

KfK 4018
März 1986

Die Sorption von Zink an Nickel aus Natrium

K. Schmidt
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4018

Die Sorption von Zink an Nickel
aus Natrium *)

Karlheinz Schmidt

*) Von der Fakultät Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

In schnellen Brutreaktoren kommt es u. a. durch Zn-65, das als Verunreinigung im Natrium enthalten ist, zu einer erhöhten Strahlenbelastung des Personals. Um Zink selektiv aus dem Natrium zu entfernen, wurden Nickelcoupons in das Natrium eingebracht.

Die Sorption des Zinks an Nickel aus Natrium wurde in dieser Arbeit eingehend untersucht. Dabei wurden insbesondere die Abhängigkeiten von der Temperatur (260°C bis 500°C), vom Durchfluß (16 cm/s bis 80 cm/s), von der Zinkkonzentration (3 ppm bis 19 ppm), von der Zeit (50 h bis 500 h) und von der Oberflächenbeschaffenheit untersucht.

Der Vorgang der Zinksorption führt dabei zur Bildung der intermetallischen Verbindung NiZn. Die Dicke der NiZn-Schicht, und damit die Menge an sorbiertem Zink, ergibt sich dabei aus der Konkurrenz von Sorption einerseits und Korrosion der Couponoberfläche andererseits.

Die Gesamtaktivierungsenergie des Sorptionsprozesses beträgt 70 kJ/mol, und die des Korrosionsprozesses 95 kJ/mol.

Abstract

The Sorption of Zinc on Nickel out of Sodium

In some Liquid Metal cooled Fast Breeder Reactors (LMFBRs) you can find Zn-65 as an impurity in the sodium. This radionuclide causes among others a radiation dose. To remove zinc selective out of the sodium sheet metal of nickel was hanged into the sodium.

The sorption of zinc on nickel out of sodium was investigated in detail in this thesis. Especially the dependences of this sorption caused by temperature (260°C to 500°C), sodium flux (16 cm/s to 80 cm/s), concentration of zinc in sodium (3 ppm to 19 ppm), time of exposition (50 h to 500 h) and constitution of the nickel surface were investigated.

The process of zinc sorption buildt up a layer of the intermetallic compound NiZn. The thickness of this layer - and with that the amount of sorbed zinc - was caused by the competition of sorption and corrosion.

The total activation energy of the sorption process was 70 kJ/mol and the activation energy of corrosion was 95 kJ/mol.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
1.1 Aufgabenstellung	1
1.2 Allgemeine Problematik	2
2 Theoretische Grundlagen	6
2.1 Diffusionsvorgänge	6
2.2 Das System Nickel/Zink	10
2.3 Korrosionsvorgänge	11
3 Vorversuche	14
3.1 Ablöseversuche	14
3.1.1 Salpetersäure	14
3.1.2 Natrium- und Kaliumhydroxid	15
3.1.3 Verschiedene Mineralsäuren und Essigsäure	17
3.2 Statische Versuche	22
3.2.1 Verwendete Bleche	22
3.2.2 Kapselversuche	23
4 Natriumkreislauf	28
4.1 Werkstoffauswahl und Auslegung	28
4.2 Aufbau der Anlage	29
4.2.1 Hauptkreis	29
4.2.1.1 Elektromagnetische Pumpe 1EMP	29
4.2.1.2 Durchflußmesser Fi1 Fi2	29
4.2.1.3 Wärmetauscher 1WT	30
4.2.1.4 Erhitzer 1E	30
4.2.1.5 Testteile TT1 TT2	30
4.2.1.6 Ausgleichsgefäß 1AU	31

4.2.1.7 Natriumdampfabscheider 1AB2	31
4.2.2 Nebenkreis	31
4.2.2.1 Kühlfall 2KF	32
4.2.2.2 Wärmetauscher 3WT	32
4.2.2.3 Durchflußmesser Fi3	32
4.2.2.4 Erhitzer 3E	32
4.2.2.5 Sauerstoffsonde 3B	33
4.3 Funktionsweise	33
4.4 Sicherheit der Anlage	35
5 Analytische Verfahren	37
5.1 Messung der Tiefenprofile	37
5.1.1 Rasterelektronenmikroskopie	37
5.1.2 Sputtern und Augerelektronenspektroskopie	40
5.2 Aktivitätsmessung	47
5.2.1 Aktivitätsmessung am Natriumkreislauf	49
5.2.2 Aktivitätsmessung der Blechproben	50
5.3 Strukturbestimmung	51
6 Ergebnisse und Diskussion	52
6.1 Ergebnisse der Vorversuche	52
6.2 Dynamische Experimente am Natriumkreislauf	52
6.2.1 Überblick	53
6.2.2 Strukturbestimmung	54
6.2.3 Konzentrationsabhängigkeit	56
6.2.4 Temperaturabhängigkeit	58
6.2.5 Abhängigkeit von der Durchflußgeschwindigkeit	61
6.2.6 Zeitabhängigkeit	63
6.2.7 Oberflächenabhängigkeit	65
6.2.8 Materialabhängigkeit	72
6.2.9 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten	75
6.2.10 Mechanismus der Zinksorption	80
6.2.11 Übertragbarkeit auf Reaktorbedingungen	82

7 Zusammenfassung	85
7.1 Ergebnisse dieser Arbeit	85
7.2 Konsequenzen für den Reaktoreinsatz	86
8 Literatur	87
9 Anhang	90
9.1 Tabellen	90
9.2 Abbildungen	104

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

In "schnellen Brutreaktoren" treten im Kühlmittel Natrium metallische Verunreinigungen auf, die zu einer verstärkten Strahlenbelastung des Personals führen. Zu diesen Verunreinigungen zählt u. a. auch Zink, das mit Nickel selektiv aus dem Natrium entfernt werden kann. Anordnungen im Reaktor, die dazu dienen radioaktive Verunreinigungen aus dem Natrium zu entfernen werden als Radionuklidfallen (RNF) bezeichnet.

Zur Optimierung der Wirkungsweise von Radionuklidfallen war es notwendig, den Einfluß insbesondere der Temperatur auf die Sorption von Zink an Nickel aus strömendem Natrium zu untersuchen. Da sich Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten des Primärnatriums in Versuchsreaktoren wie der KNK-II (Kompakte Natriumgekühlte Kernreaktoranlage) nur in sehr beschränkter Weise nach den Wünschen eines einzelnen Experimentators richten können, mußte ein Natriumkreislauf gebaut werden. Dieser Kreislauf sollte das Arbeiten mit Radionukliden in Natrium und das Einstellen reaktorähnlicher Natrium-Bedingungen (Konzentration, Temperatur, Geschwindigkeit) ermöglichen. Dabei war von vornherein klar, daß in einem derartigen Kreislauf nur solche radioaktiven Stoffe untersucht werden können, die in Natrium in gelöster Form vorliegen (z. B. Zn (Zn-65)), nicht aber solche, die zumindest teilweise als Partikel im Reaktor umlaufen (z. B. Mn-54, Co-58, Co-60).

Die Aufgabe bestand also darin, den Einfluß verschiedener Parameter auf die Sorption von markiertem (aktiviertem) Zink (Zn-65) aus strömendem Natrium an Nickeloberflächen zu untersuchen. In Verbindung mit Oberflächenanalysen sollten die physikalisch-chemischen Grundlagen des Sorptionsvorganges geklärt werden. Die Ergebnisse sollten zu einer Optimierung des Betriebs von Radionuklidfallen bei der Abscheidung von Zink (Zn-65) aus strömendem Primärnatrium von natriumgekühlten Kernreaktoren verwendet werden.

1.2 Allgemeine Problematik

Ein wesentlicher Grund für die Auswahl von Natrium als Kühlmittel in schnellen Brutreaktoren ist seine gute Wärmeleitfähigkeit, die etwa 100 mal größer ist als die von Wasser. Das verwendete Natrium ist zwar sehr rein, doch es enthält immer noch Spuren von Verunreinigungen, die zum Teil noch aus dem Herstellungsprozeß herrühren, zum Teil durch Korrosion aus den Werkstoffen stammen, aus denen Rohrleitungen und Komponenten der Natriumkreisläufe gefertigt worden sind.

Werden diese Verunreinigungen mit dem Natrium eines Primärkühlkreislaufs durch den Reaktorkern transportiert, so können sie durch Kernreaktionen (z. B. durch n,γ -Prozeß) in radioaktive Nuklide umgewandelt - aktiviert - werden. Man spricht von Aktivierungsprodukten bzw. von "aktivierten Korrosionsprodukten" im Primärkühlsystem eines Reaktors

Die Bildung dieser Aktivierungsprodukte lässt sich im Prinzip mit der bekannten Aktivierungsgleichung (I) beschreiben (1):

$$A = \sigma \Phi \frac{G}{M} h N_A (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} \quad (I)$$

A = Aktivität (Bequerel, Bq)

σ = Wirkungsquerschnitt (10^{-24} cm^2)

Φ = Neutronenfluß ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

G = Masse des bestrahlten Stoffes (g)

M = Atomgewicht des Stoffes (g Mol^{-1})

h = relative Häufigkeit des aktivierten Stoffes im Element

λ = Zerfallskonstante (s^{-1})

N_A = Avogadro'sche Zahl ($6,023 \times 10^{23} \text{ Atome Mol}^{-1}$)

Während man jedoch bei Aktivierungsanalysen Φ und σ konstant halten kann und G genau bekannt ist, variieren bei der Aktivierung von Korrosionsprodukten in einem Primärkühlmittel alle drei Größen zeitlich und räumlich. Durch aufwendige Rechenprogramme können zwar die variablen Werte von Φ und σ für jedes einzelne Radionuklid berücksichtigt werden, wegen der geringen Masse der vom Natrium transportierten Ausgangskerne ist jedoch eine Bestimmung von G - etwa durch chemische Analyse - nur in Ausnahmefällen möglich.

Die im Core aktivierten Nuklide können nun durch das Primärkühlmittel Natrium im gesamten Primärsystem und in den primären Reinigungssystemen verteilt werden. Nach Abschalten des Reaktors klingen die Nuklide entsprechend ihrer Halbwertszeit ab. Die Hauptaktivität während des Reaktorbetriebs und unmittelbar nach dem Abschalten wird durch Na-24 verursacht. Da dieses Nuklid eine Halbwertszeit von 14,96 Stunden hat, kann man nach dem Abschalten 12 bis 14 Tage warten, ehe Na-Proben entnommen, oder Wartungs- und Reparaturarbeiten durchgeführt werden. Nach dieser Zeit ist die Aktivität des Natrium-24 um ca. 6 Zehnerpotenzen abgesunken; die Restaktivität wird durch andere Nuklide bestimmt, deren Halbwertszeiten so lang sind, daß ein Warten bis zu deren Abklingen nicht möglich ist.

In Tabelle 1 sind als Beispiel Radionuklide und deren Aktivitätskonzentrationen zusammengestellt worden, die nach einer Abklingzeit > 14 Tage in den Proben aus dem Primärnatrium der KNK-II gefunden wurden.

Nuklid	HWZ	nCi/gNa	KBq/gNa
Na-22	2, 602a	600	22, 2
Mn-54	312, 2d	360	13, 3
Zn-65	244, 1d	173	6, 40
Ag-110m	249, 9d	140	5, 20
Sb-122	2, 7d	128	4, 70
Sb-124	60, 30d	39	1, 40
Cs-137	30, 17a	19	0, 72
Co-58	70, 78d	1, 3	0, 05

Tab. 1: Radionuklide im KNK-II-Primärnatrium (2)

Man kann aus der Tabelle ersehen, daß mit Ausnahme von Cs-137, das als Spaltprodukt aus defekten Versuchsbrennstäben stammt, nur Aktivierungsprodukte das Aktivitätsinventar des Primärnatriums bestimmen.

Ein erster Schritt, um die Strahlenbelastung bei Inspektions-, Wartungs- und Reparaturarbeiten an flüssigmetallgekühlten Reaktoren zu verringern, ist das Ablassen des radioaktiven Primärkühlmittels Natrium in den abgeschirmten Vorratstank. Mit dem Natrium gelangen Na-22 und Ag-110m praktisch vollständig in den Ablaßtank. Auf der anderen Seite lagern sich Radionuklide an den Wänden von Rohrleitungen und Komponenten des Primärsystems ab, während das Primärkühlmittel noch umgepumpt wird. Deshalb kann das γ -Strahlenfeld am Primärkreislauf auch dann noch beträchtlich sein, wenn das Natrium bereits abgelassen worden ist.

Man muß daher versuchen, das Primärnatrium zu einem Zeitpunkt zu reinigen, wenn die belastenden γ -Strahler noch nicht an Stellen abgelagert worden sind, die für anstehende Arbeiten begehbar sein müssen. Das einzige Reinigungsverfahren, das bisher in allen betriebenen flüssigmetallgekühlten Reaktoren verfügbar ist, ist das Ausfrieren von Verunreinigungen wie Na_2O und NaH in Kühlfallen.

Wegen der sehr geringen Konzentration der meisten Radionuklide im Primärnatrium haben solche Kühlfallen nur in wenigen Ausnahmefällen eine Reinigungswirkung für radioaktive Stoffe. In einigen Ländern, in denen natriumgekühlte Kernreaktoren arbeiten, bemüht man sich daher seit etwa 10 Jahren, besondere Radionuklidfallen (RNF) zu entwickeln. Wenn die Wirkungsweise solcher Fallen auf chemischen Reaktionen beruht, so ist von vornherein klar, daß nicht etwa alle Radionuklide von einem RNF-Typ aus dem Natrium entfernt werden können. Man wird sich darauf beschränken müssen, solche Radionuklide abzuscheiden, die einen wesentlichen Einfluß auf die Strahlenbelastung des Betriebspersonals haben. Das werden also Radionuklide sein, die

- relativ lange Halbwertszeiten haben (Na-24 muß sowieso erst in 12,5 Tagen um den Faktor 10^6 abklingen, ehe mit Arbeiten am Primärsystem begonnen werden kann),
- Emitter von harten γ -Quanten sind (α -, β - und weiche γ -Strahlen werden von den Stahlwandungen und der thermischen Isolation absorbiert), und
- eine Tendenz zur Deposition im kälteren Teil der Anlage haben (der "heiße Teil" ist durch Aktivierung ohnehin stark radioaktiv und damit "unbegehbar").

Betrachtet man daraufhin noch einmal Tabelle 1, so sind die beiden Aktivierungsprodukte Mn-54 und Zn-65 solche Radionuklide, die aus dem umlaufenden Primärnatrium mit Hilfe einer RNF abgeschieden werden sollten. Für Mn-54 gilt das für alle Brutreaktoren, für Zn-65 nach den bekannt gewordenen Untersuchungen neben KNK-II auch für DFR in Dounreay/UK und für BN 350 in Schewtschenko/UDSSR.

In Analogie zu einer ähnlichen Wirkungsweise in der Vakuumtechnik werden Substanzen, die in einer RNF kleine Substanzmengen abscheiden, als "Getter" bezeichnet. Als Getter sind natürlich nur Substanzen geeignet, die bei einer möglichst guten Abscheidewirkung das Reaktorsystem nicht ihrerseits belasten. Am EBR-II (Idaho Falls/USA) und an der KNK-II wurde unabhängig voneinander gefunden, daß sich metallisches Nickel als Gettermaterial für Mn-54, Zn-65, Co-58 und Co-60 (in KNK-II nur selten meßbar) eignet (3) (4).

Die amerikanische RNF ist fest mit einem Brennstabbündel an dessen Kühlmittelaustritt (oben) verbunden. Das hat den Vorteil, daß beladene Fallen zum Auswechseln keine besonderen Vorrichtungen oder Handhabungsschritte erfordern. Beladene Fallen werden mit dem Brennelement ausgewechselt. Alle Freisetzungsmodele für Korrosionsprodukte (also auch für bereits aktivierte Korrosionsprodukte, die nur im Kernbereich vorliegen können) zeigen eine mit steigender Temperatur ansteigende Freisetzung. Die Edelstahlkomponenten mit der höchsten im System vorkommenden Temperatur sind natürlich die Brennstab-Hüllrohre.

Durch die Position einer RNF am Brennelement-Austritt sollen Mn-54, Co-58 und Co-60 möglichst kurz nach ihrer Freisetzung abgefangen werden, ehe sie in das weitere Kühlsystem gelangen können.

Ein Nachteil der amerikanischen RNF kann aber sein, daß ihre Temperatur fest an die BE-Austrittstemperatur des Natriums gebunden, damit also nicht variabel ist.

Die Karlsruher Experimentier-Radionuklidfallen sind besondere Komponenten und erfordern daher zum Auswechseln besondere Handhabungsschritte. Sie sind aber in Bezug auf Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit variabel.

