

KfK 2582
März 1978

Zur Korrosion von austenitischen Stählen in Natrium-Kreisläufen

M. Schad
Institut für Reaktorbauelemente

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Reaktorbauelemente

KfK 2582

ZUR KORROSION VON AUSTENITISCHEN
STÄHLEN IN NATRIUM-KREISLÄUFEN

M. Schad

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH., KARLSRUHE

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

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Korrosionseffekte unter Natrium an austenitischen Stählen experimentell untersucht. Parallel dazu wurde auf der Basis eines Diffusionsmodells ein Rechenverfahren entwickelt, mit dem die experimentellen Ergebnisse theoretisch überprüft wurden. Dabei wurde nachgewiesen, daß die untersuchten Effekte durch das Diffusionsmodell beschrieben werden können. Darüber hinaus wurde das Diffusionsmodell zur Berechnung von Korrosionsraten und der Legierungselementenverarmung in der Hüllrohroberfläche eines Brennstabes angewandt.

Es war das Hauptziel der Arbeit festzustellen, ob mit dem hier vorgestellten Diffusionsmodell Korrosionseffekte durch Natrium in Kreisläufen aus austenitischen Stählen rechnerisch ermittelt werden können.

Das Diffusionsmodell wurde unter Berücksichtigung der besonderen Verhältnisse bei der Natrium-Austenit-Korrosion hergeleitet. Es schließt sowohl die Vorgeschichte des Natriums an der betrachteten Stelle als auch die unmittelbaren Vorgänge im Natrium und die Einflüsse der korrodierenden Wand ein.

Die höchste Natriumtemperatur des Testkreislaufes betrug 750°C, die niedrigste stets 150°C (Kaltfalltemperatur, entsprechend 2 - 3 PPM Sauerstoffgehalt). Die Kaltfalle war ein Teil des Testkreislaufes und nicht in einem Bypass installiert. Der Testkreislauf war aus Stahl 1.4571, die Proben waren aus Stahl 1.4571 oder 1.4488 hergestellt. Die bei dem Experiment metallographisch untersuchten Oberflächen umfassen einen Temperaturbereich von 500°C bis 750°C in der Aufheizstrecke.

Die Gegenüberstellung von experimentellen und theoretischen Ergebnissen sowie die Anwendung des Diffusionsmodells auf die realen Verhältnisse in der Umgebung eines Brennstabes zeigen, daß das Diffusionsmodell in der Lage ist, alle Merkmale der Natrium-Austenit-Korrosion qualitativ richtig zu beschreiben und weitgehend auch

quantitativ richtig zu erfassen. Die Zuverlässigkeit der Aussage wird primär durch den Kenntnisgrad der die Diffusion beeinflussenden Größen, wie Natrium-Sättigungsgrenzen und Diffusionskoeffizienten in den korrodierenden Wänden für die einzelnen Legierungselemente der austenitischen Stähle bestimmt.

TO THE CORROSION OF AUSTENITIC STEELS IN SODIUM LOOPS

Summary

This report describes the comparison between experimental corrosion and calculated corrosion effects on austenitic steels exposed to liquid sodium. As basis for the calculations served a diffusion model. The comparison showed that the model is able to predict the corrosion effects. In addition the model was used to calculate the corrosion effect along an actual fuel rod.

The main target of the work was to investigate whether it is possible to predict corrosion effects with the herein presented diffusion model.

The diffusion model originates from the observed basis sodium corrosion characteristics. It includes the upstream history of the sodium as well as the influence of the corroding wall at the considered location.

The test-loop's maximum sodium temperature was 750°C (1383°F) and the minimum sodium temperature was 150°C (303°F = cold-trap-temperature corresponding to 2 - 3 PPM oxygen content). The cold trap was part of the main circuit. The loop was built of steel 1.4571. The samples were made of steel 1.4571 or 1.4488. The metallographic investigated surfaces were exposed to sodium with temperatures from 500°C (933°F) to 750°C (1383°F) in the heated part of the loop.

The comparison between experimental and theoretical results and the application of the model to the real conditions along a fuel rod shows that the model is able to predict all characteristics of the sodium-austenit-corrosion qualitatively correct and to a fairly good degree quantitatively as well. The accuracy of the model predictions depends primarily on the degree of knowledge of the diffusion determining factors such as the sodium-saturation limits and the diffusion coefficient of the individual stainless steel elements in the corroding wall.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Gründe für eine Beschreibung des Massentransports durch ein Diffusionsmodell	4
3. Versuchsauslegung	6
3.1 Versuchsziele	6
3.2 Versuchsstrategie	7
4. Analytische Überlegungen	9
4.1 Diffusionsmodell	9
4.2 Grundgleichungen für den Transport durch Diffusion	12
5. Teststrecke	19
5.1 Test-Aufbau	19
5.2 Teststrecken-Konstruktion	21
6. Anwendung des Diffusionsmodells auf einzelne Bereiche der Teststrecke	28
6.1 Die Konzentrationen im Natrium	28
6.1.1 Beheizter Teil der Teststrecke	28
6.1.2 Bohrung des Strömungsgleichrichters	31
6.1.3 In der Nähe der rotierenden Scheibe	32
6.2 Berechnung der Konzentration in den festen Wänden	34
6.2.1 Berechnung der Konzentrationen im Heizkörperhüllrohr	34
6.2.2 Berechnung der Konzentrationen in der Scheibenwand	36
6.3 Geschwindigkeiten und Temperaturen	38
6.4 Turbulente Strömung in der Umgebung der rotierenden Scheibe	42

	<u>Seite</u>
6.5 Diffusionskonstanten	43
6.5.1 Natrium (laminare Strömung)	43
6.5.2 Stahl (Hüllrohrwand und Scheibe)	44
6.6 Löslichkeit der Legierungselemente im Natrium	46
6.7 Die numerische Behandlung der Differentialgleichungen (Rechenprogramm-Schema)	49
6.7.1 Das Lösungsverfahren	49
6.7.2 Rechenprogramm-Schema	50
6.7.3 Voraussetzungen für die Berechnung	50
7. Versuchsdurchführung	52
7.1 Versuchsparameter	52
7.2 Vorbereitung und Untersuchung der Hüllrohre und Scheibenproben	52
7.2.1 Hüllrohre	52
7.2.2 Scheibenproben	54
8. Auswertung der Versuchsergebnisse	55
8.1 Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Resultaten	55
8.1.1 Scheibengewichtsverluste	55
8.1.2 Chrom- und Nickelprofile in der Scheibe	57
8.1.3 Chrom- und Nickelprofile im Hüllrohr	59
8.2 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop	63
9. Anwendung des Diffusionsmodells auf einen natriumgekühlten Brennstab	70
9.1 Brennstabmodell	70
9.2 Grundgleichungen für das Brennstabmodell	72
9.2.1 Natrium	73
9.2.1.1 Konzentrationen im Natrium unter stationären Bedingungen	73

	<u>Seite</u>
9.2.1.2 Konzentrationverteilung im Natrium für Versuchszeiten $t > t_x$	75
9.2.2 Hüllrohrwand	76
9.3 Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung	76
9.3.1 Das Temperaturprofil	76
9.3.2 Die Geschwindigkeitsverteilung	77
9.4 Diffusionskonstanten	79
9.5 Rechenprinzip	83
9.6 Rechenergebnisse	84
10. Diskussion	95
11. Verzeichnis der benutzten Symbole	98
12. Anhang A: Fließschema des Rechenprogramms für die Testsimulation	101
13. Anhang B: Fließschema des Rechenprogramms für die Brennstab-Korrosionssimulation	108
14. Anhang C: Zur Lösung der Differentialgleichungen	110
15. Literatur	112

1. Einleitung

Die Verwendung von flüssigem Natrium als Wärmetransportmittel für schnelle Brutreaktoren setzt für deren Betriebssicherheit voraus, daß alle vom Natrium verursachten Einflüsse und deren Folgen bekannt sind. Wenn diese von Bedeutung sind, müssen sie quantitativ erfaßbar sein, damit bei der Konstruktion die notwendigen Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden können. Dies gilt besonders für das Materialverhalten und hier speziell für den Transport und den Austausch von Legierungselementen zwischen den mit Natrium in Kontakt stehenden Anlageteilen.

Die Wirkung des Legierungselementtransportes besteht

- 1) in der Schwächung der relativ dünnen Brennstab-Hüllrohre, und zwar
 - a) durch die Wandverdünnung
 - b) durch die in die Tiefe des Materials reichende Auslaugung an prozentual geringeren Legierungselementen, ein Vorgang, der eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften dieser Schichten zur Folge hat.
- 2) im Transport von radioaktiv gewordenen Legierungselementen, (Isotopen wie Cr_{51} , Co_{60} , Mn_{54} , Co_{58}) aus dem Core in andere Anlageteile, zum Beispiel in die Zwischenwärmeaustauscher und die Hauptpumpen. Dieser Sachverhalt schafft bei Reparaturen oder Wartung erschwerende und zeitraubende Arbeitsbedingungen.
- 3) in einer eventuellen Versprödung von Anlageteilen wie etwa des Zwischenwärmeaustauschers durch Kohlenstofftransport im sekundären Natriumkreislauf. Bekanntlich sind für die Dampferzeugerrohre ferritische Stähle mit höheren Kohlenstoffgehalten (1.6770, 2 1/4 CrMo) vorgesehen. Unter solchen Umständen könnte eine Dampf-Natrium-Reaktions-Druckwelle einen Rohrbruch im versprödeten Zwischenwärmeaustauscher verursachen und sich von dort in das Reaktor-Core fortpflanzen.

Bisher wurden alle auf die Entwicklung des Natrium gekühlten Brütters bezogenen Korrosionsversuche auf rein statistischer Basis durchgeführt.

Dabei wurden Proben aus Stählen (1.4970, 1.4981, 1.4988, SS304, SS316), die bei diesem Reaktortyp potentiell zum Einsatz kommen, in Testkreisläufen reaktor-ähnlichen Bedingungen ausgesetzt. Beobachtet wurden dabei die lokalen Temperaturen, die Natriumgeschwindigkeit, Systemtemperatur-Differenzen und der Natrium-Sauerstoffgehalt ($T_{\max} \sim 700^{\circ}\text{C}$, $v_{\max} \sim 5 \text{ m/sec.}$, System $\Delta T = 200^{\circ}\text{C}$, O_2 - Gehalt = 5 - 20 PPM). Die gemessenen Gewichtsänderungen haben zu der Aussage geführt, daß für den Schnellen Natrium gekühlten Brüter nach heutigen Konstruktionsdaten eine maximale Korrosionsrate von $30 \mu\text{m/Jahr}$ zu erwarten ist, Böhm / 1 /. Außerdem wurden Konzentrationsänderungen nahe der Stahloberfläche festgestellt, die Ferritbildungen bis zu einigen μm -Stärke zeigen. Die maximalen Tiefen der Konzentrationsänderungen reichen bis zu $100 \mu\text{m}$, Sundusky / 2 /.

Von Blair und Lockhart / 3 / wurde an Hand der auf diese Art gewonnenen Daten eine empirische Gleichung aufgestellt, um zu einer allgemein gültigen Beziehung zu gelangen, die für jeden speziellen Fall verlässliche Aussagen ermöglicht. Gewichtsänderungen der Proben, als Funktion der Testkreislauf-Geometrie oder der Testparameter konnten aber mit diesen Beziehungen nie auch nur annähernd genau vorausgesagt werden.

Diese Versuche auf statistischer Basis brachten jedoch Aufschluß über die charakteristischen Merkmale des Massentransportes durch Natrium.

Bei den bis heute veröffentlichten Versuchsergebnissen konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

- 1) Mit steigender Temperatur nimmt die Korrosionsrate zu, Thorley und Tyzack / 4 /, Comprelli / 5 /.
- 2) In Kreislaufteilen mit fallender Temperatur erhöht sich das Probengewicht, Ablagerungen finden statt, Weeks und Isaacs / 6 /.
- 3) Mit zunehmender Natrium-Geschwindigkeit nimmt die Korrosionsrate bis zu einem bestimmten Wert zu, Roy und Schad / 7 /.
- 4) In einer Teststrecke mit unveränderlichen Testparametern nimmt die Korrosionsrate oder Ablagerungsrate in Stromrichtung ständig ab. Diese Erscheinung ist als "Downstream Effekt" bekannt geworden, Draley und Weeks / 8 /.

- 5) An Hand der Elementenprofile in der Probenoberfläche zeigt sich, daß die Legierungselemente individuell abwandern. Eine Ferritschicht wird gebildet, Borgstedt und Dietz / 9 /.
- 6) Die Korrosionsrate nimmt mit der Zeit ab und nähert sich einem konstanten Wert, Roy und Gebhardt / 10 /, Thorley und Tyzack / 4 /.
- 7) In Probehalterketten zeigen die Proben nach einem Kupplungsstück höhere Korrosionsraten als die Proben am Ausgang des vorhergegangenen Probehalters, Roy und Wozadlo / 11 / und Jansson / 12 /.
- 8) Die Korrosionsrate ist um so größer, je höher der Natrium-Sauerstoffgehalt ist, Rowland, Plumlee und Young / 13 / und Thorley und Tyzack / 4 /.

Alle diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß der Massentransport in Austenit-Natrium-Systemen primär durch Diffusionsprozesse bestimmt wird. Entsprechend den temperaturabhängigen Diffusionskonstanten und Sättigungsgrenzen für die Legierungselemente im Natrium sowie den Konzentrationsverteilungen in den Systemwänden, gehen die Legierungselemente in den Kreislaufteilen mit ansteigender Temperatur in Lösung und werden in Kreislaufteilen mit fallender Temperatur wieder ausgeschieden.

Diese Feststellungen wurden bereits 1957 von L. Epstein / 14 / in einer qualitativen Studie getroffen. 1964 wurden diese Überlegungen nochmals von J. Mottley / 15 / diskutiert. Dabei wurde aber niemals der Natrium-Massentransport durch eine gezielte theoretische und experimentelle Untersuchung unter Berücksichtigung der Diffusion behandelt.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, den Nachweis zu führen, daß die angegebenen Massentransportphänomene durch ein Diffusionsmodell beschrieben werden können.

2. Gründe für eine Beschreibung des Massentransports durch ein Diffusionsmodell

Von den acht oben aufgeführten charakteristischen Effekten des Massentransports unter Natriumeinfluß geben die folgenden Merkmale besonders deutliche Hinweise auf die dominante Wirkung der Diffusionsvorgänge.

Mit steigender Temperatur erhöht sich die Korrosionsrate durch den Anstieg der Natrium-Sättigungsgrenze für die einzelnen Legierungselemente. Daraus resultiert eine größere Konzentrationsdifferenz von der Wand bis zur Mitte des von Natrium erfüllten Strömungskanal.

Fallende Temperaturen haben zur Folge, daß beim Unterschreiten der Sättigungsgrenze die in Lösung gegangenen Legierungselemente ausscheiden.

Bei höherer Natriumgeschwindigkeit ist der Abtransport der gelösten Bestandteile in Stromrichtung schneller und dadurch der Konzentrationsgradient senkrecht zur Wand größer. Dieser Sachverhalt beschleunigt die Diffusion in den Natriumstrom. Überschreitet die Natriumgeschwindigkeit einen bestimmten Wert, (abhängig von den geometrischen Verhältnissen), so ragen durch Reduzierung der Grenzschichtdicke die Oberflächen-Rauigkeitsspitzen in die turbulenten Schichten der Strömung und die strömungsunabhängigen Diffusionsvorgänge in der festen Wand bestimmen die Korrosionsrate.

In einer Teststrecke mit über der axialen Länge konstanten Betriebsbedingungen nimmt die Konzentration im noch ungesättigten Natrium zu. Dadurch reduziert sich der Konzentrationsgradient senkrecht zur Strömung und die Korrosionsrate wird kleiner ("Downstream Effekt").

Durch die sehr kleinen molekularen Diffusionskoeffizienten und auf Grund der Tatsache, daß die Natriumgeschwindigkeit an der Wand gegen Null geht, bildet sich ein relativ großer Konzentrationsgradient in den Natriumschichten nahe der Wand. Diese Schichten sind deshalb korrosionsratenbestimmend. Dieser Sachverhalt wird durch die Beobachtung erhärtet, daß sich die Korrosion entlang von Probehalterketten am Anfang eines jeden Probehalters wieder erhöht. An den Ausgängen der Probehalter werden die

Grenzschichten verwirbelt. Am Eingang des folgenden Probehalters entwickelt sich die Konzentrationsgrenzschicht wieder neu. Es wirkt deshalb jeweils lokal ein Konzentrationsgradient der bestimmt wird von der Wandkonzentration und der durch die Verwirbelung erzeugten Natriumdurchschnittskonzentration.

Das Natrium kann aus den Wänden immer nur so viel an Legierungselementen aufnehmen, wie es der Diffusion entspricht. Eisen stellt den prozentual höchsten Legierungsanteil. Da die Sättigungsgrenzen und die Diffusionswerte für die Elemente annähernd gleich sind, tritt in der metallischen Oberfläche eine Verarmung an weniger häufigen Legierungselementen ein (Ferritbildung).

3. Versuchsauslegung

3.1 Versuchsziele

Wenn die Korrosionsraten überwiegend durch Diffusion bestimmt sind, so läßt dies folgende Schlüsse zu:

- 1) Die bisher veröffentlichten maximalen Korrosionsraten stellen nicht unbedingt die höchsten Werte in den benutzten Testkreisläufen dar;
- 2) die Versuchsbedingungen waren nicht reaktorspezifisch, weil ein zu geringer axialer Temperaturgradient entlang der Aufheizstrecke und ein verändertes Oberflächen zu Natrium-Volumenstrom Verhältnis vorlag.

Deshalb kann von den bisher veröffentlichten Werten nicht auf Reaktorbedingungen geschlossen werden.

In den publizierten Versuchen wurden die Korrosionsproben immer nur hinter Heizstrecken plziert. Die höchste Korrosionsrate entsteht aber dort, wo bei vorgegebener Temperatur das Produkt aus Diffusionskoeffizient und Konzentrationsunterschied (zwischen Wand und mittlerer Konzentration im Natrium) zur Sättigung ein Maximum annimmt. In einer unbeheizten Teststrecke strebt dieses Produkt immer gegen den Wert Null, sein Gradient ist negativ ("Downstream Effekt").

Die maximale Korrosionsrate wird deshalb in einer Heizstrecke zu finden sein und nicht in einem isothermen Kreislaufabschnitt, in dem das einströmende Natrium schon teilgesättigt ist.

Diese Studie hat sich deshalb die Lösung folgender Fragen zum Ziel gesetzt:

- 1) Wird der Massentransport in Austenit-Natrium-Systemen tatsächlich von der Diffusion bestimmt?
- 2) Welche Auswirkung hat der Massentransport auf die oben angeschnittenen Probleme bei einem Natrium gekühlten Schnellen Brutreaktor?

Die Studie sollte als ein Versuch betrachtet werden, diesen Massentransport durch physikalische Modellvorstellungen quantitativ zu erfassen. Allerdings wird sich die Studie auf die drei Hauptlegierungselemente des austenitischen Stahls, nämlich Eisen, Chrom und Nickel beschränken. Für die anderen Elemente sind die notwendigen diffusionsbestimmenden Größen wie Diffusionskoeffizienten etc. noch nicht hinreichend bekannt. Die Summe dieser drei Legierungselemente beträgt jedoch bei den in Betracht kommenden Stählen mehr als 95 % aller Materialbestandteile.

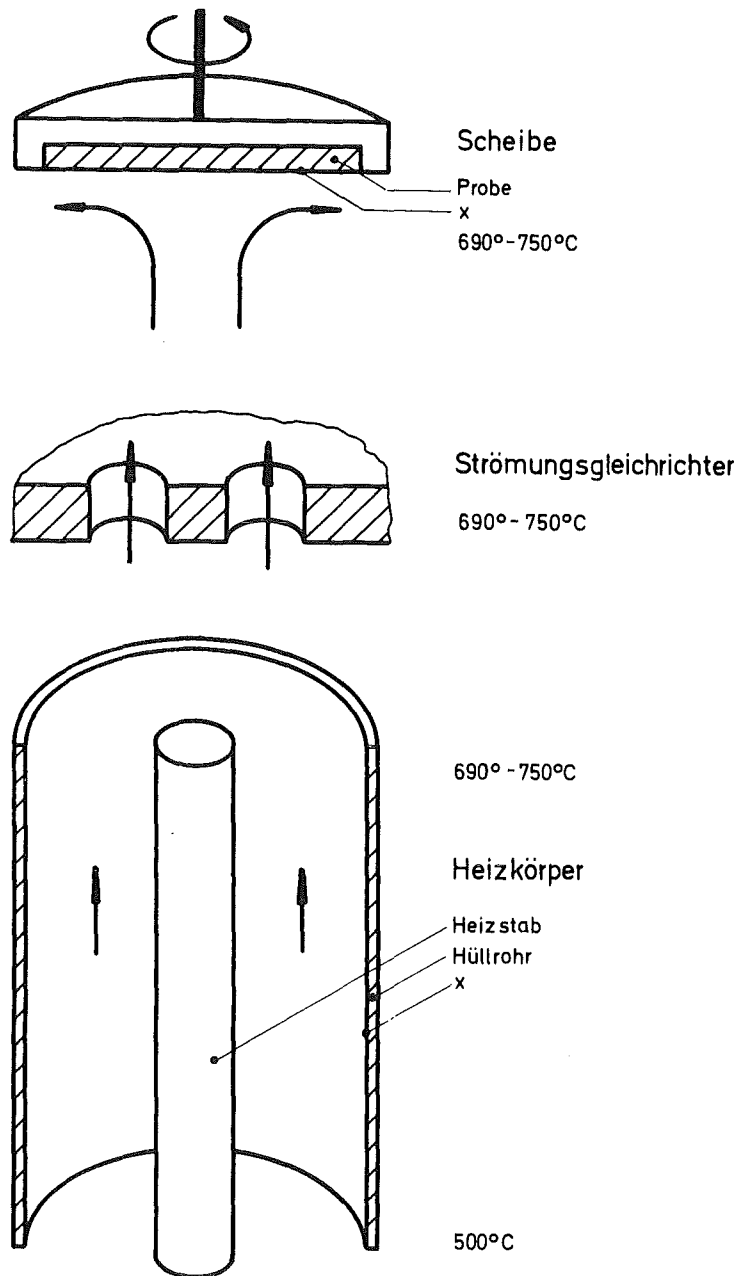
3.2 Versuchsstrategie

Um die gesetzten Ziele zu erreichen wurde,

- 1) ein Versuchskreislauf aufgebaut, der mit konventionellen, handelsüblichen Komponenten möglichst hohe Korrosionsraten erzielen sollte, damit die Korrosionseffekte klar erfaßt werden konnten,
- 2) ein Rechenprogramm erstellt, das die bei den Versuchsausführungen erzielten Korrosionseffekte mit den heute bekannten Daten für solche Diffusionsvorgänge berechnen kann,
- 3) und dieses Rechenprogramm so modifiziert, daß das Diffusionsmodell auf die Verhältnisse an einem realen Brennstab angewendet werden kann.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den errechneten Werten erfolgte an Hand des Gewichtsverlustes und der Chrom- und Nickelkonzentrationsprofile in einer auswechselbaren rotierenden Probe, sowie der Chrom- und Nickelprofile entlang der Natrium führenden Hüllrohre um die Heizstäbe der Anlage (siehe Abb. 1, 4a, 4b). Außerdem sollten die Rechenprogramme die in der Einleitung erwähnten Korrosionsmerkmale, mit Ausnahme von Merkmal 2 und 8, darstellen können.

Hierzu ist zu bemerken, daß alle drei Vergleichsbasen, nämlich Gewichtsvergleich, Chrom- und Nickelkonzentrationsprofile, sowie die Korrosionsmerkmale gemeinsam beurteilt werden sollten. Die Versuche werden in Natrium bis 750°C durchgeführt. Für diese Bedingungen ist die Empfindlich-



x = metallographisch untersuchte Oberfläche

Abb. 1 Schema der Teststrecke

keit der Meßinstrumente nicht mit denen für Wasser und Luft zu vergleichen. Weiterhin sind die Stoffdaten, wie Sättigungsgrenzen und Diffusionskonstante weniger genau bekannt.

4. Analytische Überlegungen

4.1 Diffusionsmodell

Diffusionsprozesse sind Vorgänge, bei denen sich Konzentrationsunterschiede ausgleichen. Der Ausgleichsprozess wird dabei durch einen Diffusionskoeffizienten und das vorhandene Konzentrationsgefälle bestimmt. Im Falle des Natrium-Austenit-Systems findet der Ausgleich zwischen den Legierungselementen-Konzentrationen in der Wand und denen im vorbeifließenden Natrium statt. Das Verhältnis der Konzentrationen in der Wand zu den Konzentrationen im Natrium beträgt anfänglich $\sim 10 \cdot 10^7$ bis $\sim 70 \cdot 10^7$ PPB zu ~ 5 PPB. Dieser Sachverhalt wird den Schlüssel zu Vereinfachungen bei der Berechnung der Konzentrationen der Bestandteile in der festen Wand und im Kühlmittel Natrium bilden.

Im Einzelnen beruhen diese Vereinfachungen auf folgenden Vorstellungen:

Der Diffusionsprozess an irgend einer Stelle im korrodierenden Teil eines Natriumkreislaufes geht von einer Anfangsphase langsam in eine Endphase über (siehe Abb. 2a). Während der Anfangsphase bestimmen die Diffusionsvorgänge im Natrium für alle Legierungselemente die lokalen Korrosionsraten. Die möglichen Legierungselementenströme aus der Wand sind zu Beginn nicht durch deren innere Diffusionsgegebenheiten begrenzt, sondern sind allein von der Aufnahmefähigkeit des Natriums abhängig.

Die Aufnahmefähigkeit des Natriums ergibt sich aus den Konzentrationsunterschieden des betreffenden Bestandteils in der Wand und der Natriumstrommitte. An der Wand ist wegen der Haftbedingung die Geschwindigkeit im Natrium Null. Das Natrium ist somit an der Wand gesättigt, wenn die Wandkonzentrationen über den Sättigungskonzentrationen des Natriums liegen. Die Konzentrationsunterschiede im Natrium für die einzelnen Legierungselemente werden deshalb nach oben durch die Sättigungskonzentrationen an der Wand und nach unten durch die Bulkonzentrationen des fließenden Natriums begrenzt. Solange genügend Legierungselemente in der Wand frei werden, werden somit die Korrosionsraten von der Natriumseite her bestimmt.

Anfangsphase: Die Korrosionsrate für alle Legierungselemente wird vom Massentransport im Natrium bestimmt.

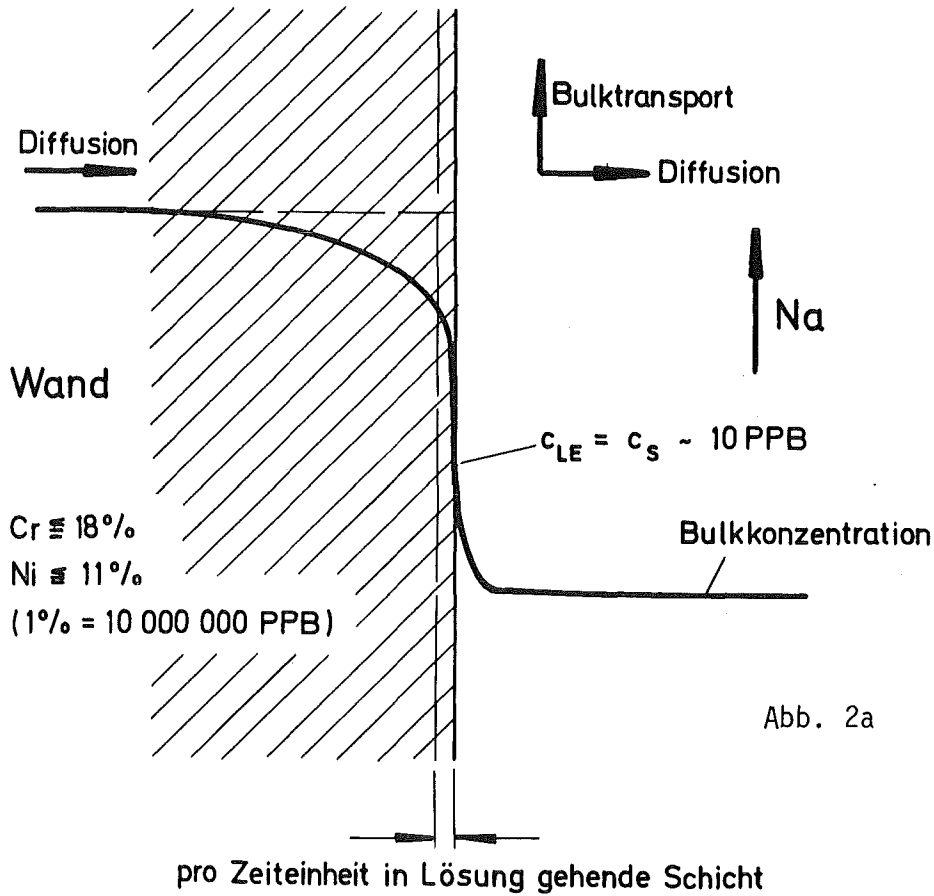


Abb. 2a

Endphase: Die Korrosionsraten für alle Legierungselemente außer Eisen werden von der Diffusion in der Wand mitbestimmt.

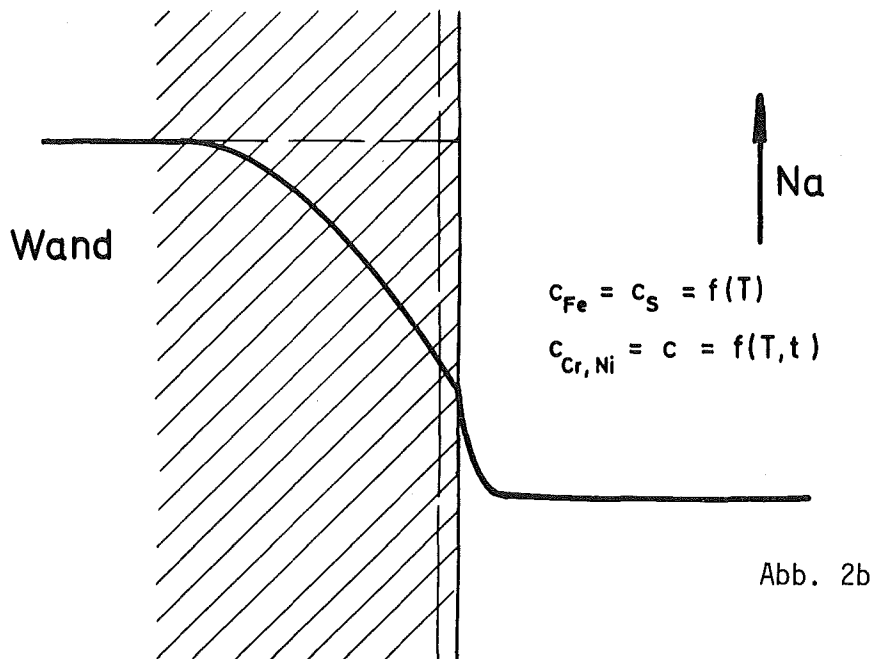


Abb. 2b

Abb. 2: Diffusions-Modell

Für alle Legierungselemente sind die Natrium-Diffusionsgrößen im Temperaturbereich zwischen 400°C und 800°C in etwa gleich. Der Eisenanteil im Austenit ist sehr hoch (~70 %). Deshalb reduziert sich der prozentuale Anteil der geringer vorhandenen Elemente. Eine Ferritschicht wird gebildet. An der Wand bleibt dadurch das Natrium für Eisen immer gesättigt.

Austenit ist ein zum größten Teil aus Eisen bestehendes Mischkristall. Mit der in Lösung gehenden Eisenschicht werden dadurch gleichzeitig die darin enthaltenen Legierungselemente frei. Diese freiwerdenden Legierungselementenmengen können jedoch die Aufnahmefähigkeit des Natriums nicht decken, daher wird die Differenz aus der Wand nachdiffundieren. Dieser Prozess setzt sich fort, bis sich die Konzentrationsprofile der Legierungselemente in der Wand so weit verflacht haben, daß die Diffusionsvorgänge in der Wand den Ausgleich zwischen dem möglichen Abtransport im Natrium und den durch die zurückschreitende Wand freiwerdenden Legierungselemente nicht mehr decken können. Danach sinken die Konzentrationen, außer für Eisen, an der Wand unter die Sättigungsgrenzen und die Korrosionsraten werden von den Vorgängen in der Wand mitbeeinflusst.

Die Endphase des Massentransports, d.h. des Korrosionsprozesses ist erreicht, wenn sich ein Gleichgewicht zwischen Wanddiffusion, Zurückschreiten der korrodierenden Oberfläche und Abtransport im Natrium eingestellt hat.

Im speziellen Fall einer Heizstrecke erhöhen sich über den räumlichen Bereich des Temperaturanstieges die Sättigungsgrenzen und somit die Konzentrationsgefälle zwischen Wand und Mitte des Natriumstroms. Weiterhin vergrößern sich die Diffusionskoeffizienten sowohl im Natrium als auch in der Wand und damit wächst naturgemäß die Korrosionsrate. Der Anstieg ist dabei um so steiler, je steiler die Aufheizrate pro Längeneinheit ist. (Die Diffusionskoeffizienten sind sowohl in der Wand als auch im laminaren Grenzschichtbereich, dem Hauptwiderstand für einen Konzentrationsausgleich in der Natriumströmung, temperaturabhängig).

In einer isothermen Strecke bleiben die Sättigungsgrenzen konstant. Die Bulkkonzentrationen erhöhen sich durch die aus der Wand in das Natrium

diffundierenden Legierungselemente. Dadurch nehmen die Korrosionsraten ab ("Downstream Effekt").

Der Verlauf der Konzentrationsprofile im Natrium zwischen Wand und Strömungskanalmitte wird beeinflusst von der Natriumgeschwindigkeit und dem Verhältnis von Natrium-Volumenstrom zu korrodierender Oberfläche. Je höher die Natriumgeschwindigkeit, desto größer ist der Abtransport in Strömungsrichtung und dadurch das Diffundieren in den Natriumstrom. Die Bulkkonzentrationen des Natriums werden sich um so langsamer erhöhen, je kleiner das Verhältnis von korrodierender Oberfläche zum Natriumvolumenstrom ist.

In Kreislaufteilen mit fallender Temperatur werden, nach dem Unterschreiten der Sättigungsgrenzen, die in Lösung gegangenen Legierungselemente entsprechend der Oberflächenverhältnisse ausgeschieden.

4.2 Grundgleichungen für den Transport durch Diffusion

Konzentrationsänderungen durch Diffusion werden durch die Massenbilanzgleichung (Bird / 20 /, Rohsenow / 21 /) beschrieben

$$\nabla N = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1)$$

Für die zu untersuchenden zylindrischen und rotationssymmetrischen Geometrien (siehe Abb. 1) nimmt mit $c = \rho x$ diese Gleichung die Form

$$\frac{\partial N_r}{\partial r} + \frac{N_r}{r} + \frac{\partial N_z}{\partial z} = - \frac{\partial(\rho \cdot x)}{\partial t} \quad (2)$$

an.

Dabei sind:

ρ - die jeweilige Dichte für die hier betrachteten Bestandteile im flüssigen Natrium bzw. in der festen Wand (im Natrium ist ρ temperaturabhängig),

N_r und N_z - die Komponenten des Massenstroms, in die entsprechenden Koordinatenrichtungen,

c - die Konzentration,

x - der dimensionslose Legierungselementanteil.

Nach dem ersten Fick'schen Gesetz (Jost / 22 /) sind die Elementenströme in festen Körpern durch die Beziehungen

$$N_r = - \rho \cdot D_r \cdot \frac{\partial x}{\partial r} \quad (3)$$

$$N_z = - \rho \cdot D_z \cdot \frac{\partial x}{\partial z} \quad (4)$$

definiert. In einer strömenden Flüssigkeit wird daraus nach Bird / 20 /

$$N_r = - \rho \cdot D_r \cdot \frac{\partial x}{\partial r} + \rho \cdot x \cdot v_r \quad (5)$$

$$N_z = - \rho \cdot D_z \cdot \frac{\partial x}{\partial z} + \rho \cdot x \cdot v_z \quad (6)$$

wobei der erste Summand den Beitrag der Diffusion und der zweite den Transport durch das strömende Medium darstellt.

Hierin stellen

D_r und D_z - die richtungs- und temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten dar.

Nach Einsetzen von Gl. (5) und Gl. (6) in Gl. (2) ergibt sich im Bereich der Flüssigkeit die Beziehung

$$\begin{aligned} - \frac{\partial(\rho \cdot D_r \cdot \frac{\partial x}{\partial r})}{\partial r} + \frac{\partial(\rho \cdot x \cdot v_r)}{\partial r} - \frac{\rho \cdot D_r}{r} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\rho \cdot x \cdot v_r}{r} \\ - \frac{\partial(\rho \cdot D_z \cdot \frac{\partial x}{\partial z})}{\partial z} + \frac{\partial(\rho \cdot x \cdot v_z)}{\partial z} = - \frac{\partial(\rho \cdot x)}{\partial t} \end{aligned} \quad (7)$$

Mit Gl. (3) und Gl. (4) in Gl. (2) folgt in der Wand entsprechend

$$-\frac{\partial(\rho \cdot D_r \cdot \frac{\partial x}{\partial r})}{\partial r} - \frac{\rho \cdot D_r}{r} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} - \frac{\partial(\rho \cdot D_z \cdot \frac{\partial x}{\partial z})}{\partial z} = -\frac{\partial(\rho \cdot x)}{\partial t} \quad (8)$$

Um die Konzentrationsverteilungen im Natrium und in der festen Wand berechnen zu können, ist neben den Differentialgleichungen (7) und (8) an der Trennfläche zwischen den Bereichen Wand und Natrium im allgemeinen eine Übergangsbedingung für den Massenstrom erforderlich.

Sie lautet

$$\rho_{Na} \cdot D_{Na} \cdot \frac{\partial x_{Na}}{\partial r} = \rho_W \cdot D_W \cdot \frac{\partial x_W}{\partial r} + \rho_W \cdot x_W \cdot \frac{\partial R}{\partial t} \quad (9)$$

Na - Natrium, W - Wand,

und besagt: Der ins Natrium eindiffundierende Massenstrom ist gleich der Summe der an der Trennfläche durch den fortschreitenden Abtrag und den durch das Herausdiffundieren aus der Wand freiwerdenden Legierungselemente.

Modellvorstellung für eine genäherte Berechnung der Konzentrationen.

