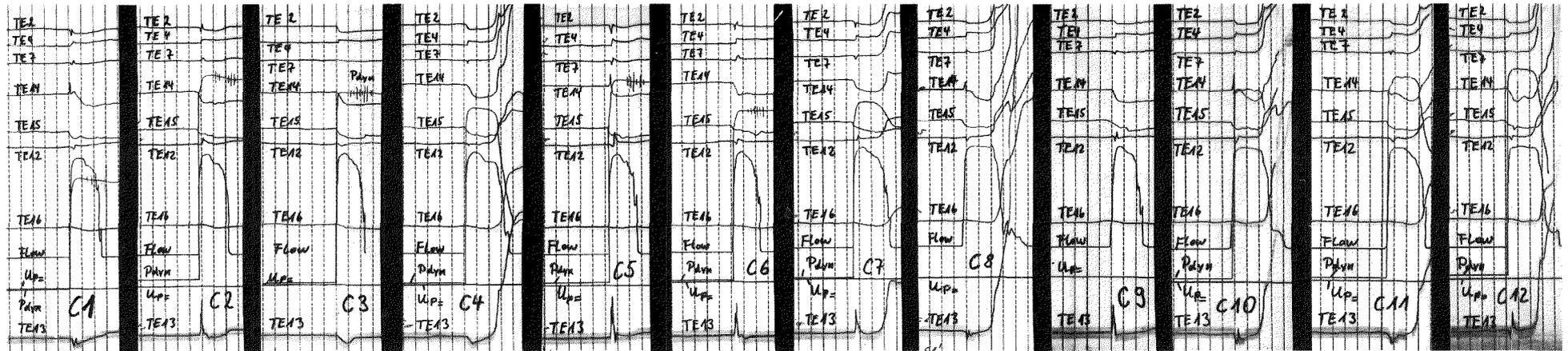
SERIE A



SERIE B

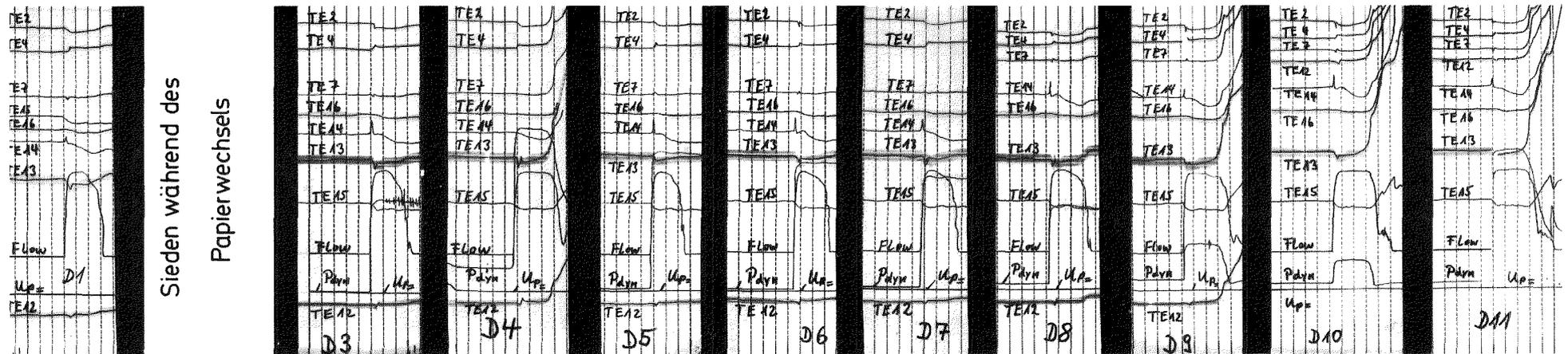


SERIE C



$t_w =$ 2645 434 1145 1072 246 1752 2212 3063 2222 1364 212 33 sec

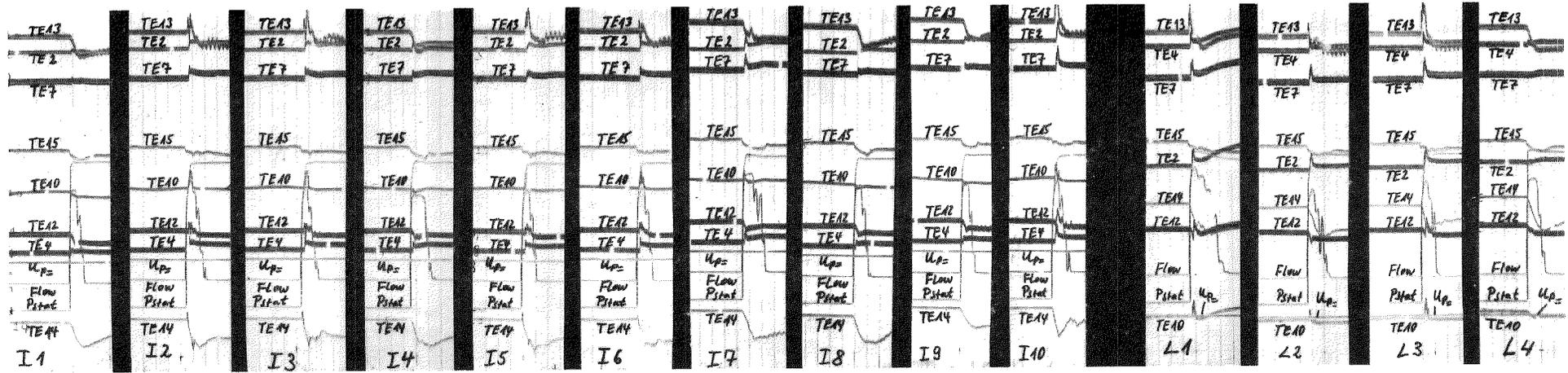
SERIE D



$t_w =$ 3365 4630 537 4 28 530 2156 8708 13715 7652 4813 sec

SERIE I