2 Theoretische Grundlagen

Bei der Sorption von Zink an Nickel aus Natrium sind verschiedene Mechanismen denkbar. Zum Ersten wäre es möglich, daß Zink oberflächlich an Nickel sorbiert wird und sich so eine Zinkschicht auf einer Nickelunterlage ausbildet. Dabei würde es sich nicht um eine Physisorption, sondern - zumindest bis zur monoatomaren Belegung - um eine Chemisorption handeln, da Nickel, im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen, Zink sehr stark sorbiert. Es wurde jedoch beobachtet, daß Nickel größere Mengen an Zink selektiv sorbiert (mehr als monoatomare Belegung), so daß ein zweiter Mechanismus wahrscheinlicher ist. Diese zweite Möglichkeit besteht darin, daß Zink in das Nickel eindiffundiert und sich dabei entweder eine feste Lösung, oder eine intermetallische Verbindung mit neuer Struktur bildet.

Bei diesen beiden Möglichkeiten muß noch in Betracht gezogen werden, daß eine Korrosion der festen Metalle in flüssigem Natrium stattfinden kann.

Die theoretischen Grundlagen dieser verschiedenen möglichen Prozesse sollen im folgenden betrachtet werden.

2.1 Diffusionsvorgänge

Zur Beschreibung des Diffusionsvorganges Zink in Nickel wird zunächst vom 2. Fick'schen Gesetz ausgegangen (5):

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (\text{II})$$

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Gleichung ist die Konzentrationsunabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D , was streng genommen nur bei Selbstdiffusion, näherungsweise aber auch bei geringen Konzentrationsdifferenzen gilt.

Zur Auswertung von Experimenten muß diese Gleichung integriert werden. Dabei ist die Annahme von Randbedingungen nötig. Zunächst soll es sich bei der Anordnung um einen "zweifach unendlichen" Halbraum handeln. Dabei herrscht zur Zeit $t = 0$ im einen Diffusionshalbraum die Konzentration c_1 und im anderen die Konzentration c_2 . An der Phasengrenze erfolgt ein abrupter Übergang von c_1 auf c_2 .

Mit dem Ansatz von Boltzmann

$$\lambda(c) = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (\text{III})$$

ergibt sich aus (II)

$$\frac{dc}{d\lambda} \lambda = -2D \frac{\delta^2 c}{\delta \lambda^2} \quad (\text{IV})$$

Hieraus lässt sich mit dem Ansatz

$$\frac{dc}{d\lambda} = A e^{-a\lambda^n} \quad (\text{V})$$

für die erste Ableitung ein analytischer Ausdruck gewinnen:

$$A e^{-a\lambda^n} \lambda = 2D A e^{-a\lambda^n} a n \lambda^{n-1} \quad (\text{VI})$$

Diese Gleichung wird mit $n = 2$ und $a = 1/4D$ befriedigt. Hieraus ergibt sich das Integral

$$c = A \int_0^\lambda e^{-\frac{\lambda^2}{4D}} d\lambda + B \quad (\text{VII})$$

Um dieses Integral in eine Form zu bringen, die es ermöglicht sofort eine Lösungsmöglichkeit zu erkennen wird die Variable

$$\xi = \frac{\lambda}{2\sqrt{D}} \quad (\text{VIII})$$

eingeführt. Hieraus ergibt sich:

$$c = A' \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi + B \quad (\text{IX})$$

Für dieses als Gauß'sches Fehlerintegral bekannte Integral existiert kein analytischer Ausdruck; jedoch sind sowohl der Grenzwert, als auch die Zwischenwerte aus Tabellen zu entnehmen.

Eine endgültige Lösung für Gleichung (IX) ergibt sich unter der folgenden Randbedingung, wobei $x = 0$ die Phasengrenze markiert:

$$c = c_1 \text{ für alle } x < 0$$

$$t = 0$$

$$c = c_2 \text{ für alle } x > 0$$

Die endgültige Lösung lautet:

$$c = \frac{c_2 + c_1}{2} - \frac{c_2 - c_1}{2} \psi \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (\text{X})$$

mit

$$\psi \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi \quad (\text{XI})$$

Da nun die Zinkkonzentration im Nickelblech zur Zeit $t = 0$ Null ist, vereinfacht sich Gleichung (X) zu:

$$\frac{c}{c_2} = \frac{1}{2} \left[1 - \psi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (\text{XII})$$

c_2 sei die konstante Anfangskonzentration an der Phasengrenze, die sich auch während der Diffusion nicht verändern soll. Die Auswertung geschieht nun dadurch, daß zu einem gemessenen c/c_2 der entsprechende Wert des Gauß'schen Fehlerintegrals aus Tabellen entnommen wird. Aus diesem Wert kann bei bekannter Eindringtiefe x und gegebener Diffusionszeit t der Diffusionskoeffizient D ermittelt werden.

An dieser Stelle sollen noch einmal die Voraussetzungen aufgeführt werden, die gegeben sein müssen, damit diese Methode zu richtigen Werten des Diffusionskoeffizienten führt:

- Die Konzentration in der Grenzfläche ist konstant,
- der Diffusionskoeffizient des Zinks in Nickel ist von der Konzentration unabhängig,
- keine Verbindungsbildung
- konstante Konzentrationen c_1 und c_2 an den "Enden" der unendlichen Halbräume und
- reine Volumendiffusion.

Eine weitere, einfache Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist die Messung der mittleren Verschiebung der Atome.

$$x^2 = 2D t \quad (\text{XIII})$$

Hieraus lässt sich eine grobe Abschätzung des Diffusionskoeffizienten herleiten:

$$D = \frac{x^2}{2 t} \quad (\text{XIV})$$

Aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten lässt sich die Aktivierungsenergie der Diffusion berechnen. Die Temperaturabhängigkeit folgt unter den oben genannten Voraussetzungen der Gleichung:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{XV})$$

Aus zwei Diffusionskoeffizienten, die bei zwei verschiedenen Temperaturen ermittelt wurden, ergibt sich die Aktivierungsenergie wie folgt:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$E_a = \frac{R T_1 T_2 \ln \frac{D_1}{D_2}}{(T_1 - T_2)} \quad (\text{XVI})$$

2.2 Das System Nickel/Zink

Die theoretischen Grundlagen für eventuell entstehende intermetallische Verbindungen bei der Eindiffusion von Zink in Nickel sind aus dem folgenden Phasendiagramm zu ersehen (6).

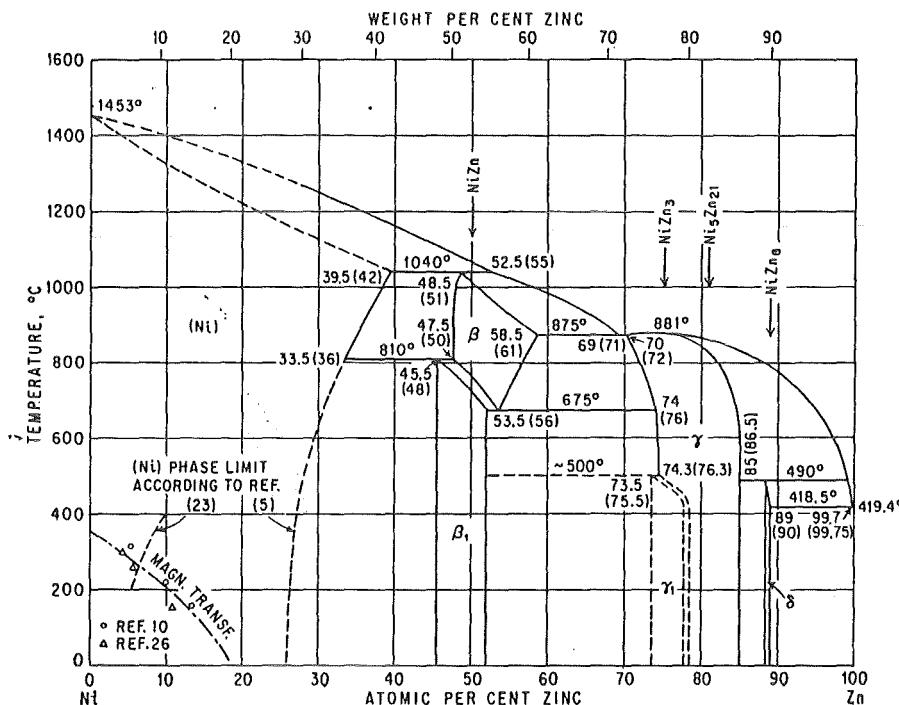


Abb. 1: Phasendiagramm Nickel/Zink (6)

Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden bei Temperaturen zwischen 260° und 500°C durchgeführt, da dies Temperaturen sind, wie sie im Reaktor vorliegen. Bei diesen Temperaturen sind die folgenden Phasen beständig: α , β_1 , γ_1 , γ und δ .

Bei der α -Phase handelt es sich um eine feste Lösung, bei der das kubisch flächenzentrierte Gitter des Nickels erhalten bleibt. Das Gitter wird jedoch mit steigendem Zinkgehalt aufgeweitet (7) (8).

Die Phasengrenze zwischen α und $\alpha + \beta_1$ liegt nach den Literaturangaben zwischen 25 und 35 % Zink, je nach Temperatur. Darauf folgt das $\alpha + \beta_1$ -Mischkristallgebiet bis ca. 45 % Zink; ab dieser Konzentration liegt die β_1 -Phase rein vor (9).

Die β_1 -Phase besitzt ein tetragonale raumzentriertes Gitter mit einem c/a-Verhältnis von 1,16 bis 1,17 (9); sie ist rötlichbraun.

Die γ_1 - und die γ -Phase sind sich sehr ähnlich und haben beide ein komplexes kubisches Gitter, das der γ -Messingstruktur analog ist. Die Elementarzelle dieses Gitters enthält 52 Atome (8). Der Existenzbereich der γ -Phasen beginnt bei 52 % und endet bei 88 % Zink. Zwischen 52 % und 73,5 % liegt die γ -Phase parallel zur β_1 -Phase vor, ab 73,5 % bis 85 % rein, und zwischen 85 % und 88 % Zink liegt sie gemeinsam mit der δ -Phase vor.

Die δ -Phase kristallisiert in einem komplexen hexagonalen Gitter mit 50 bis 70 Atomen je Elementarzelle (7) (10) (11). Der Existenzbereich der δ -Phase beginnt in Mischung mit der γ -Phase bei 85 % Zink. Ab 88 % liegt die δ -Phase bis 89 % rein vor. Ab 89 % Zink liegt ein Mischkristallgebiet von reinen Zinkkristallen und δ -Kristallen vor (9).

2.3 Korrosionsvorgänge

Die Korrosion von Metallen in flüssigem Natrium ist nicht elektrochemischer Natur. Sie beruht vielmehr auf einer Löslichkeit der Metalle in Natrium, die im wesentlichen eine Funktion der Temperatur und eventueller Verunreinigungen des Natriums ist. Natrium wurde deshalb als Kühlmittel für schnelle Reaktoren gewählt, weil die Löslichkeit - insbesondere von Baustählen, aber auch von vielen anderen Metallen - sehr gering ist.

Zu den Metallen, die in Natrium eine geringe Löslichkeit zeigen, gehört auch das in dieser Arbeit verwendete Nickel. Der Ablösevorgang des Nickels setzt ein, sobald die oxidische Deckschicht reduziert wurde, was bei den hier vorliegenden Temperaturen nach kurzer Zeit der Fall sein sollte (12).

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Nickel in flüssigem Natrium ist in der Abbildung 2 dargestellt (13):

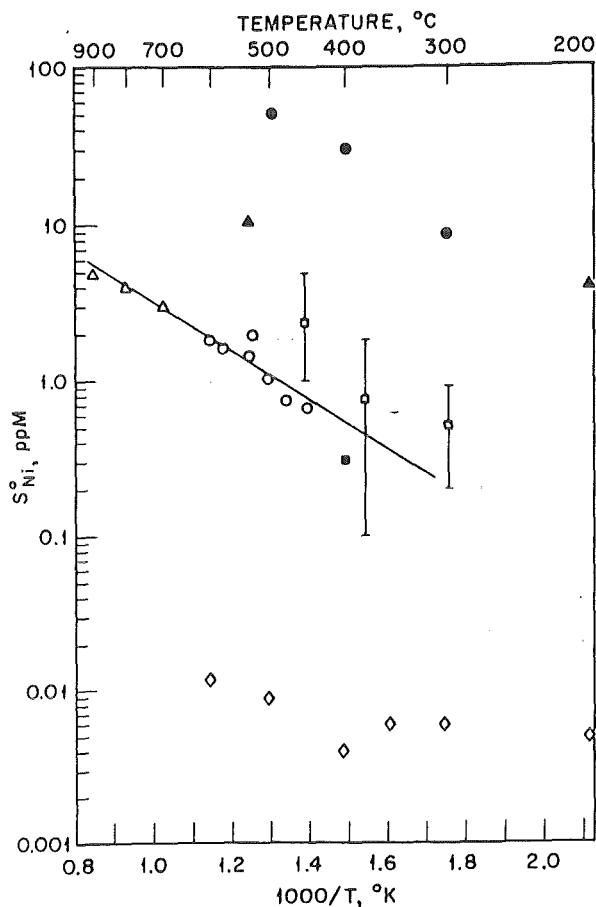


Abb. 2: Löslichkeit von Nickel in Natrium (13)

Die großen Unterschiede der in der Tabelle abgebildeten Werte sind eine Folge des unterschiedlichen Sauerstoffgehalts im Natrium. Die Werte, die um die durchgezogene Gerade liegen, wurden bei niedrigen Sauerstoffgehalten (< 10 ppm) gemessen. Bei den dynamischen Experimenten lag der Sauerstoffgehalt ebenfalls bei einigen ppm, so daß dabei mit einer Nickellöslichkeit um 1 ppm zu rechnen war.

Wenn die Löslichkeit des Nickels für die Korrosion maßgeblich ist, so sollte sich die Temperaturabhängigkeit der Korrosion - analog zu Abbildung 2 - in der Form einer Arrhenius-Funktion darstellen lassen:

$$A = A_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (\text{XVII})$$

Aus der Neigung einer Geraden in einem Arrheniusdiagramm lässt sich dann eine Aktivierungsenergie für den Ablösevorgang des Nickels durch Natrium bestimmen.

Voraussetzung ist, wie bereits erwähnt, daß alle für die Korrosion verantwortlichen Effekte der obigen Gleichung gehorchen. Ein Effekt, der denkbar wäre, ist eine gewisse Sättigung des Natriums mit Nickel, was zu einem Nachlassen der Korrosionsgeschwindigkeit führen könnte. Ein solches Nachlassen der Korrosionsgeschwindigkeit wurde in der Praxis (bei einigen tausend Stunden Versuchszeit) nicht beobachtet (14) (15). Die bei dieser Arbeit maximal verwendete Versuchszeit betrug 500 Stunden.

Eine solche Sättigung ist aus den folgenden beiden Gründen auch bei sehr langen Versuchszeiten nicht zu erwarten:

- In jedem Wärmeübertragungssystem gibt es Stellen höherer und niedrigerer Temperatur; das Nickel würde sich, wenn es nicht selbst die kälteste Stelle des Systems ist, auflösen und an der kälteren Stelle wieder abscheiden.
- An der Phasengrenze stellt sich entsprechend der Temperatur das Gleichgewicht zwischen der Konzentration des Stoffes in Lösung und des Stoffes an der Oberfläche von Rohrleitungen und Komponenten ein, wodurch ein weiterer Teil des Stoffes aus der Lösung entfernt wird.

Ein Problem stellt die quantitative Erfassung der Korrosion im System Natrium/Nickel bei Temperaturen zwischen 260° und 500°C dar. Aus der Arbeit von Cheng (14), der Korrosionsuntersuchungen zwischen 500° und 715°C durchführte, ergäbe sich für ein Blech, wie es in dieser Arbeit verwandt wurde ($8,8 \text{ cm}^2$) bei 500°C eine abkorrodierte Masse von ca. 0,01 mg in 50 Stunden, was der im allgemeinen benutzten Versuchszeit entsprach. Für tiefere Temperaturen ist mit entsprechend kleineren Korrosionsraten zu rechnen, die sich unter den hier gegebenen Bedingungen nicht mehr mit der Waage bestimmen ließen.