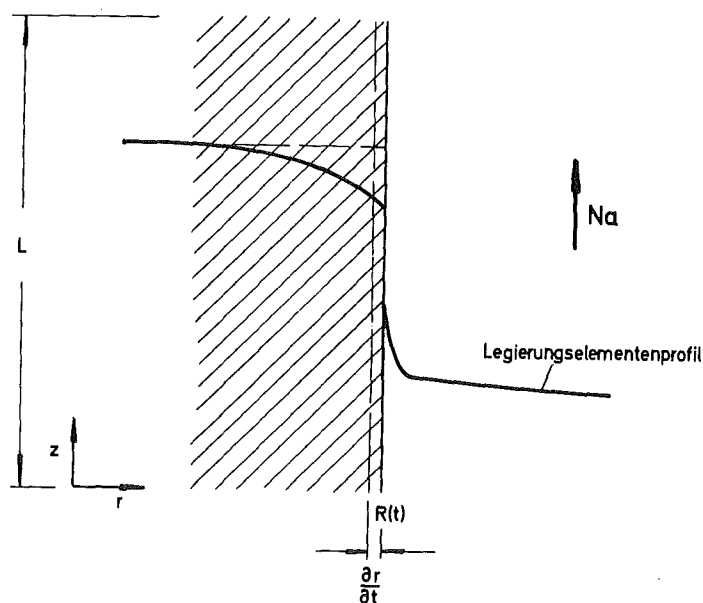


Abb. 2c

Um die Lösung dieses Rand-Anfangswertproblems für die Unbekannte x eindeutig festzulegen, muß weiterhin die Konzentration an der Trennfläche sowie im Mittenbereich des Natriums und der festen Wand vorgegeben werden. An der Trennfläche wird die Konzentration jeweils der Sättigungskonzentration des Bestandteils im Natrium gleichgesetzt.

Das im Abschnitt 4.1 beschriebene Diffusionsmodell enthält vereinfachende Vorstellungen. Danach vollzieht sich der Abtransport des Eisens von der Wand einseitig nur ins Natrium hinein und zwar auf stationäre Weise. Das bedeutet: Zur Berechnung der Konzentration des Eisens in einer beheizten Versuchsstrecke im Natrium ist ein einfaches Randwertproblem zu lösen.

Mit den in Abb. 2c für die einfache Geometrie eines parallel angeströmten Kreiszyllinders eingeführten Bezeichnungen läßt sich dieses Randwertproblem wie folgt darstellen:

Im Bereich $R(t) < r < \infty$, $0 < z < L$ wird der Diffusionsvorgang durch die elliptische Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} (\rho \cdot D_r \cdot \frac{\partial x}{\partial r}) + \frac{\partial(\rho \cdot x \cdot v_r)}{\partial r} - \rho \cdot \frac{D_r}{r} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\rho \cdot x \cdot v_r}{r} \\ - \frac{\partial(\rho \cdot D_z \cdot \frac{\partial x}{\partial z})}{\partial z} + \frac{\partial(\rho \cdot x \cdot v_z)}{\partial z} = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

beschrieben. Auf den Rändern des betrachteten Bereiches gilt:

$$0 < z < L, \quad r = R(t) \quad : \quad x = x_s \quad (T) \quad (11)$$

$$r \rightarrow \infty \quad : \quad \frac{\partial x}{\partial r} = 0 \quad (12)$$

$$R(t) < r < \infty, \quad z = 0 \quad : \quad x = x_s \quad (T) \quad (13)$$

$$z = L \quad : \quad \frac{\partial x}{\partial z} = 0 \quad (14)$$

s - Sättigung

Bei der letzten Beziehung wird vereinfacht angenommen: Am verlängerten Ende des simulierten Teststreckenteilstückes ist die Konzentrationszunahme so gering, daß durch diese Annahme keine wesentliche Beeinflussung der Konzentrationswerte des Feldes mehr auftritt.

Als Ergebnis dieser Rechnung erhält man den Konzentrationsgradienten an der festen Wand. Mit diesem Konzentrationsgradienten und der Voraussetzung, daß der Abtransport der gelösten Eisenbestandteile nur ins Natrium hinein erfolgt, also

$$\rho_W \cdot D_W \cdot \frac{\partial x_W}{\partial r} = 0 \quad (15)$$

gilt, erhält man nach (9) für die Korrosionsrate

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \frac{\rho_{Na} \cdot D_{FeNa}}{\rho_W \cdot x_{FeW}} \cdot \frac{\partial x_{FeNa}}{\partial r} \quad (16)$$

Diese Beziehung bildet das entscheidende Ergebnis aus den Berechnungen für die Eisenkonzentration im Natrium mit dem jetzt die weitere näherungsweise Berechnung der Chrom- und Nickelkonzentrationen in der Wand und im vorbeiströmenden Natrium möglich wird.

Bei der Berechnung der Konzentrationen für Nickel und Chrom im Natrium gehen wir von der Vorstellung aus, daß ähnlich wie beim Eisen an der festen Wand für eine bestimmte endliche Zeit $t < t_0$ die Sättigungskonzentration für die entsprechenden Legierungsbestandteile im Natrium vorliegt. Deshalb kann für diese Bestandteile im Natrium während dieser Anfangsphase $t < t_0$ das gleiche Randwertproblem (vergl. Gl. (10) - (14)) wie im Fall des Eisens gestellt werden.

Für die Konzentrationen in der festen Wand ist dagegen ein Anfangswertproblem zu lösen, das den zeitlichen Verlauf der Konzentrationsprofile beschreibt. Dabei wird an der Trennfläche Wand-Natrium der Massenstrom des betreffenden Legierungselementes nach Gl. (9) und unter Zuhilfenahme der Ergebnisse aus den Berechnungen für Eisen und für die betreffenden Legierungsbestandteile im Natrium vorgegeben. Im Wandbereich $0 < z < L$,

$0 < r < R(t)$ gilt daher für die Zeiten $0 < t < t_0$ die Differentialgleichung (8).

Für $t = 0$ lautet die Anfangsbedingung

$$0 < r < R(t) : x = x_{Gr} . \quad (17)$$

Gr - Grundmaterial

Für $0 < t < t_0$ gilt demnach gemäß Gl. (9) an der Stelle $R(t)$ die Randbedingung

$$\rho_W \cdot D_W \cdot \frac{\partial x_W}{\partial r} = \rho_{Na} \cdot D_{Na} \cdot \frac{\partial x_{Na}}{\partial r} - \rho_W \cdot x_W \cdot \frac{\partial R}{\partial t} . \quad (18)$$

Die Lösung dieses Problems liefert die Konzentrationsverteilung des betreffenden Legierungsbestandteiles in der festen Wand.

Der Zeitpunkt t_0 , bis zu dem die Konzentrationsprofile in Wand und Natrium auf diese Weise festgelegt werden, wird im Sinne der Näherung durch einen Vergleich der Konzentrationen im Natrium und in der festen Wand festgelegt. Für $0 < t < t_0$ gilt

$$x_W \geq x_S . \quad (19)$$

Das Gleichheitszeichen in dieser Relation bestimmt den Zeitpunkt t_0 .

Der weitere Ablauf des Korrosionsprozesses für die Zeiten $t > t_0$ wird allein von der Konzentration der Legierungsbestandteile im Natrium weit außerhalb der festen Wand bestimmt. Demnach ist für $t > t_0$ das folgende Rand-Anfangswertproblem zu lösen. Im Bereich $0 < r < R(t)$, $0 < z < L$ und für $t > t_0$ gilt die Gl. (8), entsprechend hat man im Bereich $R(t) < r < \infty$, $0 < z < L$ und $t > t_0$ Gl. (7) anzuwenden.

Zur Zeit $t = t_0$ und in den obigen Teilbereichen werden die Resultate der früheren Rechnungen für die Konzentrationen der Legierungsbestandteile als Ausgangsprofile vorgegeben (Anfangswerte).

Es können weiterhin folgende Randbedingungen gestellt werden:

$$z = 0, \quad 0 < r < R(t) \quad : \quad x = x_W \quad (20)$$

$$R(t) < r < \infty \quad : \quad x = x_S \quad (T) \quad (21)$$

$$z = L, \quad 0 < r < R(t) \quad : \quad x = x_W \quad (22)$$

$$R(t) < r < \infty \quad : \quad \frac{\partial x}{\partial z} = 0 \quad (23)$$

$$0 < z < L, \quad r \rightarrow \infty \quad : \quad \frac{\partial x}{\partial r} = 0 \quad (24)$$

$$0 < z < L, \quad r = 0 \quad : \quad \frac{\partial x}{\partial r} = 0 \quad (25)$$

An der Zwischenfläche wird für $t > t_0$ einerseits die Stetigkeit der Konzentration gefordert und andererseits ist zusätzlich die Gleichung für die Massenbilanz in der Form der Gl. (9) zu erfüllen. Diese Beziehung stellt hier im Sinne der Näherung eine einfache Verknüpfung zwischen den Konzentrationsgradienten dar. Denn auch hier wird $\partial R/\partial t$ aus den Berechnungen für den Bestandteil Eisen entnommen.

Die für die Ausführung der Rechnungen erforderlichen Werte für die Geschwindigkeiten und die Temperatur gehen als Eingabegrößen in das dargestellte Diffusionsmodell ein und müssen getrennt ermittelt werden.

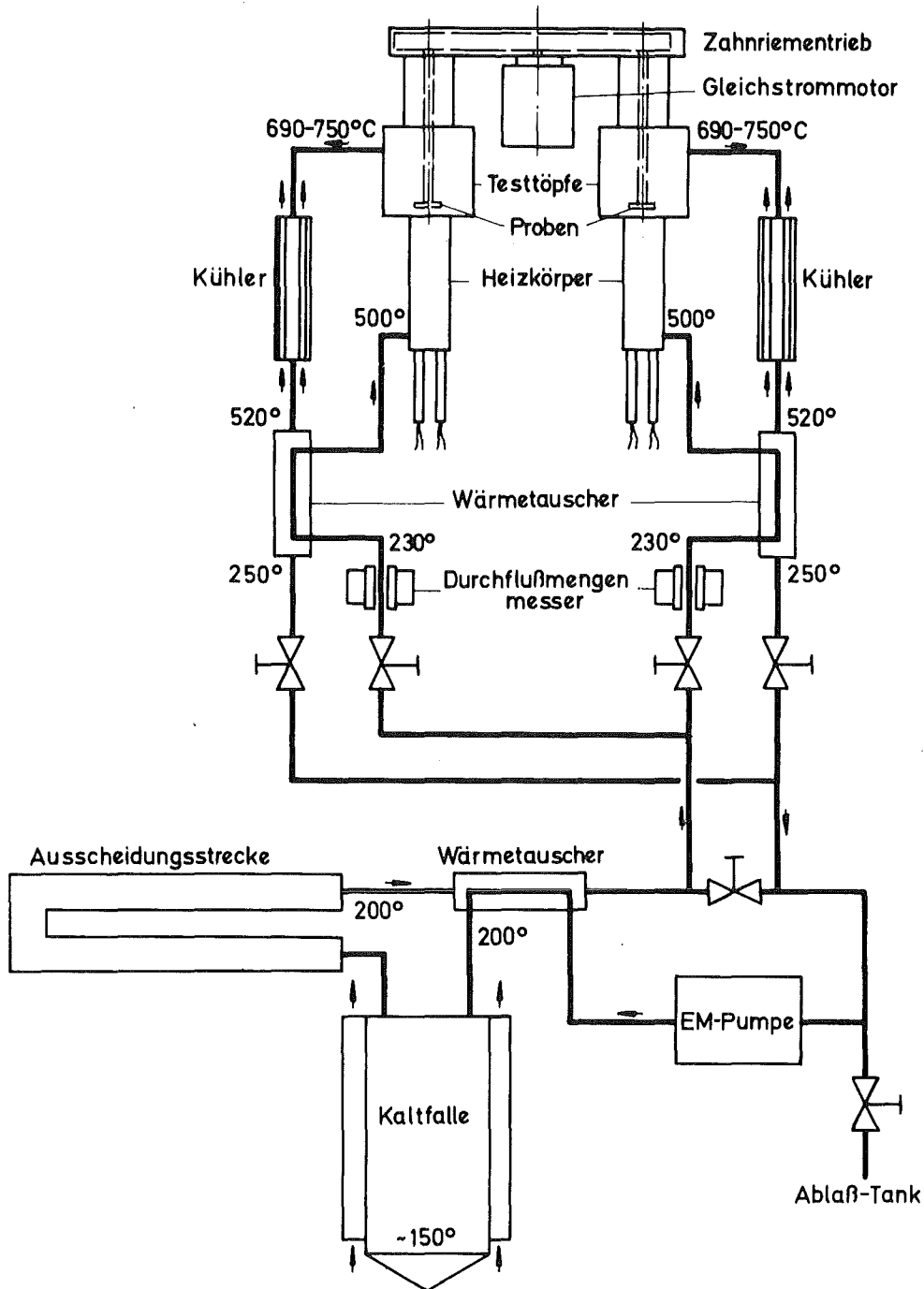
5. Teststrecke

5.1 Test-Aufbau

Beim Diffusionsmodell wird die Korrosion vom Konzentrationsgradienten senkrecht zur korrodierenden Oberfläche bestimmt. Dieser Gradient hängt von der Vorgeschichte des Natriums ab. Deshalb wäre es notwendig, die Vorgeschichte des Natriums zu erfassen, damit die Konzentration im Natrium an der zu untersuchenden Stelle und somit der lokale Konzentrationsgradient ermittelt werden kann. Bei einem Testkreislauf mit Ventilen, Abzweigungen, Rohrbogen und einer Kaltfalle, durch die wegen der Ausscheidung von gelösten Legierungs-Elementen der gesamte Natriumstrom fließt, ist dies aber nicht möglich. Deshalb beschränkt sich die rechnerische Betrachtung auf den Teil der benutzten Anlage, an dessen Eingang die möglichen Konzentrationen an Legierungselementen im Natrium sehr niedrig sind. Dadurch hat die Konzentrations-Ungenauigkeit, die durch eine derartige Einschränkung bedingt wird, nur sehr geringen Einfluß auf die Korrosion der stromabwärts liegenden Proben. Aus diesem Grunde bestand der Testkreislauf aus zwei Hauptteilen:

- 1) Einer Ausscheidungsstrecke, in der das Natrium möglichst lange bei niedriger Temperatur gehalten wurde und in der genügend Oberfläche für das Ausscheiden von gelösten Legierungselementen zur Verfügung stand.
- 2) Einer Teststrecke, auf die sich alle Berechnungen und Untersuchungen beziehen. In ihr wurde das Natrium mit drei parallelen, konventionellen Heizstäben schnell auf Temperatur gebracht und floß nach dem Passieren eines Strömungsgleichrichters auf eine rotierende Scheibenprobe zu (siehe Abb. 1 und 3).

Die Verweilzeit des Natriums in der Ausscheidungsstrecke betrug ca. 80 % der Gesamt-Umwälzzeit. Die Ausscheidungsstrecke bestand aus Kühler, Wärmetauscher, Rohrleitung, einem Ausscheider gefüllt mit Stahlgewebe und einer Kaltfalle. Die Temperatur in dieser Strecke betrug zum überwiegenden Teil 300°C, die der Kaltfalle um 150°C, im Gegensatz zur Temperatur der Testobjekte von 500°C - 750°C.



Natrium Inhalt der Testanlage :	45 ltr.	Durchflußmengenmesser-	
Natriumumlaufzeit bei 2000 U/min		Anzeigebereich :	0 - 100 ltr./Std.
in jedem Testteil :	1/2 Std.	Anzeigegenauigkeit :	± 5%
Gleichstrommotor :	0 - 3000 U/min	Temperaturanzeige der Testtöpfe :	± 10°C
Drehzahlgenauigkeit :	± 1/2 %	Temperaturanzeige der Kaltfalle :	± 5°C
Rundlaufgenauigkeit der Proben :	± .0005 mm	Kreislaufwerkstoff :	1.4571

Abb. 3 Test-Kreislauf-Schema.

Die Aufheizrate und der Volumenstrom in der Heizstrecke wurden mit dem Ziel gewählt, relativ hohe Korrosionsraten in der Heizstrecke zu erreichen und trotzdem dort Sättigung zu vermeiden, damit das Natrium mit hohem Korrosionspotential zur rotierenden Scheibe gelangte. Zu diesem Zweck wurde

- 1) der Volumenstrom so bemessen, daß stets laminare Strömung vorlag, also molekulare Diffusion im Gegensatz zu turbulenter die Korrosionsraten bestimmte, und
- 2) die Aufheizrate so hoch wie möglich gewählt.

Die rotierende Scheibe als Korrosionsobjekt wurde aus folgenden Gründen gewählt:

- 1) Durch die besonderen Strömungsverhältnisse an einer rotierenden Scheibe werden höhere Korrosionsraten erzielt. Bei gleichem Natriumstrom kommt im Vergleich zu einer Rohrströmung, durch die senkrecht auf die Scheibe gerichtete Strömungskomponente, das ungesättigte Natrium der Bulkströmung näher an die Scheibenoberfläche.
- 2) Der Abtrag über die gesamte Scheibenoberfläche ist gleichmäßig (eindimensionales Legierungselementenprofil im Material).
- 3) Die Korrosionsraten sollten so groß sein, daß sie durch Gewichtsbestimmungen an der Scheibe ermittelt werden konnten.

5.2 Teststrecken-Konstruktion

Die Teststrecke war so konzipiert, daß unter kontrollier- und berechenbaren Temperatur- Geschwindigkeits- und Legierungselement-Verteilungen Korrosionseffekte erzeugt wurden, die einen direkten Vergleich mit theoretischen Ergebnissen zuließen, die auf der Basis des Diffusionsmodells mit Hilfe von Rechenprogrammen gewonnen werden sollten.

Die Teststrecke bestand aus zwei parallelen, typgleichen Teilen (siehe Abb. 3), um mehr Testergebnisse produzieren zu können.

Die Proben waren an vertikalen Wellen befestigt (siehe Abb. 4a). Auf größte Laufgenauigkeit der Proben wurde besonders geachtet. Aus diesem Grunde waren die unteren Wellenteile aus Stahl 1.4988 gefertigt, ausgebohrt, gegläht und innen wie außen geschliffen, um Verzug, Wärmeleitung

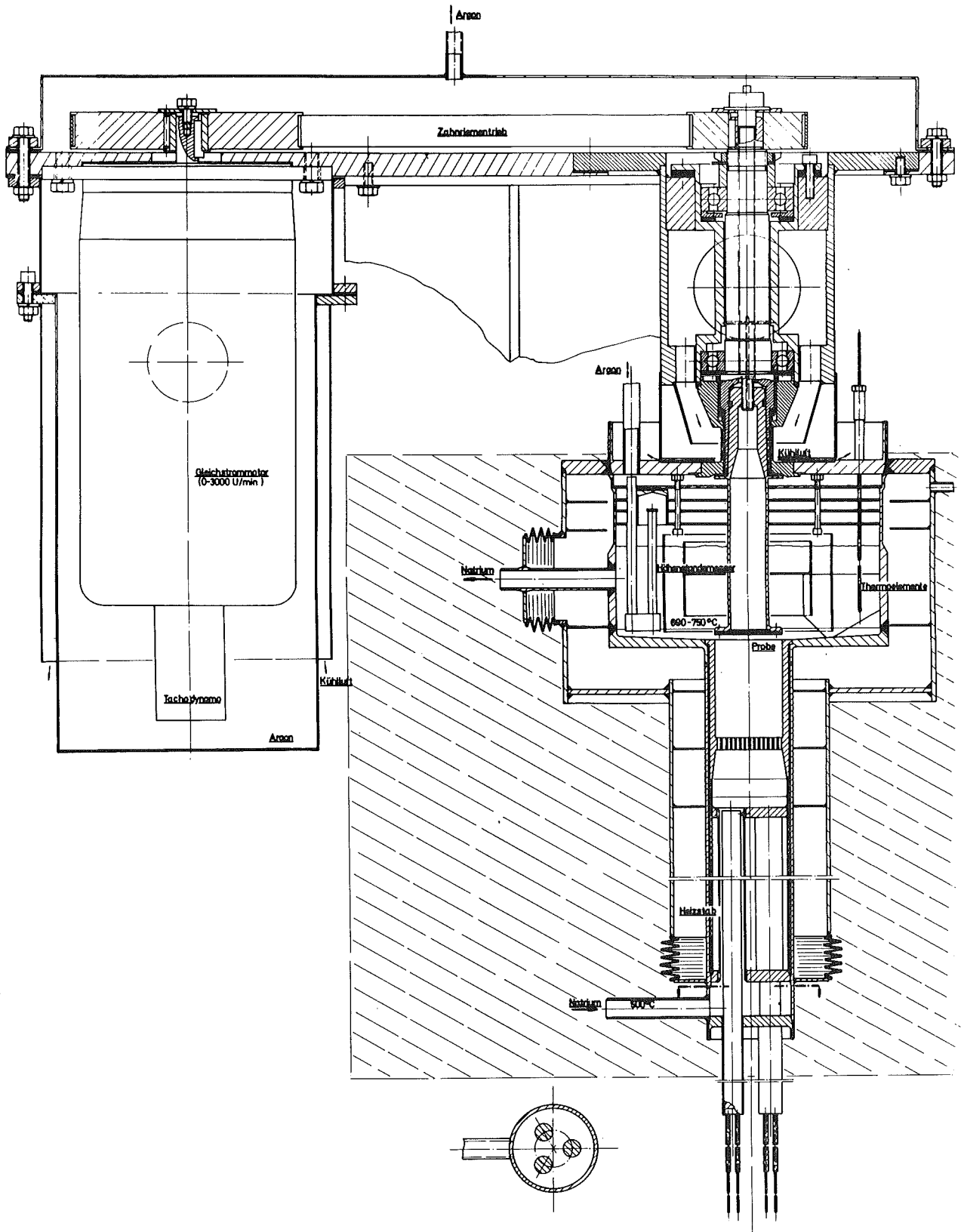


Abb. 4a Teststrecke

und Unwuchten durch die hohen Betriebstemperaturen und Drehzahlen zu vermeiden. Die Gesamtwelleneinheiten waren dynamisch ausgewuchtet. Die Rundlaufgenauigkeit jeder Probe war somit, sowohl vor wie nach den Versuchen, niemals mehr als ± 0.0005 mm. Durch diesen Ausschlag der Wellen war die von den Scheiben (= Probe + Haltering) überstrichene Fläche höchstens .01 % größer als deren geometrische Fläche (siehe Abb. 4a, 4b und 4c). Dieser Betrag ist nur 1/100 dessen, was A. Riddiford / 16 / in seiner Diskussion über praktische Ausführungen von rotierenden Scheiben-Systemen anführt.

Der Gesamtantrieb der Scheiben (Motor, Riementrieb, Wellen und Lagerungen) war von einem gasdichten Gehäuse umgeben und bildete mit dem oberen Teil der natriumenthaltenden Testtöpfe eine mit Argon gefüllte Einheit, die durch Lippenschweißnähte miteinander verbunden war (siehe Abb. 4a). Mit dieser Lösung konnten die Probleme einer absolut gasdichten Drehdurchführung für hohe Drehzahlen umgangen werden und die Argonatmosphäre über dem Natrium blieb frei von Sauerstoff und Feuchtigkeit.

Als Kriterien für die Konstruktion der Probehalterung dienten die schon oben erwähnten Diskussionen von A. Riddiford / 16 /. Die in diesem Bericht angeführte Ideal-Ausführung, mit einer Scheibenrandstärke von nahezu null, konnte aus praktischen Gründen nicht angewandt werden. Eventuelle Randeinflüsse auf die Proben sind durch die für die Befestigung der Proben notwendigen Halteringe vermieden worden (siehe Abb. 4c). Halteringbreite = 10 mm, Probendurchmesser = 35 mm.

Zwischen dem Ende des Anströmquerschnittes und der Scheibe war ein Spalt von 1 mm. Diese Spaltbreite war nur etwa das Dreifache der maximal von der rotierenden Scheibe beeinflussten Natriumschichtstärke. Durch diese konstruktiven Maßnahmen war ein Strömungsrückfluß in die Anströmung unter der Probe unmöglich und außerdem eine Beeinflussung der Strömung von der Probe durch die Strömung hinter der Scheibe ausgeschlossen.

Der Durchmesser des Anströmquerschnittes der Scheibe war gleich dem Haltering-Außendurchmesser = 55 mm. Die Länge des Anströmquerschnittes war nach H. Schlichting / 17 / so bemessen, daß die Energie der den Strömungsgleichrichter verlassenden Natriumfreistrahlen verwirbelt wurde

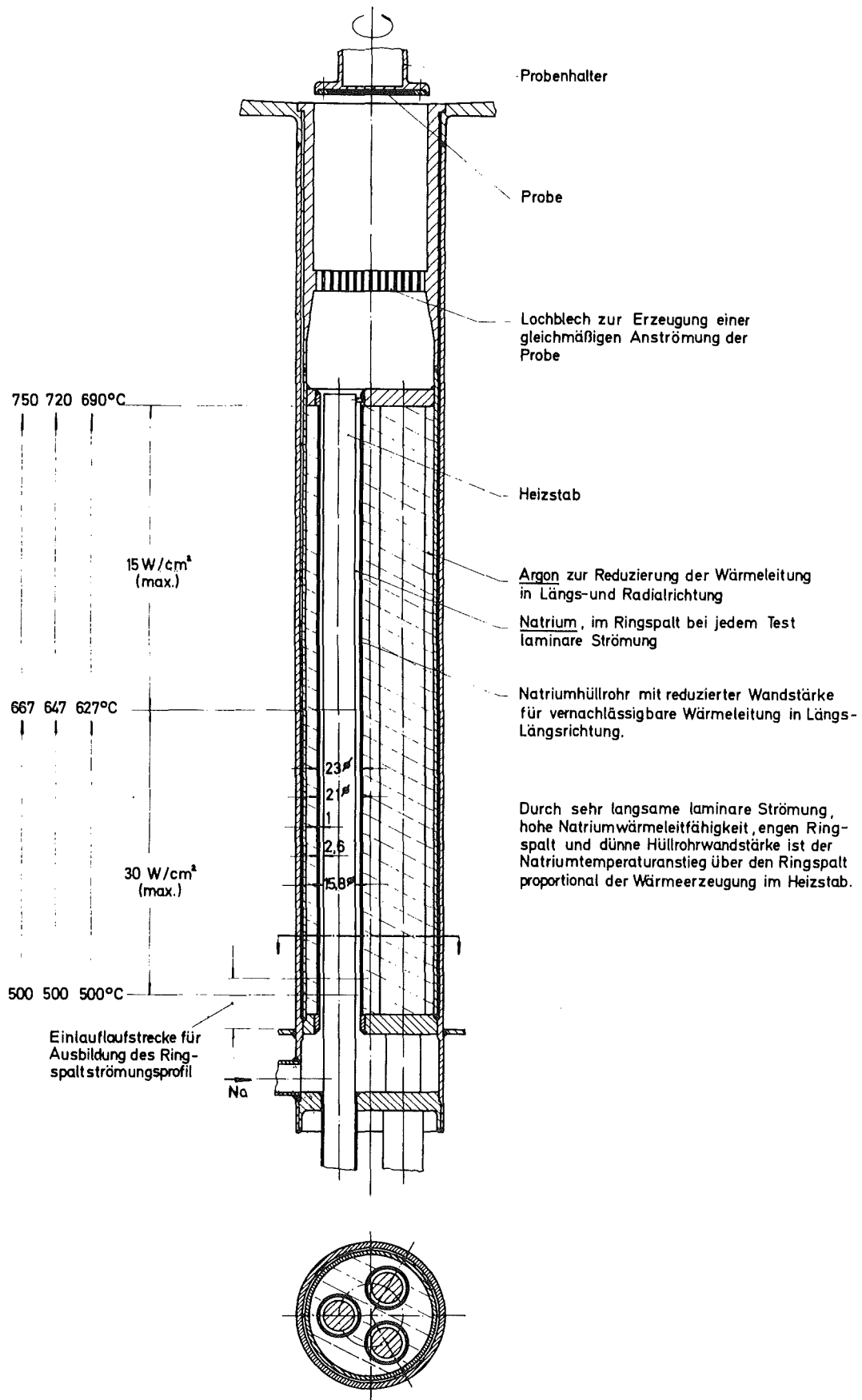


Abb. 4b Heizkörper

und sich eine über den gesamten Scheibendurchmesser gleichmäßige Anströmung ausbildete.

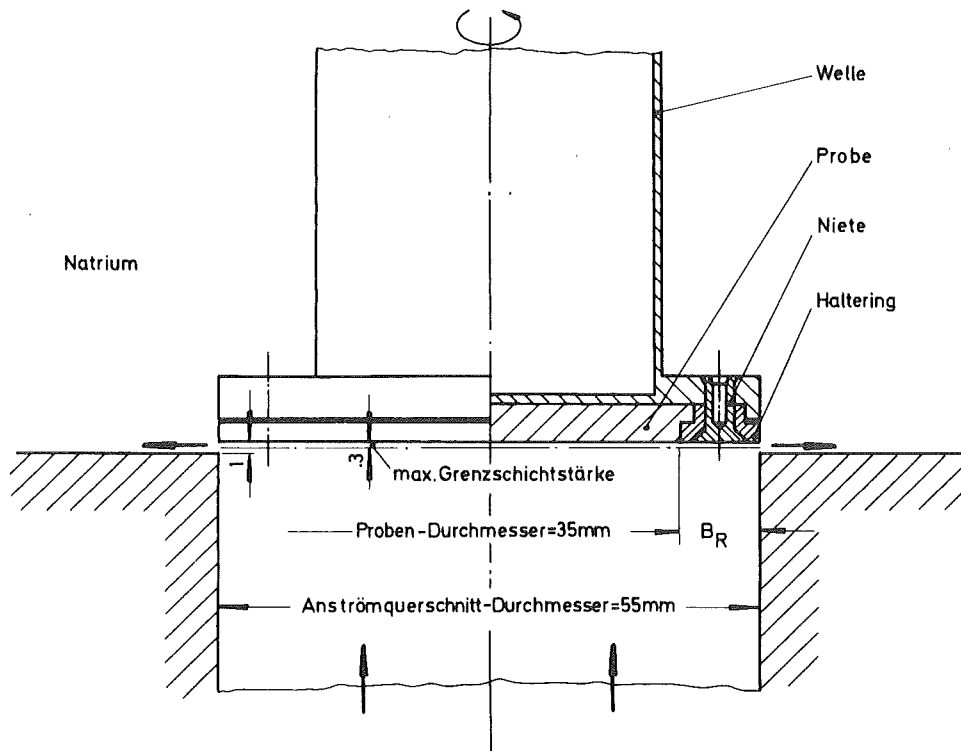


Abb. 4c Rotierende Scheibe

Die Erwärmung des Natriums von 500°C auf Scheibentesttemperatur erfolgte in jedem Testteil durch drei parallele Heizstrecken = Natriumführungsrohr oder Hüllrohr mit zentralem Heizstab. Jede dieser Heizstrecken hatte zwei verschiedene Aufheizraten. Die der unteren Hälfte war doppelt so hoch wie die der oberen, um das Natrium so rasch wie möglich aufzuheizen (siehe Abb. 4b). Die angewandten Wattdichten entsprachen den höchstzulässigen, temperaturabhängigen Werten. Der Spalt zwischen dem Heizstab und dem Natriumführungsrohr wurde so eng gestaltet, daß durch die geringe Natriumgeschwindigkeit ($>.1\text{m/s}$), der hohen Natrium-Wärmeleitfähigkeit und der geringen radialen Wärmeverluste bei Leitung durch Argon und durch Strahlung im Heizstabgehäuse, der Temperaturanstieg im Natrium proportional der Aufheizrate war. Außerdem wurde die Hüllrohrwandstärke auf .150 mm reduziert, damit darin keine Verzerrung des axialen Temperaturprofils durch Wärmeleitung entstand.

Um den aus den Heizstrecken ausströmenden schwachen Natriumfreistrahlen eine gleichmäßige Strömungsverteilung in Richtung Scheibe zu geben, wurde die Strahlenergie (siehe H. B. Squire / 18 /) durch die Ein- und Austrittsverluste des Strömungsgleichrichters vernichtet.

Die für die rechnerische Erfassung der Diffusions-Vorgänge in Betracht kommenden Teststreckenteile umfaßten somit (siehe Abb. 4a und 4b) die Ringspalte entlang der Heizstrecke, die Kammer über den Heizstrecken, den Strömungsgleichrichter, den Scheibenanströmquerschnitt und die Scheibe. Die Erhöhung der in Lösung befindlichen Legierungselemente durch die Kammer über der Heizstrecke und dem Scheibenanströmquerschnitt war jeweils sehr viel geringer als 1 %. Die Strömungsgeschwindigkeiten in diesen Teststreckenteilen ist sehr gering und dadurch die Konzentrationsgrenzschichten, welche den Konzentrationsausgleich im Natrium begrenzen, stark. Aus diesem Grund wurden die Berechnungsabschnitte für die Teststreckenteile aus dem Rechenprogramm herausgenommen.

Die Eingangstemperatur der Heizstrecken wurde mit Thermoelementen gemessen, registriert und durch die Regelung der Luftzufuhr zum Kühler gesteuert.

Die Natriumtemperatur der Testtöpfe (Probentesttemperatur) wurde in jedem Testtopf durch zwei Thermoelemente gemessen. Eines davon führte zu einem Schreiber, das andere diente der proportionalen Regelung der Heizstabwärmeerzeugung.

Jede der parallelen Teststrecken war mit einem geeichten magnetischen Durchflußmesser ausgerüstet, dessen Signale geschrieben wurden.

Da die Luftzufuhr zur Kaltfalle nicht regelbar war, waren deren Heizstäbe an einem Stromregler angeschlossen, der von einem der beiden Kaltfallen-Thermoelemente gesteuert wurde. Das Signal des zweiten Thermoelementes wurde ebenfalls geschrieben.

Die Drehzahlen der Testproben (rotierende Scheiben) bestimmten für jede der Teststrecken deren Natriumdurchfluß und somit die von der Pumpe zu fördernde Gesamt-Natrium-Menge.

Für die jeweiligen Testteile war der Volumenstrom durch die Relation

$$Q_{\text{Na}} = (D_p + (2 \cdot B_R))^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot v_z \quad (26)$$

gegeben, wobei die Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

v_z - axiale Na-Geschwindigkeit

D_p - Proben-Durchmesser

B_R - Halteringbreite

} siehe Abb. 4c .

6. Anwendung des Diffusionsmodells auf einzelne Bereiche der Teststrecke

Zur Interpretation der Versuche wird angenommen, daß während der kurzen Versuchszeiten, 283 - 982 Stunden, die Konzentrationen von Chrom und Nickel in der Wand niemals unter die Sättigungskonzentrationen des Natriums absinken. Dies bedeutet, daß sich die Konzentrationsprofile im Natrium nicht zeitlich verändern. Andererseits können die zeitabhängigen Konzentrationsprofile in den Wänden mit den aus dem stationären Verhalten im Natrium errechneten Korrosionsraten getrennt berechnet werden.

6.1 Die Konzentrationen im Natrium

6.1.1 Beheizter Teil der Teststrecke

Im Ringkanal der Heizstrecke gilt bei eindimensionaler Strömung in z-Richtung $v_r = 0$, $D = D_r = D_z = D(T)$ wobei T seinerseits eine Funktion von z ist, die separat aus den Bilanzgleichungen für Impuls und der Wärmetransportgleichung ermittelt werden kann (vergl. Abschnitt 6.3). Entsprechend kann die Dichte $\rho(z)$ mit Hilfe der Temperatur aus der linearen Dichte-Temperaturbeziehung $\rho = \rho_0 (1 - \alpha \Delta T)$ ermittelt werden die für das hier verwendete Diffusionsmodell postuliert wird. Somit ergibt sich mit diesen Annahmen aus Gl. (10) die Beziehung

$$\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} - \frac{x}{D} \cdot \frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{v_z}{\rho} \cdot \frac{x}{D} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z} + \left(\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial z} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} - \frac{v_z}{D} \right) \frac{\partial x}{\partial z} + \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} = 0. \quad (27)$$

In der Gl. (27) wird nun $\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial z} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z}$ gegenüber $\frac{v_z}{D}$ vernachlässigt.

Gemäß der linearen Dichte-Temperaturbeziehung $\rho = \rho_0 (1 - \frac{k}{\rho_0} \cdot T)$ für

Natrium im Temperaturbereich von 400° bis 800°C und einer stückweisen

linearen Temperaturabhängigkeit der Form $T = T_E + \frac{z}{L} (T_A - T_E)$ (vergl.

dazu Abschnitt 6.4) folgt daher für $0 < z < L/2$ $\frac{\partial \rho}{\partial z} = k_1$ und für

$L/2 < z < L$ $\frac{\partial \rho}{\partial z} = k_2$. Aus Kontinuitätsgründen folgt weiterhin mit

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = \frac{v_E}{\rho_E} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Damit erhalten wir insgesamt aus Gl. (27) die Beziehung

$$\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} - \left(\frac{v_E}{\rho_E} + \frac{v_z}{\rho} \right) \cdot \frac{k}{D} \cdot x - \frac{v_z}{D} \cdot \frac{\partial x}{\partial z} + \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} = 0 \quad (28)$$

E - am Eingang des Heizkörpers.

Die zu der Heizkanalgeometrie gehörenden Randbedingungen lauten für die Legierungsbestandteile Eisen, Chrom und Nickel für die gesamte Versuchszeit $0 < t < t_v$

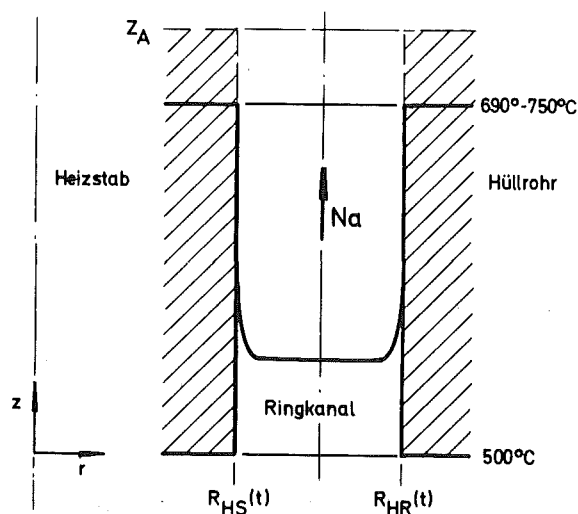


Abb. 5a

für den Teilrand $R_{HS}(t) < r < R_{HR}(t)$, $z = 0$

$$x = x_s(T_E) ; \quad (29)$$

für die Teilränder $r = R_{HS}(t)$ und $r = R_{HR}(t)$, $0 < z < Z_A$

$$x = x_s(Tz) ; \quad (30)$$

und schließlich für den Teilrand $R_{HS}(t) < r < R_{HR}(t)$, $z = Z_A$

$$\frac{\partial x}{\partial r} = 0 . \quad (31)$$

Dabei bedeuten

t_V - Versuchsdauer

R_{HS} - Außenradius-Heizstab

R_{HR} - Innenradius-Hüllrohr

Z_A - Heizkörper-Ausgang

Bei der Einlaufbedingung $z = 0$ wird angenommen, daß alle in der heißen Zone des Natriumkreislaufes in Lösung gegangenen Legierungselemente in der Ausscheidungsstrecke ausgeschieden wurden. Etwaige kleinere Abweichungen von dieser Annahme haben dabei keinen großen Einfluß auf die Korrosionsraten in der heißeren Zone der Teststrecke, da die Löslichkeiten bei 700°C erheblich höher sind als bei 500°C (siehe Abb. 8). Dies bedeutet, daß bei einem $5 \div 10$ -fachen Anstieg von c_s in den heißen Zonen, das Konzentrationsgefälle von der Wand bis zur Mitte des Strömungskanals keine große Verfälschung erfährt, auch wenn z.B. am Heizkörperereingang c_E 20 % tiefer liegt als c_s . Außerdem gleicht sich eine Eingangskonzentrations-Ungenauigkeit selbstregulierend aus. Bis der Temperaturanstieg in der Heizstrecke das Konzentrationsgefälle Wand-Natriumstrommitte

für $r = R(t)$, $0 < z < Z_A$

$$x = x_s(T) ; \quad (35)$$

und für $0 < r < R(t)$, $z = Z_A$

$$\frac{\partial x}{\partial z} = 0 \quad (36)$$

Hier haben die Indizes folgende Bedeutung:

A - Ausgang-Strömungsgleichrichter

DAH - Durchschnitt Heizkörperausgang

Für die Konzentration im Natrium am Eingang des Strömungsgleichrichters wird dabei vorausgesetzt, daß zwischen dem Heizkörper und dem Strömungsgleichrichter auf Grund der Strömungsverhältnisse Vermischungen auftreten, die einen Ausgleich der Konzentrationsunterschiede herbeiführen.