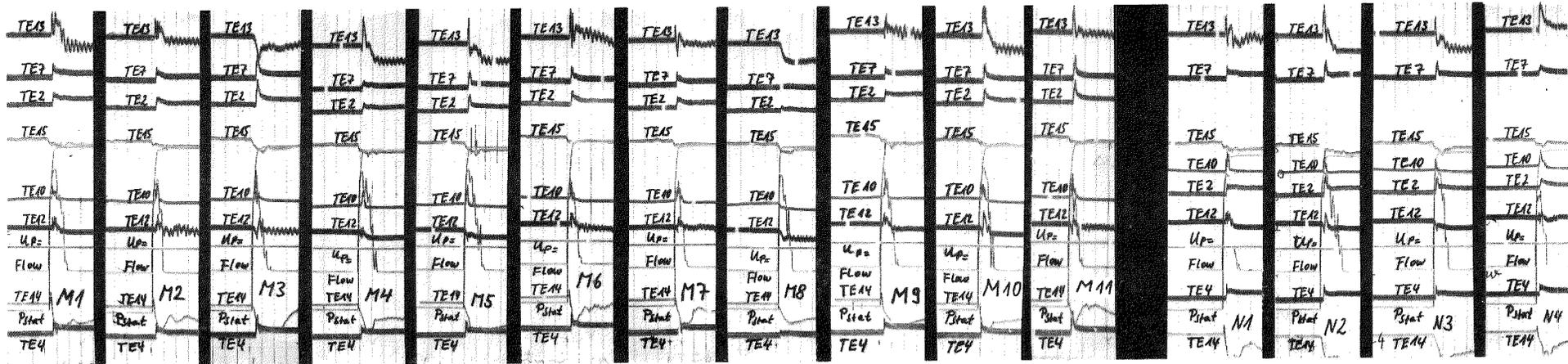
SERIE L



$t_w =$ 455 1363 258 44 101 1590 249 698 1165 1571 3160 1196 582 8940 sec

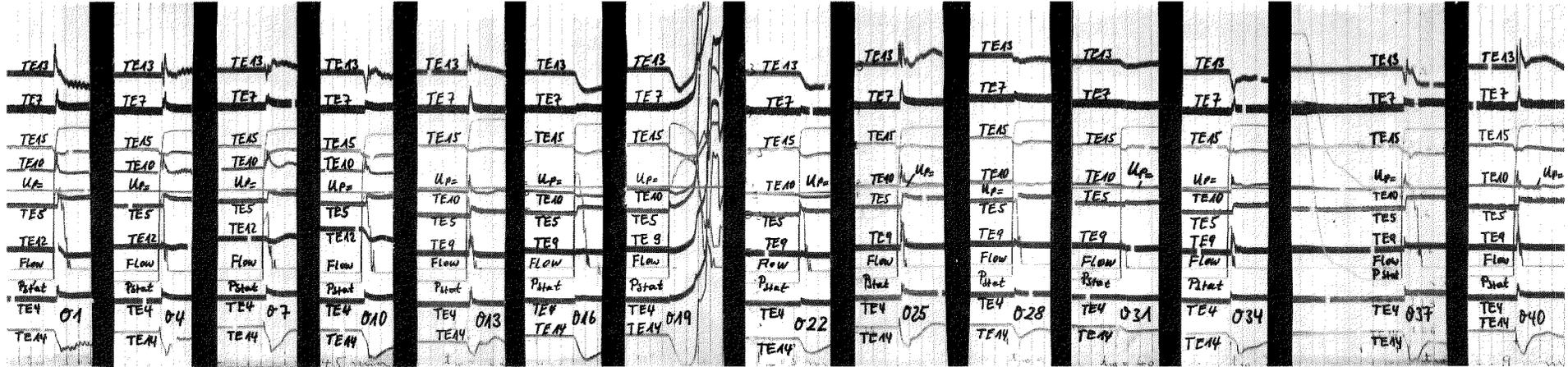
SERIE M

SERIE N



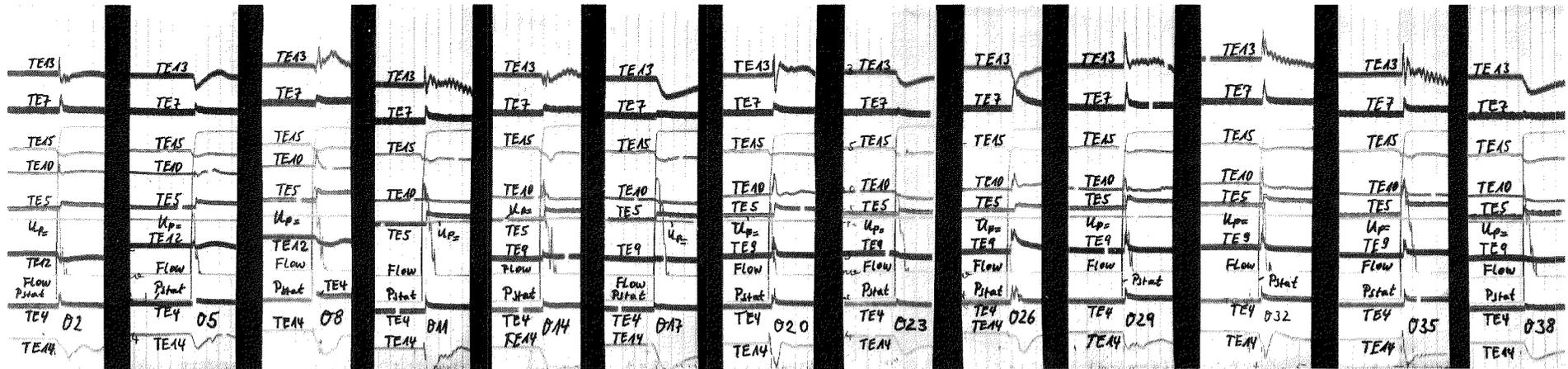
$t_w =$ 1211 1428 1641 1462 124 329 1363 405 1013 14 1376 1706 4655 270 1818 sec

SERIE 0I



$t_w = 801 \quad 596 \quad 883 \quad 2714 \quad 721 \quad 93 \quad 45 \quad 323 \quad 210 \quad 429 \quad 2411 \quad 508 \quad 3 \quad 1198 \quad \text{sec}$

SERIE 0II



$t_w = 463 \quad 801 \quad 1379 \quad 747 \quad 257 \quad 1363 \quad 167 \quad 12 \quad 1658 \quad 155 \quad 306 \quad 84 \quad 3916 \quad \text{sec}$