3 Vorversuche

3.1 Ablöseversuche

Die Ablöseversuche sollten zeigen, ob sich auf den Nickelblechen eine Zinkschicht gebildet hatte, oder ob das Zink in das Nickel eindiffundiert war. Weiterhin sollten sich Anhaltspunkte ergeben, ob sich Zink und Mangan gleich oder unterschiedlich verhalten. Auch für die genauen Versuchsbedingungen der dynamischen Experimente sollten sich aus den Vorversuchen Hinweise ergeben.

Alle Ablöseversuche wurden an Nickelblechen durchgeführt, die vorher in der Primär-Probenahmestation der KNK-II 50 Stunden dem strömenden Primärnatrimum bei 280°C ausgesetzt wurden und dabei mit Zn (Zn-65) und Mn-54 beladen worden waren.

3.1.1 Ablösen mit 0,1 m HNO₃

Ein beladenes und ein unbeladenes Nickelblech gleicher Oberflächenbeschaffenheit wurden gemeinsam in 0,1 molare Salpetersäure eingetaucht. In zeitlichen Abständen wurde das beladene Blech entnommen und die noch darauf befindlichen Aktivitäten von Zn-65 und Mn-54 gammaspektrometrisch bestimmt. In Tabelle 2 sind die nach den angegebenen Zeiten gemessenen Restaktivitäten zusammengestellt worden.

t (min)	Zn-65		Mn-54	
	kBq/cm ²	%	kBq/cm ²	%
0	170,2	100	74,0	100
10	41,1	24,1	14,4	19,5
20	18,5	10,9	5,5	7,4
30	12,4	7,3	2,8	3,7
42	9,4	5,5	2,0	2,7
60	6,5	3,8	1,2	1,7
67 h	0,4	0,25	0,06	0,08

Tab. 2: Zeitabhängigkeit der Ablösung von Zink und Mangan
in 0,1 molarer Salpetersäure

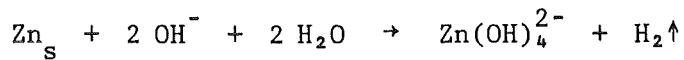
Das frische, unbeladene Nickelblech hatte die Aufgabe zu zeigen, ob nicht etwa eine Resorption aus wässriger Lösung den zeitlichen Verlauf des Ablösens verfälscht. Wie Tabelle 2 zeigt, waren nach einer Stunde Zn-65 und Mn-54 von der 0,1 molaren Salpetersäure schon fast völlig abgelöst. Weder zu dieser Zeit noch nach weiteren 66 Stunden in der Lösung waren auch nur Spuren der Radionuklide auf dem frischen Nickelblech meßbar (Nachweisgrenze: 0,005 % der Ausgangsaktivität). Zn (Zn-65) und Mn-54 werden also von 0,1 m HNO₃ irreversibel von beladenen Nickelblechen abgelöst.

3.1.2 Ablöseversuche mit NaOH und KOH

Wenn Zink als metallische Schicht an der Oberfläche des Nickelbleches abgeschieden worden wäre, müßte es von Alkalilaugen als Zinkat Zn(OH)₄²⁻ abgelöst werden. Für Mn-54 wäre ein Auflösen unter diesen Bedingungen nicht zu erwarten. Nickel löst sich unter den im nächsten Abschnitt genannten Bedingungen nur mit einer der äußerst langsamem Geschwindigkeit von < 1µm/Jahr auf (16).

Je eines, der in der KNK-II beladenen Bleche wurde in 1 m NaOH bzw. in 5 m KOH getaucht. Beide Lösungen wurden dabei gerührt. Die Bleche wurden ab und zu aus den Bechergläsern genommen und die auf dem Blech vorhandenen Aktivitäten gammaspektrometrisch bestimmt. Abbildung 3 und Abbildung 4 zeigen, daß weder durch 1 m NaOH, noch durch 5 m KOH Zn (Zn-65) oder Mn-54 abgelöst wurden. Die genauen Zahlenwerte sind den Tabellen 1 und 2 des Anhangs zu entnehmen.

Die zu erwartende, schnelle Auflösung einer evtl. vorhandenen Zinkschicht konnte durch das Auflösen eines 1 mm starken Zinkblechs in ca. 3 Stunden von 1 m NaOH gemäß



demonstriert werden.

Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, daß Zn (Zn-65) nicht als metallische Schicht an der Oberfläche des Nickelbleches vorgelegen hat, sondern in das Nickel weiter eingedrungen war.

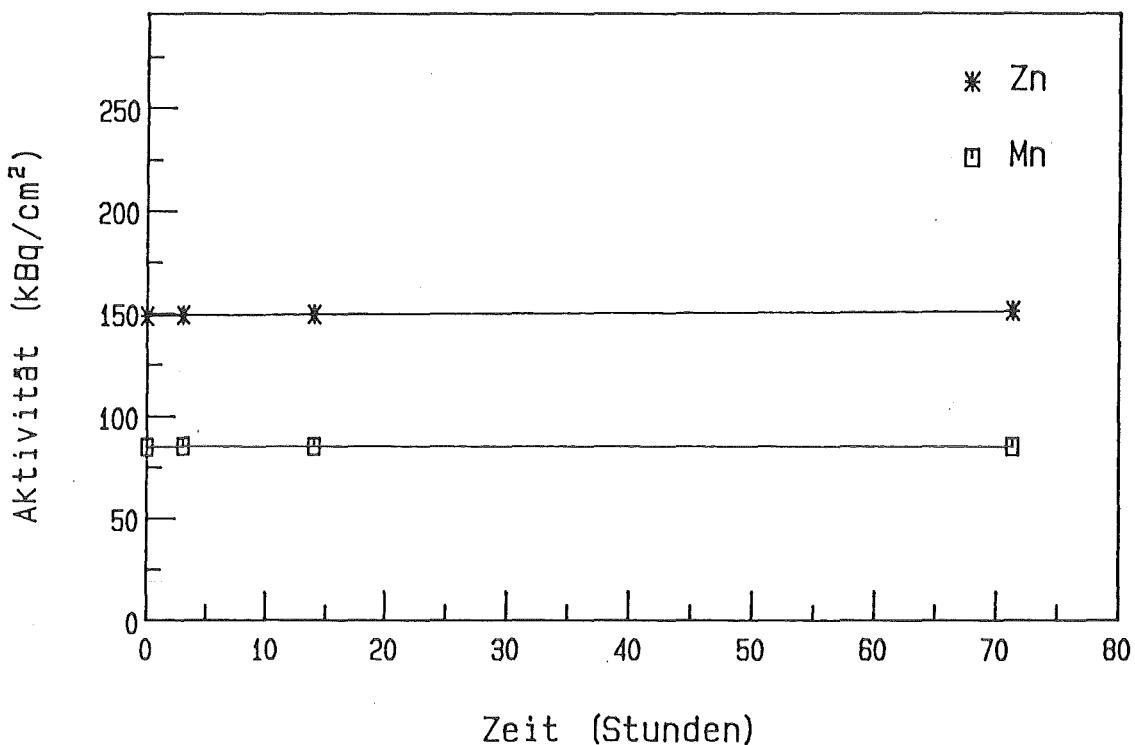


Abb. 3: Restaktivitäten eines mit Zn-65 und Mn-54 beladenen Nickelbleches in 1 m NaOH als Funktion der Zeit

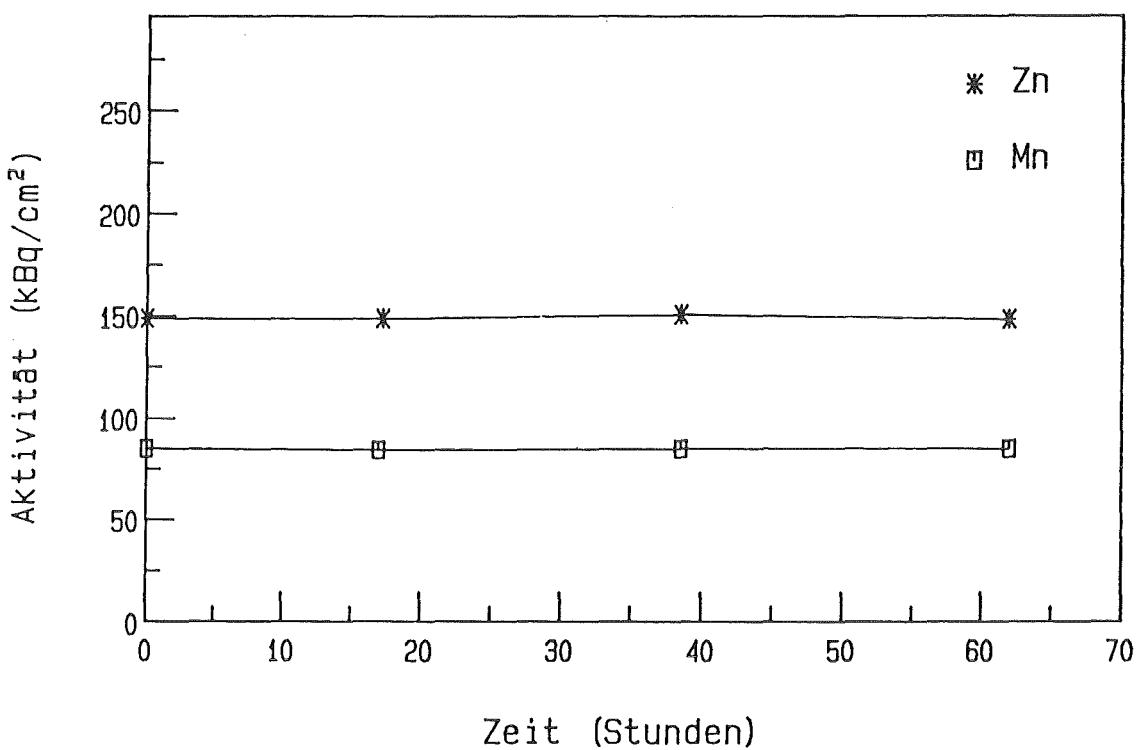


Abb. 4: Restaktivitäten eines mit Zn-65 und Mn-54 beladenen Nickelbleches in 5 m KOH als Funktion der Zeit

3.1.3 Verschiedene Mineralsäuren und Essigsäure

Nachdem geklärt war, daß Zink und Mangan in das Nickelblech eindringen, stellte sich die Frage, wie tief sie dies tun. Weiter sollten die Experimente Aufschluß darüber geben, ob das Löslichkeitsverhalten der durch das Eindringen von Zink und Mangan veränderten Oberflächenschicht noch der des reinen Nickels entspricht.

Dazu wurden je ein beladenes Nickelblech in 0,1 m H_2SO_4 , 0,1 m HCl und 0,1 m HNO_3 getaucht. Die Lösungen wurden nicht gerührt.

Den Verlauf der Aktivitätsabnahme als Funktion der Zeit bei den drei Versuchen geben die Abbildungen 5, 6 und 7 wieder. Die genauen Zahlenwerte sind den Tabellen 3, 4 und 5 des Anhangs zu entnehmen.

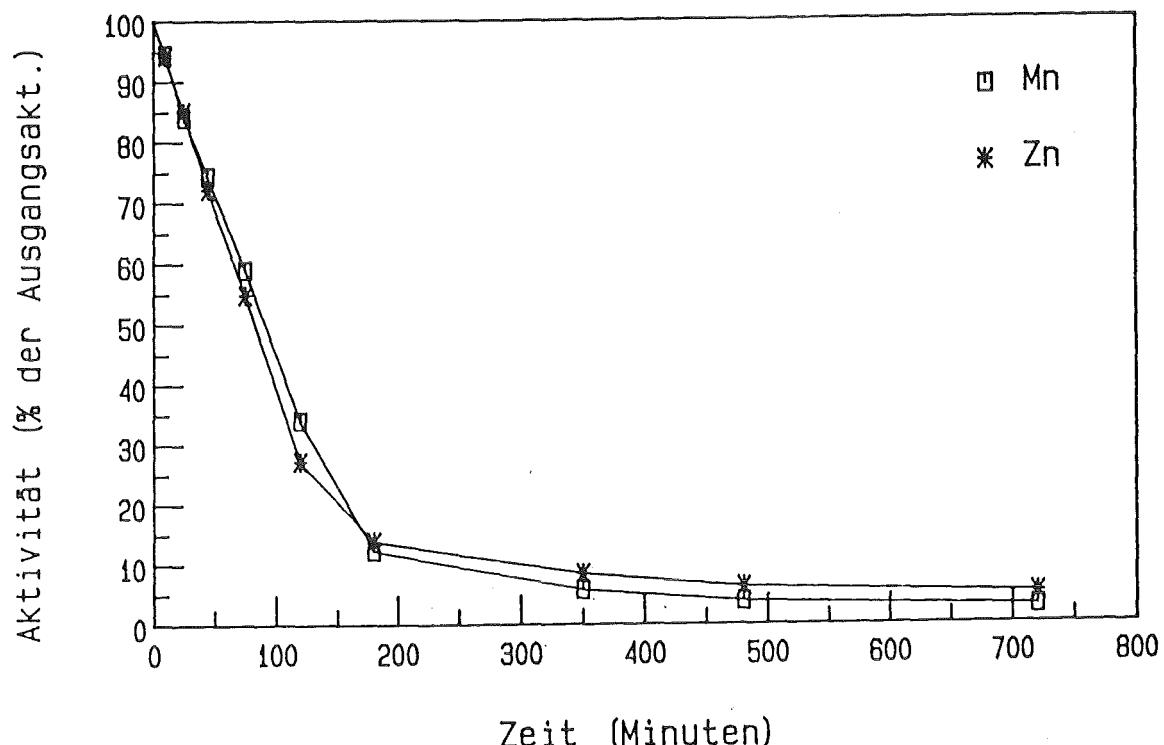


Abb. 5: Restaktivitäten eines mit Zn-65 und Mn-54 beladenen Nickelbleches in 0,1 m H_2SO_4 als Funktion der Zeit

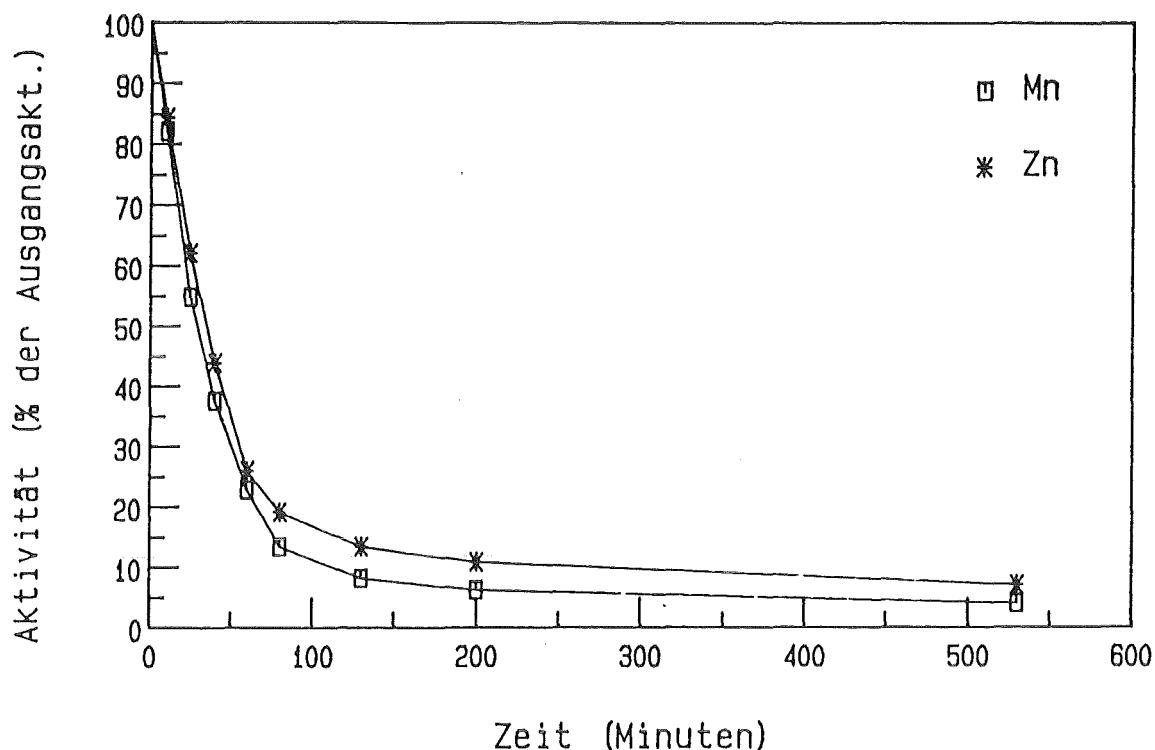


Abb. 6: Restaktivitäten eines mit Zn-65 und Mn-54 beladenen Nickelbleches in 0,1 m HCl als Funktion der Zeit