6.1.3 In der Nähe der rotierenden Scheibe

Im Gegensatz zur Strömung im Ringraum tritt bei der rotierenden Scheibe ein dreidimensionales Strömungsfeld auf. In unserem Modell gehen wir davon aus, daß dieses Strömungsfeld durch eine Staupunktströmung näherungsweise erfaßt werden kann. Die Geschwindigkeitsfelder einer Staupunktströmung in der Nähe rotierender Scheiben sind von W. Cochran / 19 / berechnet worden. Deshalb wird auf seine Ergebnisse zurückgegriffen. Diese Ergebnisse werden in einem späteren Abschnitt (vergl. 6.4.4) dargestellt. Wir setzen voraus, daß aus Symmetriegründen die Geschwindigkeitskomponenten nur in r- und z-Richtung von Bedeutung sind. Weiterhin nehmen wir an, daß die Temperatur im gesamten Bereich konstant ist und die Dichte des Natriums sich deshalb nicht verändert ($\rho = \text{konst.}$). Desgleichen wird der Diffusionskoeffizient D konstant gesetzt. Wie schon in den Abschnitten 6.1.1 und 6.1.2 wird auch hier angenommen, daß die Konzentrationen für Fe, Cr und Ni im Natrium durch ein stationäres Diffusionsmodell beschrieben werden können. Dementsprechend gilt für den Diffusionsprozess im Na die Gleichung

$$\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} - \frac{v_r}{D} \right) \frac{\partial x}{\partial r} - \frac{v_z}{D} \cdot \frac{\partial x}{\partial z} + \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - \left(\frac{1}{D} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{v_r}{r} \right) \right) \cdot x = 0 \quad (37)$$

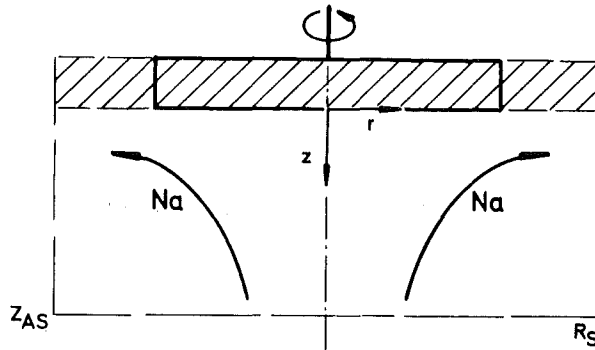


Abb. 5c

Zur Ermittlung der Konzentrationen sind Randbedingungen für den in Abb. 5c dargestellten Bereich erforderlich. Für die Teilbereiche des Randes werden in der Versuchszeit $0 < t < t_v$ folgende Bedingungen gestellt:

für $0 < r < R_S, z = z_{AS}$

$$x = x_{DAS} ; \quad (38)$$

für $r = R_S, 0 < z < z_{AS}$

$$\frac{\partial x}{\partial r} = 0 ; \quad (39)$$

für $0 < r < R_S, z = 0$

$$x = x_S (T) ; \quad (40)$$

und zusätzlich aus Symmetry-Gründen für $r = 0, 0 < z < z_{AS}$

$$\frac{\partial x}{\partial r} = 0 ; \quad (40a)$$

wobei die Indizes folgende Bedeutung haben:

AS - Anströmung Scheibe

DAS - Durchschnitt Ausgang Strömungsgleichrichter

S - Scheibe

6.2 Berechnung der Konzentration in den festen Wänden

Aus technischen Gründen konnten nur die Innenseiten der Heizkörperhüllrohre und die Scheibenproben metallographisch untersucht werden (siehe Abb. 1). Deshalb wurden nur für diese Teile der Versuchsstrecke die Konzentrationsprofile in der Wand berechnet. Außerdem wird noch das Chrom und das Nickel in die Berechnung einbezogen, denn von den Bestandteilen des Stahls wandern nur die Nichteisen-Legierungselemente aus der Wand ab.

6.2.1 Berechnung der Konzentrationen im Heizkörperhüllrohr

Bei den Berechnungen wird vorausgesetzt, daß in der Wand des Hüllrohres die Dichte konstant bleibt und der Diffusionskoeffizient D nur mit z variiert. Unter diesen Bedingungen ist entsprechend zu früheren Ausführungen zur Bestimmung der Konzentration in einer Wand das folgende Anfangswertproblem zu lösen:

Für den Bereich $R(t) < r < R$, $0 < z < Z_A$ und für $0 < t < t_v$ gilt die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial z} + \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial x}{\partial t} \quad (41)$$

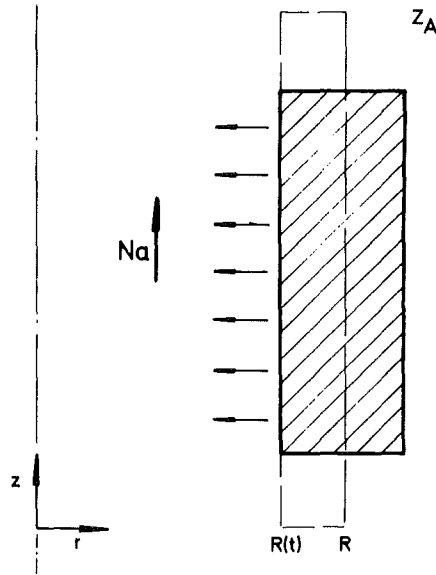


Abb. 5d

Als Anfangsbedingung hat man

für $t = 0$, $R < r < R(t)$, $0 < z < Z_A$

$$x = x_{Gr} \quad (42)$$

und auf den Rändern werden während der Versuchszeit $0 < t < t_v$ die folgenden Bedingungen gestellt:

für $R(t) < r < R$, $z = Z_A$

$$\frac{\partial x}{\partial r} = 0 \quad ; \quad (43)$$

für $r = R(t)$, $0 < z < Z_A$ ist

$$\frac{\partial x}{\partial r} = \frac{1}{\rho_W \cdot D_W} \left(\rho_{Na} \cdot D_{Na} \cdot \frac{\partial x_{Na}}{\partial r} - \rho_W \cdot x_W \cdot \frac{\partial R}{\partial t} \right) \quad (44)$$

wobei sich die Abtragsrate $\frac{\partial R}{\partial t}$ aus Gl. (16) ergibt;

für $R(t) < r < R$, $Z = 0$

$$\frac{\partial x}{\partial z} = 0 \quad ; \quad (45)$$

für $r = R$, $0 < z < Z_A$

$$x = x_{Gr} \quad . \quad (46)$$

6.2.2 Berechnung der Konzentrationen in der Scheibenwand

Für die feste Scheibe folgt ganz analog zu den Ausführungen des letzten Abschnittes das folgende Randanfangswertproblem:

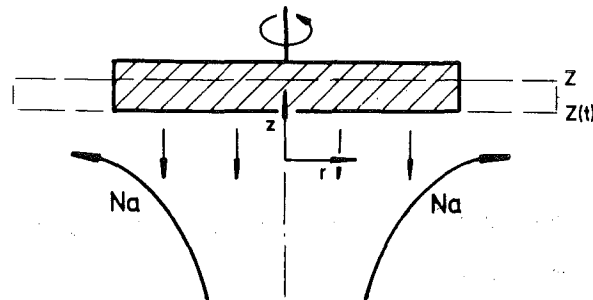


Abb. 5e

Im Bereich $0 < r < R_S$, $0 < z < Z(t)$

gilt die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial x}{\partial t} \quad . \quad (47)$$

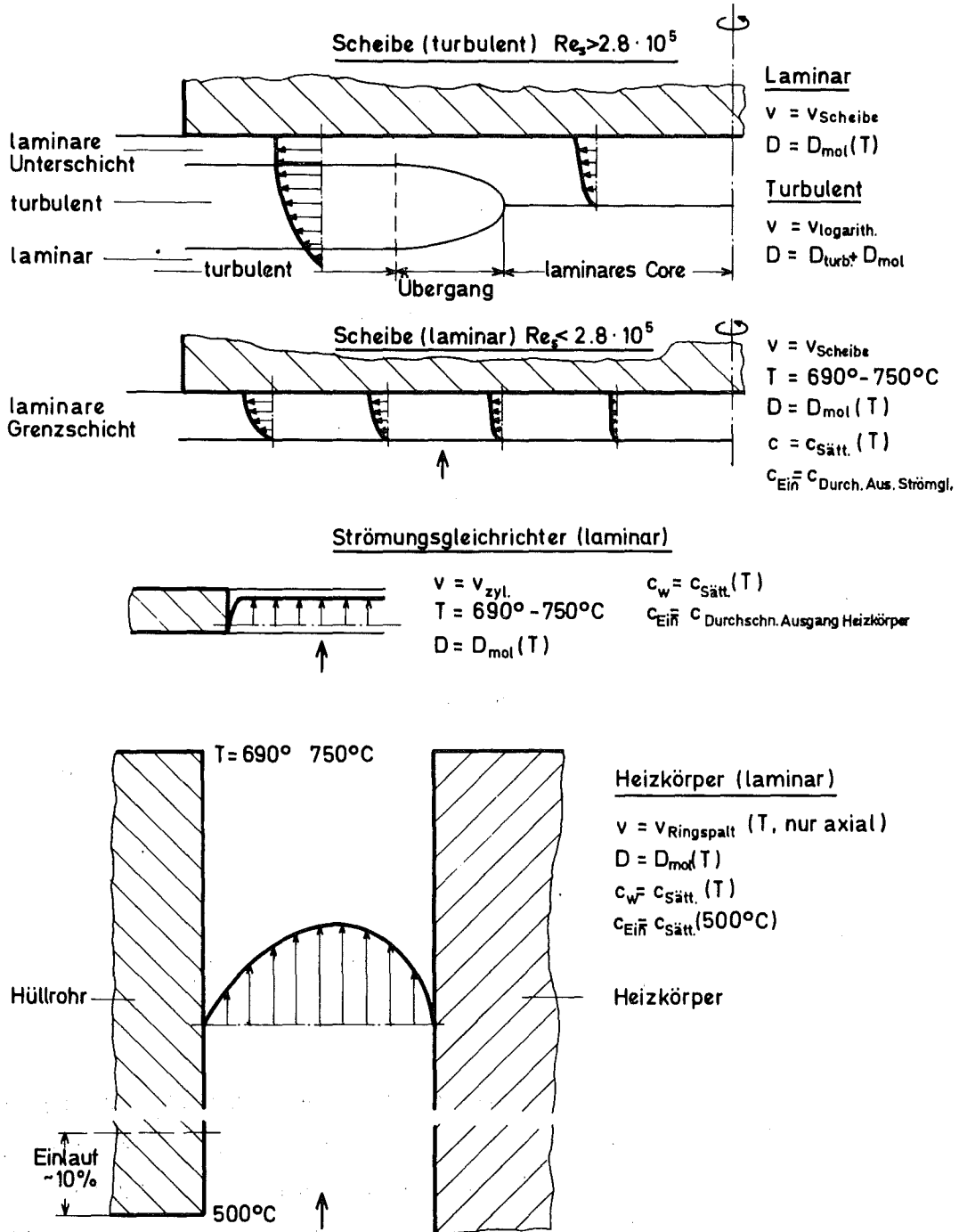


Abb. 6 Schematische Darstellung der Geschwindigkeiten für die verschiedenen Abschnitte der Teststrecke

Zur Festlegung der Konzentration ist weiterhin folgende Anfangsbedingung erforderlich:

für $t = 0$ und $0 < r < R_S$, $0 < z < Z(t)$ sei

$$x = x_{Gr} \quad (48)$$

Ferner werden folgende Randbedingungen gestellt:

für $0 < t < t_v$ sowie $0 < r < R_S$, $z = 0$

$$x = x_{Gr} \quad \text{sei} \quad (49)$$

für $r = R_S$, $0 < z < Z(t)$ gelte

$$\frac{\partial x}{\partial r} = 0 \quad , \quad (50)$$

und für $0 < r < R_S$, $z = Z(t)$ gilt

$$\frac{\partial x_W}{\partial z} = \frac{1}{\rho_W \cdot D_W} \left(\rho_{Na} \cdot D_{Na} \cdot \frac{\partial x_{Na}}{\partial z} - \rho_W \cdot x_W \cdot \frac{\partial Z}{\partial t} \right) \quad (51)$$

Zur Lösung der Randwert- und Anfangswertprobleme in den Abschnitten 6.1 und 6.2 wird neben den physikalischen Eigenschaften des Na und der festen Wände weiterhin die genaue Kenntnis der Geschwindigkeits- und Temperaturfelder benötigt. Diese Größen werden in den nächsten Abschnitten bereitgestellt.

6.3 Geschwindigkeiten und Temperaturen

Zur Ermittlung der Geschwindigkeiten und Temperaturen in den einzelnen Bereichen der Teststrecke werden die Kontinuitäts-, Impuls- und Energiegleichungen

chung in entsprechenden Koordinaten benutzt. Dabei ergeben sich auf Grund der Geometrie und anderer konstruktiver Merkmale der einzelnen Teststreckensegmente zusätzliche Vereinfachungen.

In der Heizstrecke mit Ringraumgeometrie liegt rein axiale Strömung vor dementsprechend haben die Bilanzgleichungen hier die Form

Kontinuität

$$\frac{\partial(\rho \cdot v_z)}{\partial z} = 0 \quad , \quad (52)$$

Impuls

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \mu \cdot \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho \cdot v_z^2) = 0 \quad , \quad (53)$$

Energie

$$\frac{\partial(\rho \cdot v_z \cdot c_p \cdot T)}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial(kT)}{\partial r} \right) - \frac{\partial^2}{\partial z^2} (kT) = 0 \quad . \quad (54)$$

Hierin ist

c - Wärmekapazität bei konstantem Druck (kcal/kg °C)

k - Wärmeleitfähigkeit (kcal/m²·h·°K)

μ - dynamische Viskosität (kg/sec·m²)

T - absolute Temperatur (°K)

Eine Lösung dieses im allgemeinen gekoppelten Gleichungssystems wird dadurch in einfacher Weise möglich, daß die konstruktive Auslegung der Teststrecke entsprechend getroffen wurde.

So wurde die Ausführung des Ringspaltes zwischen Heizstab und dem mit Argon umgebenen Natrium-Hüllrohr sehr eng gehalten. Auf Grund der hohen

Wärmeleitfähigkeit des Natriums und der geringen Wärmeabfuhr an der Außenseite des Hüllrohres war die radiale Natrium-Temperaturdifferenz nach Berechnungen geringer als 10°C. Der Temperaturanstieg in der Heizstrecke war somit direkt proportional der Wärmeerzeugung des Heizstabes. Bei doppelter Heizrate in der unteren Hälfte des Heizstabes gegenüber der oberen und bei vorgegebener Proben temperatur ergibt sich im Bereich $0 < z < L/2$ für die Temperatur

$$T(z) = T_E + (T_A - T_E) \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{z}{L} \quad (55)$$

und für $L/2 < z < L$

$$T(z) = T_E + (T_A - T_E) \cdot \frac{1}{3} \cdot \left(2 + \frac{(z - \frac{L}{2})}{L/2} \right) \quad (56)$$

Hier ist

T_E - Temperatur am Eingang

T_A - Temperatur am Ausgang

Unter diesen Gegebenheiten erhält man für die Geschwindigkeit v_z im Ringraum zwischen Heizstab und Hüllrohr

$$v_z = 2 \cdot v_D \left(\frac{1 - \kappa^4}{1 - \kappa^2} - \frac{1 - \kappa^2}{\ln(1/\kappa)} \right)^{-1} \cdot \left(1 - \kappa^2 + \left(\frac{1 - \kappa^2}{\ln(1/\kappa)} \right) \ln \kappa \right) \quad (57)$$

mit $\kappa = r/R_{HR}$ (vergl. Bird / 20 /).

Es ist unmittelbar einleuchtend, daß für die Berechnung der Geschwindigkeiten im Natrium die in Lösung gegangenen Legierungsbestandteile wegen der sehr niedrigen Konzentration $1 \cdot 10^{-8}$ (~ 10 PPB) keine Bedeutung haben.

Die Temperaturen im Strömungsgleichrichter und an der rotierenden Scheibe entsprechen den Werten am Austritt der Heizstrecke (Ringraum).

Näherungsweise ($v_{Na} = 0$ an der Wand, von Bedeutung nur wenige μm) ergibt sich für eine laminare Strömung im Strömungsgleichrichter mit Zylindergeometrie für die Natriumgeschwindigkeit (Bird / 20 /)

$$v_z = 2 \cdot v_D \cdot \left(1 - \left(\frac{r}{R_{St}} \right)^2 \right) \quad (58)$$

mit

v_z - Natriumgeschwindigkeit in z-Richtung

v_D - Natriumdurchschnittsgeschwindigkeit in z-Richtung .

Die Geschwindigkeit bei laminarer Strömung in der Nähe ebener rotierender Scheiben wurde von W. Cochran / 19 / ermittelt. Mit den von ihm eingeführten dimensionslosen Wandabständen η

$$\eta = z \cdot \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} \quad (59)$$

gelten die folgenden Reihenentwicklungen für die Geschwindigkeitskomponenten v_z und v_r :

$\eta < 1.9$,

$$v_z = -c + \frac{2A}{c} e^{-c\eta} - \frac{(A^2 + B^2)}{2c^3} e^{-2c\eta} + \dots \quad (60)$$

$$v_r = Ae^{-c\eta} - \frac{(A^2 + B^2)}{2c^2} e^{-2\eta} + \frac{A(A^2 + B^2)}{4c^4} e^{-3c\eta} - \dots \quad (61)$$

für $\eta > 1.9$,

$$v_z = a\eta - \frac{1}{2} \eta^2 - \frac{1}{3} b\eta^3 - \frac{1}{12} b^2\eta^4 \dots \quad (62)$$

$$v_r = -a\eta^2 + \frac{1}{3} \eta^2 + \frac{1}{6} b\eta^4 + \frac{1}{30} b^2\eta^5 \dots \quad (63)$$

mit

$$A = .934, \quad B = 1.208, \quad a = .51, \quad b = -.616, \quad c = .886$$

und

- η - dimensionsloser Abstand von der Scheibe
- z - Abstand von der Scheibe
- ω - Winkelgeschwindigkeit der Scheibe
- ν - kinematische Viskosität des Natriums.

6.4 Turbulente Strömung in der Umgebung der rotierenden Scheibe

Bei zwei Versuchen wurden die Drehzahlen der rotierenden Scheibe mit 2232 Upm so hoch gewählt, daß über einem Teil der Scheibe turbulente Strömung vorhanden war. Als Kriterium für turbulente Strömungen kann hier der Wert der mit dem Radius und der Winkelgeschwindigkeit gebildeten lokalen Reynoldszahl herangezogen werden. In den genannten Fällen galt

$$Re_S = \frac{\omega \cdot r^2}{\nu} > 2.8 \cdot 10^5.$$

Nach Kreith, Taylor und Chong / 36 / ist die Korrosionsrate an der Oberfläche der Scheibe für den turbulenten Bereich dann durch die Beziehung

$$CR = \frac{\Delta c_S - Na}{(5/\beta_m \cdot \tau) \cdot (\beta_m \cdot Sc + \ln(5 \cdot \beta_m \cdot Sc + 1)) + 1/5((\omega \cdot r/\tau) - 14)} \quad (64)$$

gegeben,

wobei

- Δc_{S-Na} - Konzentrationsunterschied zwischen anströmendem Natrium und Scheibenoberfläche
- β_m - Verhältnis zwischen Massen- und Impulsgrößenaustausch
- τ - Schubspannung
- Sc - Schmidt-Zahl.

6.5 Diffusionskonstanten

Von größter Wichtigkeit für eine theoretische Ermittlung der Korrosionsraten und der Verarmungsprozesse im Hüllmaterial ist eine möglichst genaue Kenntnis der Diffusions-Koeffizienten. Im folgenden werden die notwendigen Fakten für eine theoretische Behandlung des Problems zusammengestellt.

6.5.1 Natrium (laminare Strömung)

Von S. Epstein und J. Rutherford / 24 / wurden Testergebnisse über die Diffusion von Silber, Cadmium, Indium, Zinn und Antimon in flüssigem Natrium veröffentlicht. E. Reed und J. Droher / 25 / berechneten mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung nach den für die Versuche angegebenen Daten die Diffusionskoeffizienten und fanden die berechneten Werte in guter Übereinstimmung mit den Testergebnissen. Diese positiven Ergebnisse waren der Anlaß, die Stokes-Einstein-Gleichung für diese Studie zur Ermittlung des molekularen Diffusionskonstanten bei laminarer Strömung zu benutzen. Die Stokes-Einstein Beziehung lautet

$$D_m = \frac{R_G \cdot T}{N_A \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_A} \quad (65)$$

mit

- R_G - Gas-Konstante ($8.3144 \cdot 10^7$ dyne-cm/mole. $^{\circ}$ K)
- T - Temperatur ($^{\circ}$ K)
- N_A - Zahl von Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$ Atome/mole)

η - Viskosität der lösenden Flüssigkeit (Poise)

r_A - Radius des diffundierenden Atom (\AA , 10^{-8} cm) nach Cottrell / 26 /

6.5.2 Stahl (Hüllrohrwand und Scheibe)

Aus der Literatur ist bisher nur der Diffusionskoeffizient für Chrom in Stahl in Form einer Gleichung als Funktion der Temperatur bekannt, und

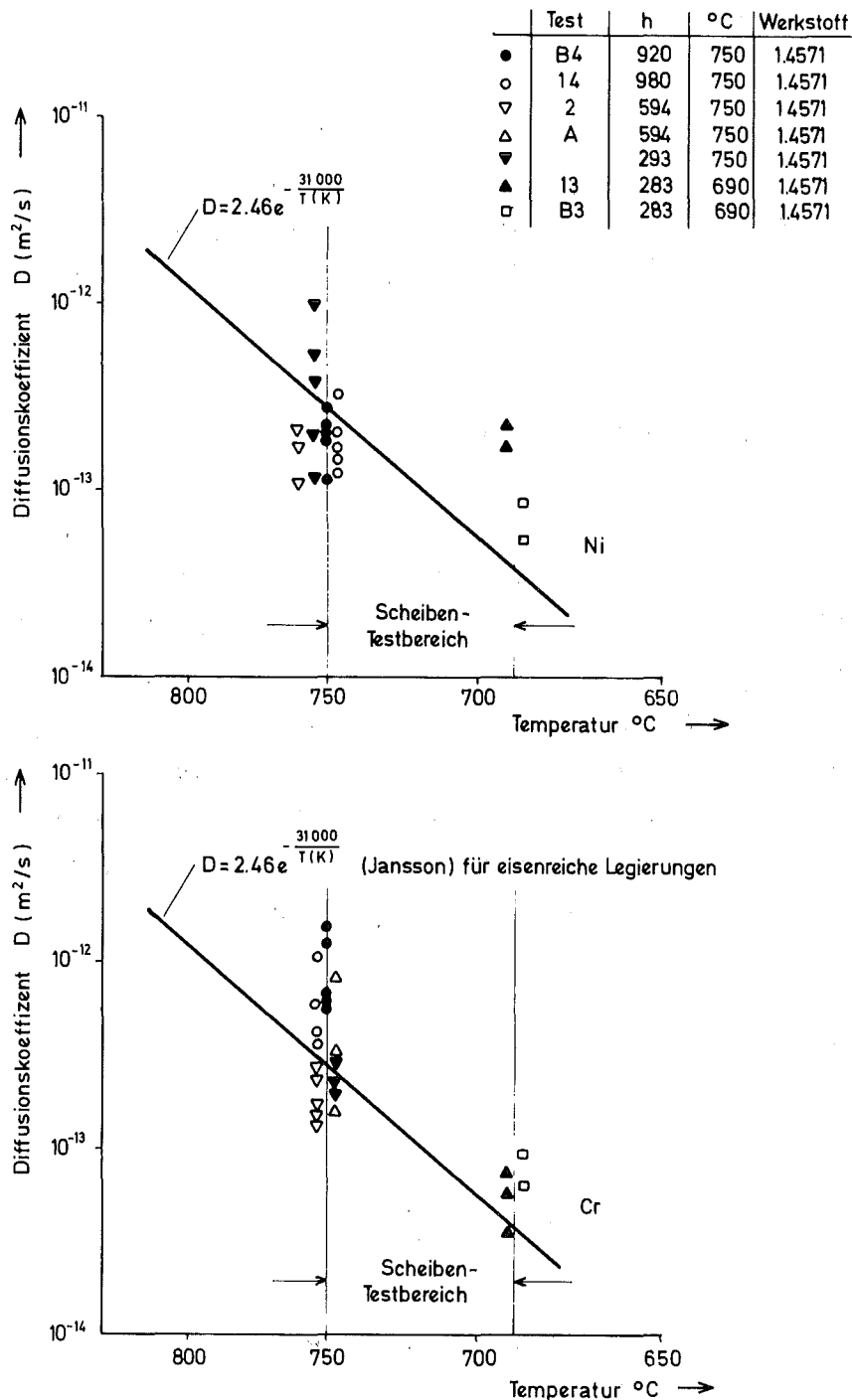


Abb. 7 Diffusionskoeffizient für Cr und Ni

zwar mit der allgemeinen Spezifizierung Diffusionskoeffizient für Chrom in eisenreichen Legierungen (Jansson / 12 /, siehe Abb. 7).

Die Beziehung lautet:

$$D_{\text{Cr}} = 2.46 e^{-\frac{31000}{T(^{\circ}\text{K})}} \quad (66)$$

Dies ist eine nicht ausreichend klare Spezifizierung des Gültigkeitsbereichs, da diese Gleichungen sowohl für austenitische als auch für ferritische Zusammensetzungen gelten sollten. Deshalb wurden aus Konzentrationsprofilen, die in dieser Studie gemessen wurden, mit Hilfe von Fick's zweitem Gesetz

$$\frac{\partial c_{\text{Cr}}}{\partial t} = D_{\text{Fe - Cr}} \cdot \nabla^2 c_{\text{Cr}} \quad (67)$$

$D_{\text{Fe - Cr}}$ als Vergleichswerte ermittelt.

Für Nickel war in der Literatur keine derartige Funktion aufzufinden. Da die Vergleichsmethode für Chrom einigermaßen gut mit Jansson's Funktion übereinstimmte, wurden $D_{\text{Fe-Ni}}$ aus Konzentrationsprofilen von Versuchsergebnissen ebenfalls mit dieser Funktion verglichen. Das Ergebnis beider Vergleiche zeigt die Abb. 7. Der Radius der Chrom- und Nickelatome ist annähernd gleich ($r_{\text{A-Cr}} = 2.498 \text{ \AA}$, $r_{\text{A-Ni}} = 2.491 \text{ \AA}$) Cottrell / 26 /, so daß ihre Beweglichkeit innerhalb einer Kristallstruktur gleich groß sein sollte. Basierend auf dieser Begründung und dem Ergebnis der Vergleiche, wurde für Chrom sowie für Nickel die Werte der Diffusionskonstanten $D_{\text{Fe-Cr, Ni}}$ nach Jansson bei den numerischen Rechnungen eingesetzt.

Andere in der Fachliteratur angegebene Werte der Diffusionskonstanten sind im folgenden aufgelistet:

$$\begin{array}{l} D_{\text{Fe} - \text{Cr}} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec} \\ D_{\text{Fe} - \text{Cr}} = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec} \\ D_{\text{Fe} - \text{Ni}} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} D_{\text{Fe} - \text{Cr}} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec} \\ D_{\text{Fe} - \text{Cr}} = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec} \\ D_{\text{Fe} - \text{Ni}} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 730^\circ\text{C}, \text{ austenitisches Gefüge,} \\ \text{Schreinlechner / 27 /} \end{array}$$
$$D_{\text{Fe} - \text{Cr}} = 4.828 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad 900^\circ\text{C}, \text{ SS410, Krishnawany / 28 /}$$

6.6 Löslichkeit der Legierungselemente im Natrium

Als Ausgangsbasis für die Sättigungsgrenzen der einzelnen Legierungselemente in Natrium dienten die von Claar / 29 / im Auftrag der American Nuclear Society zusammengestellten Löslichkeitsdaten von metallischen Elementen in Natrium. Darin empfiehlt Claar für die Löslichkeiten S^0 die folgenden Gleichungen

$$\text{Fe: } \log S^0 \text{ (PPM)} = 5.16 - 4310/T(^{\circ}\text{K}) \quad (68)$$

$$\text{Cr: } \log S^0 \text{ (PPM)} = 9.35 - 9010/T(^{\circ}\text{K}) \quad (69)$$

$$\text{Ni: } \log S^0 \text{ (PPM)} = 2.07 - 1570/T(^{\circ}\text{K}) \quad (70)$$

(siehe Abb. 8).

Berechnungen mit diesen Sättigungskurven ergaben Gewichtsverluste bzw. Korrosionsraten, die bei einem Faktor 100 höher lagen, als die durch die Versuche ermittelten. Eine weitergehende Literatur Recherche erbrachte für Eisen nach Baus u. a. / 30 / die Beziehung

$$\text{Fe: } S^0 \text{ (PPM)} = 2.28 \cdot 10^{-3} - 1.63 \cdot 10^{-5} \cdot T(^{\circ}\text{C}) + 5.63 \cdot 10^{-8} \cdot T^2(^{\circ}\text{C}) \quad (71)$$

für Nickel nach Kovacina und Miller / 31 /

$$\text{Ni: } S^0 \text{ (PPM)} = 1.2 \cdot 10^{-3} + 1.75 \cdot 10^{-5} \cdot T(^{\circ}\text{C}) \quad (72)$$

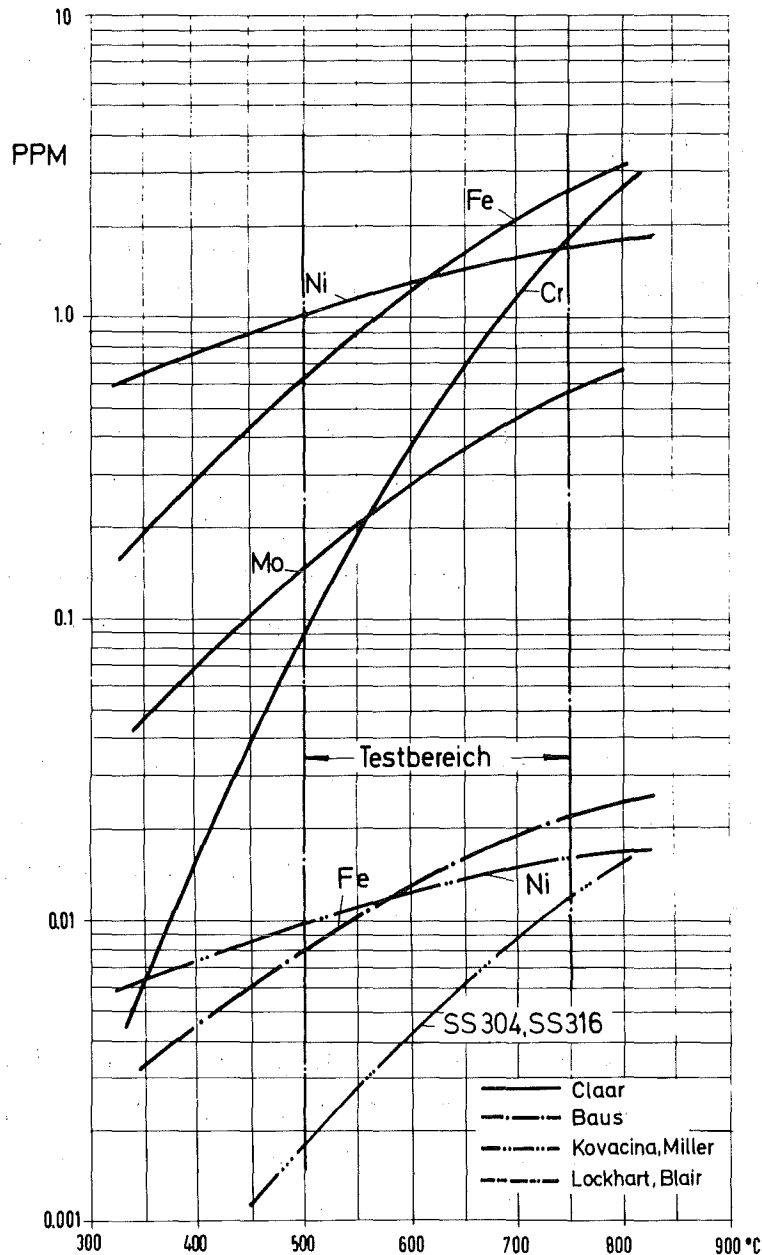


Abb. 8 Löslichkeit im Natrium

Für SS304 sowie SS316 als Sammellöslichkeitswerte für Legierungselemente nach Lockhart und Blair / 3. / (siehe auch Schad / 32 /) ergaben sich dabei die in der unteren Hälfte von Abb. 8 gezeigten Kurven. (Lockhart und Blair veröffentlichten in ihrem Bericht nur eine Kurve, keine Gleichung).

Nach allen vier Zitaten ist die Löslichkeit der Legierungselemente im Natrium nicht allein von der Temperatur abhängig, sondern sie nimmt außer-

dem noch mit steigendem Sauerstoffgehalt des Natriums zu. Der Bericht von Baus zeigt Kurven der Fe-Löslichkeit in reinem Natrium, Natrium gesättigt mit Na_2O , sowie Natrium Na_2O und Na OH enthaltend. Der Unterschied in der Aufnahmefähigkeit des Natriums hat einen Faktor ~ 100 . Zwar weist keiner der Claar-Werte auf hohe Sauerstoffgehalte des Natriums hin, doch ist dieser Punkt bei der Benutzung dieser Kurven im Zusammenhang mit Korrosion unter Natriumströmung zu beachten.

Alle Versuche wurden mit einer Kaltfalltemperatur von ca. 150°C durchgeführt. Diese Temperatur entspricht nach Eichleburger / 33 / einem Sauerstoffgehalt von 2 - 3 PPM, also einem sehr reinen Natrium. (Die Kaltfalltemperatur des benutzten Testkreislaufes ist repräsentativ für den Sauerstoffgehalt des Natriums nach Vergleichsmessungen mit Sauerstoffsonden und Pluggingmeter, Borgstedt / 34 /).

Eine Arbeit von Davies, Polley und Skyrme / 35 / bestätigt, daß die Werte von Claar zu hoch sein dürften. Auf Grund der bisher gemachten Beobachtungen - durch Versuche und Berechnungen - versuchen diese Autoren neuerdings den Natriummassentransport ebenfalls auf Diffusionsvorgänge zurückzuführen.

Zusätzlich zeigen Vergleiche zwischen Berechnungen nach der Diffusionstheorie von Schad / 32 / und gemessenen Gewichtsverlusten entlang einer isothermen Kreislaufstrecke mit Hilfe der von Lockhart und Blair / 3 / erstellten Sättigungskurve gute Übereinstimmung.

Bei allen weiteren Berechnungen wurden deshalb:

Für Eisen die Gleichung nach Baus,

für Nickel die Gleichung von Kovacina und Miller und

für Chrom die Gleichung von Claar, dividiert durch 100, angewandt.

6.7 Die numerische Behandlung der Differentialgleichungen (Rechenprogramm-Schema)

6.7.1 Das Lösungsverfahren

Eine analytische Lösung der elliptischen Differentialgleichungen (28), (32), (37), (41) und (47) mit der Trennflächenbedingung (16) ist wegen den temperaturabhängigen Stoffwerten nicht möglich. Aus diesem Grunde wurden Differenzenverfahren angewandt. Die numerische Methode kann wie folgt charakterisiert werden:

- a) Die Differentialgleichungen für die Konzentrationsfelder (Heizstrecke, Strömungsgleichrichter und Scheibe) im Natrium wurden durch endliche Differenzen Approximation mit Hilfe der Taylor-Reihen-Expansion implizit gelöst (Özisik / 40 /). Dabei wurde der Ringkanal wegen der Speicherplatzbegrenzung und Rechengenauigkeit des benutzten Computers (IBM - 360) in vier Felder unterteilt. Die sich daraus ergebenden sechs Konzentrationsfelder mit identischen Netzpunktaufteilungen wurden durch eines aus der Computer-Library zusammengestelltes Lösungsverfahren einzeln gelöst. Zur Vermeidung von Anschlußfehlern durch die nicht bis ans Ende der Heizstrecke geschlossen durchgeführte Berechnung wurden die Heizstreckenfelder überlappt.

Die aus diesem Rechenverfahren sowohl von der Methode als auch vom Computer her resultierenden Ungenauigkeiten für die einzelnen Teststreckenteile wurden durch einen Vergleich zwischen den aus der Wand austretenden Legierungselementenmengen und der Ausström- minus der Einströmmenge nachgeprüft. Außerdem wurde die Maschenweite variiert. (Siehe Anhang C).

- b) Für die zeitabhängigen Konzentrationsfelder in den untersuchten Wänden des Hüllrohres und der Scheibe wurde das Peaceman-Rachford-Verfahren (Özisik / 40 /) angewandt, welches auf Grund seiner in der Richtung wechselnden Betrachtung weniger Kernspeicher benötigt und somit eine Erfassung des gesamten Hüllrohrwandfeldes in einem Schritt erlaubt. Die Genauigkeit dieses Verfahrens wurde ebenfalls durch Variation der Ma-

schenweite geprüft. Dabei hat sich gezeigt, daß die verwendeten Maschenweiten eine hinreichende Genauigkeit der Ergebnisse garantieren.

6.7.2 Rechenprogramm Schema

Im Rechenprogramm wurde zuerst das Temperaturprofil im Heizkörper und daraus resultierend die Natrium-Geschwindigkeitsprofile der ganzen Teststrecke berechnet. Mit Hilfe dieser Größen wurden dann die Eisen-, Chrom- und Nickelkonzentrationsprofile im Natrium vom Heizkörpereingang bis an die rotierende Scheibe ermittelt. Vor und hinter dem Strömungsgleichrichter werden Durchschnittskonzentrationen durch Zwischenbilanzen bestimmt. Aus den Konzentrationsgradienten entlang den Wänden des Hüllrohres und der Scheibe ergeben sich die Korrosionsraten. Aufsummieren dieser Korrosionsraten über die Scheibe, multipliziert mit der Oberfläche und der Testdauer, ergibt den Verlust an Legierungselementen und die Summe davon den Gesamtverlust der Scheibe.