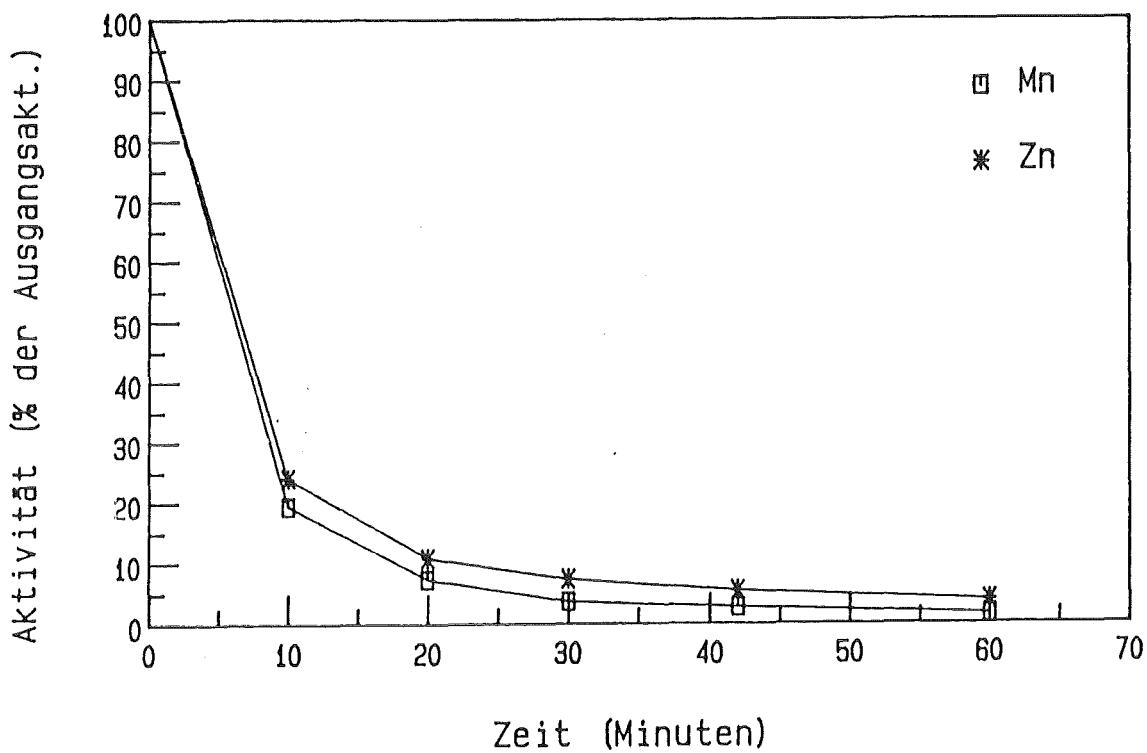


Abb. 7: Restaktivitäten eines mit Zn-65 und Mn-54 beladenen Nickelbleches in 0,1 m HNO₃ als Funktion der Zeit

Die Korrosion von Nickel in diesen Mineralsäuren sollte in der Reihe H_2SO_4 - HCl - HNO_3 , zunehmen (17) (18) (19), während die Korrosion des Zinks in der Reihe H_2SO_4 - HNO_3 - HCl ansteigen sollte (20) (21) (22). Diese Reihen wären als eine Folge der Stellung von Zink und Nickel in der elektrochemischen Spannungsreihe (Zn/Zn^{2+} -0,76V; Ni/Ni^{2+} -0,25V) unter Berücksichtigung spezieller Eigenschaften dieser beiden Metalle (Bildung von Oxidschichten und deren Angreifbarkeit durch Säuren) zu erwarten.

Abbildung 8 zeigt zum Vergleich die Zink-Restaktivitäten der drei Versuche in Abhängigkeit von der Zeit.

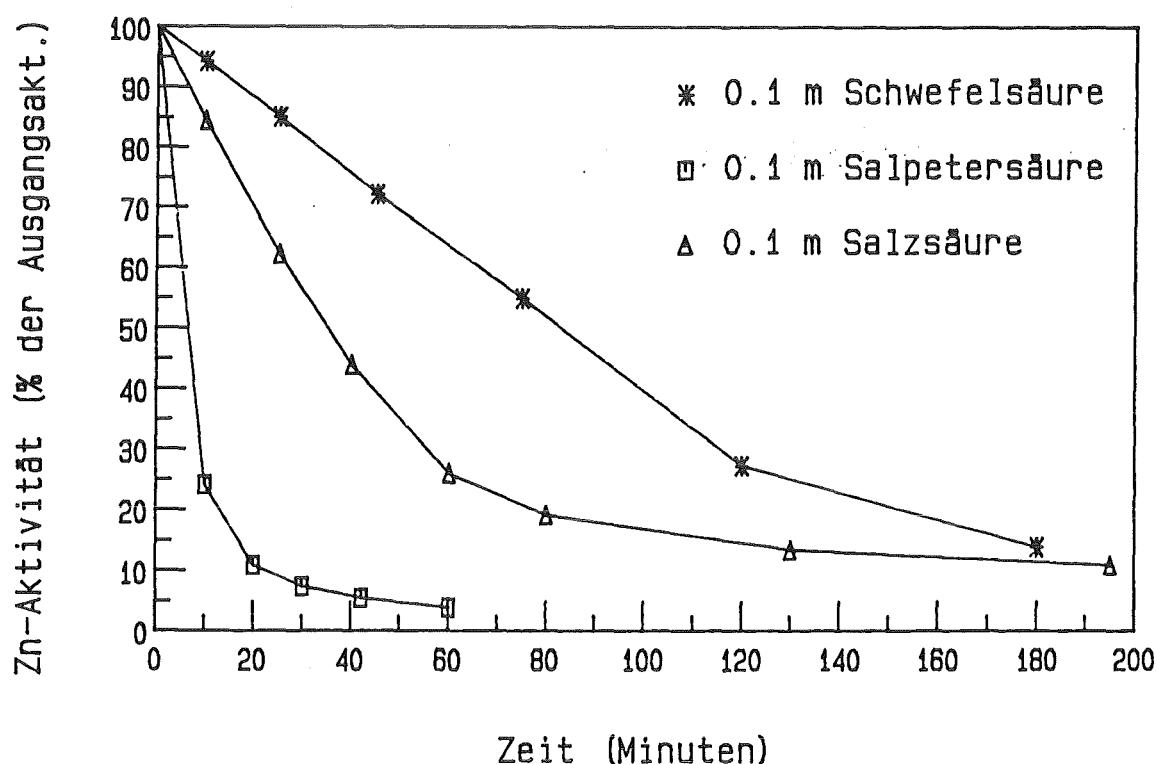


Abb. 8: Zeitabhängigkeit der Zink-Restaktivitäten auf den Nickelblechen

Aus Abbildung 8 geht hervor, daß die Ablösegeschwindigkeit der Zinkaktivität in der Reihe H_2SO_4 - HCl - HNO_3 ansteigt.

Der Vergleich mit den oben genannten Ablösereihen aus der Literatur zeigt, daß das Ablöseverhalten der Nickelbleche trotz des eingedrungenen Zinks und Mangans grundsätzlich dem des reinen Nickels entspricht.

Zur Abschätzung der ungefähren Eindringtiefen wurde angenommen, daß die Oberflächenschichten der beladenen Nickelbleche dieselbe Korrosionsgeschwindigkeit aufweisen, wie reines Nickel.

Reines Nickel korrodiert in 0,1 m H_2SO_4 mit ca. 0,02 $\mu\text{m}/\text{h}$, in 0,1 m HCl mit ca. 0,05 $\mu\text{m}/\text{h}$ und in 0,1 m HNO_3 mit 0,1 $\mu\text{m}/\text{h}$ (17) (18) (19). Aus den Ergebnissen der Experimente - dargestellt in den Abbildungen 5 bis 7 - in denen eine ca. 90-prozentige Abnahme der Aktivität nach 250, 120 bzw. 20 Minuten gemessen worden war, ergaben sich Eindringtiefen, die größenordnungsmäßig um einen Mikrometer lagen. Diese vorangegangene Beladung fand bei einer Versuchszeit von 50 Stunden, einer Natriumtemperatur von 280°C und einer Zinkkonzentration von 10 - 15 ppm statt.

Ein weiteres beladenes Nickelblech wurde mit 1 m Essigsäure behandelt, um einen zusätzlichen Anhaltspunkt über die Eindringtiefen von Zink und Mangan zu erhalten.

Abbildung 9 gibt die Ergebnisse dieses Versuchs wieder. Die genauen Zahlenwerte sind aus Tabelle 6 des Anhangs zu entnehmen.

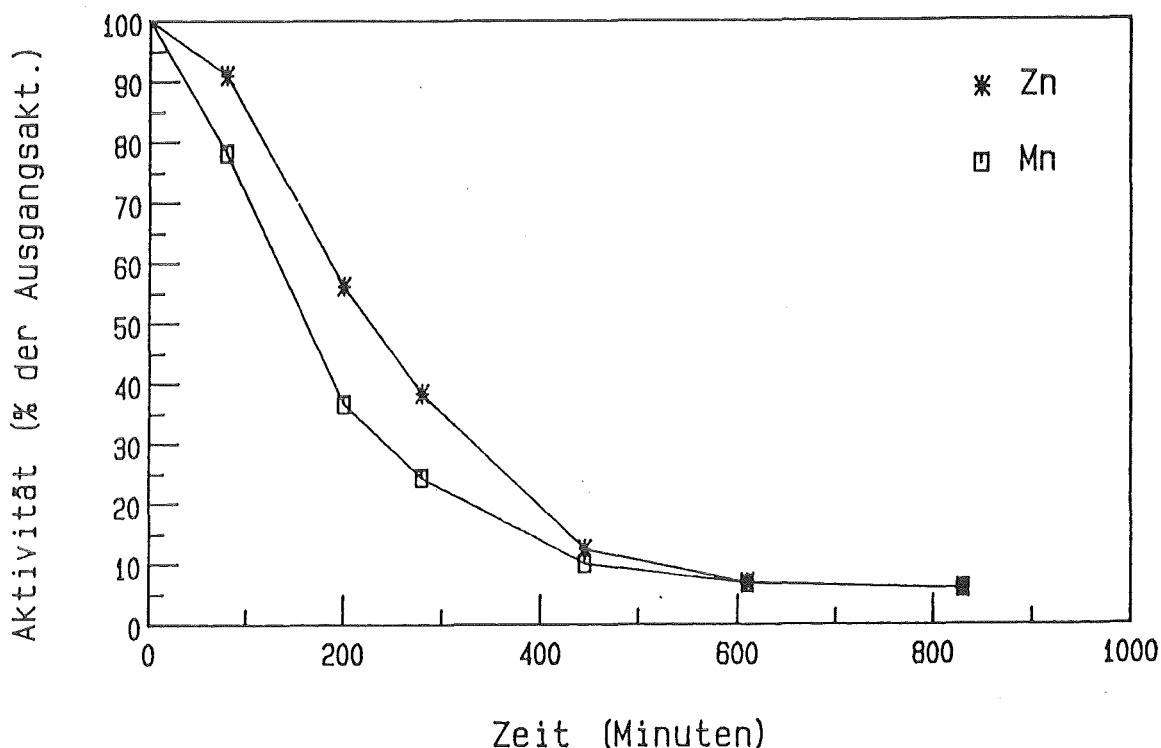


Abb. 9: Restaktivitäten eines mit Zink und Mangan beladenen Nickelbleches in 1 m Essigsäure als Funktion der Zeit

Nach Literaturangaben läge die Korrosionsrate reinen Nickels unter diesen Bedingungen bei ca. 0,05 - 0,1 $\mu\text{m}/\text{h}$ (23). Unter der Annahme, daß sich die Korrosionsgeschwindigkeit durch das Eindringen von Zink und Mangan nicht verändert, ergibt sich aus den in Abbildung 9 dargestellten Ergebnissen - basierend auf der 90 % Abnahme nach ca. 10 Stunden - wieder eine Eindringtiefe um einen Mikrometer.

In der KNK-II entsteht Zn-65 durch eine n,γ -Reaktion aus dem Zn-65-Isotop des natürlichen Zinks. Mn-54 dagegen entsteht durch n,p -Prozeß aus Fe-54, das sich als Korrosionsprodukt im Natrium befindet. Als Folge dieser unterschiedlichen Entstehungsweisen beträgt die spezifische Aktivität des Zinks ca. 10^9 Bq/gZn , die spezifische Aktivität des Mangans dagegen ca. 10^{14} Bq/gMn .

Eine Aktivität des Mangans von 110 kBq/cm², wie sie oft auf den Nickelblechen aus der KNK-II gefunden wurde, entspricht dabei ca. $3 \times 10^{-10} \text{ g}$ Mangan, was wiederum einer Konzentration von 10^{-8} bis 10^{-9} Atomprozent in den Nickelblechen entspricht. Selbst wenn sich die gesamte Manganmenge in einer Schicht von 1 μm Dicke im Nickelblech befände, so würde sich in dieser Schicht nur eine Konzentration von 0,01 bis 0,001 Atomprozent Mangan einstellen.

Für Zink ergaben sich bei dieser Rechnung Werte, die im Bereich von 30 bis 50 Atom-Prozent lagen.

Auf Grund der vorliegenden größeren Konzentrationen gibt es für Zink auch andere Methoden, aus denen genauere Werte der Eindringtiefen erhalten werden können wie Sputtern mit gleichzeitiger Aufnahme von Auger-Spektren und die Rasterelektronenmikroskopie. Da die Nachweisgrenze dieser Methoden bei 0,1 bis 1 Atomprozent liegt, sind diese Methoden dagegen zum Nachweis der sehr kleinen Manganmengen in den Nickelblechen nicht geeignet. Mangan war nur anhand seiner Radioaktivität meßbar.

Aus diesem Grund kam dem Ergebnis aus den Ablöseversuchen, wonach Zink und Mangan ungefähr gleichweit in das Nickelblech eingedrungen waren, besondere Bedeutung zu.

3.2 Statische Versuche

Die statischen Experimente, die in Kleinautoklaven durchgeführt wurden, dienten vor allem der Vorbereitung der dynamischen Experimente im Kreislauf. Sie sollten vor allem Aufschluß darüber geben, welche sorbierten Zinkmengen bei den dynamischen Experimenten zu erwarten waren und welche spezifische Aktivität das im Natriumkreislauf eingesetzte Zink haben mußte, um Messungen mit guter Statistik an den Blechen möglich zu machen.

Außerdem wurden in drei Versuchen die Zinkkonzentrationen so hoch gewählt, wie es weder im Natriumkreislauf noch im Reaktor möglich gewesen wäre. Daraus sollten sich Grenzwerte der Zinksorption ergeben.

3.2.1 Verwendete Bleche

In allen Kapselversuchen und in den Versuchen am Natriumkreislauf wurden Nickelbleche der Firma Goodfellow Metals, Cambridge, England verwendet. Die Größe der Bleche war bei den Versuchen am Kreislauf 20x20x1 mm und bei den Kapselversuchen 20x18x1 mm. Nach Herstellerangaben (24) hat das verwendete Nickel die folgende Zusammensetzung:

99,98 % Nickel
0,007 % Kohlenstoff
0,001 % Eisen
0,001 % Kupfer
0,001 % Mangan
0,001 % Magnesium
0,001 % Titan
0,001 % Schwefel
0,0008 % Kobalt
0,0008 % Chrom
0,0008 % Silizium

Ein Teil der Bleche wurde elektropoliert (pol) ein anderer Teil mit Quarzkugeln aus einem Winkel von 90 Grad kugelgestrahlt (kug). Neben diesen Nickelblechen kamen in drei Versuchen der dynamischen Experimente Kupferbleche zum Einsatz, die zuvor jedoch nicht behandelt wurden.

Abbildung 10 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser drei verschiedenen Bleche. Bei den Aufnahmen handelt es sich um 1200fach vergrößerte 90-Grad-Anschliffe, so daß die ursprüngliche Blechoberfläche am jeweils rechten Bildrand zu sehen ist.