Im letzten Teil der Berechnung wirken die errechneten Korrosionsraten an der Hüllrohrwand und der Scheibenoberfläche und in vorgegebenen Zeitintervallen werden die sich daraus ergebenden Veränderungen der Legierungselementenkonzentrationen verfolgt.

6.7.3 Voraussetzungen für die Berechnung

Bei diesen Berechnungen wurden sowohl im Natrium als auch in den Wänden Eisen, Chrom und Nickel unabhängig voneinander behandelt. Im Natrium sind, wie bereits erwähnt, die Konzentrationen der in Lösung gegangenen Legierungselemente so gering, daß dort untereinander keine Verbindungen entstehen (Bird / 20 /). Jansson's Gleichung (59), angewandt für die Chrom- und Nickeldiffusion in den Wänden, ist konzentrationsunabhängig. Außerdem lassen die aus den Versuchsprofilen errechneten Diffusionskoeffizienten keine Abhängigkeit von den Konzentrationen anderer Legierungselemente erkennen.

Daneben wird angenommen, daß ein abgewandertes Chrom- und Nickelatom in der Kristallstruktur der Hüllrohrwand durch ein Eisenatom ersetzt wird, d. h. es gibt keine Leerstellenproduktion. Die durch die Korrosion dünner gewordene Hüllrohrwand ist immer in Bezug auf die atomare Besetzung der restlichen Kristallstruktur zu 100 % vorhanden. Die prozentuale Eisenkonzentration berechnet sich demnach aus $x_{\text{Fe}} (\%) = 100 \% - (\text{Chromkonzentration} + \text{Nickelkonzentration})$.

Ein genaues Fließschema des Rechenprogramms ist im Anhang A angegeben.

7. Versuchsdurchführung

7.1 Versuchsparameter

Die Testmatrixe wurde so angesetzt, daß jeder Testparameter nämlich Temperatur, Natriumdurchfluß und Zeit, dreimal variiert wurde (vergl. Tab. 2, Versuche 1, 2, 5, 6 und 7). Mit Versuch 3 sollte die Wiederholbarkeit der Testergebnisse im Vergleich mit Versuch 1 aufgezeigt werden. Bei Versuch 4 wurde Stahl 1.4988 in der Scheibe getestet anstatt Stahl 1.4571.

Jeder Versuch wurde mit neuen Scheiben ausgerüstet. Die Heizkörperhüllrohre wurden für Test 3, 4, 5, 6 und 7 erneuert.

7.2 Vorbereitung und Untersuchung der Hüllrohre und Scheibenproben

7.2.1 Hüllrohre

Alle Hüllrohre waren aus dem Stahl Werkstoff Nr. 1.4571 und aus einer Rohrstange gefertigt. Die Argonseite (außen) war abgedreht, so daß nur noch eine Wandstärke von 150 mm verblieb, um die axiale Wärmeleitung zu reduzieren und einer Temperaturprofil-Verzerrung entgegenzuwirken. Die Natriumseite (innen) wurde nicht bearbeitet und war somit die Original-Walzoberfläche. Die Hüllrohre wurden in das Heizkörper-Isoliergehäuse eingeschweißt (siehe Abb. 5) und anschließend mit Methanol gereinigt und in einer Heizkammer getrocknet.

Nach Abschluß der Versuche wurde das Natriumführungsgehäuse dem Heizkörper entnommen und entsprechend Tab. 1 zersägt, wodurch vier Rohrproben aus verschiedenen Temperaturbereichen anfielen. Die Rohrproben wurden anschließend mit Methanol sowie mit kaltem Wasser gereinigt und getrocknet. Für die nun folgenden metallographischen Untersuchungen wurden die Proben aufgeschnitten und unter Vermeidung einer Oberflächenveränderung oder -Verunreinigung glatt gewalzt. Die anschließende spektralanalytische Untersuchung der Diffusionszonen erfolgte durch Schneider und Schumann / 41 /.



Na

	610°	700°	740°
520°	600°	675°	710°
	585°	650°	680°

Versuche	Testteil	°C	U/min	Std
1+2+3	1	750	1116	1179
4	1	750	1116	245
1+2+3+4	2	750	558/1116	1179+245
5+6	1	690/720	2232	283+296
5+6	2	690/720	1116	283+296
7	1	750	1116	982
7	1	750	558	920

Werkstoff.:1.4571

Tab. 1 Hüllrohr Testparameter - Lage der untersuchten Proben.

Bei dieser Untersuchungsmethode wird die zu untersuchende Oberfläche unter einem Brennfleck von ca. 8 mm ϕ mit konstanter Geschwindigkeit durch Sputtering in die Gasphase überführt und der dabei erzeugte Metalldampf spektralanalytisch untersucht.

Während der ersten 1 - 2 μ m ist die Methode etwas ungenau, und zwar so lange, bis sich ein Gleichgewicht aus der in die Schmelze des Brennfleckes und aus dem Material diffundierenden Elemente und deren Abtransport eingestellt hat.

Aus diesem Grunde wurde zusätzlich noch die unmittelbare Oberfläche mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops mit energiedisperssem Röntgen-Spektrometer untersucht, Borgstedt und Huber / 42 /.

7.2.2 Scheibenproben

Die Scheibenproben und die zugehörigen Referenzproben für die metallographischen Untersuchungen wurden für jeweils ein Material aus einem Blech hergestellt, und zwar so, daß die eventuelle Seigerungszone parallel zur korrodierenden Oberfläche tief in der Probe lag. Jede Scheibenprobe wurde individuell zusammen mit ihrem Haltering auf dem Probehalter plan gedreht, damit die Scheibenoberfläche absolut symmetrisch sowie senkrecht zur Rotationsachse der Spindel befestigt war (siehe Abb. 4b und 4c). Diese Voraussetzung für korrekten Lauf wurde nochmals nach der Montage des Spindelgehäuses geprüft. Vor der Montage waren die Proben mit Methanol gereinigt, getrocknet, das Oberflächen-Rauhigkeitsprofil gemessen und gewogen worden.

Nach den Versuchen wurden die Halteringe entfernt, die Proben mit Methanol und kaltem Wasser von den Probehaltern abgelöst und getrocknet. Anschließend wurde der Gewichtsverlust durch erneutes Wiegen ermittelt und die metallographischen Untersuchungen wie im vorigen Abschnitt beschrieben durchgeführt.

8. Auswertung der Versuchsergebnisse

8.1 Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Resultaten

8.1.1 Scheibengewichtsverluste

Ein Vergleich zwischen den durch die Versuche erzeugten und den mit Hilfe des Diffusionsmodells errechneten Scheibengewichtsverluste zeigt Tab. 2 in gemessenen Werten und Abb. 9 graphisch.

Versuch	°C	U/min	Probe	Material	h	mg _N	mg _D	%
1	750	558	B	4571	290	6,52	4,51	+ 41
		1116	1		290	9,72	7,31	+ 13
3	750	1116	B2	4571	295	10,47	7,44	+ 40
		1116	12		295	6,69	7,44	- 10
2	750	558	2	4571	594	10,66	9,24	+ 15
		1116	A		594	13,66	15,1	- 10
6	720	1116	A3	4571	296	6,69	3,74	+ 44
		2232	23		296	8,59	5,81	- 2
5	690	1116	B3	4571	283	3,26	2,85	+ 14
		2232	13		283	4,19	4,28	- 2
7	750	558	B4	4571	921	10,05	14,3	- 30
		1116	14		982	17,07	24,8	+ 31
4	750	558	A2	4988	245	5,67	3,82	+ 48
		1116	22		245	8,77	6,18	+ 42

Tab. 2 Gewichtsverluste der Proben im Natrium (mg_N) und nach dem Diffusionsmodell (mg_D).

Die Größenordnung stimmt überein. Die Verluste nehmen mit steigender Temperatur, Natriumgeschwindigkeit und Zeit zu. Die Temperatur ist der dominierende Faktor. Ein Vergleich der Testergebnisse und der theoretischen Werte zeigt: Bei Änderung dieser Variablen im untersuchten Testbereich erhöht sich die Korrosionsrate.

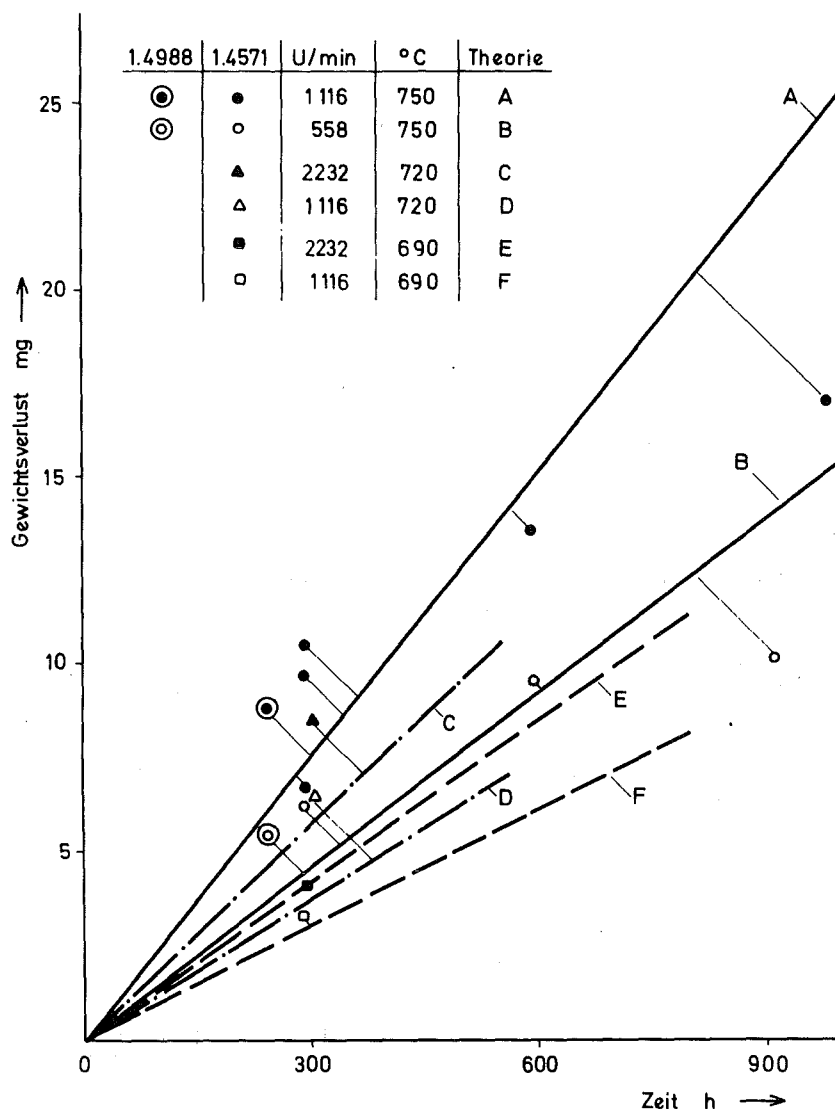


Abb. 9 Gewichtsverlust der Proben

- 1) bei einem um 100°C höherem Temperaturniveau um das 4.5- bis 5-fache,
- 2) bei doppelter Drehzahl um das ~1.5-fache und
- 3) bei doppelter Testzeit um das ~2-fache.

Dies bedeutet im Bezug auf die Streuung der Testergebnisse, daß eine Temperaturabweichung von 1°C (~.15 % im Bereich um 700°C) den Gewichtsverlust um 4 - 5 % beeinflusst, während eine Drehzahlungenauigkeit von 1 % die Meßergebnisse höchstens um .5 % verändert.

Zu diesen von der Testanlage herrührenden Ungenauigkeitsfaktoren kommen noch die bei selbst größter Sorgfalt durch das Handhaben der Proben hervorgerufenen geringen Gewichtsverfälschungen. Außerdem ist selbst in kleineren Proben keine Materialhomogenität vorhanden und die Konzentrationen haben Toleranzen, welche die Berechnung nicht berücksichtigt (vergl. die Chrom- und Nickelprofile in Abb. 12 bis 20). Zur Festlegung von bestimmten Werten wäre eine größere Anzahl von Versuchen für eine breitere statistische Grundlage notwendig; das war jedoch nicht Ziel dieser Studie.

8.1.2 Chrom- und Nickelprofile in der Scheibe

In den Abb. 10, 11 und 12 sind typische Chrom- und Nickelkonzentrationsprofile von Scheibenproben den Ergebnissen aus Modellrechnungen gegenübergestellt.

Charakteristisch für alle Chromkurven ist der Wiederanstieg der Chromkonzentrationen nahe der Oberfläche, obwohl entsprechend einer Diffusionstheorie ein Abfall gegenüber dem Matrixwert tiefer im Material vorhanden sein sollte. Den Wiederanstieg zeigen sowohl die spektralanalytischen (RSV), als auch die Röntgen-Spektrometer (REM)-Untersuchungen. Diese Feststellung widerspricht zunächst dem Diffusionsmodell. Wie aus Abb. 19 aber ersichtlich wird, ist dieser Anstieg mit einer Kohlenstoff-Anreicherung nahe der Oberfläche verbunden. Es ist bekannt, daß eine Austenit-Oberfläche Kohlenstoff aus Natrium aufnimmt (siehe auch Roy und Wozadlo / 65 /). Außerdem weist auch schon die unbearbeitete Walzenoberfläche diesen Chromanstieg in Verbindung mit Kohlenstoff auf (siehe Abb. 20). Der zusätzliche Kohlenstoff verbindet sich mit Chrom zu Chromkarbidmolekülen, die dann wegen ihrer Größe nicht mehr am Diffusionsprozess teilnehmen, während das ungebundene Chromatom ungehindert in Richtung des Natriums diffundieren kann.

Beide Analysemethoden zur Bestimmung der Legierungselementen-Profile können nur atomare Anteile bestimmen, nicht aber die vorhandenen chemischen Verbindungen.

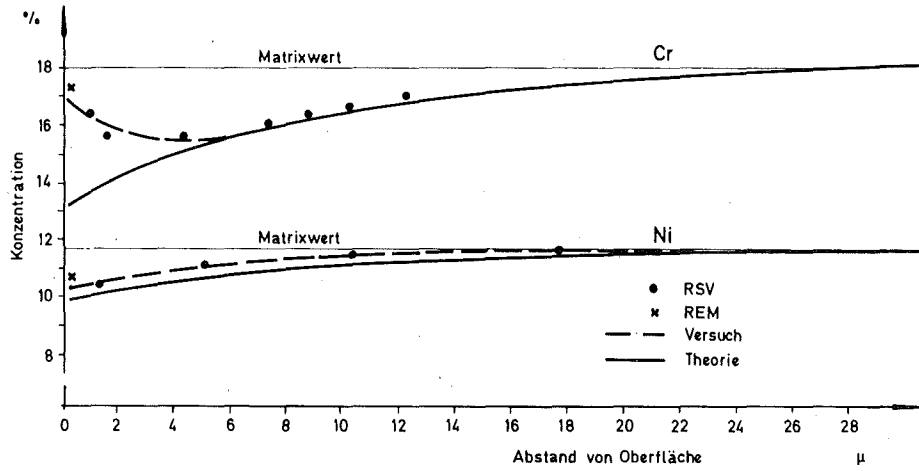


Abb. 10 Chrom- und Nickelprofil in Scheibe B (558 U/min, 750°C, 290h)

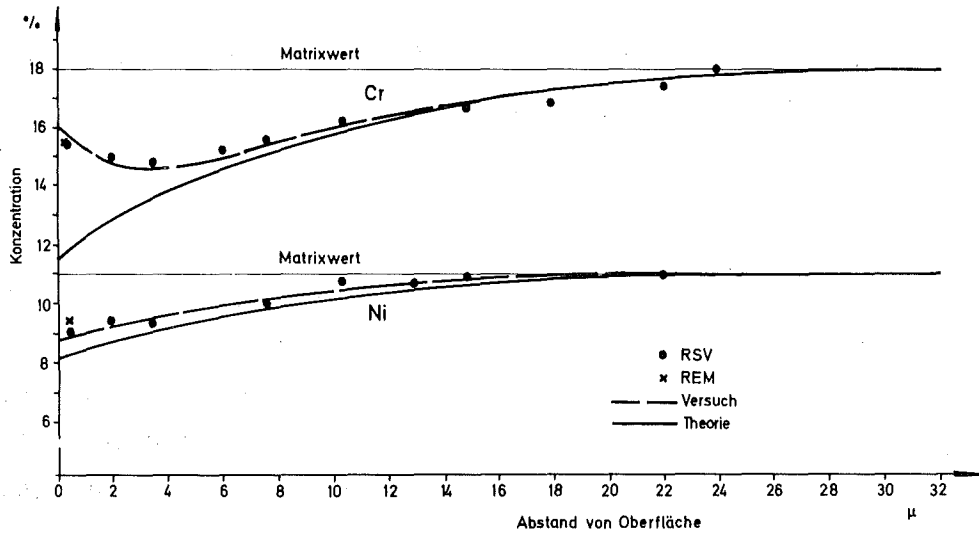


Abb. 11 Chrom- und Nickelprofil in Scheibe A (1116 U/min, 750°C, 594h)

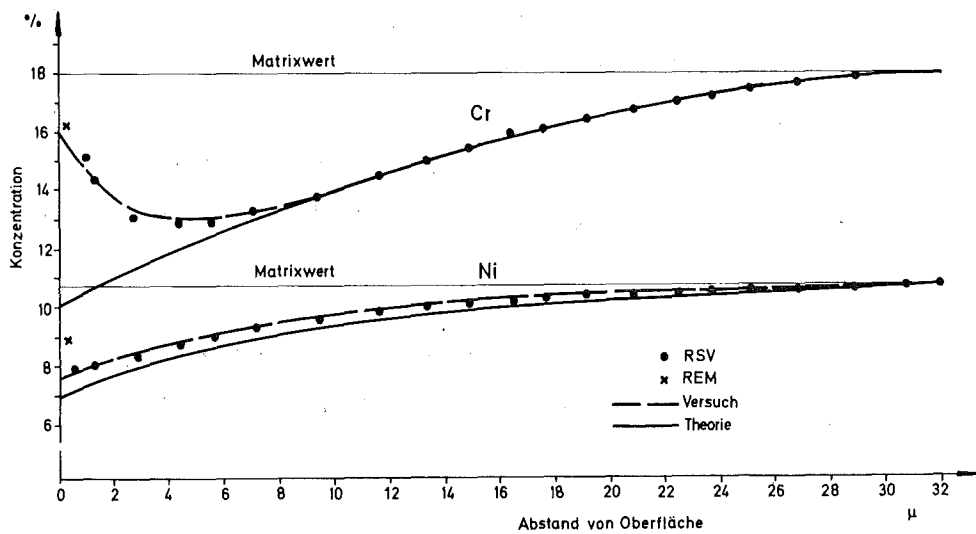


Abb. 12 Chrom- und Nickelprofil in Scheibe 14 (1116 U/min, 750°C, 982h)

Der Charakter der Nickel-Profile im Versuch entspricht denen der Theorie, nur besitzen sie etwas schwächere Steigungen. Dies deutet darauf hin, daß der Wert der tatsächlichen Diffusionskonstanten von der hier benutzten Funktion abweicht. Bei dem sehr steilen Anstieg der Diffusionskonstanten mit der Temperatur kann natürlich die beobachtete Abweichung auch durch eine Meßpunktstreuung verursacht sein.

8.1.3 Chrom- und Nickelprofile im Hüllrohr

Die Abb. 13 bis 18 zeigen paarweise, für jeweils vier verschiedene Temperaturen entlang des Hüllrohres der Heizstrecke, die mit den Testläufen erzeugten und die mit der Diffusionstheorie berechneten Legierungselement-Profile.

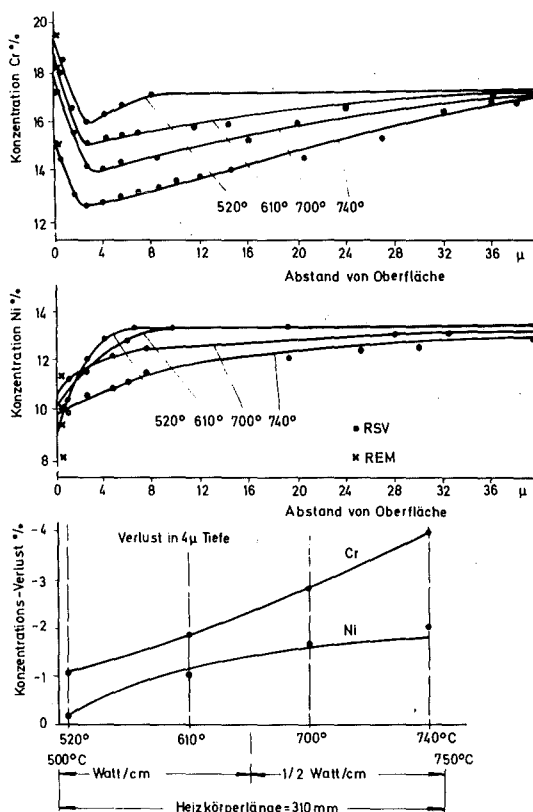


Abb. 13 Hüllrohr Cr- und Ni-Profile (Test), Versuch 1-4, 558/1116U/min, 1179/245 Std.

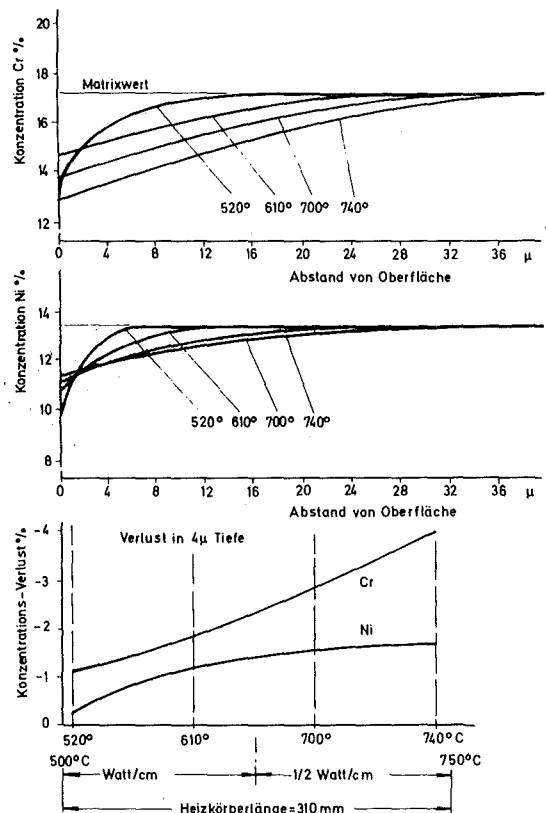


Abb. 14 Hüllrohr Cr- und Ni-Profile (Diffusionsmodell), 558/1116U/min, 1179/245 Std.

Die durch die Versuche erzeugten Nickelprofile entsprechen in guter Näherung den theoretischen Werten, wenn auch hier wieder mit leicht unterschiedlichen Steigungen. Im Temperaturbereich zwischen 500°C und 600°C ist die Korrosionsrate auf Grund der niederen Sättigungsgrenze und der geringeren Diffusionskonstanten im Natrium klein. (Die Fläche zwischen dem Matrixwert und der Profilkurve entspricht der durch die Korrosion abgetragenen Menge an Nickel oder Chrom minus der Menge, die in der abgetragenen Eisenschicht enthalten war). Die Nickelverarmung der ersten dünnen Wandschichten ist hoch, jedoch sind wegen der kleinen Diffusionskonstanten in der Wand die verarmten Tiefen gering. Je höher das Temperaturniveau, desto tiefer erstreckt sich die Auslaugung in die Hüllrohrwand und desto größer wird die Fläche zwischen dem Matrixwert und dem jeweiligen Konzentrationsprofil.

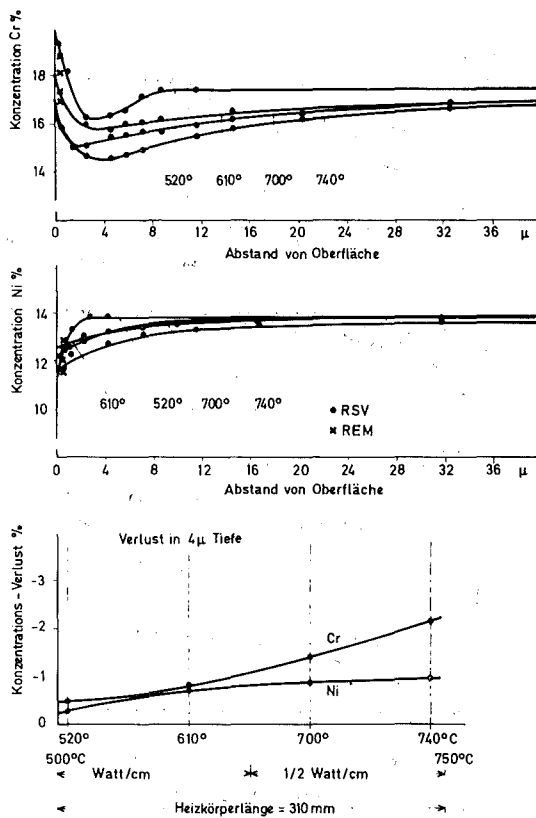


Abb. 15 Hüllrohr Cr- und Ni-Profile (Test), Versuch 7, 558U/min, 920 Std.

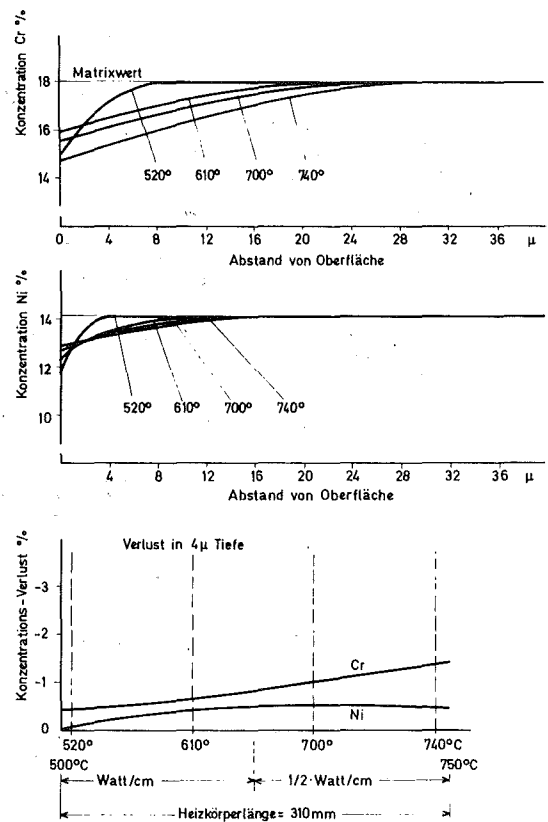


Abb. 16 Hüllrohr Cr- und Ni-Profile (Diffusionsmodell), 558U/min, 920 Std.

Auch hier zeigt sich wieder der Chromgehaltanstieg nahe der Oberfläche in Verbindung mit der Kohlenstoffanreicherung und dem erwarteten Diffusionsprofil hinter dieser Zone, im Charakter dem Nickelprofil gleichend.

Die Löslichkeit von Chrom im Natrium hat eine wesentlich steilere Funktion als Nickel, siehe Abb. 8. Im höheren Temperaturbereich steigt also die Aufnahmefähigkeit des Natriums für Chrom steiler an, daraus folgt trotz reduzierter Aufheizrate in der oberen Brennstabhälfte die größere Auslaugung des Chroms am Heizkörperausgang. Dies veranschaulichen die unteren Kurven der Abb. 13 bis 18 für die jeweils noch vorhandene Chrom- und Nickelkonzentration in 4 µm Wandtiefe hinter der durch erhöhten Kohlenstoff beeinflussten Schicht.

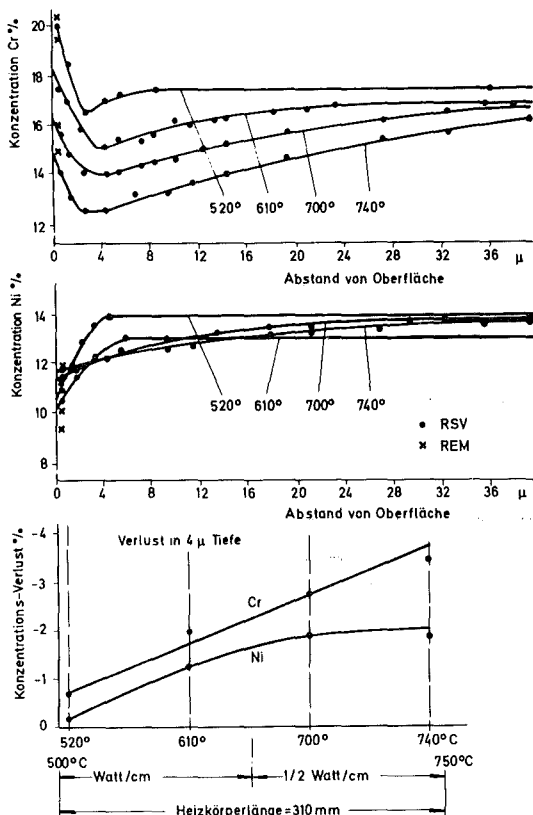


Abb. 17 Hüllrohr Cr- und Ni-Profile (Test), Versuch 7, 1116U/min, 982 Std.

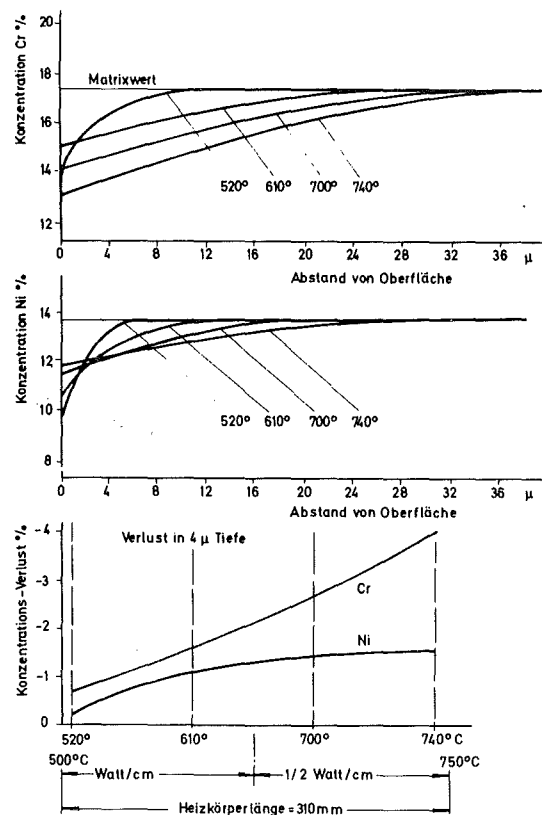


Abb. 18 Hüllrohr Cr- und Ni-Profile (Diffusionsmodell), 1116U/min, 982 Std.

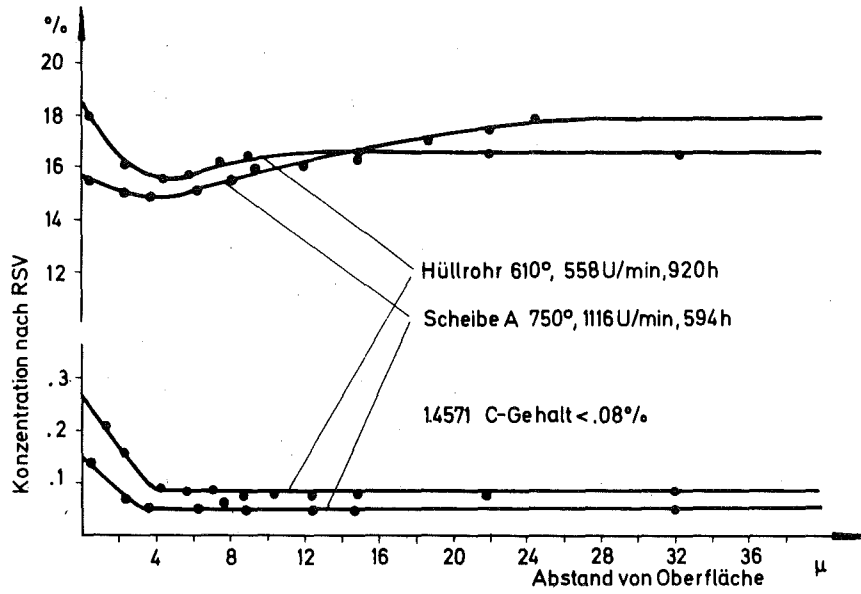


Abb. 19 Cr- und C-Profil typisch für Proben mit erhöhtem Cr-Gehalt nahe der Oberfläche

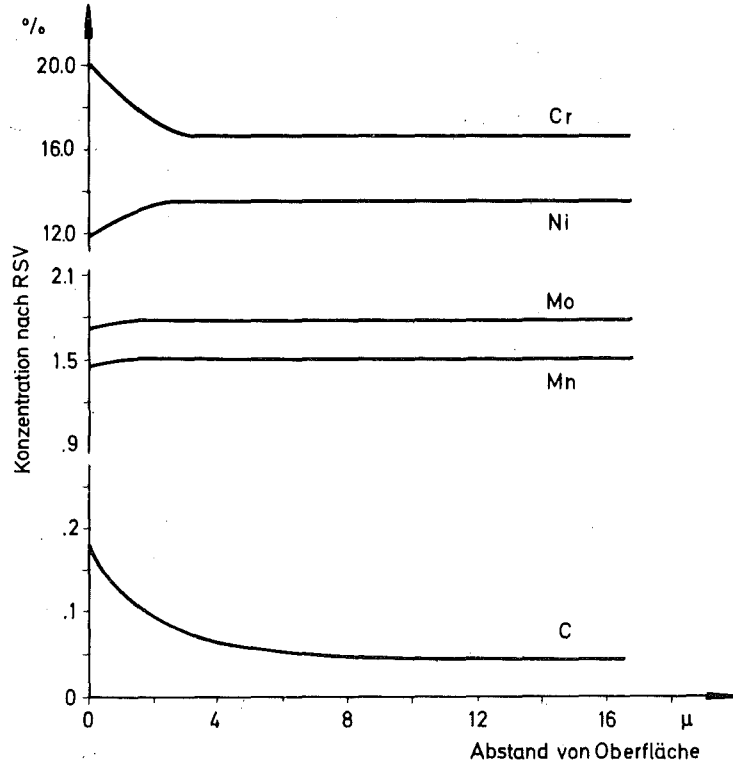


Abb. 20 Ausgangs-Werkstoff: 1.4571

Die Ergebnisse von Theorie und Versuch sind auch für diesen Vergleich im Charakter einander gleich und müssen angesichts der großen Unsicherheiten bei den Diffusionskoeffizienten als äußerst zufriedenstellend bezeichnet werden. Generell bestätigt sich auch hier, daß die experimentellen Werte unterhalb der durch die Modellrechnung erzielten Werte liegen. Würden sich die Löslichkeitsfunktionen, die im Rechenprogramm benutzt wurden, jedoch um Größenordnungen gegenüber den tatsächlichen Werten unterscheiden, müßte der Vergleich der Konzentrationsprofile aus den Versuchen und den Rechnungen zu größeren Abweichungen führen.

8.2 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop

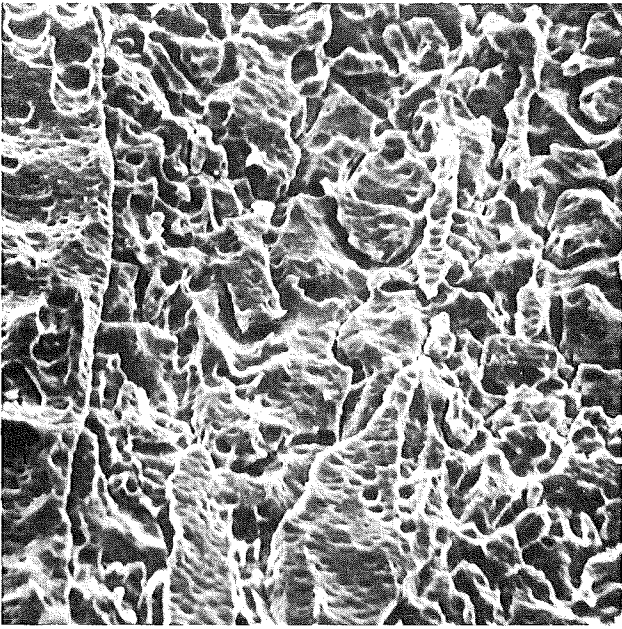
In Abb. 21 bis 28 sind die Effekte der Natrium-Korrosion an den untersuchten Scheiben- und Hüllrohrproben durch mikroskopische Aufnahmen sichtbar gemacht.

Abb. 25 zeigt die typische Oberfläche einer Scheibenprobe nach dem Versuch. Die Bearbeitungsspuren auf der Oberfläche sind verschwunden. Die Korngrenzen sind angefressen, und die Kornflächen abgerundet. Gelegentlich sind Löcher in der Oberfläche zu sehen. Diese können so gedeutet werden, daß ganze Kristallkörner sich an der Oberfläche herausgelöst haben, Borgstedt / 43 /.

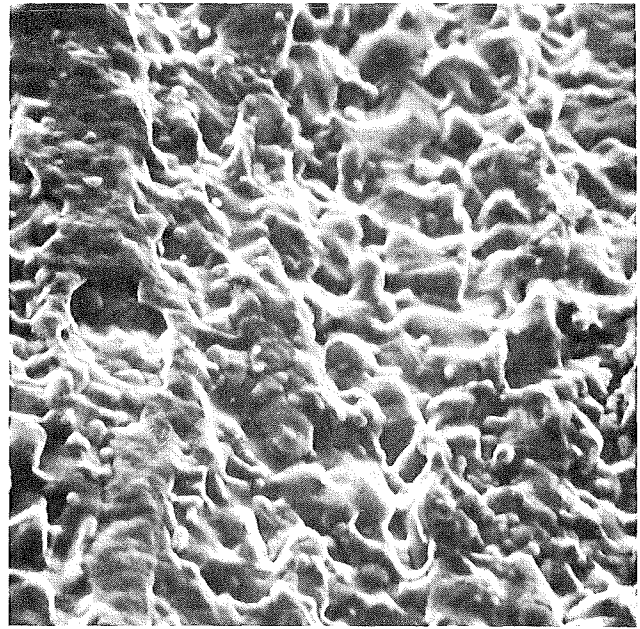
Die beiden unteren Aufnahmen zeigen die für die Bestimmung der Oberflächenkonzentration benutzten Impulsaufzeichnungen der Mikroanalysen mit dem Röntgenspektrometer. Die Spitzen der Profile stellen die Häufigkeit der von der Oberfläche zurückgeworfenen Impulse für bestimmte Energien dar. Jede Energiestärke ist einem Element zugeordnet. Die Spitzenhöhe ist proportional der vorhandenen Elementenkonzentration.

Die Abb. 21 bis 24 zeigen Oberflächen-Aufnahmen von Hüllrohr-Ringen, die wie in Tab. 1 von einem Hüllrohr abgeschnitten wurden.

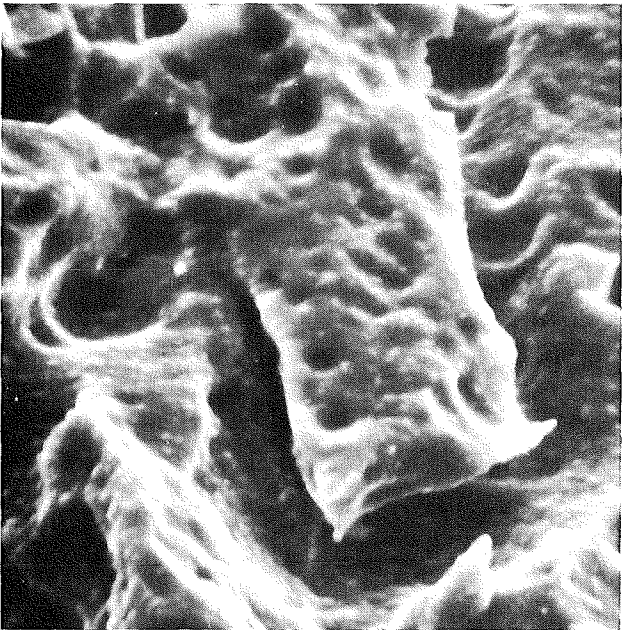
Im Temperaturbereich von 520°C sind noch Reste von der ursprünglichen Oberfläche vorhanden. Zu sehen sind Spuren vom Ziehen und Beizen des Rohres. Die Oberfläche ist zerklüftet und die Kanten sind scharf.



1000:1



1000:1



5000:1



5000:1

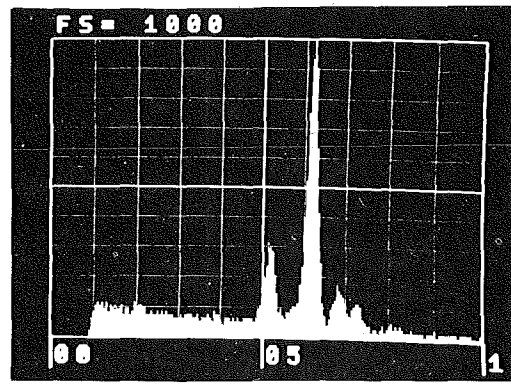
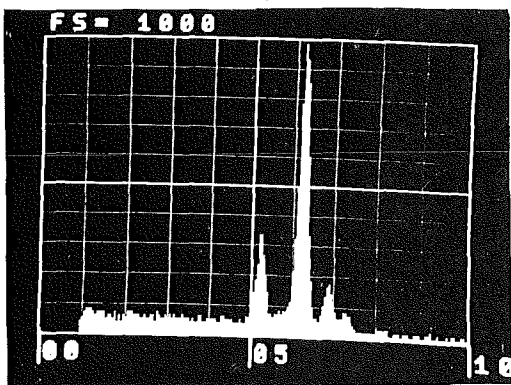
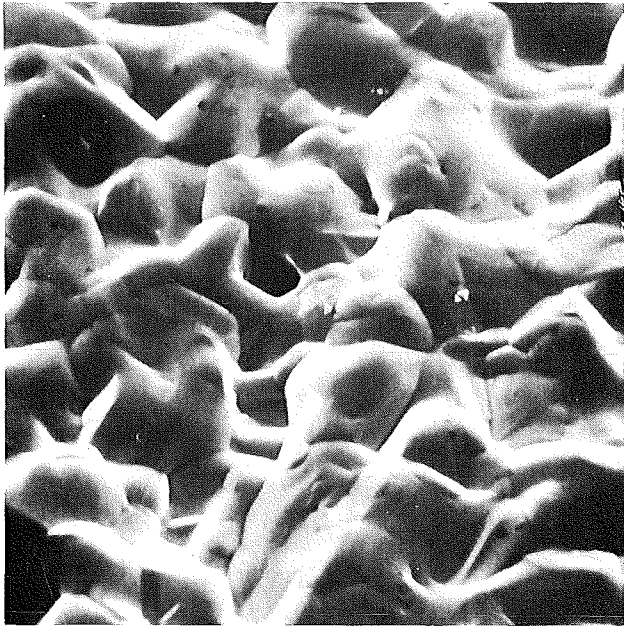


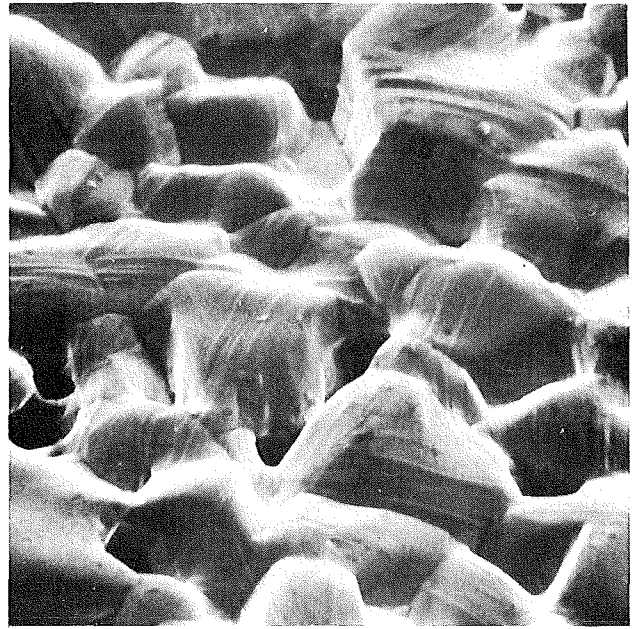
Abb. 21 520°C

Abb. 22 610°C

Hüllrohr (982h) REM-Aufnahmen und Mikroanalysen.



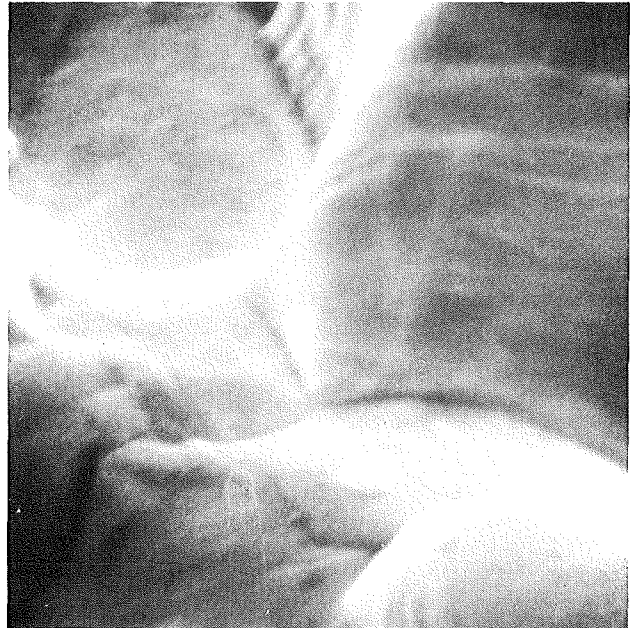
1000:1



1000:1



5000:1



5000:1

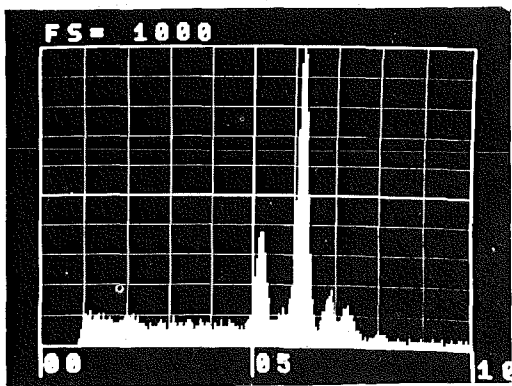


Abb. 23 700°C

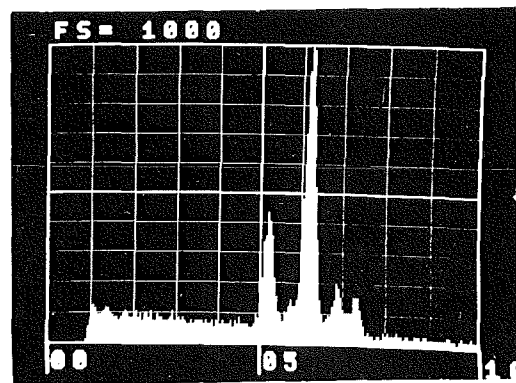
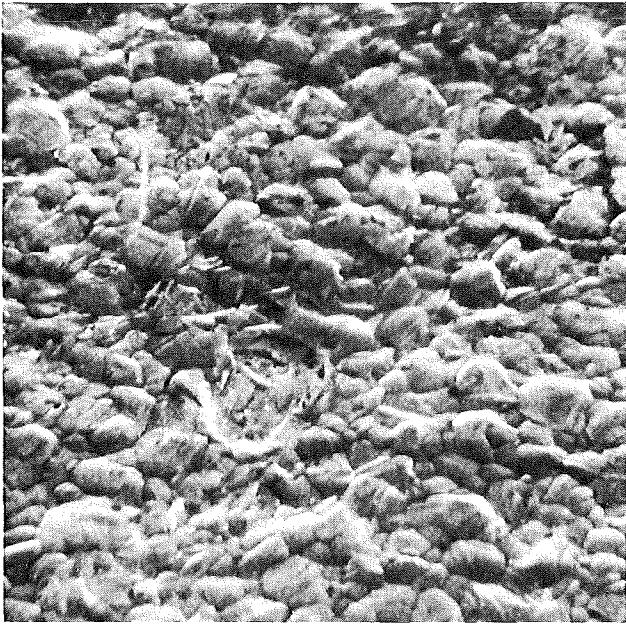
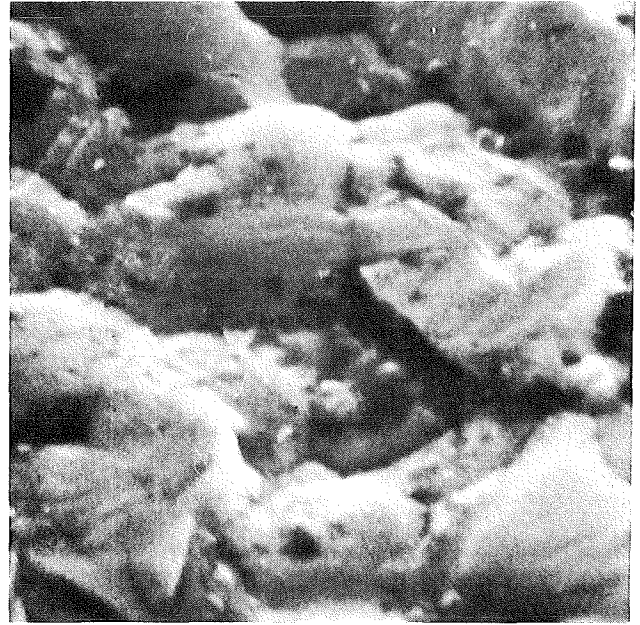


Abb. 24 740°C

Hüllrohr (982) REM-Aufnahmen und Mikroanalysen.

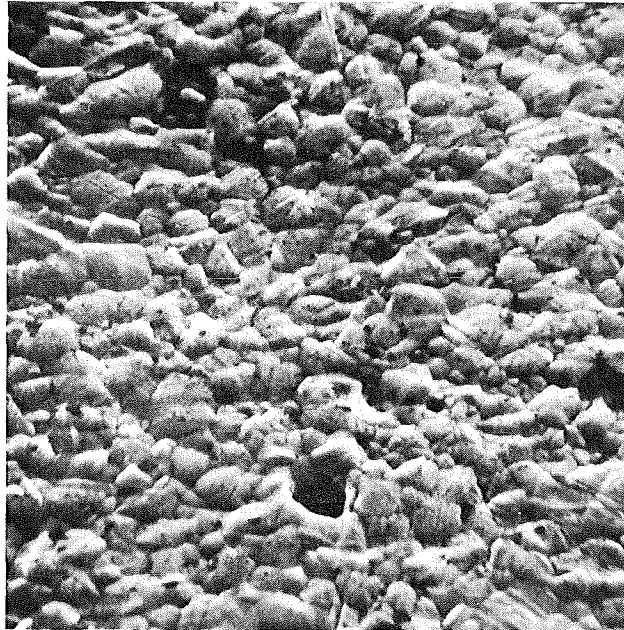


1000:1

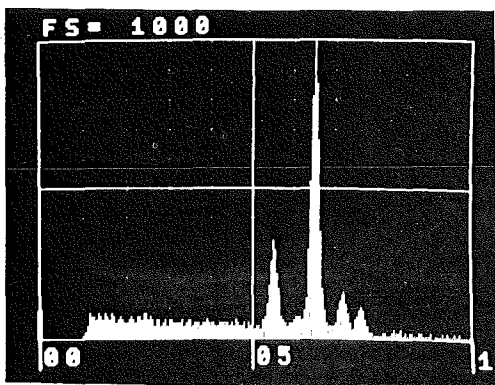


Innen

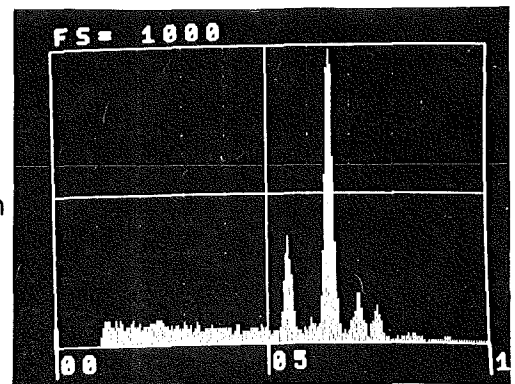
5000:1



1000:1 Außen



Innen



Außen

Cr Fe Ni

Abb. 25 Scheibenprobe 14, 750°C, 1116 U/min, 982 Stunden.
REM-Aufnahmen und Mikroanalysen.

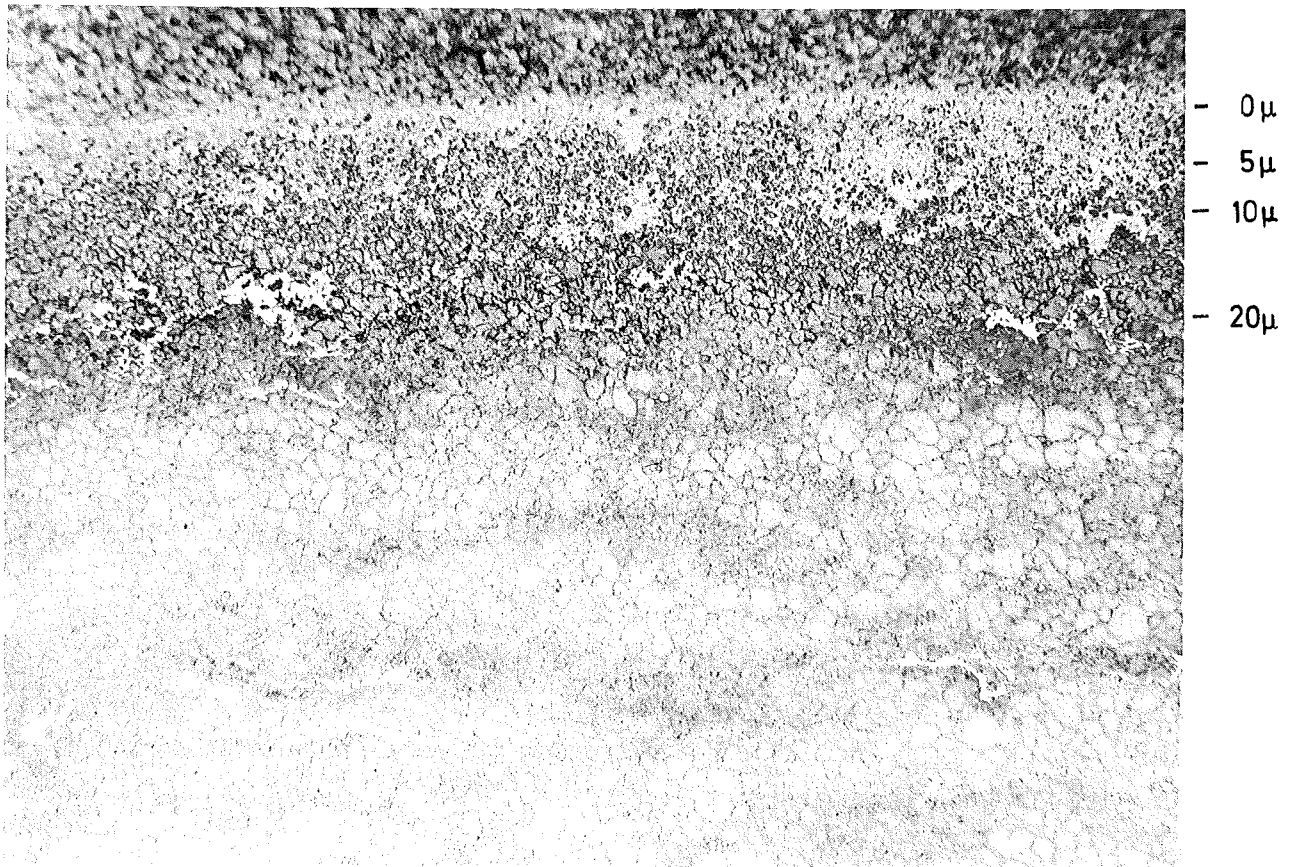


Abb. 26 Schliffbild Probe 14 100:1 (geätzt).

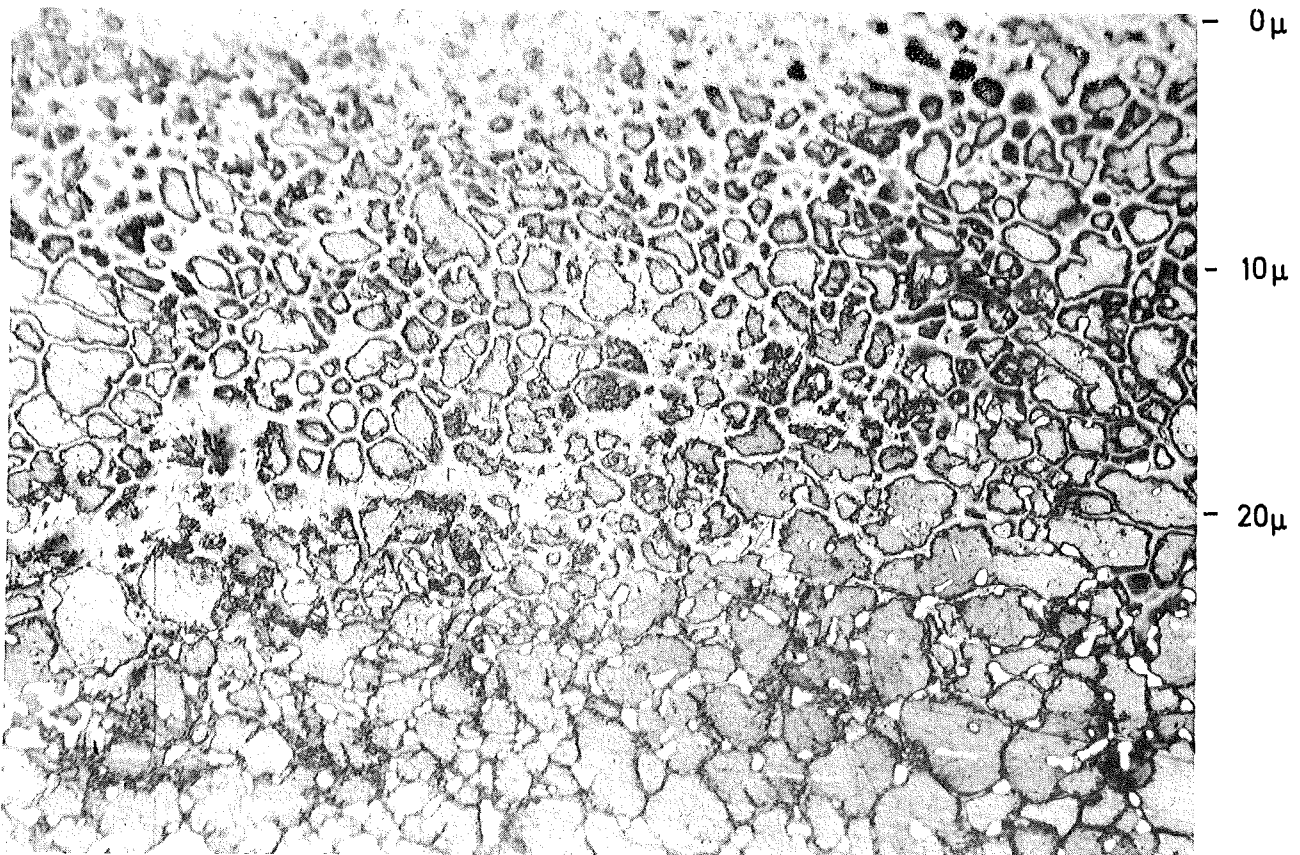


Abb. 27 Schliffbild Probe 14 500:1 (geätzt).

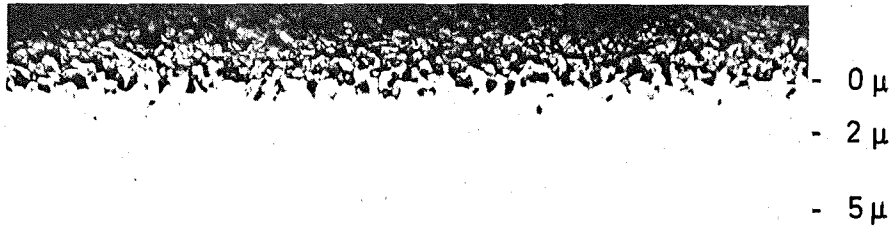


Abb. 28 Schliffbild Probe 14 200:1 (ungeätzt).

Um 610°C runden sich die Kanten, und die Bearbeitungsspuren verschwinden.

Im Bereich von 700°C sind diese Effekte soweit fortgeschritten, daß an den Oberflächen die Kristalle hervortreten, die Kornflächen sich abrunden, und die Korngrenzen angefressen sind.

Am Ende des Hüllrohres bei 740°C orientiert sich die Korrosion nach der Kristallstruktur. Lösungslinien erscheinen.

Die Abb. 26 und 27 zeigen Schliffbilder von der Scheibenprobe 14 geätzt nach der Methode von Beraha / 44 /. Die Proben sind in einem Flachwinkel (60°) eingebettet, um die Oberflächeneffekte zu verdeutlichen.

Bis 5 μm ist eine ferritische Schicht entstanden, bis 25 μm sind die Korngrenzen ferritisch, und die Aufkohlung reicht teilweise bis 10 μm. Die weißen Phasen sind als Übergänge von der ferritischen Struktur in die intermetallische σ-Phase zu deuten. Beide Bilder zeigen deutlich die sich in die Tiefe des Materials erstreckende Verarmung der Legierungselemente Chrom und Nickel und bestätigen somit die in den Abb. 10, 11 und insbesondere 12 gezeigten, mit dem RSV-Verfahren ermittelten, Chrom- und Nickelprofile.

Abb. 28 zeigt dieselbe Probe ungeätzt. Auf ihr kann man erkennen, daß die an der Oberfläche sichtbaren Löcher nur wenige μm tief sind (schwarze Punkte) und deshalb keine allzu große Bedeutung auf die Schwächung eines Bauteiles haben.

Die REM-Aufnahmen sind nur bildliche Demonstrationen der Oberflächenveränderungen durch die Korrosionseffekte. Quantitative Aussagen lassen erst die Mikroanalysen zu und diese ergänzen eindeutig den Kurvenverlauf der Chrom- und Nickelprofile nahe der Oberfläche von den RSV-Analysen, (siehe Abb. 10, 11, 12, 13 und 17).

Die metallographischen Untersuchungen bestätigen also in guter Näherung die bei den Modellrechnungen und den Versuchen gefundenen Phänomene und charakteristischen Eigenschaften der Natrium-Korrosion von austenitischen Stählen.

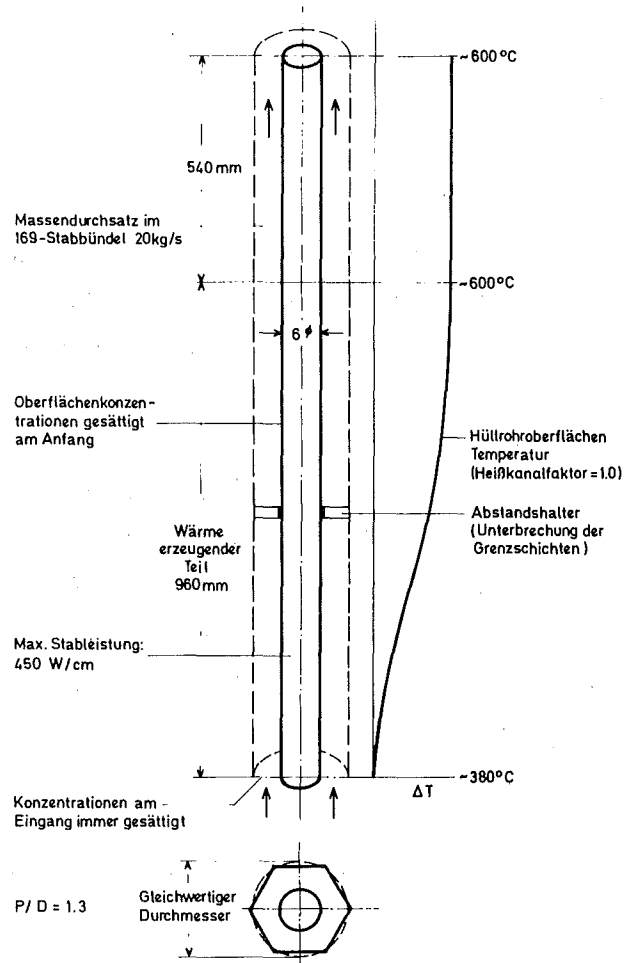


Abb. 29 Vereinfachtes Brennstabmodell für Rechen-Programm

Der Aufheizstrecke folgt im Modell eine unbeheizte Strecke von 540 mm, um den "Downstream Effekt" durch das Diffusionsmodell zu erfassen.

Zur Untersuchung der erhöhten Anfangskorrosionsraten prüft das weiter unten beschriebene Rechenprogramm nach jedem Zeitschritt die Konzentration von Chrom und Nickel in der Wandoberfläche. Ist die Konzentration der beiden Legierungselemente höher als die Sättigungskonzentration im Natrium, kann jedes Element genügend rasch aus der Wand nachdiffundieren und die Natriumseite mit ihrem Konzentrationsgradient bestimmt die Korrosionsrate. Für diese Bedingung bleibt die Korrosionsrate konstant, sofern keine Veränderungen im Natrium auftreten. Sinken die Konzentrationen des Chroms und Nickels an der Wandoberfläche auf die Sättigung des Natriums ab, ist das Nachdiffundieren in der Wand langsamer als der mögliche Abtransport im Natrium. Die Diffusionsvorgänge in der Wand sind dann korrosionsratenbe-

stimmend. An anderen Möglichkeiten sind noch gegeben:

- 1) Das Natrium ist gesättigt und nimmt nichts mehr auf: Stillstand der Korrosion. Dies tritt nur in einer unendlich langen Strecke mit konstanter Temperatur auf,
- 2) die Natriumtemperatur fällt unter die Sättigungstemperatur und die gelösten Legierungselemente werden ausgeschieden (Deposition).

Die beiden letzten Fälle sind jedoch nicht Gegenstand dieser Betrachtung.

Das Modell wurde geometrisch dahingehend vereinfacht, daß der sechseckige Strömungsquerschnitt durch einen gleichwertigen Ringquerschnitt ersetzt wird. Die ungleichmäßige Strömungsverteilung um den tatsächlichen Brennstab wird nicht berücksichtigt (vergl. Eifler und Nijssing / 45 /). Wie bei der Berechnung der theoretischen Korrosionseffekte im ersten Teil der Arbeit wird auch diesmal vorausgesetzt, daß die einzelnen Legierungselemente beim Diffusionsprozess im Natrium wie auch in der Hüllrohrwand unabhängig voneinander sind.

In einem der Berechnungsbeispiele wird die Wirkung eines Abstandhalters simuliert. Es wird angenommen, daß seine Konstruktion eine totale Verwirbelung (vollständige Vermischung) des Natriums und damit einen Ausgleich der Konzentrations-Unterschiede verursacht. Direkt hinter dem Abstandhalter wirkt dann in unmittelbarer Wandnähe ein erhöhter Konzentrationsgradient, da die Wandkonzentration dort der Natrium-Durchschnittskonzentration entspricht. Durch das Auffüllen der Randschichten mit gelösten Legierungselementen baut sich dieser Gradient stromabwärts wieder ab (siehe Abb. 26).

9.2 Grundgleichungen für das Brennstabmodell

Für die theoretische Untersuchung der Korrosion an einem Brennstab wird angenommen, daß die Wandkonzentrationen bis auf die Natriumsättigungskonzentrationen absinken können. Neben Gl. (9), Gl. (10) und Gl. (11) wird deshalb noch zusätzlich die Gl. (8) für den instationären Fall der Chrom- und Nickelkonzentration im Natrium benötigt.

9.2.1 Natrium

9.2.1.1 Konzentrationen im Natrium unter stationären Bedingungen

Die Anfangsphase der Korrosion wird mit Hilfe von Gl. (10) berechnet. Dabei werden zusätzlich folgende Annahmen getroffen:

$v_r = 0$, d.h. eine Strömung erfolgt nur in axialer Richtung, bzw. eine Quervermischung der gelösten Bestandteile erfolgt nur durch Diffusion. Dabei kann es sich um einen molekularen oder turbulenten Diffusionsprozess handeln;

$D_z = 0$, d.h. Transport durch Diffusion in axialer Richtung wird gegenüber dem konvektiven Transport vernachlässigt.

$\frac{\partial \rho}{\partial r} = 0$, d.h. in radialer Richtung gibt es keine Temperaturunterschiede.

Mit der letzten Annahme ergibt sich zunächst aus der Kontinuitätsgleichung

$$v_z \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z} + \rho \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (73)$$

Das bedeutet, die Dichteabnahme des Natriums infolge der anwachsenden Temperatur resultiert in einer Zunahme der Geschwindigkeit des Natriums.

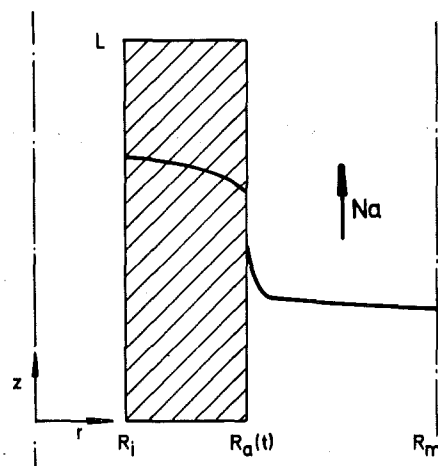


Abb. 30a

Mit diesen Voraussetzungen ergibt sich für die Legierungselementanteile die parabolische Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$- D_r \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} - \left(\frac{\partial D_r}{\partial r} + \frac{D_r}{r} \right) \cdot \frac{\partial x}{\partial r} + v_z \cdot \frac{\partial x}{\partial z} = 0 \quad (74)$$

Es müssen zur Lösung dieser Differentialgleichung folgende Randbedingungen beachtet werden (vergl. Abb. 30a) während der Versuchszeit:

$$\text{für Fe und } 0 < t < \infty, \quad r = R_a, \quad 0 < z < L$$

$$\text{für Cr und } 0 < t < t_x, \quad r = R_a, \quad 0 < z < L$$

ist

$$x = x_s(T) \quad (75)$$

Entsprechend wird für $r = R_m, \quad 0 < z < L$

$$\frac{\partial x}{\partial r} = 0 \quad (76)$$

gesetzt.

Am Eintrittsquerschnitt des Strömungskanals wird folgende Bedingung vorgegeben:

$$0 < t < \infty, \quad R_a(t) < r < R_m, \quad z = 0$$

$$x = x_s(T) \quad ; \quad (77)$$

Die Symbole haben in diesen Formeln die Bedeutung:

R_a - Außenradius des Hüllrohrs

R_m - Radius der Kanalmitte

x_E - Legierungselementanteil am Kanaleintritt

t_x - Zeitpunkt, zu dem die Wandkonzentration auf die Sättigung des Natriums abgesunken ist.

9.2.1.2 Konzentrationsverteilung im Natrium für Versuchszeiten $t > t_x$

Unter Anwendung der gleichen Voraussetzungen wie im vorausgehenden Abschnitt erhält man aus Gl. (8)

$$- D_r \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} - \left(\frac{\partial D_r}{\partial r} + \frac{D_r}{r} \right) \cdot \frac{\partial x}{\partial r} + v_z \cdot \frac{\partial x}{\partial z} = - \frac{\partial x}{\partial t} \quad (79)$$

Zur Bestimmung der Elementkonzentration x aus dieser Gleichung ist die Vergabe von Rand- und Anfangsbedingungen erforderlich.

Als Anfangswert für $t = t_x$ und das Gebiet $R_a < r < R_m$ sowie $0 < z < L$ wird das Konzentrationsprofil aus der Lösung des im vorigen Abschnitt definierten Randwertproblems vorgegeben, vergl. Abb. 30b. Die ebenfalls in diesem Abschnitt bereits definierten Randbedingungen bleiben für alle Zeiten $t > t_x$ bestehen.

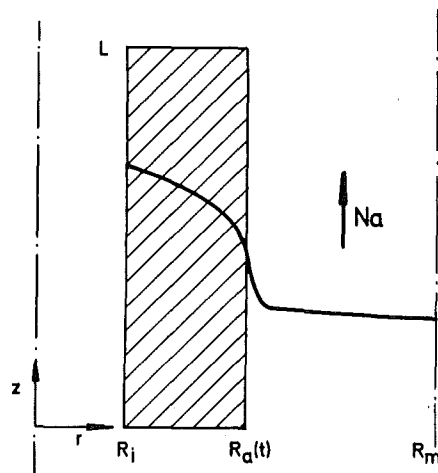


Abb. 30b

9.2.2 Hüllrohrwand

Die Berechnung der Konzentrationsprofile in der Hüllrohrwand erfolgt nach den gleichen Berechnungen und mit den gleichen Bedingungen, wie sie zur Überprüfung der Experimente in Abschnitt 6.2.1 verwendet wurden.

9.3 Temperatur- und Geschwindigkeits-Verteilung

Zur Lösung der Gleichungen (41) und (74) - (78) ist eine genaue Kenntnis der Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung in der Umgebung des Brennstabes (Simulation durch Ringraum) sowie fernerhin der Diffusionskonstanten und der Natriumsättigungsgrenzen erforderlich. Dabei gehen wir davon aus, daß unser Diffusionsmodell auch auf turbulente Strömungen übertragen werden kann. In diesem Fall sind unter v_z und T die zeitlich gemittelten Größen zu verstehen. Entsprechend sind für die Transportgrößen die bekannten Beziehungen für turbulente Strömungen heranzuziehen.

9.3.1 Das Temperaturprofil

Das Temperaturprofil entlang eines Brennstabes ist durch die Gleichung

$$T_W(z) = T_E + \frac{q_{St} \cdot H'}{G \cdot c_p \cdot \pi} \left(\sin \frac{\pi \cdot z}{H'} + \sin \frac{\pi \cdot H}{2 \cdot H'} \right) + q_{St} \frac{\cos \left(\frac{\pi \cdot z}{H'} \right)}{\alpha(z) \cdot U} \quad (80)$$

Hierin ist:

- G - Kühlmitteldurchsatz pro Brennelement
- H - Corehöhe
- H' - extrapolierte Corehöhe
- q_{St} - maximale Stableistung
- U - Brennstabumfang
- α - Wärmeübergangszahl

gegeben (siehe Smidt / 46 /). Bei den Berechnungen wurden die Wandtemperaturen als Ausgang für die anderen Größen benutzt, da der Hauptwiderstand gegen die Diffusion in der laminaren Unterschicht (max. 10 μ m, siehe Abb. 32 und 33) liegt. Der geringe Temperaturabfall bis

zur Strömungskanalmitte (80 - 100°C) (siehe Möller u. a. / 47 /) wurde vernachlässigt.

9.3.2 Die Geschwindigkeits-Verteilung

Die Natriumströmung entlang des Brennstabes ist turbulent. Ferner sind für die Korrosion nur Schichten wenige μ von der Hüllrohrwand von Bedeutung. Deshalb wird das logarithmische Wandgesetz für die Geschwindigkeit nach von Kärman / 21 / benutzt.

Für den laminaren Bereich nahe der Wand $y^+ < 5$ gilt

$$u^+ = y^+ \quad , \quad (81)$$

dabei gelten die Definitionen

$$u^+ = v \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\tau_0}} \quad (82)$$

und

$$y^+ = \frac{y}{\nu} \cdot \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \quad (83)$$

mit τ_0 als Wandschubspannung.

Es folgt also für die Geschwindigkeit v in der laminaren Unterschicht:

$$v = \frac{y}{\nu} \cdot \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \quad (84)$$

Für den Übergangsbereich $5 < y^+ < 30$ gilt

$$u^+ = 5 \cdot \ln y^+ - 3.05 \quad , \quad (85)$$

oder nach entsprechender Umformung

$$v = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \cdot \left(5 \cdot \ln \frac{y}{\nu} \cdot \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} - 3.05 \right) \quad (86)$$

Für den äußeren Bereich der turbulenten Strömung $y^+ > 30$ hat man

$$u^+ = 2.5 \cdot \ln y^+ + 5.5 \quad , \quad (87)$$

oder nach entsprechender Umformung

$$v = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \cdot \left(2.5 \cdot \ln \frac{y}{\nu} \cdot \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} + 5.5 \right) \quad (88)$$

Für die Wandschubspannung wird hier

$$\tau_0 = \frac{1}{8} \cdot f \cdot \rho \cdot \bar{u}^2 \quad (89)$$

verwendet. Der Reibungsbeiwert f wird nach Rehme / 48 / für Strömungen in Kanälen von Stabbündeln zu

$$f = f_{\text{Rohr}} \cdot (1.036 + 0.054(P/D-1)) \quad (90)$$

oder nach Subbotin / 49 / zu

$$f = f_{\text{Rohr}} \left(.57 + (P/D) \cdot \left(1 - e^{-112(P/D - 1)} \right) \cdot (\log_{10} P/D)^{.27 \cdot P/D} \right) \quad (91)$$

gesetzt.

Im Fall glatter Rohrwände wird für

$Re < 10^5$ nach Blasius / 50 /

$$f_{\text{Rohr}} = 0.3164 / Re^{.25} \quad (92)$$

gewählt,

beziehungsweise für $Re > 10^5$ nach Nikuradse / 51 /

$$\frac{1}{\sqrt{f_{\text{Rohr}}}} = 4 \cdot \log_{10} \left(Re \cdot \sqrt{f_{\text{Rohr}}} \right)^{-0.4} \quad (93)$$

Die Geschwindigkeit nimmt in axialer Richtung entsprechend der Aufwärmung zu. Eine Quervermischung auf Grund des sich verflachenden Profils wurde nicht berücksichtigt, da deren Beitrag zum Konzentrationsausgleich gegenüber dem turbulenten Transport vernachlässigbar ist.

9.4 Diffusionskonstanten

Wie schon oben erwähnt wird auch hier nur der Diffusion in radialer Richtung Bedeutung zugemessen. In axialer Richtung dominiert der Transport durch Konvektion. Das Fick'sche Gesetz lautet für turbulente Strömungen

$$N_r = - (D_m + D_t) \cdot \frac{\partial c_r}{\partial r} \quad (94)$$

wobei je nach Wandabstand der molekulare Diffusionskoeffizient D_m oder der turbulente Diffusionskoeffizient D_t für den Massentransport bestimmend ist.