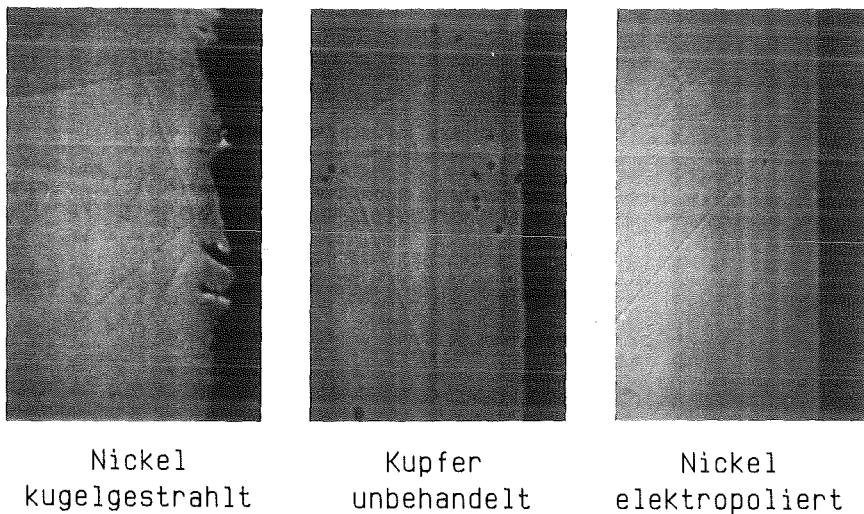


Abb. 10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der in den Experimenten verwendeten Bleche (1200fach)

3.2.2 Kapselversuche

Als Behälter für die Versuche wurden Kleinautoklaven der Firma Roth mit einem Volumen von 300 ml und einem zulässigen Höchstdruck von 300 bar verwendet. Die Proben wurden in einem zylindrischen Edelstahlgerüst gehaltered und in einen oben offenen Stahlzylinder eingeführt. In diesen Stahlzylinder wurde die gewünschte Masse an Zink in Form einer 0,1 mm dicken Folie gegeben, und dazu in einer Handschuhbox unter Argon geschmolzenes Natrium gegossen. Nach dem Abkühlen des Natriums wurde der Zylinder in den Autoklaven gestellt, der Autoklav verschlossen und auf die gewünschte Temperatur erhitzt.

Nach dem Versuch wurden die Probenbleche in der Box aus dem Autoklaven genommen. Alle Proben, sowohl die aus den Kapselversuchen, als auch die aus

den dynamischen Versuchen wurden zunächst ungefähr einen Tag in eine Mischung aus 30 % Äthanol und 70 % Äthylen glycolmonobutyläther gestellt und danach mit destilliertem Wasser gewaschen und in Kunststofffolie eingeschweißt. Die eingeschweißten Bleche waren leicht zu handhaben und wurden so verpackt auch γ -spektrometrisch untersucht.

Die Experimente wurden im allgemeinen mit natürlichem Zink durchgeführt. Lediglich in den Versuchen zur Bestimmung der sorbierten Zinkmenge (Versuche Nr. 2 und 3) wurde aktiviertes Zink (Zn-65) verwendet.

Nummer	°C	Oberfläche pol, kug	Zeit(h)	% Zn in Na	Eindring-	Sorbierte aktiv		
						tiefe (μm)	Meth	Zinkmenge (mg)
1	230	pol/kug	1000	0,001	2	TP	-	inakt
2	230	pol/kug	100	0,001	-		0,01-2,0	akt
3	230	pol	100	0,001	-		0,2-0,8	akt
4	200	pol	100	0,001	0,1	TP	-	inakt
5	290	pol	100	0,001	1	TP	-	inakt
6	290	pol	1000	gesättigt	6-12	REM	-	inakt
7	500	pol	100	gesättigt	20-25	REM	-	inakt
8	500	pol	500	gesättigt	30-40	REM	-	inakt

Tab. 3: Überblick über die Versuchsbedingungen und Versuchsergebnisse der Kapselversuche

Tabelle 3 gibt die Versuchsbedingungen und die wichtigsten Versuchsergebnisse wieder.

Die Eindringtiefen wurden entweder durch Abspinnen mittels Argonionen und gleichzeitiger Aufnahme von Auger-Spektren (TP = Tiefenprofil), oder im Rasterelektronenmikroskop (REM) bestimmt (vgl. Abschn. 5.1.2 s. 38).

Bei den Versuchen 1 - 6 fiel zunächst auf, daß die Oberfläche nach den Versuchen keine gleichmäßige Beschaffenheit aufwies. In der Reihe steigender Temperatur nahmen matte Bereiche rötlich-brauner Färbung zu, die mit metallisch-glänzenden Stellen durchsetzt waren.

Abbildung 11 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme eines solchen metallisch glänzenden Flecks (dunklere, runde Stelle im rechten, oberen

Bildteil), und Abbildung 12 zeigt ein Zink-Verteilungsbild derselben Stelle.

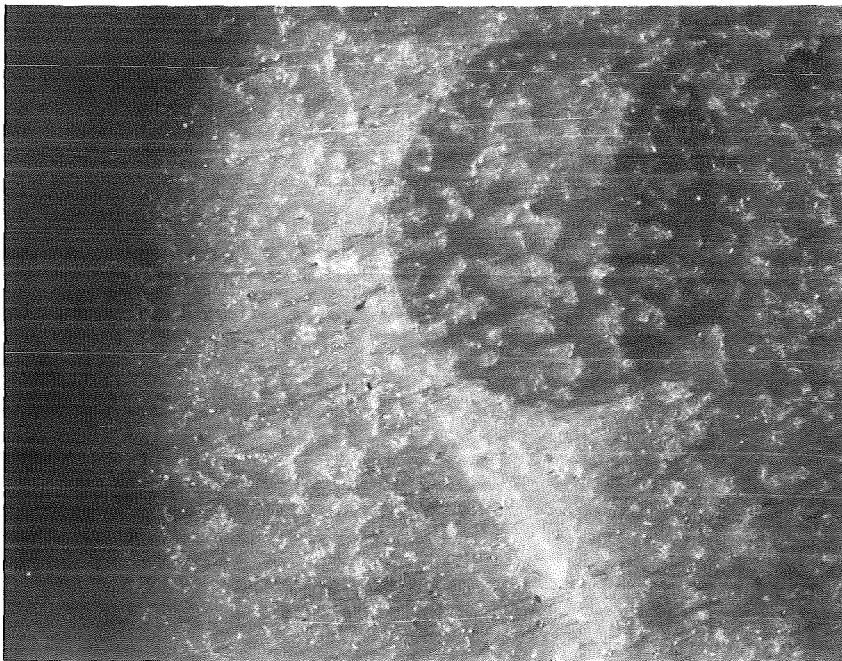


Abb. 11: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Nickelbleches (25fach)

Die Abschattungen an den linken Bildrändern sind apparativ bedingt. Jeder weiße Punkt in Abbildung 12 entspricht einem Zinkimpuls. An der metallisch glänzenden Stelle ist kein Zink zu finden (die wenigen weißen Punkte dort stellen den Untergrund dar). Daß diese metallischen Stellen aufgrund anhaftender Gasbläschen entstehen ist auszuschließen, da sie in jeder beliebigen Form und Größe auf den Blechen zu finden waren.

Aus dieser Meßreihe ergibt sich, daß mit einer gleichmäßigen Belegung der Nickelbleche erst bei Temperaturen oberhalb 290 °C zu rechnen ist. Ob strömendes Natrium diese Belegung beeinflußt, mußte aus den dynamischen Experimenten entnommen werden.

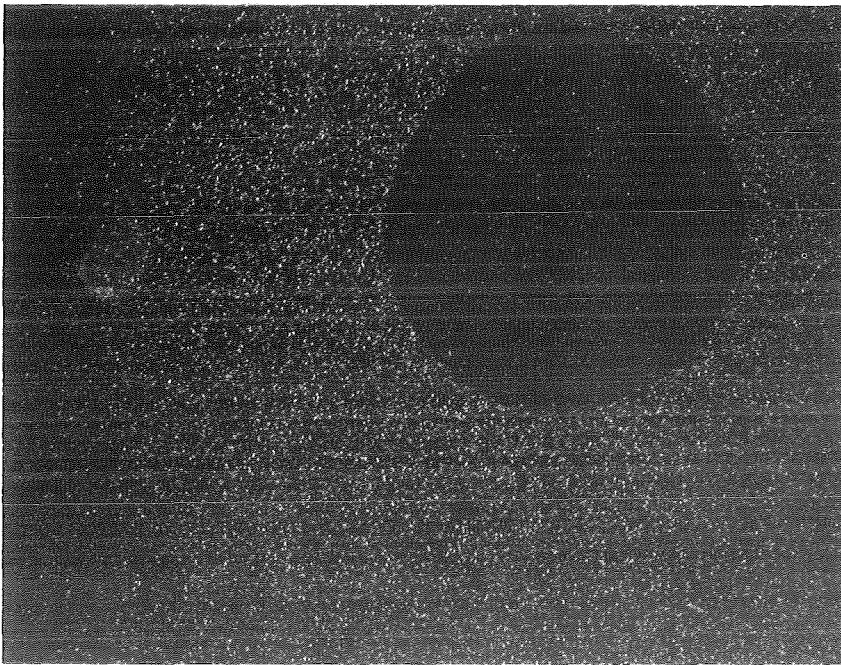


Abb. 12: Verteilungsbild derselben Stelle wie Abb. 11;
helle Punkte entsprechen Zinkimpulsen

Die beiden Versuche zur Messung der sorbierten Zinkmenge (Versuch 2 und 3) wurden mit aktiviertem Zink durchgeführt. Die großen Unterschiede innerhalb desselben Versuches sind darauf zurückzuführen, daß Zink als dünne Metallfolie auf dem Boden des Gefäßes lag und sich erst auflösen mußte, bevor es zu den Nickelblechen, die in verschiedener Höhe übereinander im Autoklaven angeordnet waren, diffundieren konnte. Ein zweiter Effekt war der, daß Zink beim Abkühlen des Natriums zu den Gefäßwänden wanderte und sich nach dem Aufschmelzen erst wieder gleichmäßig verteilen mußte.

Bei den Versuchen 1, 4 und 5 wurde jeweils ein Tiefenprofil aufgenommen indem die Oberfläche mit Argonionen abgesputtert und die Zusammensetzung durch Auger-Elektronenspektroskopie ermittelt wurde. Genaue Eindringtiefen waren dabei schwer zu ermitteln, weil die Zinkkonzentration gegen Ende langsam abfiel. Da die dynamischen Experimente bei 260° bis 500°C, Konzentrationen um 10 ppm entsprechend 0,001 % Zink in Natrium und einer Dauer von 50 Stunden durchgeführt wurden, waren dabei Eindringtiefen um einen μm zu erwarten. Die Experimente 6, 7 und 8 ergaben Grenzwerte der Eindringtiefen unter extremen Bedingungen. Bei diesen Experimenten wurde jeweils ein Anschliff im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Zusammenfassend ergaben die Kapselversuche folgende Ergebnisse:

- Die Oberfläche der Nickelbleche war bis einschließlich 290 °C nicht vollständig mit Zink bedeckt, was möglicherweise auf eine unvollständige Benetzung der Nickelbleche zurückzuführen war.
- In den dynamischen Experimenten (260°C -500°C, 50h - 500h, 3 - 19 ppm) waren sorbierte Zinkmengen im Bereich von zehntel mg/cm² zu erwarten.
- Die in den dynamischen Versuchen zu erwartenden Eindringtiefen lagen in der Größenordnung um einen µm. Die sich aus Versuch 5 ergebende Eindringtiefe stimmt gut mit der in den Ablöseversuchen ermittelten überein (vgl. Abschn. 3.1.3, S. 20). Versuch 5 kommt mit seinen Bedingungen (290°C, 100h, 10 ppm Zn in Na) den Beladungsbedingungen der Bleche in den Ablöseversuchen (280°C, 50h, ca. 10 ppm Zn in Na) am nächsten.

4 Natriumkreislauf

Aus den Kapselversuchen war kein Rückschluß auf Reaktorverhältnisse möglich, weil die Ergebnisse eine sehr breite Streuung aufwiesen und schlecht reproduzierbar waren. Manche Bedingungen (z. B. Strömung) waren ohnehin nicht variierbar. Die Notwendigkeit für den Bau eines Natriumkreislaufs wurde durch diese Experimente noch deutlicher.

Ein großer Teil der Arbeit bestand darin, den im folgenden kurz beschriebenen Kreislauf zu planen und seine Erstellung zu kontrollieren. Mit dem Kreislauf ließen sich alle für eventuelle Radionuklidfallen relevanten Bedingungen einstellen:

- Temperatur: Kaltfalle 120°C oder beliebig höher; Proben 260°C bis 500°C
- Durchflußgeschwindigkeit: max. 80 cm/s
- Konzentration: je nach Anforderung wählbar
- Proben: bis zu einem maximalen Durchmesser von 40 mm, Höhe 200 mm

Durch die Konstruktion mußte die Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen gewährleistet sein.

4.1 Werkstoffauswahl und Auslegung

Als Werkstoff für die Natrium-Test-Anlage (NATAN) wurde der austenitische Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4571 verwendet. Der Grund hierfür war, daß dieser Stahl von der Behörde für Natrium bis 550 °C zugelassen ist. Außerdem wird Zink an Edelstahl nur sehr schwach und wahrscheinlich reversibel sorbiert (3).

Die weitere Auslegung des Kreislaufs erfolgte so, daß Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Druck ungefähr den Reaktorverhältnissen entsprachen. (Die Druckeinheiten in dieser Arbeit sind, wie in der Technik üblich in bar Überdruck angegeben).

$$\text{maximale Temperatur} = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{maximale Durchflußmenge} = 2 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{maximaler Druck} = 3 \text{ bar}$$

Die eingefüllte Natriummenge betrug ca. 45 l.

4.2 Aufbau der Anlage

Die Anlage bestand aus einem Haupt- und einem Nebenkreis (Anhang Abb. 3). Die natriumführenden Leitungen hatten im allgemeinen einen Innendurchmesser von 14 mm, mit Ausnahme zweier Leitungen, die zum Schnellablaß des Natriums dienten (25 mm). Jeder Kreis hatte für sich eine Leitung zum Ablaßtank. Alle Meß- und Regelsysteme waren zentral in einem Schaltschrank untergebracht, der sich unmittelbar neben der Anlage befand. Am Schaltschrank ließ sich jederzeit schnell ein Überblick über die eingestellten Betriebsparameter und eventuelle Störungen gewinnen.

4.2.1 Hauptkreis

Der Hauptkreis bestand im Wesentlichen aus folgenden Teilen:

- 4.2.1.1 Elektromagnetische Pumpe 1EMP
- 4.2.1.2 Durchflußmesser F1, F12
- 4.2.1.3 Wärmetauscher 1WT
- 4.2.1.4 Erhitzer 1E
- 4.2.1.5 Testteile TT1, TT2
- 4.2.1.6 Ausgleichsgefäß 1AU
- 4.2.1.7 Natriumdampfabscheider 1AB2

Die Reihenfolge der Komponenten gibt auch die Flußrichtung des Natriums in der Anlage wieder (vgl. Anhang Abb. 3, Hauptkreis verstärkt gezeichnet).

4.2.1.1 Bei der elektromagnetischen Pumpe handelte es sich um eine Wanderfeldpumpe der Firma Zur Bonsen, Düsseldorf, mit folgenden Spezifikationen:

Anschlußspannung 380 V
maximaler Betriebsdruck 10 bar
maximale Betriebstemperatur 600 °C
Förderleistung 2 m³/h

Zur Pumpe gehört ein Schaltschrank, der alle dafür notwendigen Betriebselemente enthielt.

4.2.1.2 Die Durchflußmesser stammen alle drei von der Firma GEC Reactor Equipment Ltd., Whetstone, England. Ihre Funktionsweise basiert auf dem Prinzip, daß beim Strömen flüssigen Metalls durch ein Magnetfeld eine Spannung induziert wird. Diese Spannung wird gemessen, und sie ist ein direktes Maß für die Durchflußmenge. Da die Geräte auf ein Erhitzen des

Permanentmagneten mit einer um zwei bis drei Prozent zu hohen Anzeige pro 100 °C reagieren, wurde die Isolierung nach Beginn des Durchflusses abgenommen, um die Temperatur des Magneten möglichst unabhängig von der Temperatur des strömenden Natriums zu halten. Für alle Durchflußmesser gelten die folgenden Daten:

Innendurchmesser der Leitung 8 mm
maximale Natriumtemperatur 650 °C
maximaler Betriebsdruck 17,5 bar
Werkstoff AISI 316 Stainless Steel
Einbau beliebig
Stromversorgung 220 V
Ausgang 0 - 10 mV

Jeder Durchflußmesser wurde mit einer individuellen Eichkurve geliefert.