Für den molekularen Diffusionskoeffizienten D_m gilt die (Stokes-Einstein / 25/) Beziehung:

$$D_m = \frac{R_G \cdot T}{N_A \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_A} \quad (95)$$

Die Bereitstellung des turbulenten Diffusionskoeffizienten bedarf besonderer Überlegungen. Hier wurden zum Vergleich zwei verschiedene Verfahren angewandt:

- 1) Das Levitch-Verfahren / 52 /.

Hier wird ähnlich wie bei der Geschwindigkeitsverteilung der

Flüssigkeitsstrom in vier Schichten unterteilt (siehe Abb. 31).

- a) die rein molekulare Diffusions-Grenzschicht, deren Stärke δ_1 ungefähr 1/3 der laminaren Grenzschicht beträgt. Für $y < \delta_1$ gilt

$$N_r = - D_m \cdot \frac{\partial c_r}{\partial r} , \quad (96)$$

wobei seinerseits

$$\delta_1 = \delta_2 \cdot 1.8 \cdot \left(\frac{D}{\nu} \right)^{.33} \quad (97)$$

ist.

- b) die Diffusions-Übergangsschicht, diese Schicht macht den Rest der laminaren Grenzschicht aus. In ihr steigt durch auslaufende turbulente Wirbel der Diffusionskoeffizient bereits an.

Für $\delta_1 < y^+ < \delta_2$, $\delta_2 \cong y^+ = 5$ gilt

$$N_r = - (D_m + D_t) \cdot \frac{\partial c_r}{\partial r} , \quad (98)$$

mit

$$D_t = \nu \cdot \left(\frac{y^+}{8.9} \right)^3 . \quad (98a)$$

- c) die Strömungs-Übergangsschicht $\delta_2 < y^+ < \delta_3$, δ_3 entspricht hier $y^+ = 30$. In diesem Bereich wird wegen $D_m \ll D_t$

$$N_r = - D_t \cdot \frac{\partial c_r}{\partial r} \quad (99)$$

gesetzt mit

$$D_t = \nu \cdot \left(\frac{y^+}{11} \right)^2 . \quad (100)$$

d) der turbulente Kern. Hier wird

$$N_r = - D_t \cdot \frac{\partial c_r}{\partial r} \quad (101)$$

angenommen mit

$$D_t = .005 \cdot \nu \cdot Re^{.875} \quad (102)$$

2) Der Prandtl'sche Mischwegansatz / 53 /.

Bei diesem Ansatz gilt für den gesamten Strömungsbereich

$$N_r = - (D_m + D_t) \cdot \frac{\partial c_r}{\partial r} \quad (103)$$

mit

$$D_t = (c \cdot L_m)^2 \cdot \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (104)$$

Dabei wird nach Escudier / 54 /

$$(c \cdot L_m^+) = \begin{cases} 0.4 \cdot y & \text{für } y < 0.35 \cdot a \\ 0.14 \cdot a & \text{für } y > 0.35 \cdot a \end{cases} \quad (105)$$

Nach dem van Driest'schen Korrekturfaktor / 55 / wird L_m gemäß

$$L_m = L_m^+ \left(1 - e^{-\frac{y^+}{26}} \right) \quad (106)$$

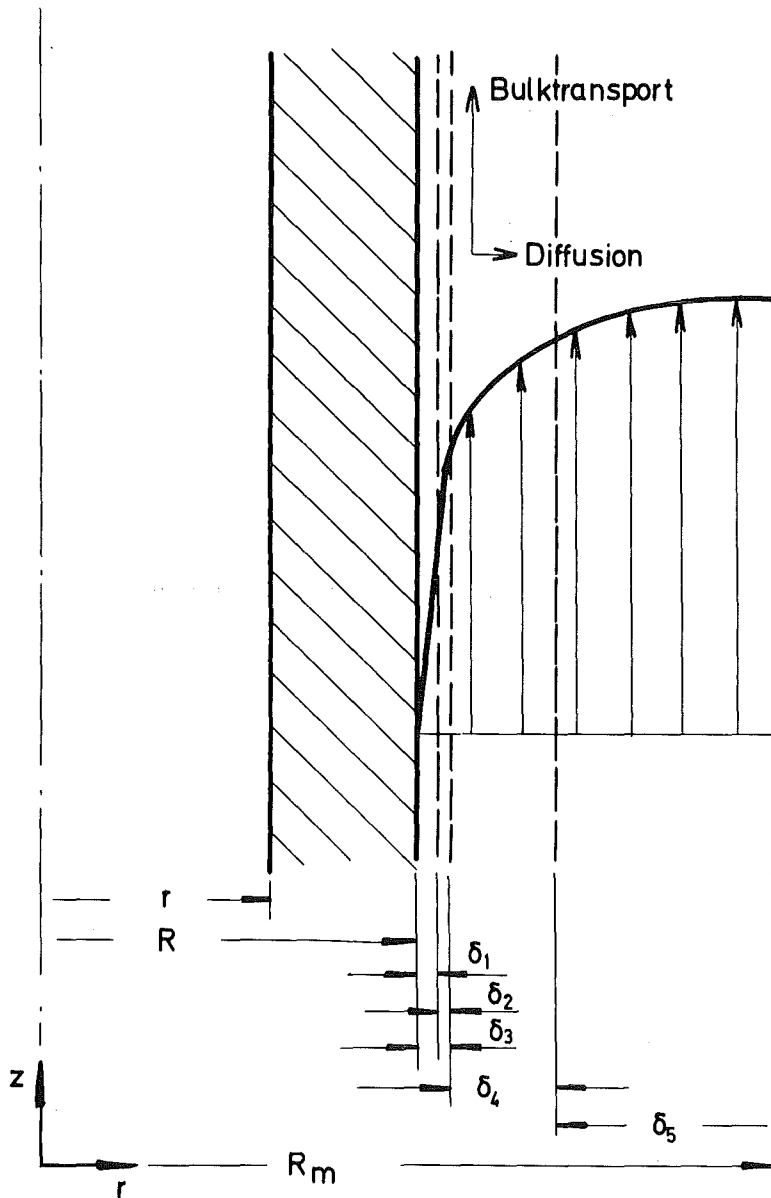
ersetzt.

Hier ist

a - Strömungsprofilhöhe (m)

L_m - Mischweglänge mit van Driest Korrektur (m)

L_m^+ - Mischweglänge (m)



		Levitch	Prandtl
δ_1 =Diffusions Grenzschicht	$\delta_1 = \delta_3 \cdot 1.8 \cdot \left(\frac{D}{v}\right)^{.33}$	$D = \frac{R \cdot T}{N \cdot 6r \cdot \pi \cdot \eta}$	$D = 1.4 \cdot (c \cdot y \cdot (1 - e^{-26 \frac{y^+}{a}}))^2 \cdot \frac{\delta v_z}{\delta r}$ $c = .4y \quad y \approx .35a$ $c = .14a \quad y \approx .35a$
δ_2 =Diffusions Übergangsschicht	$\delta_2 = \delta_3 - \delta_1$	$D = v \cdot \left(\frac{y^+}{8.9}\right)^3$	
δ_3 =Laminare Grenzschicht	$y^+ < 5$	$u^+ = y^+$	
δ_4 =Strömungs Übergangsschicht	$5 < y^+ < 30$	$u^+ = 5 \cdot \ln y^+ - 3.05$	
δ_5 =Turbulenter Kern	$30 < y^+$	$u^+ = 2.5 \cdot \ln y^+ + 5.5$	
		$D = v \cdot \left(\frac{y^+}{11}\right)^2$	
		$D = .005 \cdot \mu \cdot Re^{.875}$	

Abb. 31 Strömungs- und Diffusionsgleichungen für Brennstabmodell.

Somit ergeben sich schließlich für den turbulenten Diffusionskoeffizienten die Beziehungen:

$$D_t = 1.4 \cdot \left(0.4 \cdot y \cdot \left(1 - e^{-\frac{y^+}{26}} \right) \right)^2 \cdot \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad \text{für } y < 0.35a \quad (107)$$

$$D_t = 1.4 \cdot \left(0.14 \cdot a \cdot \left(1 - e^{-\frac{y^+}{26}} \right) \right)^2 \cdot \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad \text{für } y > 0.35a \quad (108)$$

Mit den bisher zusammengestellten Relationen können die Elementbestandteile in der turbulenten Strömung in der Umgebung des Brennstabes und damit die Korrosion an der Brennstabhülle berechnet werden. Die Vorgehensweise bei der numerischen Lösung wird in den nächsten Abschnitten erläutert.

9.5 Rechenprinzip

Im Bezug auf die Lösung der Differentialgleichungen (74), (79) und (41) mit der Trennflächenbedingung (16) gelten hier die Ausführungen von Abschnitt 6.6 entsprechend. Zuerst ermittelt das Programm aus den vorgegebenen technischen Daten des Brennstabes das Temperaturprofil und daraus die lokalen physikalischen Eigenschaften im Natrium, nämlich die Geschwindigkeiten und die lokalen Werte der Diffusionskonstanten.

Während des ersten Zeitschrittes werden die Eisen-, Chrom- und Nickelkonzentrations-Verteilungen im Natrium auf Grund der Eintritts- und Randbedingungen für jede z-Ebene aus der vorhergehenden bis ans Brennstabende berechnet, und zwar numerisch mit Hilfe des impliziten Differenzenverfahrens von Crank-Nicolson (Smith / 56 /). Aus den Konzentrationsverteilungen im Natrium an der Hüllrohrwand ergeben sich die Korrosionsraten der einzelnen Legierungselemente. Vom ersten Zeitschritt an wirken die Korrosionsraten für Chrom und Nickel an der Hüllrohrwand. Wenn die Chrom- und Nickelkonzentrationen an der Hüllrohroberfläche auf die der Sättigungstemperatur im Natrium abgesunken sind, schließt sich die Berechnung der Konzentrationsverteilung für Chrom und Nickel im Natrium an. Die Berechnung erfolgt nun durchgehend von R_m bis in 200 μm Tiefe der Hüllrohr-

wand. Die sich dadurch in den stromabwärts folgenden z-Schritten verändernden Konzentrationsverteilungen im Natrium werden neu bestimmt. Diese Methode setzt sich fort, bis die Chrom- und Nickelkonzentrationen entlang der gesamten Hüllrohrlänge eventuell auf die der Sättigungstemperaturen abgesunken sind. Das vollständige Fließschema des Rechenprogramms ist in Anhang B aufgelistet.

9.6 Rechenergebnisse

Typische Profile für die Geschwindigkeit, die Diffusionskonstanten und Konzentrationen sind auf Abb. 32, 33 und 34 dargestellt. Man kann daraus erkennen, daß in der laminaren Grenzschicht der Hauptwiderstand gegen einen Konzentrationsausgleich zwischen Wand- und Strömungsmitte liegt. Bedingt durch den rapiden Anstieg des Diffusionskoeffizienten ist über die laminare Grenzschicht hinaus kein radialer Konzentrationsgradient von Bedeutung mehr vorhanden.

Abb. 35 zeigt für normale Reaktor-Betriebsbedingungen die Korrosionsraten (maximal = $150 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$) und den Wandstärkeverlust ($\sim 25 \text{ } \mu\text{m/Jahr}$) entlang des Brennstabmodells. Die wesentlich höhere Natriumgeschwindigkeit gegenüber den Verhältnissen in Abb. 14, 16 und 18 macht sich deutlich bemerkbar. Bedingt durch den höheren Durchfluß und der daraus folgenden niedrigeren Sättigung des Natriums sinkt die Kurve für die Konzentration des Nickels gegenüber der für das Chrom nicht ab. Sofort nach dem Erreichen der maximalen Temperatur nimmt die Korrosion ab ("Downstream Effekt"). Die Natrium-Sättigungsgrenze bleibt konstant, die Konzentration wächst weiter, wodurch sich der radiale Konzentrationsgradient reduziert (vergl. Abb. 34).

Den gleichen Fall jedoch mit einem Heißkanalfaktor 1.398 und einer simulierten Vermischung hinter einem Abstandshalter zeigt Abb. 36. Durch den erhöhten Heißkanalfaktor steigt die Korrosionsrate auf ($290 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$) $\cong 48 \text{ } \mu\text{m/Jahr}$ und in Bereichen einer starken Verwirbelung darüberhinaus auf ($350 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$) $\cong 55 \text{ } \mu\text{m/Jahr}$ an. Ob hinter einem Abstandshalter totale Verwirbelung eintritt oder ob diese Störung der Grenzschicht sich genauso schnell wie im Modell wieder schließt, kann wesentlich von der Konstruktion

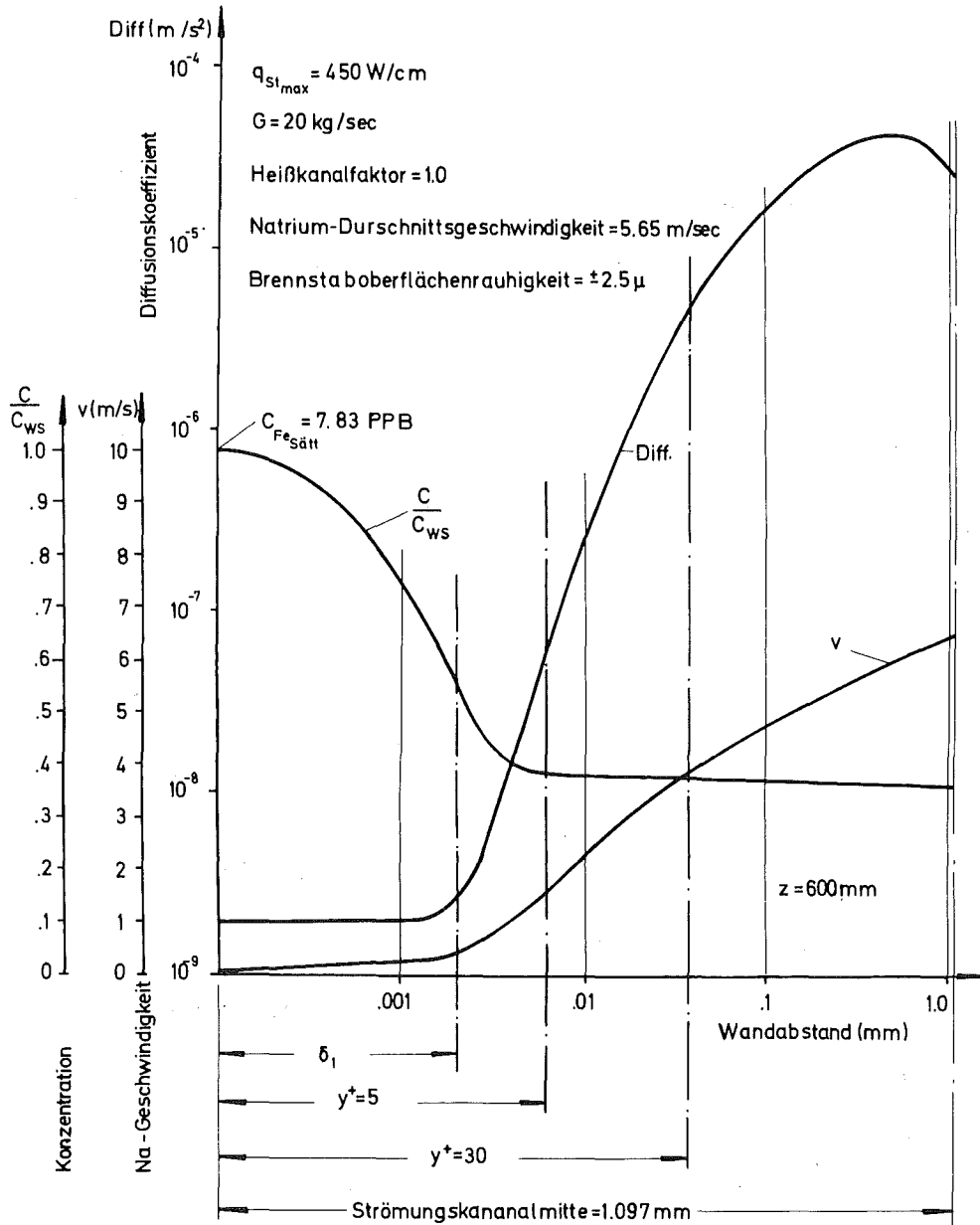


Abb. 32 Natriumgeschwindigkeits-, Diffusionskonstanten- und Konzentrationsprofil am Brennstabmodell, $P/D = 1.3$.

des Abstandhalters abhängen.

In Abb. 37 ist der Einfluß der Aufheizrate demonstriert. Bei gleicher Temperatur, aber erhöhter Aufheizrate wird der Unterschied zwischen der Sättigungskonzentration an der Wand und der Bulkonzentration größer. Bei etwa gleichen Diffusionsbedingungen kann die schneller wachsende

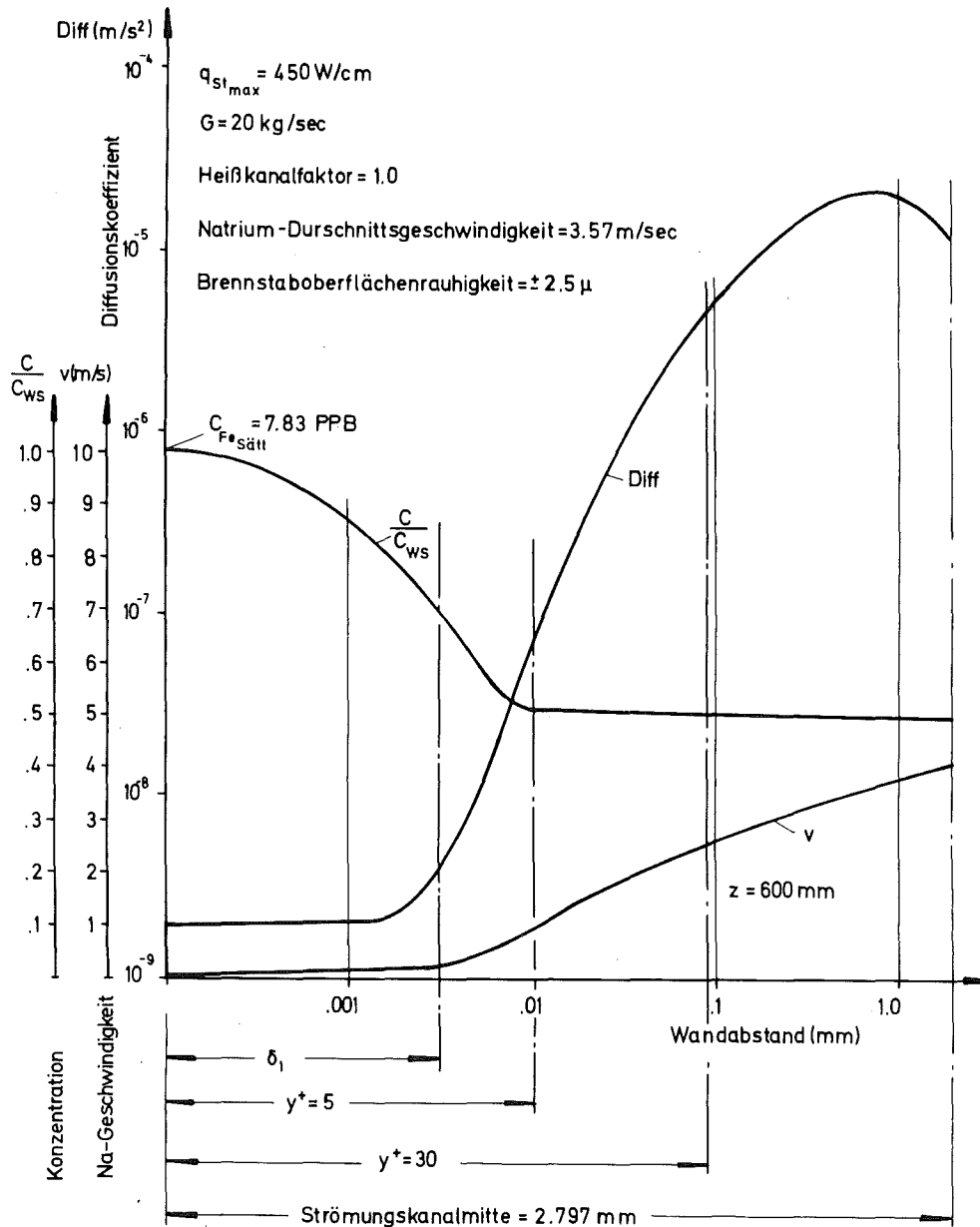


Abb. 33 Natriumgeschwindigkeits-, Diffusionskonstanten- und Konzentrationsprofil am Brennstabmodell, $P/D = 1.84$.

Aufnahmekapazität des Bulkstromes weniger abgedeckt werden. Höhere Korrosionsraten sind die Folge.

Ein Erhöhen von P/D auf 1.84 (d.h. halbe Natriumgeschwindigkeit und dickere Grenzschicht) bei sonst gleichen Bedingungen reduziert die Korrosionsraten beträchtlich (vergl. dazu Abb. 38).

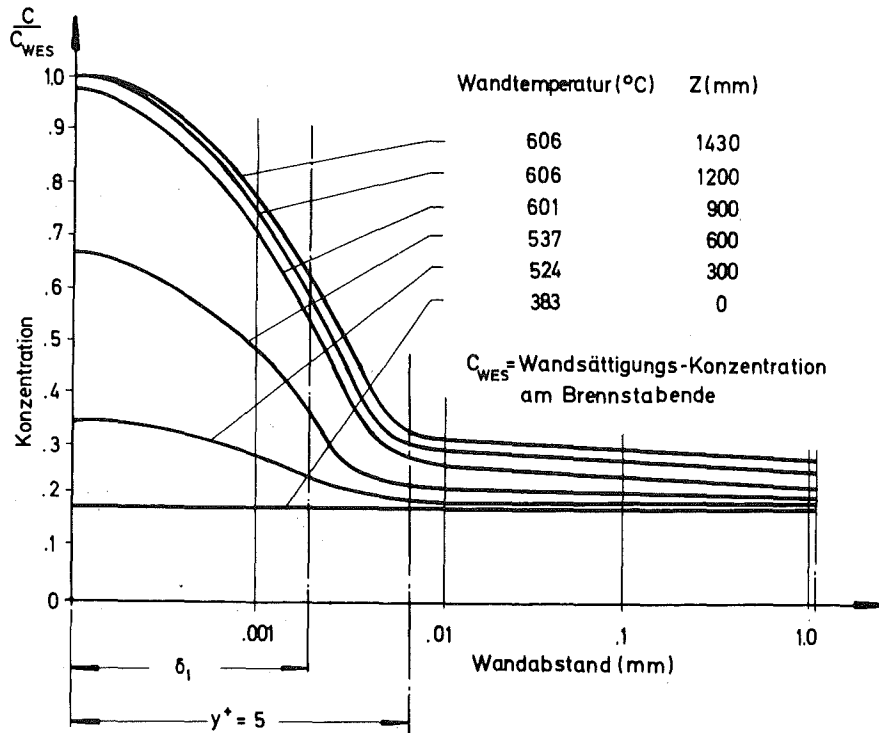


Abb. 34 Entwicklung des Konzentrationsprofils entlang des Brennstabmodells.

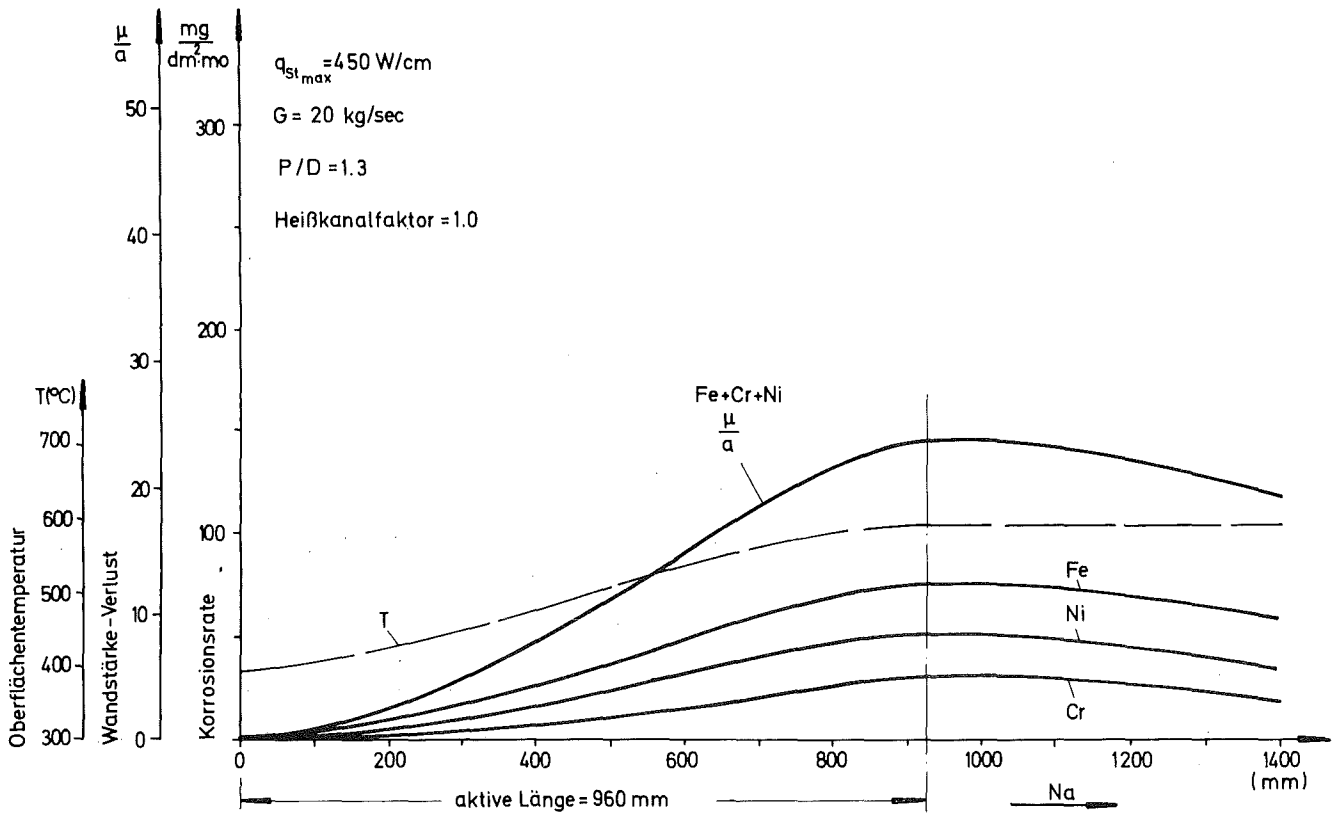


Abb. 35 Korrosionsraten entlang des Brennstabmodells.

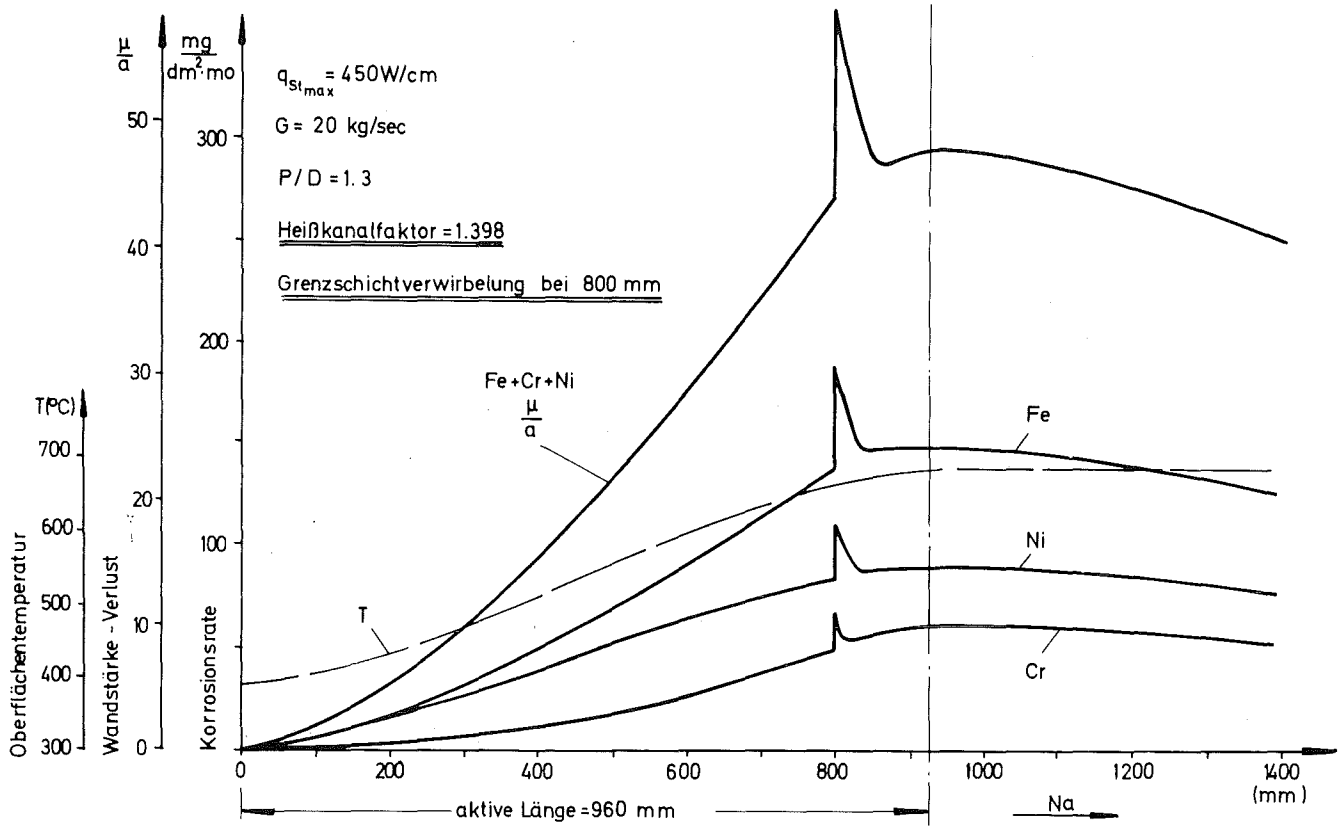


Abb. 36 Korrosionsraten entlang des Brennstabmodells.

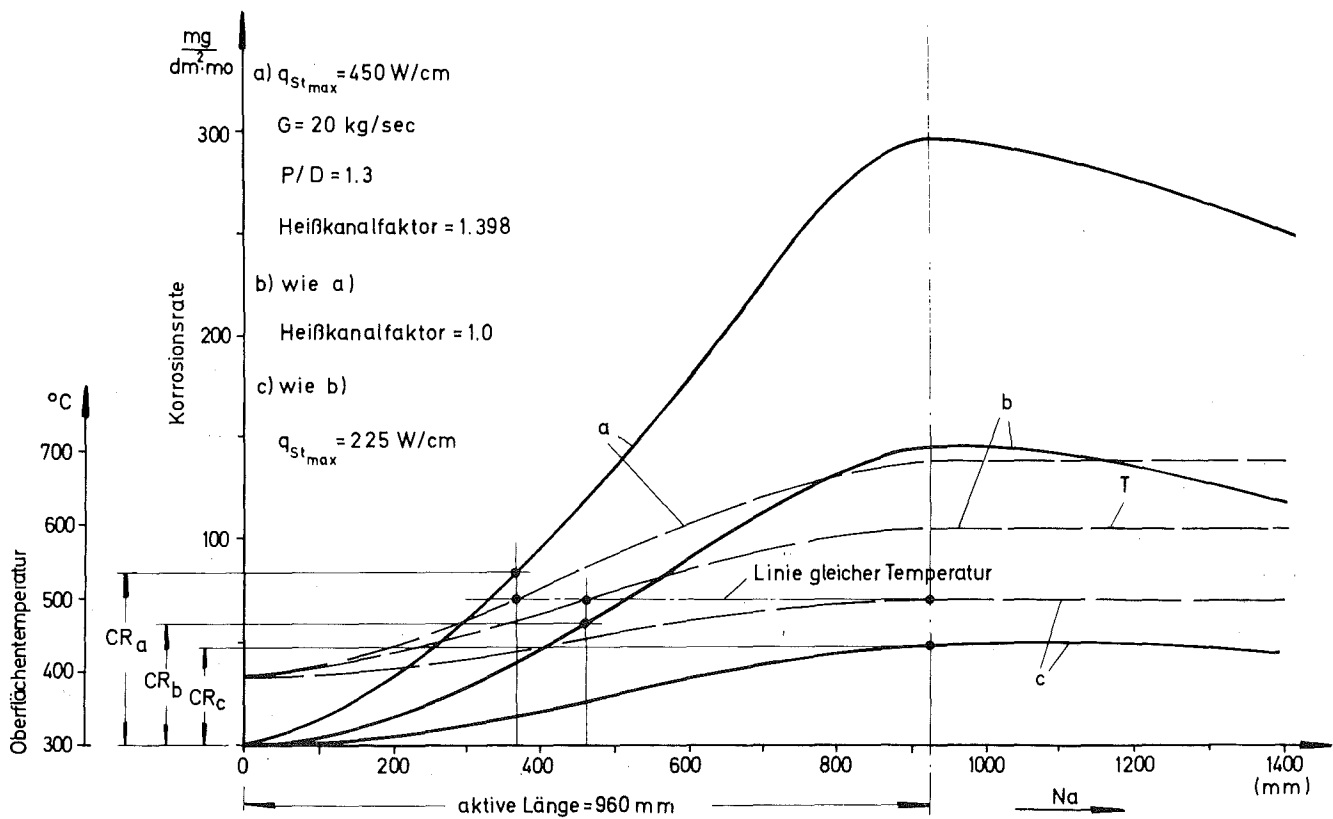


Abb. 37 Einfluß der Aufheizrate auf die Korrosionsrate.

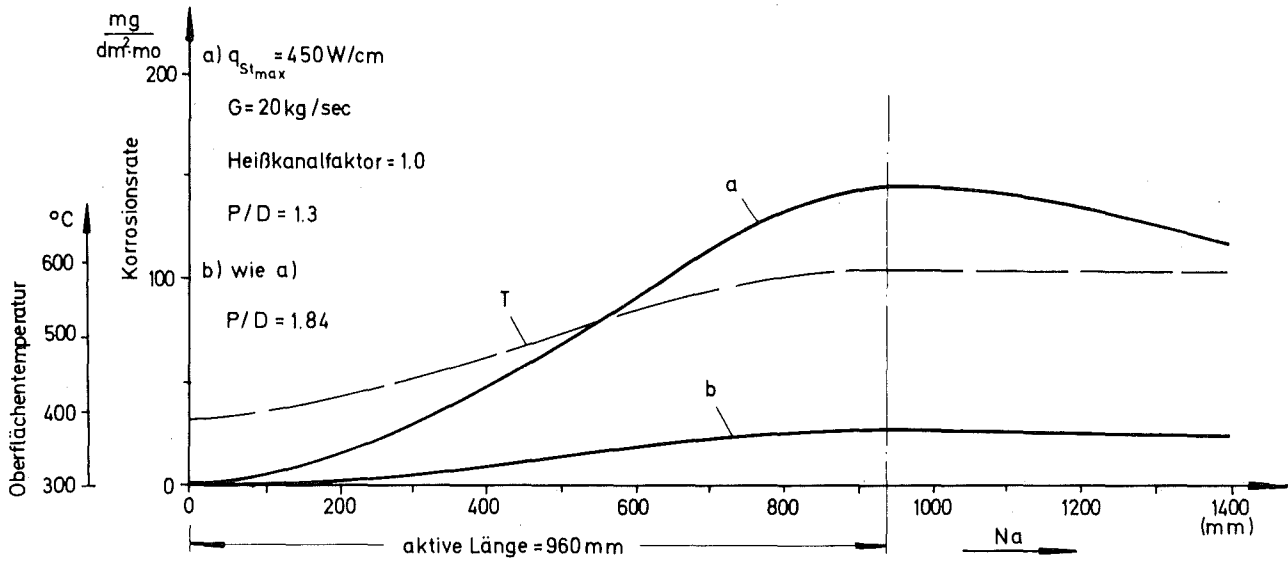


Abb. 38 Einfluß der Geometrie auf die Korrosion.

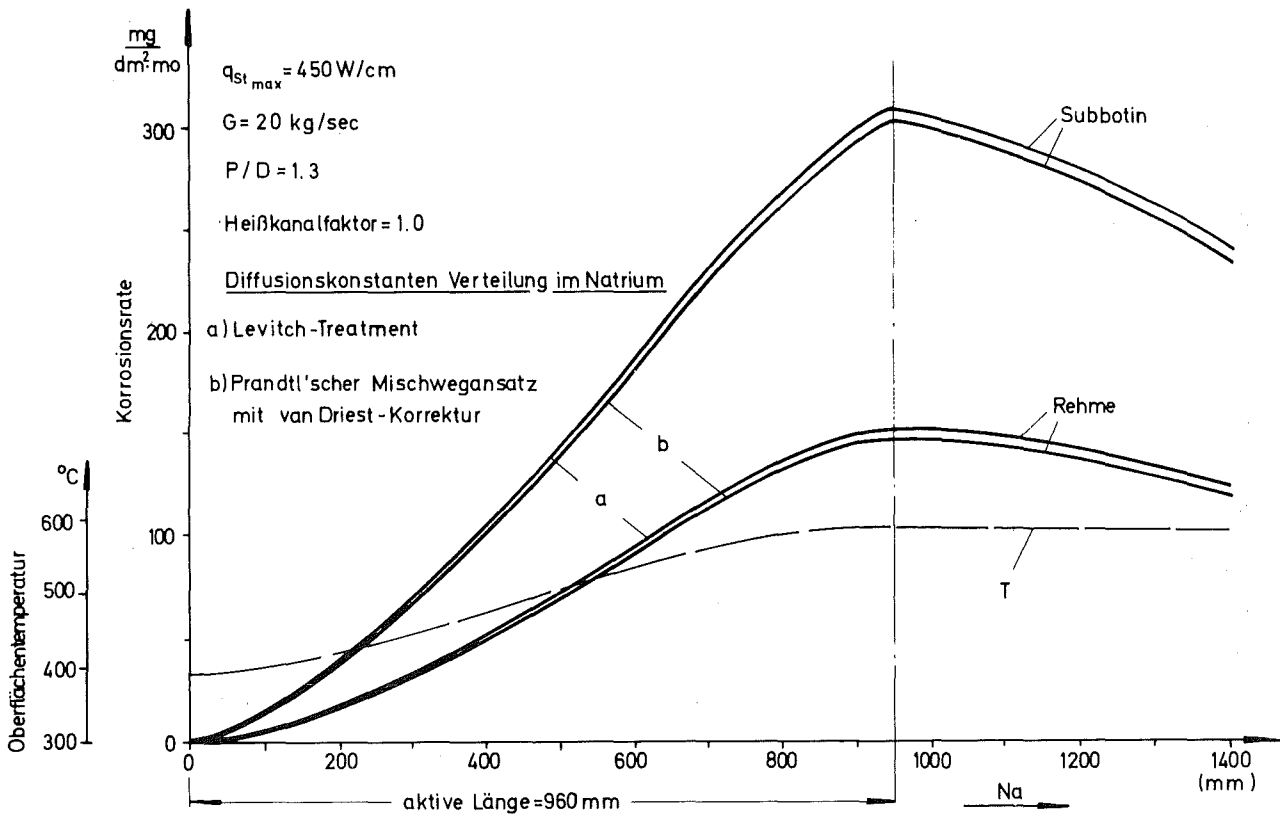


Abb. 39 Vergleich zwischen Reibungsfaktor nach Rehme und Subbotin, sowie zwischen Prandtl'schem Mischwegansatz und Levitch-Treatment.

Den umgekehrten Effekt erzeugt eine Geschwindigkeitserhöhung. Die Korrosionsrate steigt dann an bis der Diffusionswiderstand der Grenzschicht so gering wird oder die Oberflächenrauigkeitsspitzen soweit über die laminare Grenzschicht hinausragen, daß die Wanddiffusion die Korrosionsraten bestimmt. Von diesen Voraussetzungen ab bleibt die Korrosionsrate konstant (siehe Roy und Schad / 7 /).

Einen Vergleich zwischen den Korrosionsraten bei Verwendung der Reibungsfaktoren nach Rehme / 48 / oder nach Subbotin / 49 / sowie den Berechnungsvorschriften für turbulente Diffusionskonstanten zeigt Abb. 39. Das Levitch-Modell / 52 / liefert praktisch dieselben Korrosionsraten wie der Prandtl'sche Mischwegansatz / 53, 54, 55 /. Dagegen erhöhen sich die Korrosionsraten erheblich bei Verwendung des Reibungsfaktors nach Subbotin. Dieser Reibungsfaktor wird für P/D-Verhältnisse um 1.2 empfohlen und liefert für ein P/D-Verhältnis von 1.3 einen zu steilen Geschwindigkeitsanstieg nahe der Hüllrohrwand.

Die Abb. 40 bis 44 zeigen die in Verbindung mit den obigen Korrosionsraten, (vergl. Abb. 35 - 39) entlang des Brennstabmodells errechneten Konzentrations-Veränderungen in der Hüllrohrwand.

Als unerwartetes Resultat der Rechnungen ergab sich (in Bezug auf das in der Einleitung aufgeführte Korrosionsmerkmal, die Korrosion nimmt mit der Zeit ab und nähert sich einem konstanten Wert), daß selbst nach 10.000 Stunden und einer ersten Inkrementstärke von nur 1 μm (geometrische Netzwerk-Teilung in radialer Richtung vorausgesetzt) die Chrom- sowie die Nickelkonzentrationen in der Wandoberfläche nirgendwo auf die Sättigungskonzentrationen des Natriums absinken. Die zeitabhängige Abnahme einer lokalen Korrosionsrate kann daher vorerst nicht mit einer begrenzten Nachdiffusion aus der Wand erklärt werden. Unter diesen Gesichtspunkten würde das als Basis dieser Untersuchung dienende Korrosionsmodell nie über die Anfangsphase hinaus kommen. Alle in diesem Bericht erwähnten Autoren von Veröffentlichungen über Natrium-Massentransport, insbesondere Weber / 57 / mit aus dem FFTF-Test-Reaktor untersuchten Hüllrohrergebnissen, weisen aber auf die Bildung einer Ferritschicht, besonders bei höheren Temperaturen, hin. Nach Abb. 40 bis 44 ist dies im Bereich niedriger Temperaturen

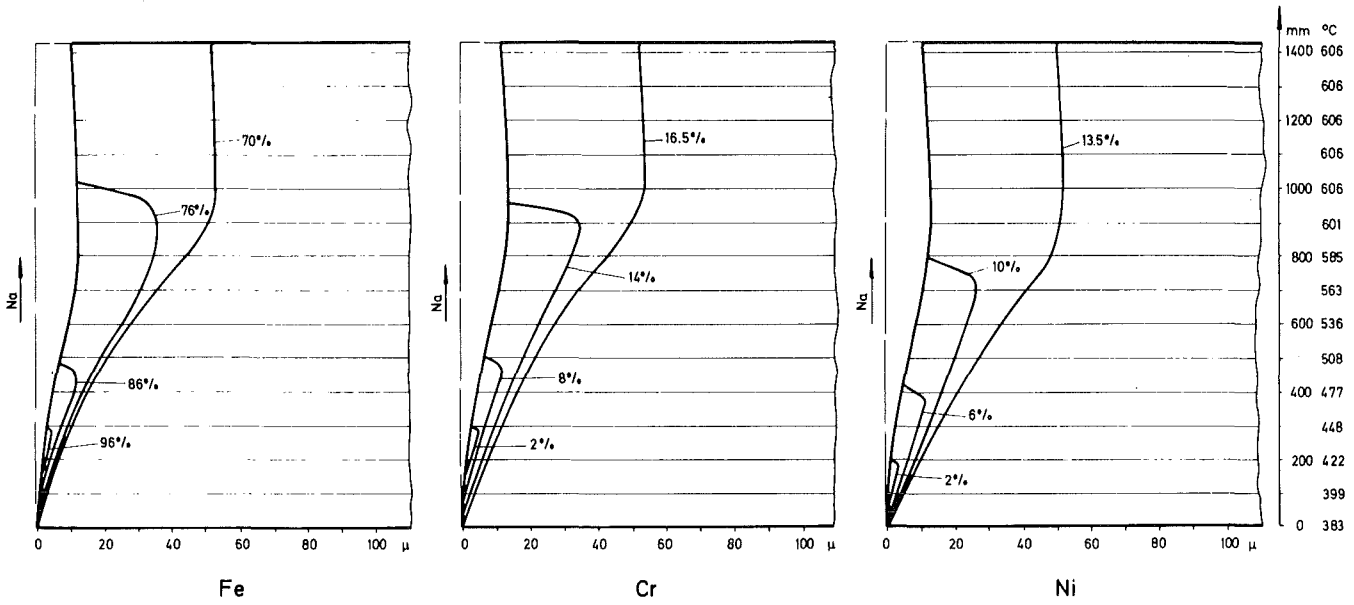


Abb. 40 Konzentrationsprofile im Brennstabhüllrohr (Diffusionsmodell) nach 5.000 Stunden $q_{St-max} = 450$ Watt/cm, $G = 20$ kg/sec, $P/D = 1.3$, Heißkanalfaktor = 1.0, Werkstoff = 1.4988.

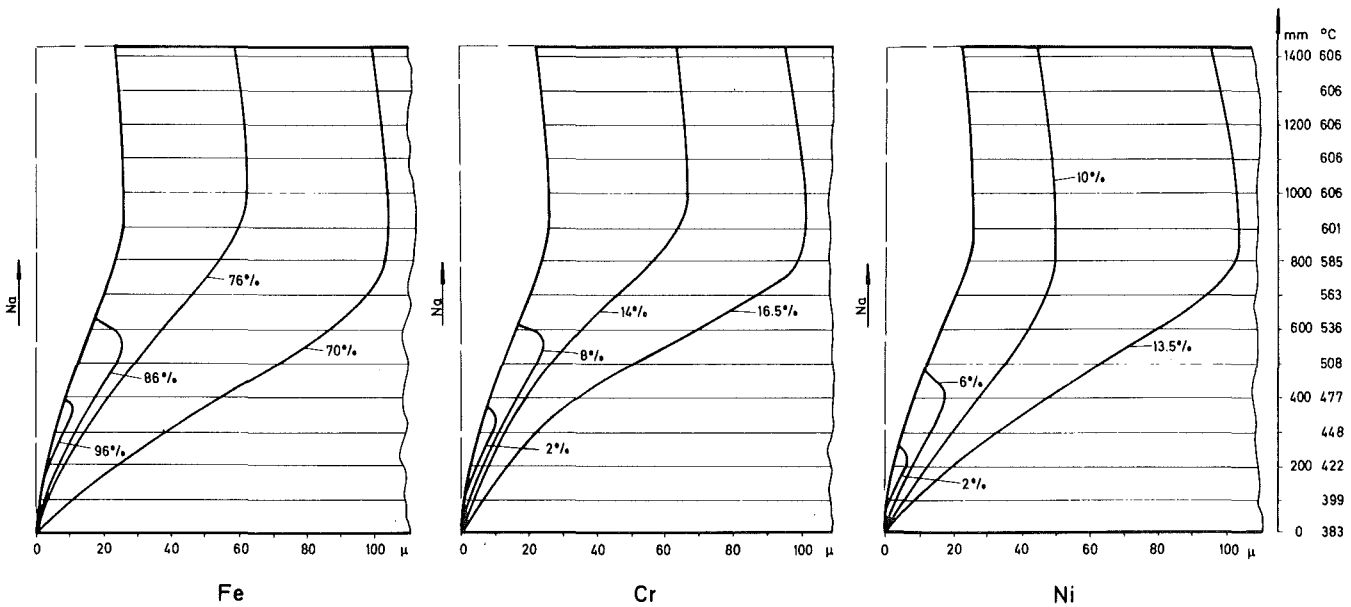


Abb. 41 Konzentrationsprofile im Brennstabhüllrohr (Diffusionsmodell) nach 10.000 Stunden $q_{St-max} = 450$ Watt/cm, $G = 20$ kg/sec, $P/D = 1.3$, Heißkanalfaktor = 1.0, Werkstoff = 1.4988.

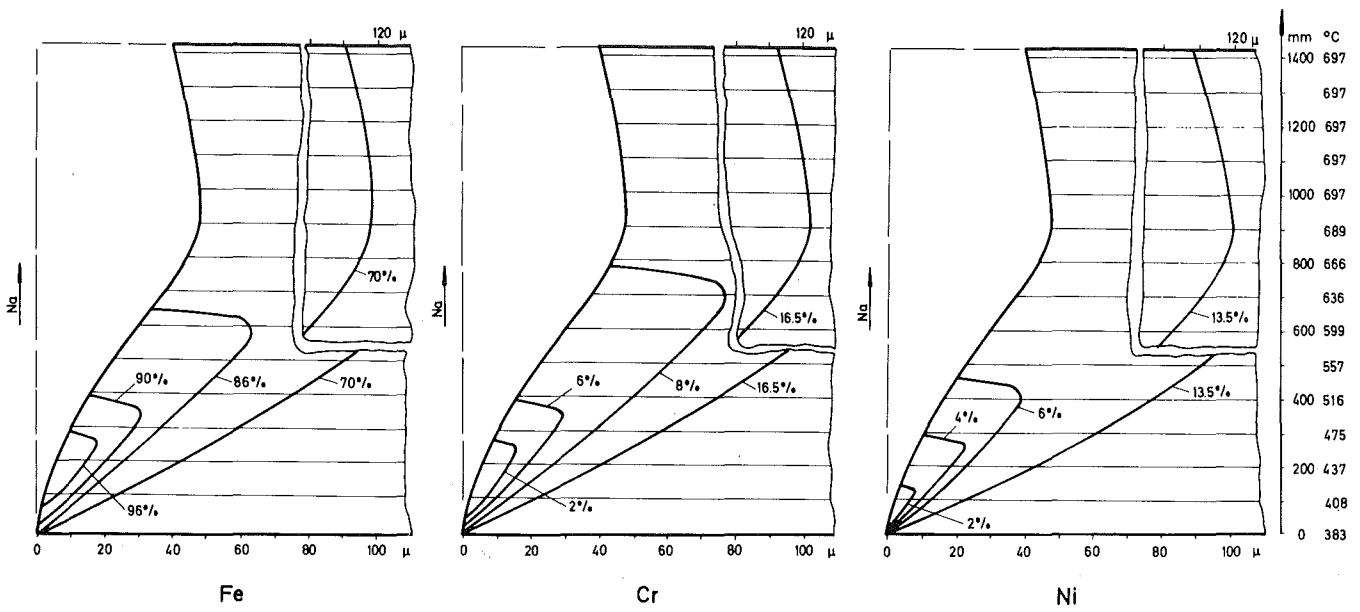


Abb. 42 Konzentrationsprofile im Brennstabhüllrohr (Diffusionsmodell) nach 10.000 Stunden $q_{St-max} = 450$ Watt/cm, $G = 20$ kg/sec, $P/D = 1.3$, Heißkanalfaktor = 1.398, Werkstoff = 1.4988.

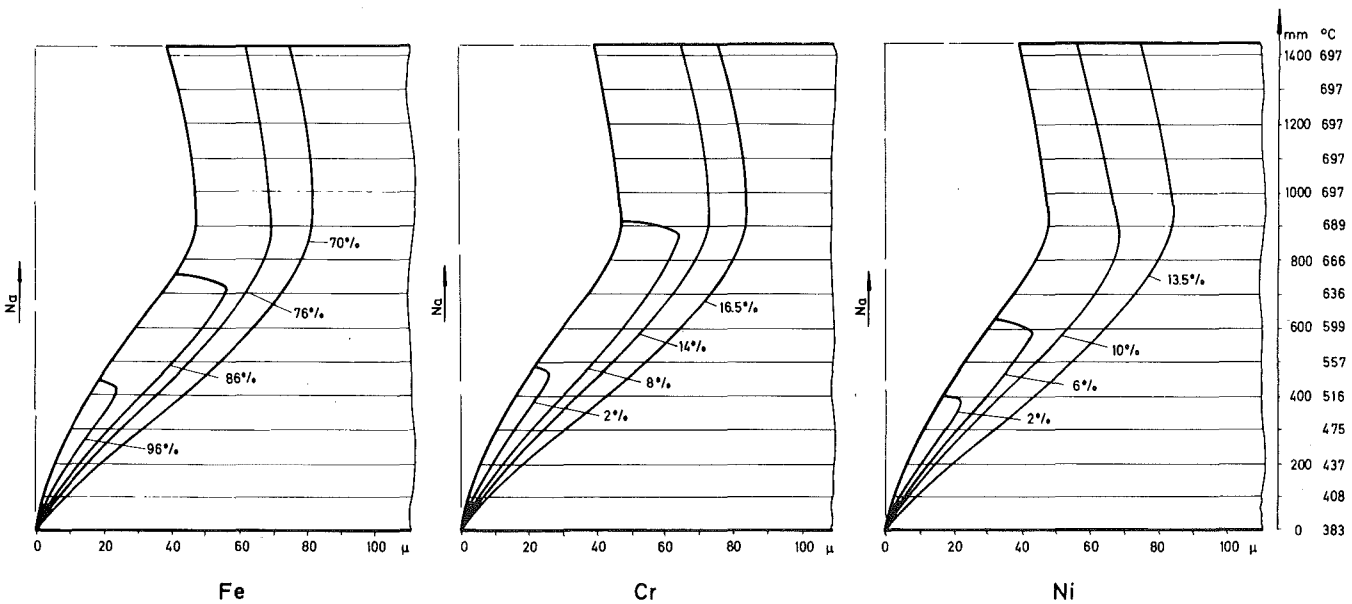


Abb. 43 Konzentrationsprofile im Brennstabhüllrohr (Diffusionsmodell) nach 10.000 Stunden $q_{St-max} = 450$ Watt/cm, $G = 20$ kg/sec, $P/D = 1.3$, Heißkanalfaktor = 1.398, Werkstoff = 1.4988 Wand-Diffusionskoeffizienten $\cdot .5$.

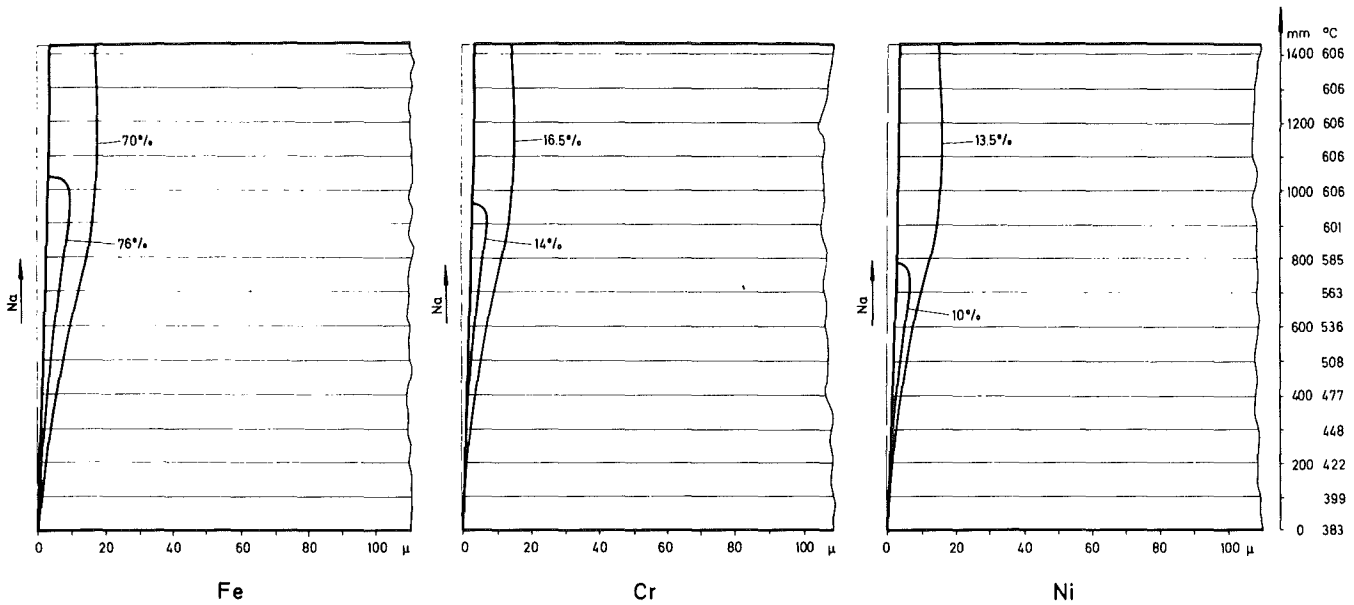


Abb. 44 Konzentrationsprofile im Brennstabhüllrohr (Diffusionsmodell) nach 5.000 Stunden $q_{St-max} = 450$ Watt/cm, $G = 20$ kg/sec, $P/D = 1.84$, Heißkanalfaktor = 1.0, Werkstoff = 1.4988.

der Fall. Dort ist das Nachdiffundieren aus der Hüllrohrwand langsamer im Vergleich zum Abtransport im Natrium, ein steileres Konzentrationsgefälle entsteht, welches zu der Ferritbildung führt (Chrom- und Nickelgehalt unter 8 % bzw. 5 %). Zum wärmeren Brennstabende hin wachsen die Wanddiffusionskonstanten rascher gegenüber den molekularen Diffusionskonstanten im Natrium an (vergl. Gl. (65) mit (66)). Das Nachdiffundieren in der Wand wird schneller, die Konzentrationsprofile flacher.

Wie Abb. 43 zeigt verändern sich diese Zusammenhänge erheblich durch einen auf die Hälfte reduzierten Wanddiffusionskoeffizienten. Die Konzentrationsprofile werden steiler, d. h. die Ferritschicht nimmt zu in Richtung wachsender Temperaturen und nimmt ab mit abnehmenden Temperaturen. Dies führt zu dem Schluß, daß die Wanddiffusionskoeffizienten nach Jansson doch zu hoch sind, allerdings wohl nicht um eine Zehner-Potenz.

Beim Vergleich der Konzentrationsprofile aus den Versuchen mit den errechneten Konzentrationen in Abb. 10 bis 18 tritt dieser Unterschied wegen der relativ kurzen Versuchsdauer und den geringen Korrosionsraten nicht hervor.

Bei einer noch stärkeren Reduzierung der Wanddiffusionskoeffizienten wird die Ferritschicht bei niedrigerer Temperatur sehr dünn und sie wird sich bis ans Brennstabende hin ausdehnen. Je dünner die Ferritschicht, desto geringer ist der Diffusionskoeffizient und desto langsamer wird das Nachdiffundieren aus den inneren Wandschichten. Bei einem geringeren Wand-Diffusionskoeffizienten ist ein höheres Konzentrationsgefälle bei konstantem, natriumseitigem Abtransport notwendig. Nach einer gewissen Zeit wird dieses Gefälle für die Legierungselemente außer Eisen soweit abgebaut sein, daß sich deren Korrosionsrate verringern muß. Die Korrosionsraten werden sich solange reduzieren, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Abtrag der Oberfläche und der Nachdiffusion eingestellt hat. Dieser Zustand stellt zugleich die Endphase des Diffusionsmodells dar. Die Korrosionsrate wird somit höchstens bis knapp über die des Eisens absinken. Zu berücksichtigen ist hierbei natürlich die Beeinflussung dieser Vorgänge durch die Vorschichte des Natriums, das die betreffende axiale Position erreicht.

Aus Abb. 40 bis 44 ist außerdem noch der Einfluß der Diffusion auf die Verarmung der Hüllrohrwände und Legierungselemente entsprechend verschiedener technischer Voraussetzungen zu ersehen. Andere Werte für die Diffusionskoeffizienten sollten den Charakter dieser Kurven nicht verändern. Für verbindlichere Aussagen müssen jedoch unbedingt die Wand-Diffusionskonstanten der einzelnen Legierungselemente genauer definiert werden.

10. Diskussion

Alle in der Teststrecke beobachteten typischen Merkmale der Natriumkorrosion konnten durch das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Korrosionsmodell rechnerisch erfaßt werden. Dabei stimmen die rechnerisch ermittelten Korrosionsraten mit den an rotierenden Scheiben im Experiment gefundenen Werten in guter Näherung überein. Darüber hinaus ist es möglich, den sogenannten "Downstream Effekt", (siehe Schad / 32 /) sowie die zeitabhängige Reduzierung der Korrosionsrate mit dem Diffusionsmodell nachzuvollziehen.

Das Diffusionsmodell ist somit in der Lage, die in der Einführung dieses Berichtes aufgeführten typischen Merkmale der Natriumkorrosion weitgehend quantitativ darzustellen, mit Ausnahme des Einflusses des Sauerstoffgehaltes im Natrium auf die Korrosionsraten. Der Sauerstoffeinfluß wurde nicht untersucht, obwohl Brehm / 58, 59 / diesen noch bei Konzentrationen zwischen 0.5 und 2.5 PPM feststellen kann. Hier wird angenommen, daß der im Natrium enthaltene Sauerstoff sich mit den in Lösung gegangenen Legierungselementen verbindet und dadurch scheinbar deren Sättigungsgrenzen erhöht, in dem das Natrium außer den reinen Legierungselementen auch deren Verbindungen mit dem Sauerstoff aufnimmt, (siehe Kolster / 60 / und Skyrme / 61 /).

Neben dem in diesem Bericht vorgestellten Korrosionsmodell sind neuerdings in der Literatur weitere Modelle bekannt geworden. Davies, Polley und Skyrme / 35, 61, 62, 63 / diskutieren drei weitere Modelle. Diese Modelle haben jeweils die folgenden typischen Merkmale:

- 1) Die Korrosionsraten sind allein von den Diffusionsvorgängen im Natrium abhängig.
- 2) Die Korrosionsraten werden von den Vorgängen an der korrodierenden Oberfläche bestimmt (oberflächen-kontrolliertes Modell).
- 3) Die im Natrium mitströmenden Partikel lösen sich sehr schnell im heißen Teil eines Kreislaufes auf, damit die Konzentrationen im Natrium genügend hoch sind, um dort die Korrosionsraten erklären zu können. Nach Verlassen des heißen Teils des

Kreislaufs müssen die Partikel wieder rasch ausgeschieden werden und während des Passierens der kalten Kreislaufteile erhalten bleiben (Partikel Modell). Dieses Modell wird von den Autoren selbst wieder verworfen mit der Begründung, die im Natrium mitfließenden Partikel müßten zu groß sein, um durch ihre Wachstumsrate die Konzentrationen, in denen von den Autoren benutzten Testkreisläufen, schnell genug anheben oder senken zu können.

Ihre Hypothese ist deshalb, daß in einem Kreislaufteil mit ansteigender Temperatur die Korrosionsrate im kälteren Bereich vom oberflächenkontrollierten Modell und im wärmeren von ihrem Diffusionsmodell bestimmt wird.

Diese Autoren betrachten aber nur die einzelnen Legierungselemente, nicht deren Kombination als Legierung. Wie das in diesem Bericht veranschaulichte Korrosionsmodell aufzeigt, wird der Korrosionsvorgang aber nicht allein von der Natriumseite oder der korrodierenden Oberfläche her bestimmt, sondern ist auf ein zeitabhängiges Zusammenspiel zwischen den Vorgängen im Natrium sowie denen in der Hüllrohrwand zurückzuführen.

Wie Atwood / 64 / bei seinen Untersuchungen feststellt, erhöht sich die Korrosionsrate in einem der nuklearen Strahlung ausgesetzten Bauteil. Dies ist auf die Erhöhung der Wanddiffusionskoeffizienten zurückzuführen. Durch die Bestrahlung werden Atome aus ihren Gitterpositionen in den Kristallstrukturen herausgeschlagen. Die dadurch erhöhte Anzahl der Leerstellen erleichtert die Bewegungen der Atome. Dieser Faktor ist natürlich beim Wand-Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen. Die in den oben beschriebenen Rechenprogrammen eingesetzten Wanddiffusionskoeffizienten stellen Mischwerte der Korngrenzen- und Kristall-Diffusionskoeffizienten dar. Die Mischwerte sind dann nicht mehr nur eine Funktion der Temperatur und eventuell von den vorhandenen Konzentrationen, was nochmals genauer zu untersuchen wäre, sondern zusätzlich eine Funktion des nuklearen Bestrahlungsflusses.

$$D_{LE} = D_{KGr} f(T, (c), \phi) + D_{Kr} f(T, (c), \phi) \quad (109)$$

Das hier diskutierte Korrosionsmodell bedarf der Verbesserung und Fortentwicklung. Eine grundsätzliche Voraussetzung hierfür ist aber, daß die Sättigungsgrenzen für alle Legierungselemente im Natrium einschließlich derjenigen mit radioaktiven Isotopen sowie die Diffusionskoeffizienten wesentlich genauer bestimmt werden.

Wenn dieses Modell die Korrosionsvorgänge durch Massentransport im Natrium erklären kann, dann sollte mit den Vorstellungen dieses Modells auch die Ablagerung der in Lösung gegangenen Legierungselemente im kalten Teil des Kreislaufes erforscht werden können.

11. Verzeichnis der benutzten Symbole:

a	=	Profillänge = Wandnormale bis zum Maximum der Geschwindigkeit (m)
B _R	=	Halteringbreite (m)
c	=	Konzentration eines Elementes (kg/m ²)
c _p	=	Wärmekapazität bei konstantem Druck (kcal/kg·°C)
D	=	Diffusionskoeffizient (m ² /sec)
D _p	=	Proben-Durchmesser (m)
f	=	Flüssigkeits-Reibungsfaktor (1)
f _{Rohr}	=	Flüssigkeits-Reibungsfaktor für gleichwertigen Rohrquerschnitt (1)
G	=	Kühlmitteldurchsatz pro Brennelement (kg/sec)
H'	=	extrapolierte Corehöhe (m)
k	=	Wärmeleitfähigkeit (kcal/m ² ·h·°C)
L	=	Länge
L _m	=	Mischweglänge mit van Dreist Korrektur (m)
L _m ⁺	=	Mischweglänge (m)
N	=	Massenstrom der betrachteten Legierungselemente (kg/m ² ·h)
N _A	=	Avogadro-Zahl (6.02·10 ²³ Atome/mol)
p	=	Flüssigkeitsdruck (kg/m ²)
P/D	=	Brennstab-Abstand zu Brennstab-Durchmesser Verhältnis (1)
q	=	Korrosionsrate (mg/mo·dm ²)
q _{St}	=	maximale Stableistung (Watt/m·sec)
Q	=	von einer Scheibe gepumpte Natriummenge (m ³ /h)
r	=	Brennstabhüllrohr Innen-Radius (m)
R	=	Brennstabhüllrohr Aussen-Radius (m), Heizstab
R _G	=	Gaskonstante (8.3144·10 ⁷ dyne·cm/mol·°K)
R _e	=	Reynolds-Zahl (1)
R _m	=	gleichwertiger äusserer Radius der Natriumströmung am Brennstabmodell (m)
Sc	=	Schmidt-Zahl (1)
S ⁰	=	Löslichkeit (PPM)

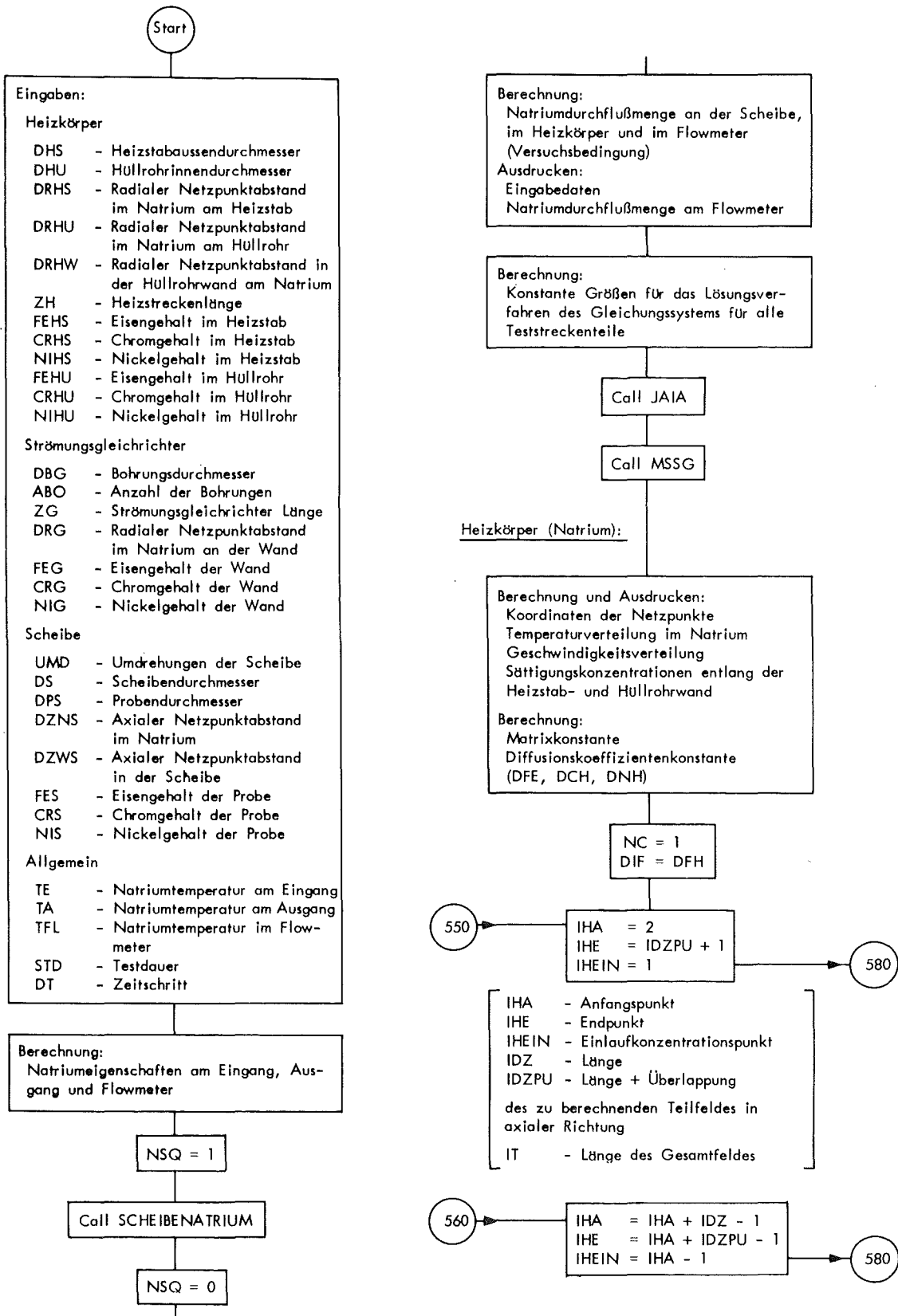
t	=	Zeit (h)
T	=	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
T_E	=	Natrium-Anfangstemperatur am Brennstab ($^{\circ}\text{C}$)
T_W	=	Brennstab-Oberflächentemperatur ($^{\circ}\text{C}$)
u^+	=	Dimensionslose Natrium-Geschwindigkeit (1)
U	=	Brennstabumfang (m)
v	=	Natrium-Geschwindigkeit (m/sec)
\bar{v}	=	Natrium-Durchschnittsgeschwindigkeit am Brennstabmodell (m/sec)
x	=	Dimensionsloser Legierungselementenanteil (1)
y	=	Wandabstand (m)
y^+	=	Dimensionsloser Wandabstand (1)
$\alpha(z)$	=	Wärmeübergangszahl ($\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C}$)
β_m	=	Verhältnis zwischen Massen- und Impulsaustauschgrößen (1)
δ_1	=	Diffusionsschichtstärke (m)
δ_2	=	Teil der laminaren Grenzschicht, in die noch zeitweilig turbulente Wirbel eindringen (m)
δ_3	=	laminare Grenzschichtstärke (m)
δ_4	=	Übergangsschicht (laminar - turbulent) (m)
δ_5	=	turbulenter Kern (m)
ϵ_m	=	Massenaustauschgrösse (m^2/sec)
η	=	Dimensionsloser Abstand von Scheibenoberfläche (1)
η	=	Viskosität der lösenden Flüssigkeit (Poise)
μ	=	dynamische Viskosität ($\text{kg} \cdot \text{sec}/\text{m}^2$)
ν	=	kinematische Viskosität (m^2/sec)
ρ	=	Dichte (kg/m^3)
τ_0	=	Wandschubspannung (kg/m^2)
ω	=	Winkelgeschwindigkeit der Scheibe (1/sec)
ϕ	=	Neutronenfluß (Neutronen/ $\text{m}^2 \cdot \text{h}$)

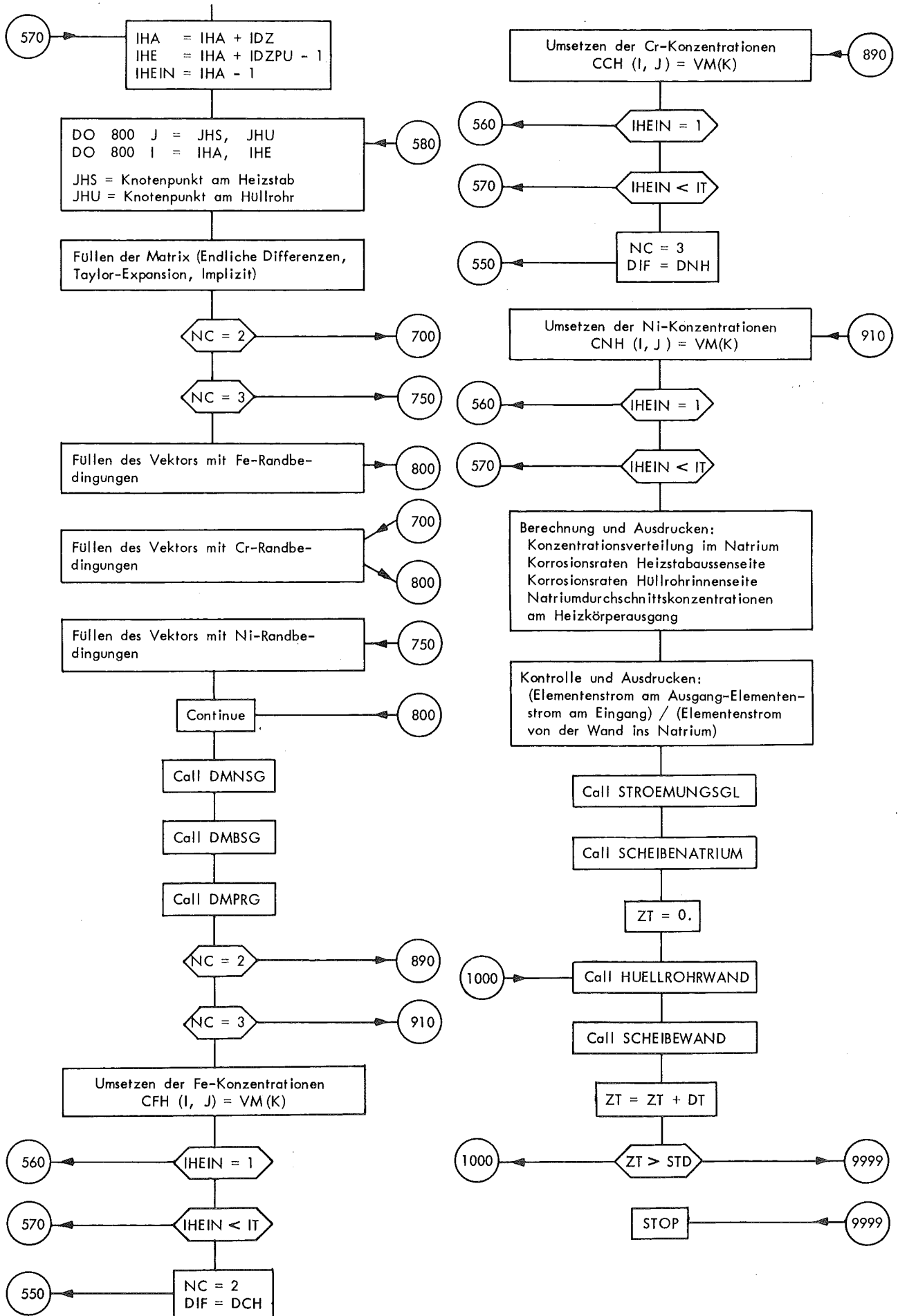
Indizes

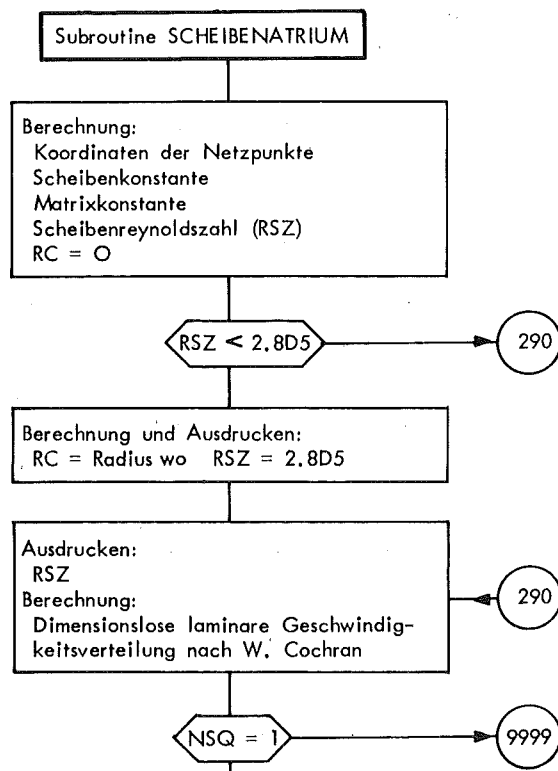
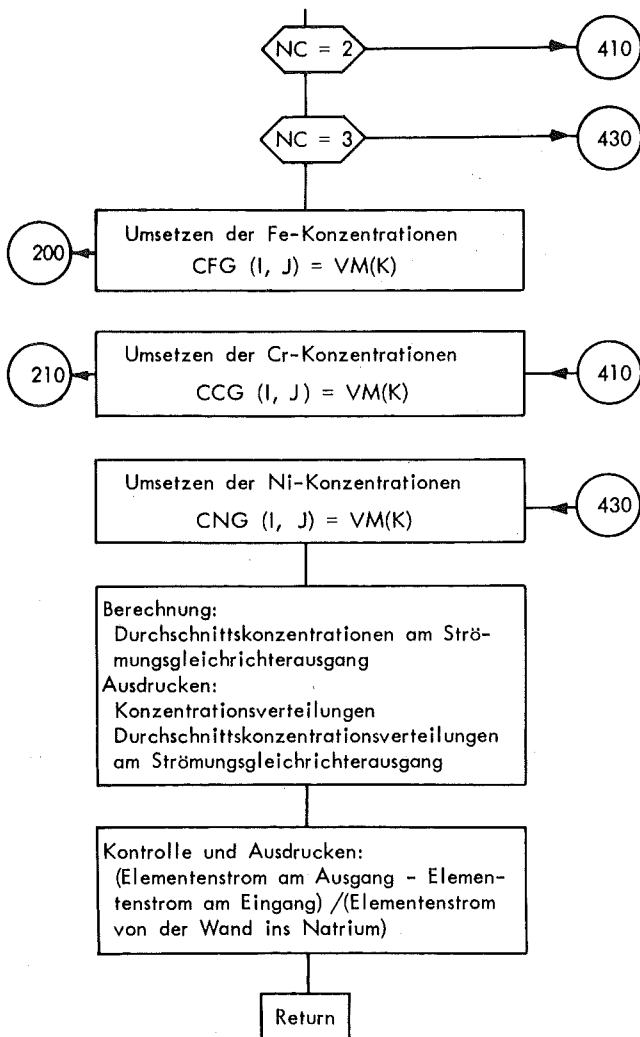
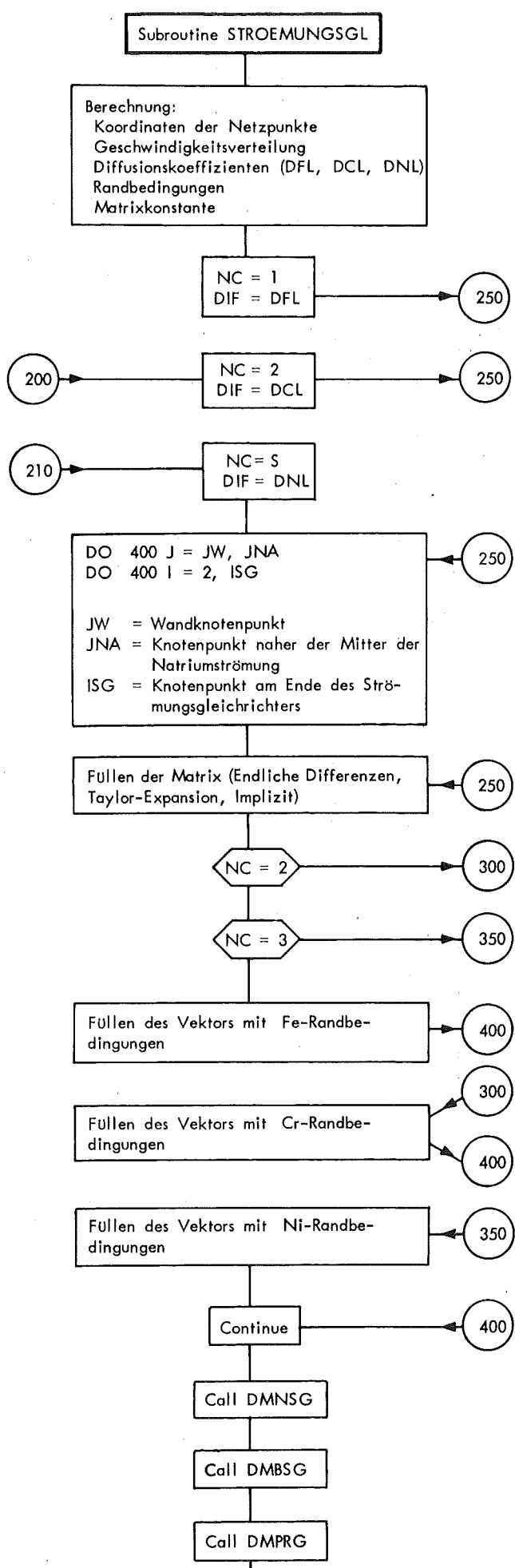
A	=	Ausgang
AS	=	Anströmung Scheibe
Cr	=	Chrom
DAS	=	Durchschnitt Ausgang Strömungsgleichrichter
E	=	Eingang
Fe-Cr	=	Chrom in Eisen
Fe-Na	=	Eisen in Natrium
Fe-Ni	=	Nickel in Eisen
Fe-W	=	Eisen in der Wand
Gr	=	Grundwerkstoff
HS	=	Heizstab
HR	=	Hüllrohr
K-Gr	=	Korngrenze
Kr	=	Kristall
LE	=	Legierungselement
m	=	molekular
Na	=	Natrium
Ni	=	Nickel
r	=	radial
S	=	Scheibe
s	=	Sättigung
t	=	turbulent
W	=	Wand
z	=	axial