4.2.1.3 Der Wärmetauscher 1WT hatte eine Länge von insgesamt 766 mm; die drei Austauscherrohre hatten die Maße 20x1x706 mm und waren in ein Rohr 57x2,5x720 mm am oberen und unteren Ende eingeschweißt. Der Gegenstrom Natrium-Natrium-Wärmetauscher hatte die Aufgabe, das von den Testteilen durch das Ausgleichsgefäß kommende, heiße Natrium abzukühlen, damit es die Pumpe nicht zu sehr belastet; gleichzeitig sollte das zum Erhitzer fließende Natrium vorgeheizt werden. Die Kapazität des Austauschers war entsprechend berechnet worden.

4.2.1.4 Die drei in den Erhitzer 1E eingebauten Heizstäbe hatten eine Leistung von je drei kW. Die Heizstäbe mit 16 mm Außendurchmesser waren in Rohre eingeführt, die ihrerseits oben in der Deckplatte des Erhitzers eingeschweißt waren und am unteren Ende lose in der Bodenplatte geführt wurden. Diese lose Führung sollte zum einen bei der Wärmeausdehnung Spannungen vermeiden, und zum anderen eventuell mit dem Natrium antransportierte Gasblasen aufsteigen lassen. Damit diese Gasblasen aus dem Innenraum des Erhitzers entweichen konnten war eine Bohrung in der Deckplatte vorgesehen. Der Erhitzer wurde über ein Thermoelement am oberen Ausgang gesteuert, das mit einem PID-Regler verbunden war.

4.2.1.5 Die beiden Testteile TT1 und TT2 befanden sich in geometrisch gleichen Positionen hinter dem Erhitzer, so daß es für die Ergebnisse der Versuche gleichgültig war, welcher Testteil benutzt wurde.

Der innere Durchmesser beträgt 51,1 mm. In die Testteile wurden Probebehälter eingeführt, die bis zu 30 Probebleche aufnehmen konnten.

Während des Auswechselns der Proben wurde der betreffende Testteil mit Argon gespült, um eine Oxidation des Natriums, das an den Behälterwandungen zurückblieb, weitgehend zu vermeiden.

4.2.1.6 Das Ausgleichsgefäß 1AU hat einen Innendurchmesser von 125 mm und eine Länge von insgesamt 908 mm. Im Ausgleichsgefäß befand sich die 700 mm lange induktive Höhenstandsonde der Firma GEC Reactor Equipment, Whetstone, England. Das Natrium, das von den Testteilen kam, floß nicht unmittelbar in das Ausgleichsgefäß, da dies zu einer unvollständigen Durchmischung innerhalb des Ausgleichsgefäßes hätte führen können. Um eine vollständige Durchmischung des Natriums und damit auch eine gleichmäßige Verteilung des Zinks im Ausgleichsgefäß zu gewährleisten, wurde das Natrium-Eintrittsrohr in einem Bogen nach oben, bis zur Mitte des Behälters geführt.

4.2.1.7 Der Natriumdampfabscheider 1AB2 sollte dazu dienen, die Abscheidung von Natriumdampf in den dünnen Gasleitungen (6 mm) zu verhindern. Eine solche Abscheidung hätte zu einer Verstopfung der Gasleitung führen können, was eine größere Reparatur nach sich gezogen hätte. In den Abscheidern (1AB1 und 1AB2) waren zwei Bleche schräg eingeschweißt, die den aufsteigenden Natriumdampf mehrfach umleiteten, um eine bessere Kondensation an den kalten Wandungen zu gewährleisten. Auf einem der Bleche befand sich ein Thermoelement, das die Arbeitstemperatur des Abscheiders anzeigen sollte.

4.2.2 Nebenkreislauf

Der Nebenkreis (Anhang Abb. 3) hatte vor allem die Aufgabe, das Natrium mittels Kühlzelle zu reinigen (von Natriumhydrid und Natriumoxid). Außerdem war eine Meßstelle für eine, auf elektrochemischer Basis arbeitende Sauerstoffsonde vorgesehen. Im Nebenkreis befanden sich die folgenden Komponenten:

- 4.2.2.1 Kühlzelle 2KF
- 4.2.2.2 Wärmetauscher 3WT
- 4.2.2.3 Durchflußmesser F13
- 4.2.2.4 Erhitzer 3E
- 4.2.2.5 Sauerstoffsonde 3B

Hinzu kam noch der Ablaßbehälter, der zu Anfang das gesamte Natrium enthielt und in den auch bei Störungen das gesamte Natrium floß. Der Ablaßbehälter hatte ein Fassungsvermögen von 65 l und - analog zum Ausgleichsgefäß - einen Natriumdampfabscheider (1AB1) zwischen sich und dem Gassystem. Der Ablaßbehälter befand sich ein Stockwerk tiefer in einem kleinen, separaten Raum direkt unter dem Raum, in dem sich die eigentliche Anlage befand.

4.2.2.1 Die Kühlfaile 2KF (Anhang Abb. 1) besaß im Innern sieben Drahtgeflechtrollen aus Edelstahl W. Nr. 1.4571, an denen sich Verunreinigungen wie Natriumhydrid und Natriumoxid abscheiden konnten. Die Betriebstemperatur betrug im allgemeinen 120 °C, was einen Sauerstoffgehalt von < 5 ppm gewährleistet (25). Das Natrium floß am äußeren Rand zum unteren Ende der Falle und von dort aus durch das Drahtgeflecht zum oberen Ausgang. Die Kühlung des am Rand abwärts fließenden Natriums erfolgte durch Kühlrippen, die auf die äußere Behälterwand aufgeschweißt waren und mit Hilfe eines Ventilators durch Luft gekühlt wurden. Die Thermoelemente zur Kontrolle der Kühlfallentemperatur saßen am unteren Ende der Falle, dort, wo das Natrium zu den Drahtgeflechtrollen umgelenkt wurde. Falls die Kühlfaile zu stark abkühlen sollte, dienen drei auf der Behälterwand zwischen den Kühlrippen liegende Heizstäbe der Firma Eichenauer, Kandel, mit je 1,8 kW Leistung zum Einstellen der gewünschten Temperatur.

4.2.2.2 Der Wärmetauscher 3WT bestand aus zwei konzentrischen Rohren (30x2 mm und 20x1 mm Durchmesser), die ineinander geschweißt waren. Er wurde eingebaut, weil das Natrium die Kühlfaile mit ca. 120 °C verließ, die Sauerstoffsonde aber nicht unter 400 °C betrieben werden sollte. Bei Reinigungsbetrieb mußte das Natrium anschließend wieder auf 120 °C gekühlt werden. Der eingegebauten Wärmetauscher reduzierte nun die Verlustleistung dieses Anlagenteils erheblich.

4.2.2.3 Der Durchflußmesser Fi3 entsprach in seinen Spezifikationen genau den Durchflußmessern Fi1 und Fi2 (vgl. Abschn. 4.2.1.2, S. 29).

4.2.2.4 Der Erhitzer 3E bestand aus einem Rohr mit einem Innendurchmesser von 26 mm, in das ein Heizstab mit 3 kW Leistung eingeschweißt war. Der Heizstab hatte einen Durchmesser von 16 mm.

4.2.2.5 Als Sauerstoffsonde sollte zunächst eine Sonde der Firma Westinghouse, England, verwendet werden, die jedoch bei der versuchten Eichung nur unspezifische Werte ergab. Aus diesem Grund wurde diese auf elektrochemischem Prinzip arbeitende Sonde nicht eingesetzt. Durch den Kühlfallenbetrieb bei 120 °C wird ein reaktortypischer Sauerstoffgehalt < 5 ppm erreicht; in der Literatur wurde kein Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Löslichkeit des Zinks gefunden (13).

4.3 Funktionsweise

Zu Beginn des Betriebs wurde durch das Ventil 1V17 (Anhang Abb. 3) Natrium von einem Vorratsbehälter aus mit Argondruck in den Ablaßtank eingeleitet.

Haupt- und Nebenkreis wurden gefüllt, indem der Druck im Ablaßtank 1B um 0,3 bar über dem Druck des Restkreises eingestellt wurde. Dabei wurden die Motorventile 1V01 und 1V02 geschlossen, so daß das Natrium über den Filter 1FL fließen mußte. Der Sintermetallfilter 1FL besteht aus dem Edelstahl W. Nr. 1.4571 und hat eine nominelle Porenweite von 10 µm. Durch diesen Filter wird vermieden, daß grobe Verunreinigungen vom Ablaßtank in den Haupt- und Nebenkreis gelangen.

Der Gasraum über dem Ablaßtank, in den Testteilen, im Ausgleichsgefäß und in den Gasleitungen der Anlage war mit Argon gefüllt. Das Argon wurde im allgemeinen bei einem Druck von 1,1 bar gehalten. Die Leckrate der Anlage wurde mit $< 7 \times 10^{-9}$ mbar $l s^{-1}$ pro Schweißnaht bzw. Verschraubung bestimmt. Dies bedeutete, daß bei der Anlage mit einem Druckverlust pro Tag von < 0,1 mbar zu rechnen war.

In einem der Testteile wurde zunächst im Reaktor bestrahltes Zink (Zn-65) mit bekannter spezifischer Aktivität eingebracht. Mit einem Germanium-Lithium-Detektor (GeLi) wurde am unteren, kalten Teil des Erhitzers 1E die Impulsrate der 1115,5 keV Linie des Zinks-65 im Natrium gemessen. Aus diesem Wert und der bekannten Masse des Natriums ließ sich eine Eichkurve erstellen (vgl. auch Abschn. 5.2, S. 45), mit der zukünftig jeder ermittelten Impulsrate eine bestimmte Zinkkonzentration zugeordnet werden konnte.

Zur Durchführung eines Versuchs wurden 10 Bleche aus Nickel (poliert oder kugelgestrahlt) oder Kupfer in einen der beiden Testteile eingeführt. Nach

Verschließen des betreffenden Testteils wurde das Natrium durch den Erhitzer 1E auf die gewünschte Temperatur gebracht und die beiden Ventile des Testteils (Zu- und Ablauf) geöffnet. Die Versuchsdauer betrug im allgemeinen 50 Stunden mit Ausnahme zweier Versuche zur Zeitabhängigkeit mit 150 und 500 Stunden.

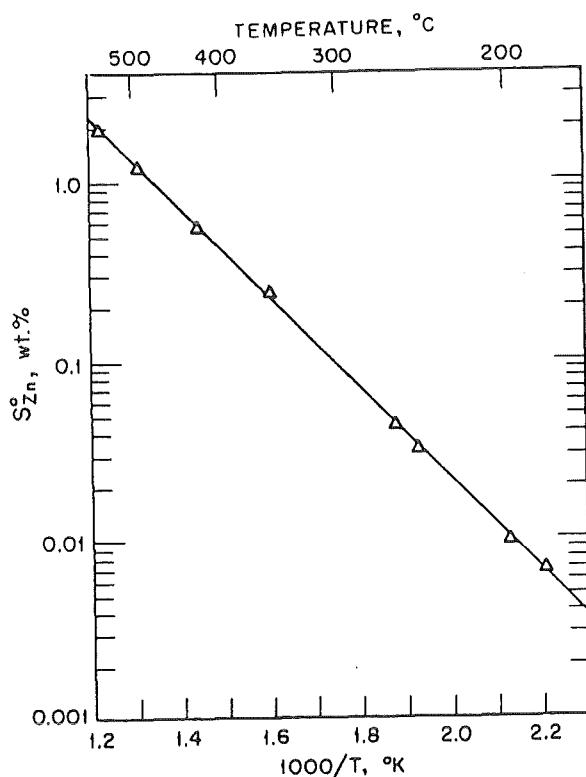


Abb. 13: Löslichkeit von Zink in Natrium (13)

Die Proben befanden sich während der gesamten Zeit bei der gewünschten Temperatur in der Natrium-Zink-Lösung. Die Temperatur an den Testteilen wurde auf ± 1 °C geregelt. Parallel zu den Testteilen wurde im Nebenkreis die Kühlzelle betrieben, die dafür sorgte, daß der Sauerstoffgehalt bei den verschiedenen Versuchen den gleichen Maximalwert hatte. In Vorversuchen wurde gezeigt, daß in der Kühlzelle kein Zink aus dem Natrium abgeschieden wird. Dies war auch zu erwarten, da die extrapolierte Löslichkeit des Zinks im Natrium bei der KühlzellenTemperatur (120 °C) über der im Kreislauf eingestellten Konzentration (im allgemeinen 10 ppm) Zink (10^{-3} Gew.-%) lag. Die gemessene Löslichkeit des Zinks geht aus Abbildung 13 hervor (13).

Die Fehlerbreite der Versuchsdauer war bedingt durch das Öffnen und Schließen der Ventile zu Anfang und am Ende des Versuchs und das Herausdrücken des Natriums aus dem Testteil in den Ablabbehälter. Diese

Vorgänge dauerten zwei bis drei Minuten, so daß bei der angegebenen Versuchszeit mit einem Fehler von maximal 0,1 % zu rechnen war.

Eine Fülle von Ventilen, Reglern und Begleitheizungen, die hier nicht näher beschrieben werden sollen, sorgten für einen reibungslosen Betrieb der Anlage. Größere Störfälle traten während der Versuche nicht auf.

4.4 Sicherheit der Anlage

Ein besonders schwerwiegender Störfall wäre der Bruch einer natriumführenden Leitung gewesen. Ein solches Leck hätte entweder zum Ansprechen einer Lecksonde, oder zum Ansprechen eines Rauchmelders im Raum, oder zu beidem geführt. Beim Ansprechen eines dieser beiden Geräte wäre ein akustisches Signal ertönt und Schnellablaß erfolgt. Schnellablaß bedeutet, daß beide Motorventile - 1V01 und 1V02 - öffnen, und daß das Natrium dadurch in den Ablaßtank fließen kann. Kurz danach würde die Versorgungsspannung automatisch abgeschaltet. Nur die Steuerspannung von 24 V bliebe noch bestehen. Durch einen Notschalter außerhalb des Raumes konnte aber jegliche Stromzufuhr unterbunden werden.

Ein Überhitzen des Natriums durch die Begleitheizung war nicht möglich, da die Leistung dazu nicht ausreichte. Ein Überhitzen wäre nur an den Heizstäben des Erhitzers 1E und 3E denkbar gewesen. Diese Heizstäbe konnten jedoch nur dann in Betrieb genommen werden, wenn die Durchflußmesser eine Natriumströmung anzeigen. Wenn jedoch Natrium floß, war die Wärmeabfuhr so gut, daß ein Überhitzen ausgeschlossen werden konnte. Zusätzlich war ein Thermoelement angebracht, das bei Temperaturen $> 550^{\circ}\text{C}$ über einen Regler die Stromzufuhr der Heizstäbe unterbrach.

Das Ausfallen eines Heizstabes der Begleitheizung hätte zu einem Einfrieren von Natrium in einer Rohrleitung führen können. Dabei hätten bei einem nötigen Schnellablaß eventuell wesentliche Mengen Natriums nicht aus dem Haupt- und Nebenkreis abfließen können. Deshalb wurden an wichtigen Stellen Thermoelemente angebracht, die bei der Unterschreitung einer Temperatur von 120°C Schnellablaß einleiteten.

Ein Leck in einer Gasleitung hätte zu einem Druckabfall geführt, da keine automatische Einspeisung von Argon erfolgte. Bei 0,5 bar wurde ein

akustisches Signal ausgelöst. Falls der Schaden nicht behoben werden konnte erfolgte bei 0,2 bar Schnellablaß.

Für den Fall, daß aufgrund eines Bedienungsfehlers der Argondruck in der Anlage zu weit ansteigen sollte, waren in beiden Gassystemen (in dem über dem Ablaßbehälter und in dem über dem Haupt- und Nebenkreislauf) je ein Magnetventil und ein Sicherheitsventil eingebaut. Die Magnetventile öffneten bei 2,7 bar und schlossen wieder bei 2,3 bar, und die Sicherheitsventile öffneten bei 3 bar und schlossen bei 2,6 bar.

Zur Brandbekämpfung waren Löschdecken, Graphex-Pulver, Graphex-Perlen Glutbrandlöscher "M" für Metallbrände (Na, Li, K) und Atemschutzmasken mit Filtern bereitgestellt.

5 Analytische Verfahren

5.1 Messung der Tiefenprofile

Zur Untersuchung des Sorptionsvorgangs von Zink an Nickel war es nötig, die Zinkkonzentration als Funktion der Eindringtiefe des Zinks im Nickel zu messen. Dazu standen im Rahmen dieser Arbeit zwei Methoden zur Verfügung. Die erste Methode, die bei Eindringtiefen von $>1\mu\text{m}$ erste Ergebnisse liefert, ist die Untersuchung mit einem Rasterelektronenmikroskop mit einem energiedispersiven Röntgenanalysator (EDAX). Die zweite Methode, die für Eindringtiefen $<1\mu\text{m}$ sehr gute Ergebnisse liefert, ist das Abtragen der Oberfläche mit Argonionen (Sputtern) und das parallele Messen der Oberflächenzusammensetzung mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektrioskopie (AES).