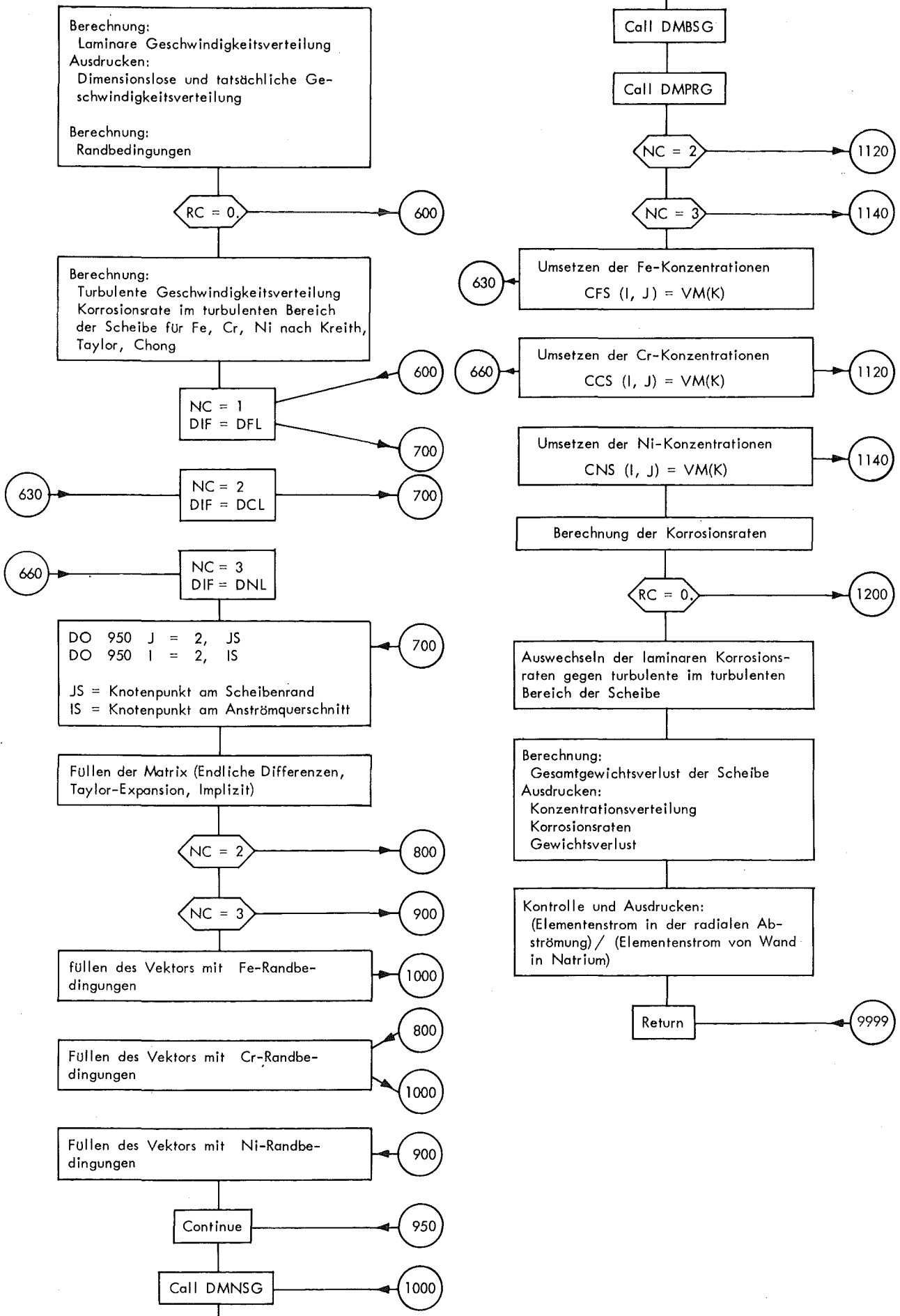
12. Anhang A

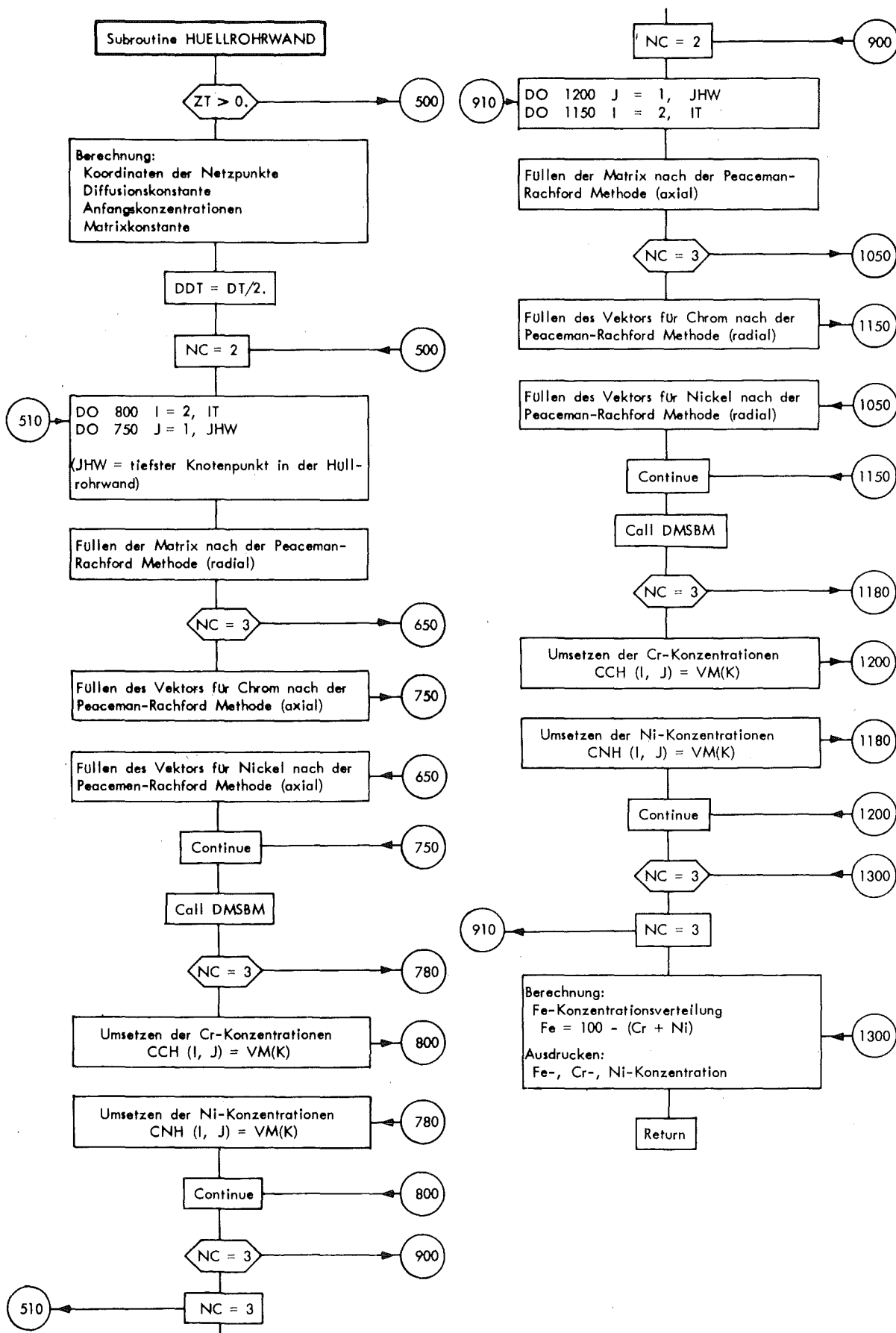
Flußdiagramm des Rechenprogramms für die Testsimulation

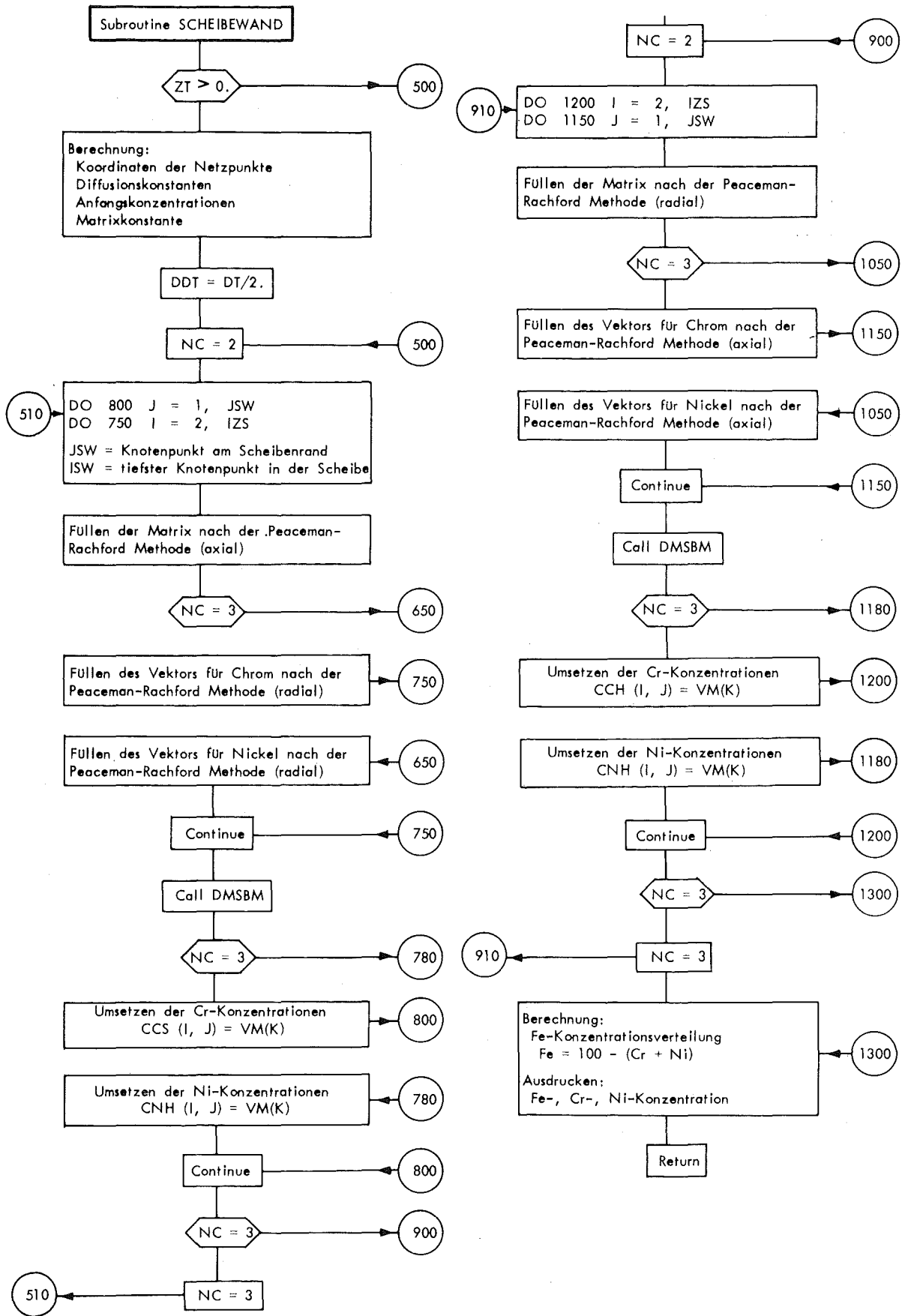


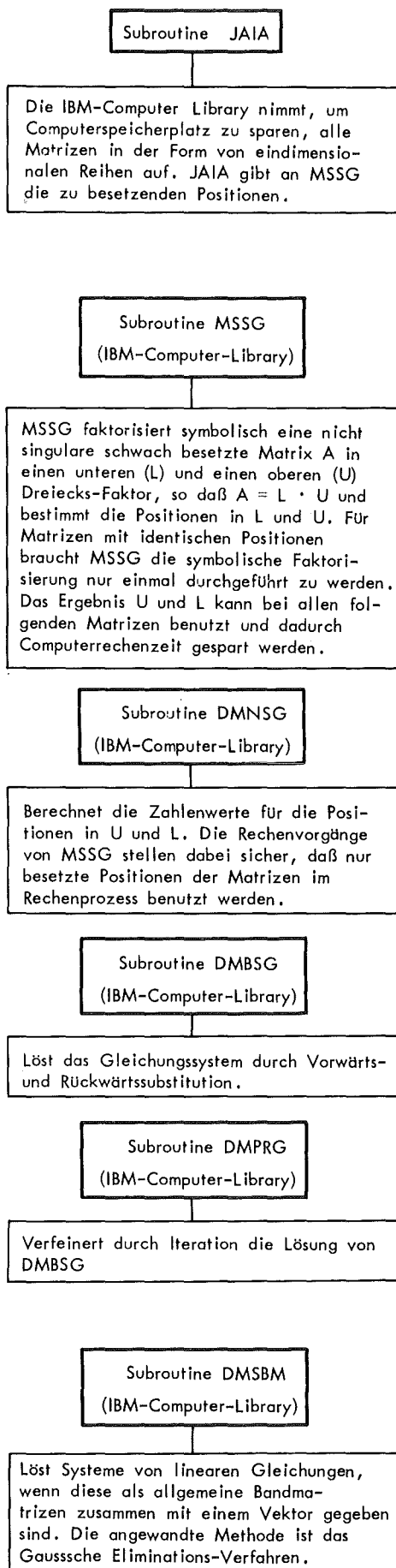










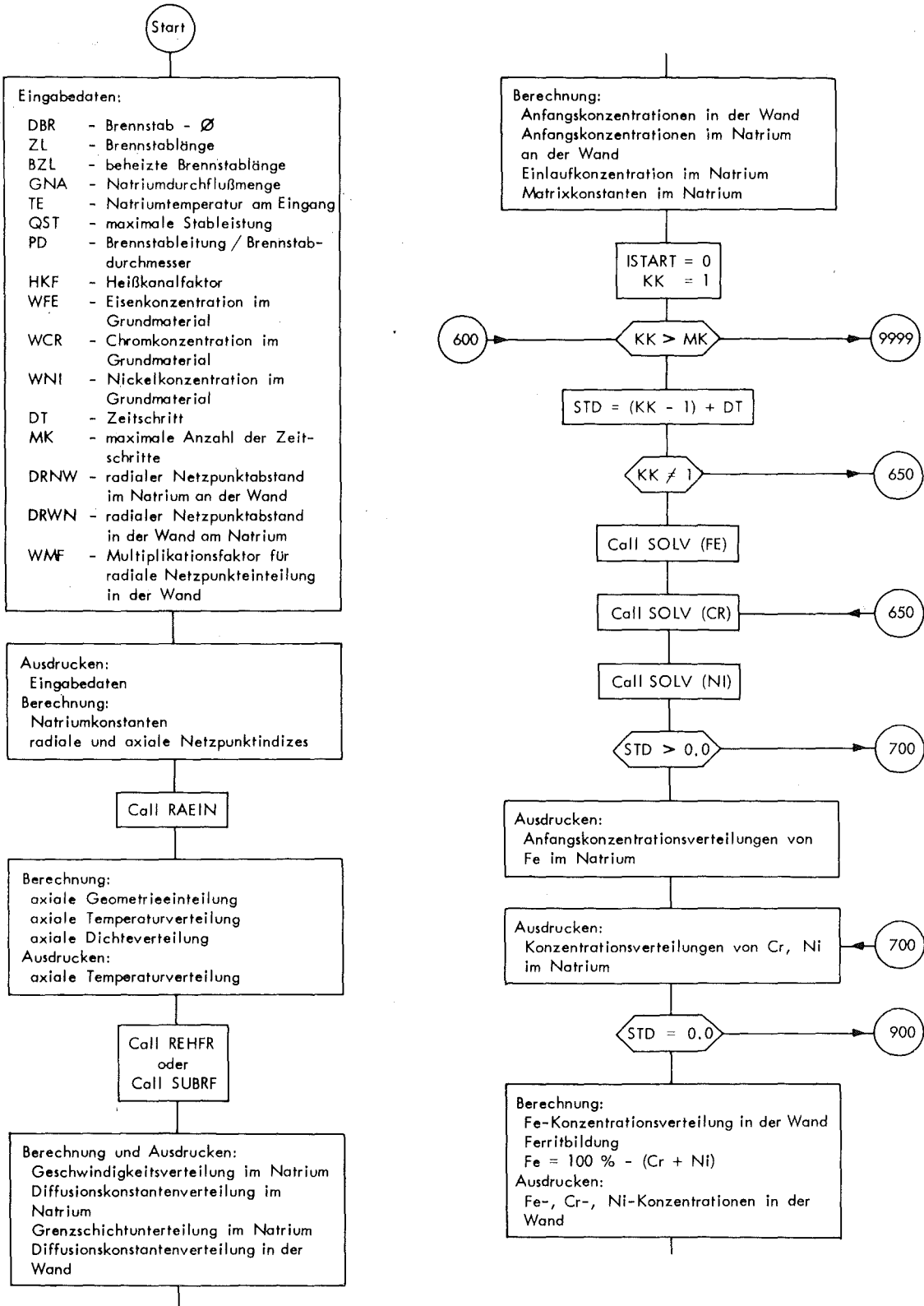


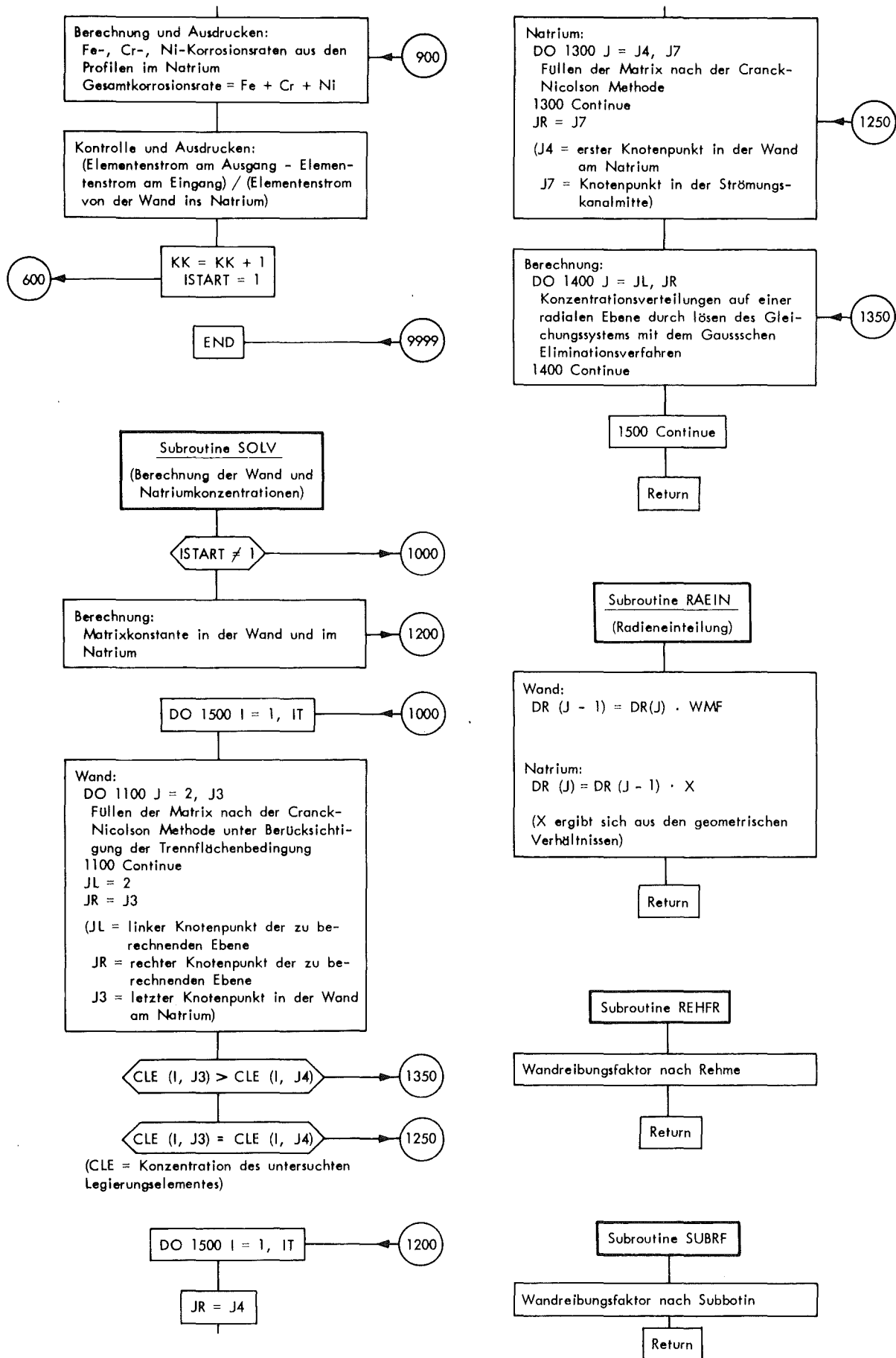
Bemerkung:

Die im Anhang A und B beschriebenen Computerprogramme berücksichtigen nicht die in Abhängigkeit von der Fe-Korrosionsrate in Lösung gehenden Cr- und Ni-Mengen (siehe Abschnitt 4 und 6). Das in Lösung gehende Cr oder Ni gelangt nur durch Diffusion in das Natrium. Der Charakter der Wandkonzentrationsprofile ändert sich deshalb nicht. Da die Differenzen zwischen den Matrixwerten und den Konzentrationsprofilen dadurch nur $\sim 5\%$ geringer werden, wurden die Berechnungen nicht wiederholt.

13. Anhang B

Flußdiagramm des Rechenprogramms für die Brennstab-Korrosionssimulation





14. Anhang C

Zur Lösung der Differentialgleichungen

Jede numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungen hat zwei wesentliche Fehlerquellen welche die Lösungsgenauigkeit beeinflussen:

- 1) Den Konvergenzfehler, der dadurch entsteht, daß die gewählte Differenzgleichung die Differentialgleichung nicht exakt darstellen kann, und
- 2) den Stabilitätsfehler, der durch Rundungen, die bei jeder Berechnung mit einer endlichen Anzahl von Dezimalstellen notwendig sind, hervorgerufen wird.

Allgemein

Für die Testsimulation als auch für die Berechnung der Korrosionsraten entlang des Brennstabes wurde zur Diskretisierung der partiellen Differentialgleichungen die Taylor-Reihen-Expansion angewandt.

Zur erhöhten Lösungsgenauigkeit und Stabilität wurde stets mit der doppelten Computergenauigkeit (16 Dezimalstellen) gerechnet.

Testsimulation

Die durch die Diskretisierung im Bereich des Natriums gültigen Gleichungssysteme (6 x 500 Punkte) wurden implizit gelöst. Dabei fand ein in der Computersoftware zur Verfügung stehendes Subroutine-System Verwendung. Für die erste Näherung kam in diesem System das Gauss'sche Eliminationsverfahren zur Anwendung und mittels der Gauss-Seidel-Methode wurde die Genauigkeit der Lösung bis auf einen vom Benutzer spezifizierten Wert verbessert.

Im Bereich der Wände kam für das zeitabhängige Gleichungssystem die implizite und zeitstabile (auch für zylindrische Koordinaten, Özisik / 40 /) Methode der alternierenden Richtung nach Peaceman und Rachford zum Einsatz.

Die dabei erzeugten Gleichungs-Systeme (mit maximal 120 Punkten) wurden mit dem Gauss'schen Eliminations-Verfahren (ebenfalls aus der Computer-Software) direkt gelöst.

Bis heute sind noch keine brauchbaren Methoden zur Berechnung der Diskretisierungsfehler für partielle elliptische Differentialgleichungen bekannt (Smith / 56 /). Deshalb wurde zur Überprüfung die übliche Maschen- und Zeitschrittänderung angewandt. Zwischen den zur Prüfung benutzten Maschenweiten konnten keine Abweichungen in den ausgedruckten fünfstelligen Zahlen beobachtet werden.

Als zusätzliche Prüfung kam noch ein Vergleich zwischen der Legierungselementenstrom-Zunahme in Strömungsrichtung und den die Wand verlassenden Legierungselementen-Mengen hinzu. Der Zweck dieser Prüfung war Programmierfehler und Unregelmäßigkeiten der Felder aufzuzeigen. Die Mengenstromunterschiede lagen unter 1 %.

Brennstab

Hierbei wurde das parabolische Gleichungssystem und seine Randbedingungen mit der zeitstabilen Crank-Nicolson Methode in Verbindung mit dem Gauss'schen Eliminationsverfahren gelöst (max. 60 radiale Punkte).

Diese Berechnungen wurden in derselben Weise wie die der Testsimulation überprüft. Die Mengenstromunterschiede lagen hier bei ~ 2 % bedingt durch den rapid ansteigenden und wieder abfallenden Temperaturgradienten.

15. Literatur

- / 1 / H. Böhm, W. Dienst, K. Kummerer, Arbeiten zur Brennelement-Entwicklung für den Schnellen Brutreaktor SNR-300, KFK 1999, September 1974
- / 2 / D. Sundusky, S. Armijo, W. Wagner, J. Nucl. Mat. 46, 1973
- / 3 / R. Lockhardt, R. Blair, GEAP-4881, 1967
- / 4 / A. Thorley, C. Tyzack, The Corrosion Behavior of Steels and Nickel Alloys in High Temperature Sodium, IAEA Symposium on Alkali Metal Coolants, Vienna, Austria, 1966
- / 5 / F. Comprelli, R. Young, E. Zebroski, A. Dutina, Effect of Mass-Transfer, and of Changes in Properties on Austenitic Steel in Flowing Sodium, IAEA Symposium on Alkali Metal Coolants, Vienna, Austria, 1966
- / 6 / J. Weeks, L. Isaacs, Corrosion and Deposition of Steels and Nickel Alloys in Liquid Sodium, BNL-15731, 1971
- / 7 / P. Roy, M. Schad, J. Nucl. Mat. 47, 1973
- / 8 / J. Draley, J. Weeks, Corrosion by Liquid Metals, Plenum Press, New York - London, 1970
- / 9 / H. Borgstedt, W. Dietz, KFK 1932, 1974
- / 10 / P. Roy, M. Gebhardt, GEAP-13548, 1969
- / 11 / P. Roy, G. Wozadlo, GEAP-13569, 1970
- / 12 / S. Jansson, Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium, The Metallurgical Society, Proc. of the Symp., Detroit, 1971

- / 13 / M. Rowland, D. Plumlee, R. Young, GEAP-4831, 1965
- / 14 / L. Epstein, Static and Dynamic Corrosion Mass Transfer in Liquid Metal Systems, CEP53, 67, 1957
- / 15 / J. Mottley, GEAP-4313, 1964
- / 16 / A. C. Riddiford, The rotating Disk System, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 4, 47-116, 1964
- / 17 / H. Schlichting, Laminare Strahlausbreitung, ZAMM 13, 260-263 1933
- / 18 / H. B. Squire, Radial Jets, Fifty years of boundary layer research, 47-55, Braunschweig, 1955
- / 19 / W. G. Cochran, The Flow Due to a Rotating Disk, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 30, 365-375, 1934
- / 20 / R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, Transport Phenomena, John Wiley and Son, New York, 1960
- / 21 / W. Rohsenow, H. Choi, Mass and Momentum Transfer, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 1961
- / 22 / W. Jost, Diffusion, Academic Press, New York, 1952
- / 23 / H. Langhaar, Steady Flow in the Transition Length of a Straight Tube, Journal of Appl. Mechanics, June 1942
- / 24 / S. Epstein, J. Rutherford, Diffusion in Liquid Sodium, BNL 50149(s-71), 1968
- / 25 / E. Reed, J. Droher, Solubility and Diffusivity of Inert Gases in Liquid Sodium, Potassium and NaK, LMEC-69-36, LMEC, 1970

- / 26 / A. Cottrell, Theoretical Structural Metallurgy, St. Martin Press Inc., New York, 1957
- / 27 / I. Schreinlechner, I. Huber, P. Sattler, J. Kozuh, H. Konvicka, Ergebnisbericht 1974 Ausbau des Analytischen Services für Flüssigmetallanlagen, SGAE, Bericht-Nr. 2485, August 1975
- / 28 / S. V. Krishnawany, S. B. McLane, E. W. Müller Effect of annealing on the surface composition of stainless steel 410, Journal of Vacuum Science and Technology, Volum 11, Nr. 5, 1974
- / 29 / T. D. Claar, Solubilities of Metallic Elements in Liquid Sodium, Reactor Technology, Vol. 13, No. 2, 1970
- / 30 / R. Baus, A. Bogard, J. Grand, L. Lockhart, R. Miller, D. Williams, The Solubility of Structural Materials in Sodium, Proceedings Int. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, Vol. 9, pp 356-363, United Nations, New York
- / 31 / T. Kovacina, R. Miller, Solubility of Nickel in Liquid Sodium of High Oxygen Content, Report NRL-6890, Naval Research Laboratory, 1969
- / 32 / M. Schad, Study of Diffusion Influence on Sodium Mass Transfer, Thesis, Mechanical Engineering, University of Santa Clara, 1972
- / 33 / R. Eichleburger, Solubility of Oxygen in Sodium, AI, AEC-12685, 1968
- / 34 / H. U. Borgstedt, Z. Peric, G. Wittig, KFK 1941, 1974
- / 35 / B. Davies, M. Polley, G. Skyrme, Physical Models of Mass-Transport of Iron and Nickel in Liquid Sodium Systems, Berkeley Nuclear Laboratories RD/B/M3548, Dezember 1975

- / 36 / F. Kreith, J. Taylor, J. Chong, Heat and Mass Transfer from a Rotating Disk, Journal of Heat Transfer, 95-105, May 1959
- / 37 / N. Gregory, J. Stuart, W. Walker, On the Stability of Three-Dimensional Boundary Layers with Application to Flow Due to a Rotation Disk, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Mathematical and Physical Sciences, series A, Vol. 248, 1956
- / 38 / T. Theodorsen, A. Regier, Experiments on Drag of Revolving Disks, Cylinders and Streamlined Rods at High Speeds, NACA Rep. No. 793, 1944
- / 39 / H. Schlichting, Boundary-Layer Theory, Sixth Edition, McGraw-Hill, New York, 1968
- / 40 / M. Özisik, Boundary Value Problems of Heat Conduction, Internationale Textbook Company, Scranton, Pennsylvania, 1968
- / 41 / H. Schneider, H. Schumann, über die spektralanalytische Untersuchung von Korrosions- bzw. Diffusionszonen korrodierter Hüllmaterialwerkstoffe unter Verwendung einer Glimmentladelampe KFK 2009, 1974
- / 42 / H. Borgstedt, H. Huber, Anwendung des Rasterelektronenmikroskops mit energiedispersem Röntgenspektrometer zur Untersuchung von Natriumkorrosion und Massentransport, KFK 2137, März 1975
- / 43 / H. U. Borgstedt, J. Nucl. Mat. 54, 1974
- / 44 / E. Beraha, Prkt. Metallography, Band 5, 443-451, 501-508, 1965

- / 45 / W. Eifler und R. Nijsing, Berechnung der turbulenten Geschwindigkeitsverteilung und der Wandreibung in unendlich ausgedehnten, parallel angeströmten Stabbündeln, Wärme- und Stoffübertragung Bd 2, 246-256, 1969
- / 46 / D. Smidt, Reaktortechnik Band 1, G. Braun, Karlsruhe, 1971
- / 47 / R. Möller, H. Tschöke, M. Kolodziej, Experimentelle Bestimmung von Temperaturfeldern in Natriumdurchströmten Bündeln mit hexagonaler Stabanordnung und Gitterförmigen Abstandshaltern, KFK 2356, 1976
- / 48 / K. Rehme, Pressure Drop Performance of Rod Bundles in hexagonal Arrangements, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 15, 2499-2517, 1971
- / 49 / B. Kjellström, Studies of Turbulent Flow Parallel to a Rod Bundle of Triangular Array, Aktiebolaget Atomenergi, Studsvik, Nyköping, Sweden, AE-487, 1974
- / 50 / H. Blasius, Das Ähnlichkeitsgesetz bei Reibungsvorgängen in Flüssigkeiten, Forschung. Arb. Ing.-Wes., No. 131, Berlin (1913)
- / 51 / J. Nikuradse, Gesetzmäßigkeit der turbulenten Strömung in glatten Röhren, Forschg. Arb. Ing.-Wes. No. 356 (1932)
- / 52 / J. T. Davies, Turbulence Phenomena, Academie Press, New York and London, 1972
- / 53 / L. Prandtl, Über die ausgebildete Turbulenz, ZAM 5, 1925
- / 54 / D. Spalding, Mathematical Models of Turbulence, Lecture 2, Imperial College, Mech. Eng. Dep., 1971

- / 55 / R. van Driest, On turbulent Flow near a wall, J. o. Aerospace Sciences, Vol. 23, 1956
- / 56 / G. Smith, Numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungen, Vieweg, Paperback, 1970
- / 57 / J. Weber, In-Reactor Corrosion Behavior of Stainless Steel in High Temperatur Sodium, Proc, Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, 1976
- / 58 / W. Brehm, Effect of oxygen in sodium upon Radionuclide, Release from Austenitic Stainless Steel, HEDL-SA-985, Sept. 1975
- / 59 / W. Brehm, et.al., Techniques for Studying Corrosion and Deposition of Radioactive Materials in Sodium Loop, HEDL-SA-986, Sept. 1975
- / 60 / B. Kolster, Mechanism of Fe- and Cr-Transport by Liquid Sodium in Non-Isothermal Loop Systems, August 1974, J. o. Nucl. Materials 55, 155-168, 1975
- / 61 / G. Skyrme, Physical Models of Corrosion of Iron and Nickel in Liquid Sodium, RD/B/N 3516, Nov. 1975
- / 62 / M. Polley, An Investigation of the possible Influence of Particles on the Corrosion of Iron in a Sodium Loop, RD/B/N3506, Nov. 1975
- / 63 / M. Polley, G. Skyrme, A Computer Simulation of Iron Corrosion in a Sodium Loop using the Fleitman-Isaacs Solubility Relation RD/B/N 3528, Nov. 1975
- / 64 / J. Atwood, HEDL-Quarterly Technical Report, Jan., Feb., March 1975, HEDL-TME-75-3, 1975

/ 65 / P. Roy, G. P. Wozadlo, Carbon Transport Methods under a
Temperaturgradient in Flowing Sodium, GEAP-13569, April 1970.