5.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Um die Proben im Rasterelektronenmikroskop untersuchen zu können, mußten Anschliffe von den Probenblechen gemacht werden. Die Bleche mit den Maßen 20x20x1 mm wurden dazu in zwei gleiche Teile mit den Maßen 20x10x1 mm geschnitten. Zum Teilen der Proben wurde eine Diamantsäge mit langsamer Geschwindigkeit verwendet, um die Schnittfläche möglichst wenig zu verzerren. Der so entstandene 90°-Anschliff wurde in Polyesterharz eingebettet und stufenweise mit Schleifmitteln verschiedener Körnung poliert. Die letzte verwendete Körnung hatte 0,25 μm Korngröße.

Die Proben wurden auf einen Aluminiumträger aufgeklebt und das Blech mittels einer Silberdispersion leitend mit dem Aluminiumträger verbunden. Das so präparierte Blech wurde in ein Elektronenmikroskop, das in Abbildung 14 schematisch dargestellt ist, zur Untersuchung eingebracht.

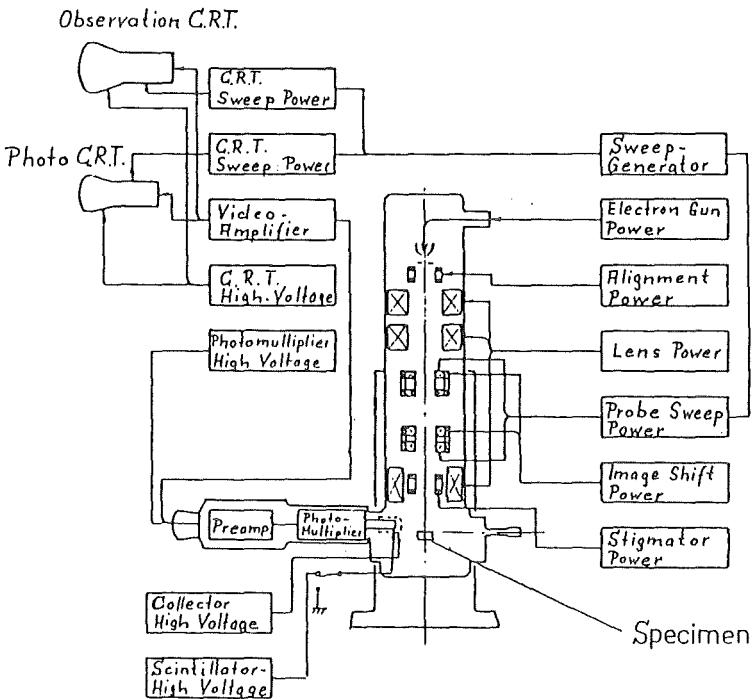


Abb. 14: Schematische Darstellung des verwendeten Elektronenmikroskops

Zusätzlich zu den in Abbildung 14 eingezeichneten Komponenten ist in dem Gerät noch ein Silizium-Lithium-Detektor mit einem energidispersiven Röntgenanalysator angebracht. Mit dieser Anordnung konnte die Elementzusammensetzung des betrachteten Punktes qualitativ und gegebenenfalls auch halbquantitativ bestimmt werden.

Im Elektronenmikroskop wurden die Elektronen mit 25 keV beschleunigt. Der Elektronenstrahl hatte einen minimalen Durchmesser von 10 nm. Beim Eindringen des Elektronenstrahls in Materie kommt es durch Streuung zum Auffächern der Elektronen, wie es in Abbildung 15 dargestellt ist (26).

Die Maße dieser "Birne" sind eine Funktion der Dichte des Probenmaterials, der Massenzahl und der Energie der eingestrahlten Elektronen. Im vorliegenden Fall hat diese Birne eine ungefähre Tiefe und eine Breite von einem μm bezogen auf die primäre Röntgenanregung (27).

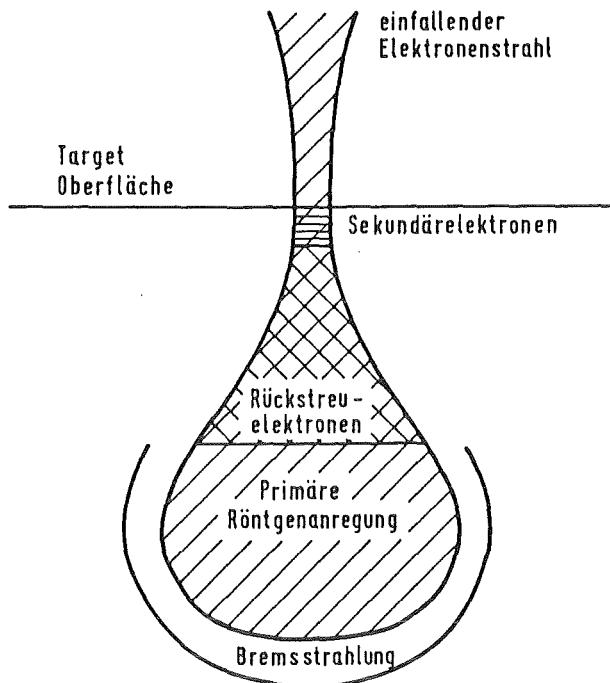


Abb. 15: Schematische Darstellung der Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit fester Materie (26)

Bei der Untersuchung der Probe (90° -Anschliff) werden die Elektronen parallel zur ursprünglichen Oberfläche eingestrahlt. Die für die Messung der Zusammensetzung maßgebliche primäre Röntgenanregung entspricht also in der Senkrechten einer konstanten Eindringtiefe, während die Waagerechte unterschiedlichen Eindringtiefen entspricht. Da nun die waagerechte Ausdehnung der Birne ebenfalls $1 \mu\text{m}$ beträgt ist damit auch die Grenze dieser Methode zur Messung der Eindringtiefe gegeben. Sinnvolle Tiefenprofile ließen sich mit dieser Methode demnach erst bei Eindringtiefen des Zinks in das Nickelblech von mehreren Mikrometern ermitteln.

Diese Methode konnte nur bei Proben aus den statischen Versuchen angewendet werden, da nur hier die Eindringtiefen des Zinks im Bereich mehrerer μm lagen. Für die Proben aus den dynamischen Versuchen, bei denen Eindringtiefen um einen μm ermittelt wurden, kam die im folgenden beschriebene Methode zur Anwendung.

5.1.2 Sputtern und Auger-Elektronen-Spektroskopie

Abbildung 16 ist eine Schemazeichnung des in dieser Arbeit verwendeten Geräts zur Oberflächenanalytik. Der rechte Teil der Apparatur stellt die Präparationskammer dar, in der die Probe auch mittels einer Argon-Ionenkanone vorbereitet werden kann.

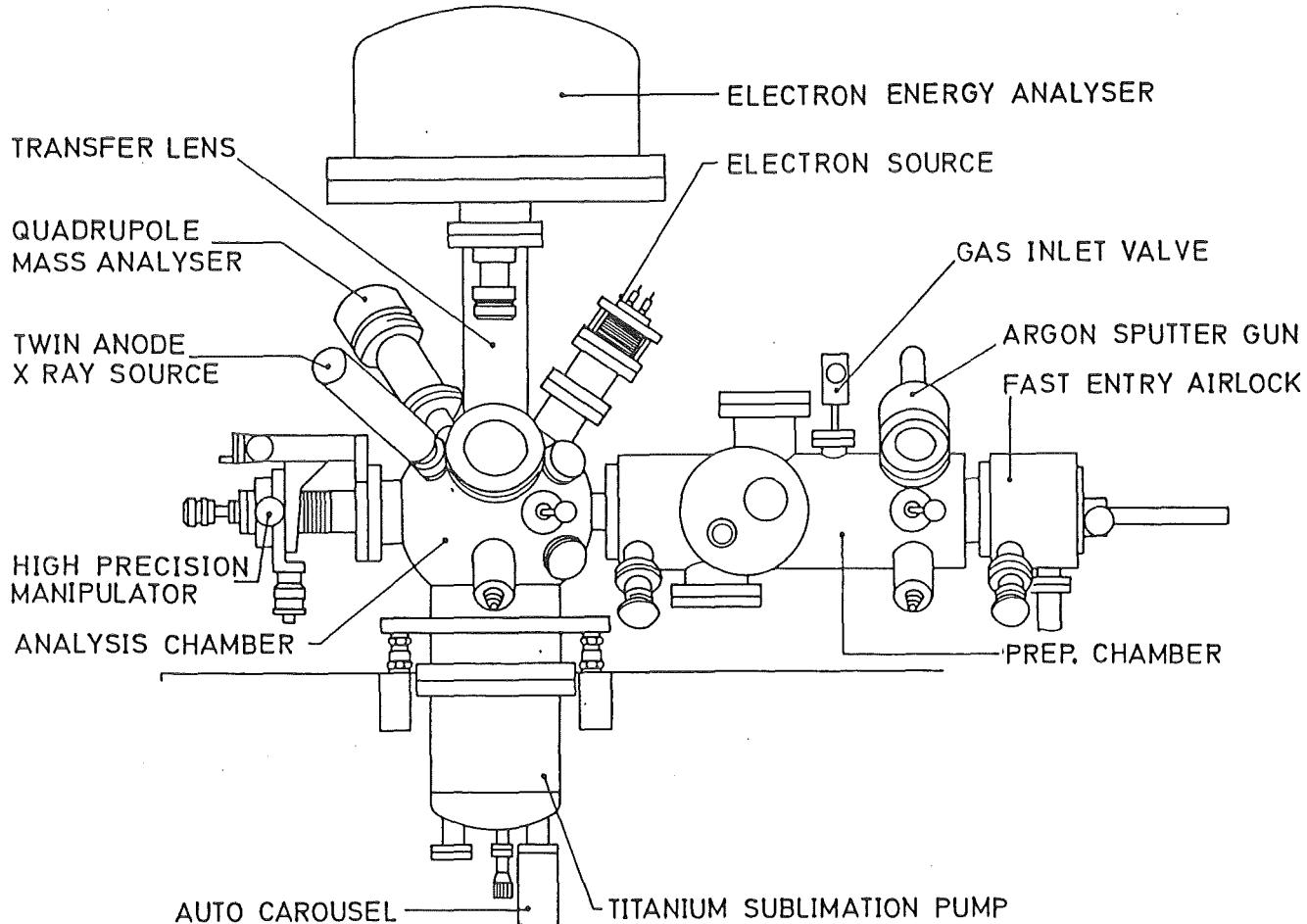


Abb. 16: Schemazeichnung der verwendeten Apparatur zur Oberflächenanalytik

Eine zweite, nicht eingezeichnete Argon-Ionenkanone befindet sich hinter der "Transfer Lens" an der Analysenkammer. Einfach geladene Argonionen aus dieser Komponente trafen mit einer Energie von 5 keV auf der Probenoberfläche auf und schlugen dort Nickel- und Zinkatome heraus. Die Anzahl der Atome, die durch ein Ion bestimmter Energie herausgeschlagen wird bezeichnet man als Sputterausbeute Y.

$$Y = \frac{\text{Zahl der herausgeschlagenen Atome}}{\text{Zahl der eingestrahlten Argonionen}}$$

Die Sputterausbeuten für Zink und Nickel als Targets und Argonionen als Geschoßteilchen wurden benötigt, um die genauen Eindringtiefen berechnen zu können.

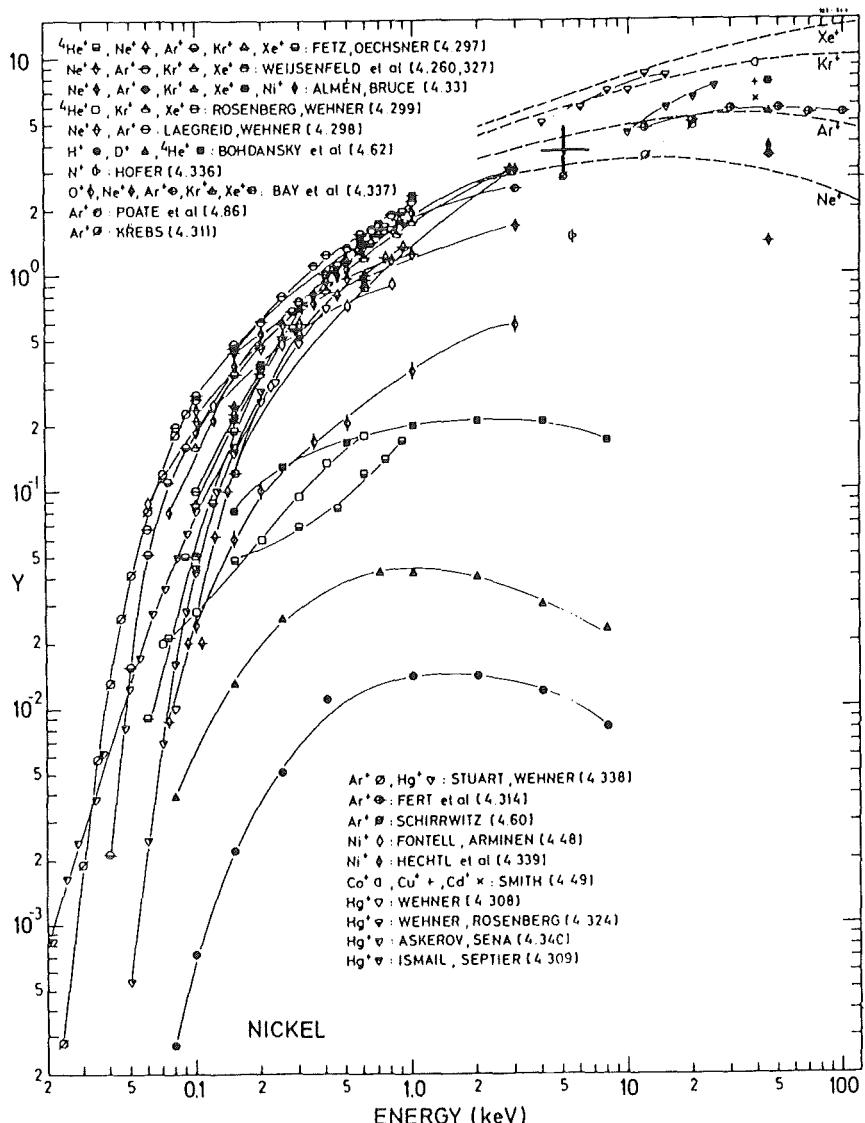


Abb. 17: Sputterausbeuten von Nickel (28)

In der Literatur (28) sind für Argonionen als Geschoßteilchen und für Nickel als Target die in Abbildung 17 dargestellten Sputterausbeuten gegeben.

Für die hier vorliegenden speziellen Bedingungen (Argonionen mit 5 keV und einem Einfallswinkel von 67° zur Targetoberfläche) mußte eine Sputterausbeute ermittelt werden. Dazu wurde eine Nickelfolie von 0,5 μm Dicke eingesetzt. Das in Abbildung 18 dargestellte Tiefenprofil dieser Folie ergab eine Sputterausbeute von 4, die in Abbildung 17 als Kreuz eingezzeichnet ist.

Die Berechnung der Sputterausbeute erfolgte nach Gleichung XVIII:

$$Y = \frac{X \times N_A \times \rho \times e \times F}{A \times I \times t} \quad (\text{XVIII})$$

Y = Sputterausbeute

X = abgesputterte Schicht (cm)

N_A = Avogadrozahl (mol^{-1})

ρ = Dichte (g/cm^3)

e = Elementarladung (C)

F = Sputterfläche (cm^2)

A = Atomgewicht (g/mol)

I = Strom ($\text{A} = \text{C/s}$)

t = Sputterzeit (s)

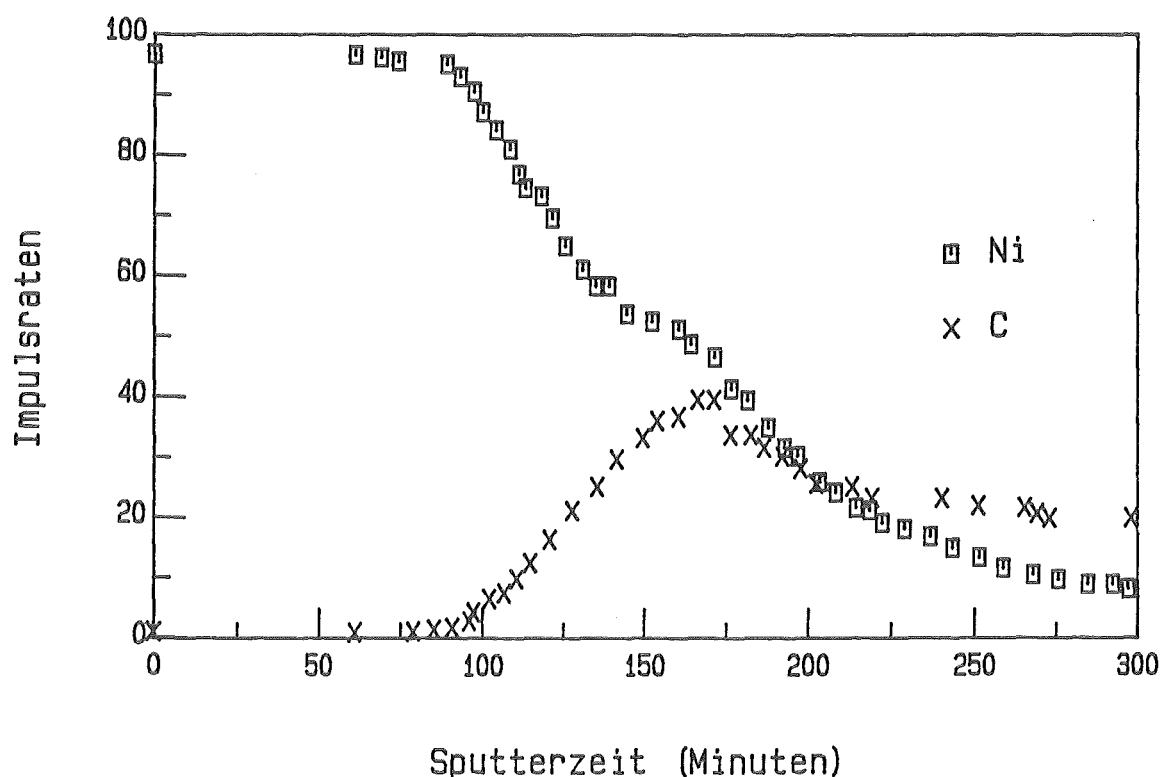


Abb. 18: Tiefenprofil einer 0,5 μm dicken Nickelfolie

Der eigenartige Verlauf des Tiefenprofils nach dem Absinken der relativen Impulsrate des Nickels auf 50 % ist dadurch zu erklären, daß das Nickel auf eine Kunststofffolie aufgebracht war. Die Nickelatome wurden durch die Argonionen teilweise in diese Folie eingeschossen. Diese Nickelatome wurden erst nach und nach mit den Kohlenstoffatomen der Folie herausgeschossen.

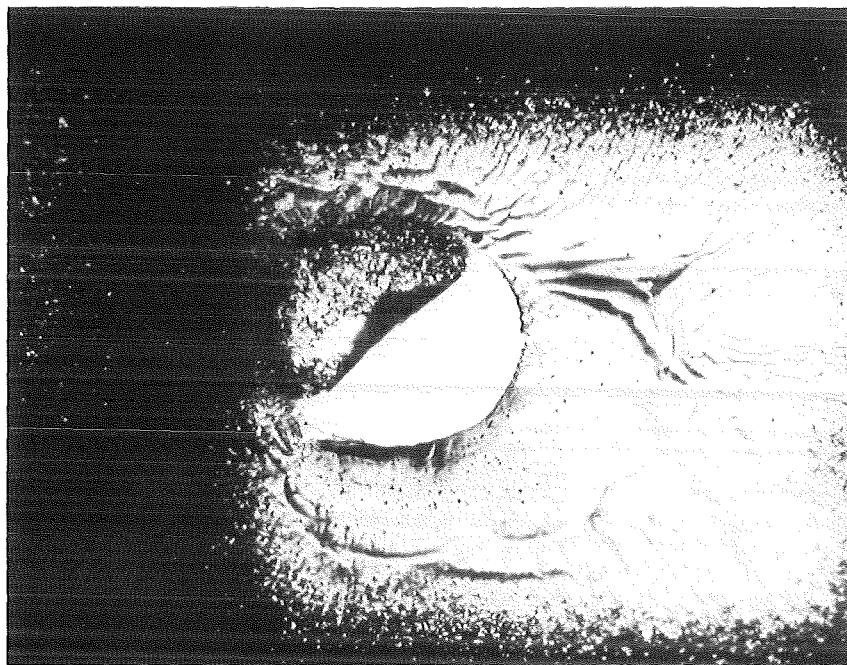


Abb. 19: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Sputterflecks
zur Bestimmung der Sputterausbeute des Nickels

Abbildung 19 zeigt eine Aufnahme des Sputterflecks. Da ein Großteil der Argonionen durch die Kunststoffolie drangen, ohne ihre Energie dort vollständig abzugeben, wurden nur noch wenige Atome aus der Folie geschlagen. Aus diesen Gründen änderte sich zum einen die relative Konzentration des Nickels gegenüber dem Kohlenstoff nur noch wenig, und der endgültige Abfall beider Impulsraten auf Null, der einem Loch in der Folie an der Meßstelle entspräche, wurde zeitlich nicht erreicht. Die Meßstelle, d. h. die Stelle an der die Elektronen (5 keV) zur Erzeugung der Auger-Elektronen aufkamen befand sich in der Mitte des Sputterflecks (Abb. 19).

Die für die Berechnung der Sputterausbeute nötige Sputterzeit wurde durch Extrapolation der steilen, anfänglichen Kurvenäste (vgl. Abb. 18) erhalten. Der eigenartige Verlauf hatte damit auf die ermittelte Sputterausbeute keinen Einfluß.

Die Sputterausbeuten für Argonionen als Geschoßteilchen und Zink als Target sind in Abbildung 20 als Funktion der Energie der Argonionen eingezeichnet (28).

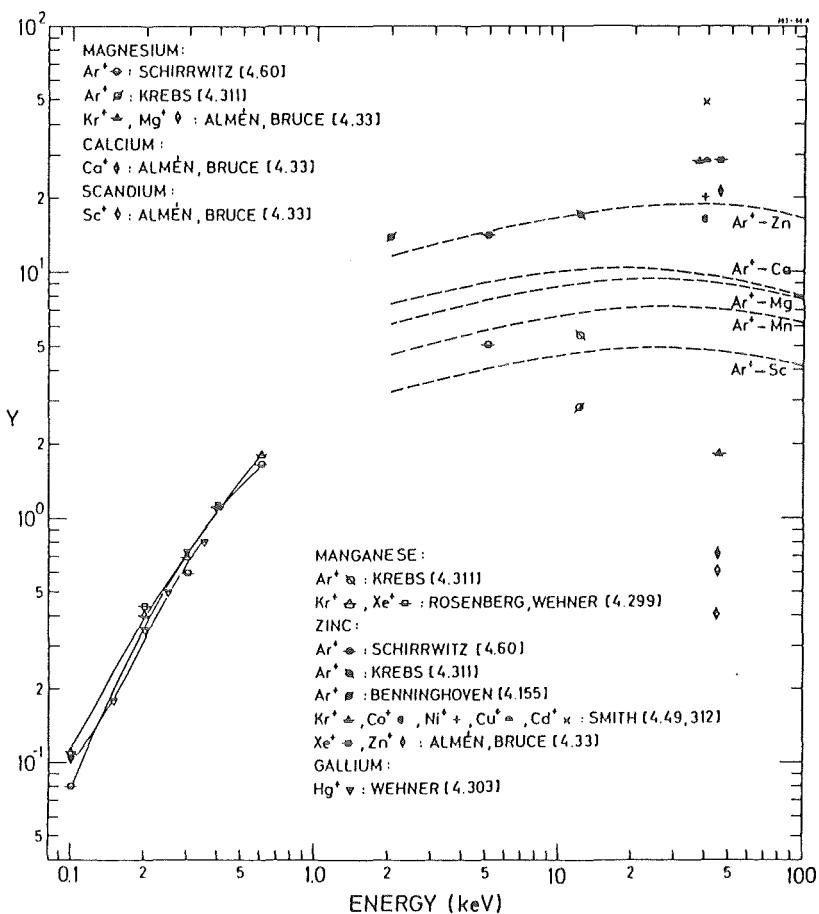


Abb. 20: Sputterausbeuten von Zink (28)

Die Sputterausbeute beträgt bei Argonionen mit einer Energie von 5 keV 12 bis 13.

Die Dicke der abgesputterten Schicht ergibt sich nach Gleichung XVIII, die nach der Schichtdicke X aufzulösen ist.

Bei den Tiefenprofilen waren Strom und Sputterfläche gegeben und während des jeweiligen Versuchs konstant. Das Atomgewicht, die Sputterausbeute und die Dichte des Targets sind nur für einen homogenen Stoff konstant. Da bei den mit Zink beladenen Nickelblechen eine Zusammensetzung zwischen einer Mischung von Nickel/Zink und reinem Nickel zu erwarten war, konnten sich auch diese drei Parameter in diesem Rahmen ändern. Die Atomgewichte, Sputterausbeuten und Dichten von Nickel und Zink waren entsprechend der Zusammensetzung zu gewichten, um die wirkliche Eindringtiefe zu erhalten. Setzt man die abgesputterte Schichtdicke in reinem Nickel gleich eins, so ergibt sich eine, um den folgenden Faktor (Z) dickere Schicht bei reinem Zink:

$$z = \frac{A_{Zn} \times Y_{Zn} \times \rho_{Ni}}{A_{Ni} \times Y_{Ni} \times \rho_{Zn}}$$
$$= \frac{65,38 \times 8,9 \times 12,5}{58,69 \times 7,1 \times 4,0} = 4,4$$

Unter der Annahme, daß die drei Variablen linear von der Zusammensetzung abhängen, wurde jedem gemessenen Wert der Zusammensetzung ein der Sputterzeit entsprechender Wert der Schichtdicke zugeordnet. Diese Schichtdicke ergibt sich bei sonst gleichen Bedingungen aus der folgenden Gleichung:

$$x_t = 4,4 \times X_{tNi} \times C_{Zn} + X_{tNi} \times C_{Ni}$$

Mit $C_{Zn} + C_{Ni} = 1$ ergibt sich:

$$x_t = 3,4 \times C_{Zn} \times X_{tNi} + X_{tNi}$$

x_t = in der Zeit t abgesputterte Schicht

C_{Zn} = Konzentration des Zinks ($C_{Zn} + C_{Ni} = 1$)

X_{tNi} = in der Zeit t abgesputterte Schichtdicke bei reinem Ni

Mit dieser Korrektur waren recht genaue Werte der Eindringtiefen des Zinks in Nickel zu erwarten. Streng genommen gilt diese Korrektur nur für den Fall, daß Nickel und Zink als reine Stoffe nebeneinander vorliegen und die abgesputterten Dicken addiert werden. Ansonsten sollte die auf diese Weise ermittelte Eindringtiefe höher sein als die real erzielte. Die Näherung eines linearen Überganges ist jedoch recht gut, da bei einem verstärkten Herausschießen der Zinkatome die Dichte des Nickels entsprechend abnimmt, was ebenfalls zu einem schnelleren Abtrag der Schicht führt. Dadurch wird C_{Zn} kleiner, wodurch X_{tNi} größer wird.

Während des Sputterns wurde die Zusammensetzung der Bleche mit der AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie) bestimmt. Dazu wurde die Elektronenkanone an der Analysenkammer auf einen zentralen Teil des Sputterflecks gerichtet. Die Elektronen hatten eine Energie von 5 keV. Zur Auswertung wurden der L_3VV -Übergang des Nickels und der L_3VV -Übergang des Zinks verwendet.

In Abbildung 21 ist ein typisches Augerspektrum in differenzierter Form dargestellt.

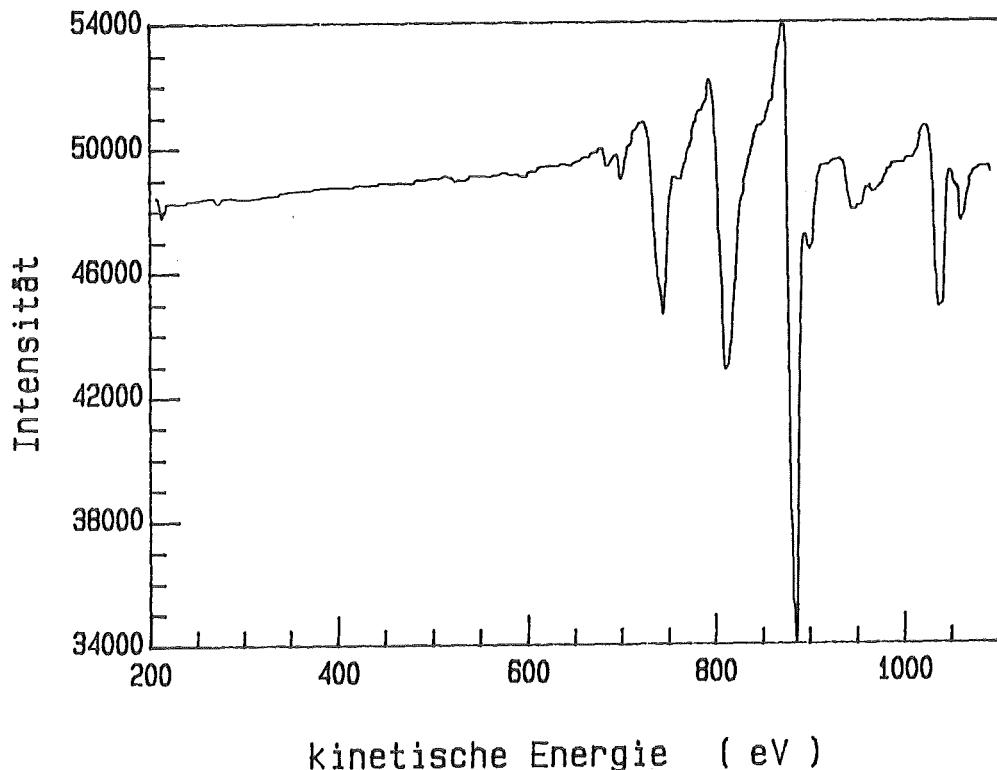


Abb. 21: Auger-Spektrum eines mit Zink beladenen Nickelblechs

Der Peak bei ca. 1050 eV wurde zur Bestimmung des Zinks und der bei 850 eV zur Bestimmung des Nickels herangezogen. Die beiden Peaks bei 720 eV und 780 eV gehören ebenfalls zum Nickel, wurden jedoch bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Für die verschiedenen Elemente mußten die ermittelten Intensitäten mit Empfindlichkeitsfaktoren multipliziert werden, in die die unterschiedliche Wahrscheinlichkeit des Auger-Prozesses und experimentelle Gegebenheiten eingehen. Die hier auftretenden unterschiedlichen Sputterausbeuten von Nickel und Zink mußten hierin noch berücksichtigt werden. Da die Sputterausbeute des Zinks (vgl. Abb. 20) bei 5 keV gut dreimal so hoch ist wie die des Nickels (vgl. Abb. 18) bei derselben Energie, war zu erwarten, daß weniger Zink auf der Probe gefunden wurde, als tatsächlich vorhanden war. Man kann sich diesen Vorgang so vorstellen, daß ein Argonion auf der Probe auftrifft und dort Atome "verdampft". Die Zahl der "verdampften" Atome entspricht genau der Sputterausbeute. Dies bedeutet, daß ein eingestrahltes Argonion bei gleicher Anzahl von Nickel- und Zinkatomen gut dreimal so viele Zinkatome herausschlägt als Nickelatome. Da die mit der AES beobachtete

Schicht ungefähr die gleiche Dicke besitzt wie diejenige aus der mit Argonionen Atome herausgeschlagen werden, kann der Faktor, der sich aus den unterschiedlichen Sputterausbeuten von Nickel und Zink ergibt, multiplikativ in die Empfindlichkeitsfaktoren einbezogen werden.

5.2 Aktivitätsbestimmung

Wie bereits erwähnt wurde Zink im Reaktor mit thermischen Neutronen bestrahlt. Das Zerfallsschema des dabei entstehenden Zink-65 ist in Abbildung 22 dargestellt (29).

Die Halbwertszeit des Nuklids beträgt 244,1 Tage. Es zerfällt zu 98,54 % durch Elektroneneinfang (Electron Capture, EC) und zu 1,46 % durch Aussendung eines Positrons. 50,74 % aller Zerfälle führen zu einem angeregten Zustand des Kupfer-65, der eine mittlere Lebensdauer von 0,28 ps besitzt und der zu 100 % durch Emmission eines γ -Quants von 1115,5 keV in den Grundzustand des Kupfer-65 übergeht.

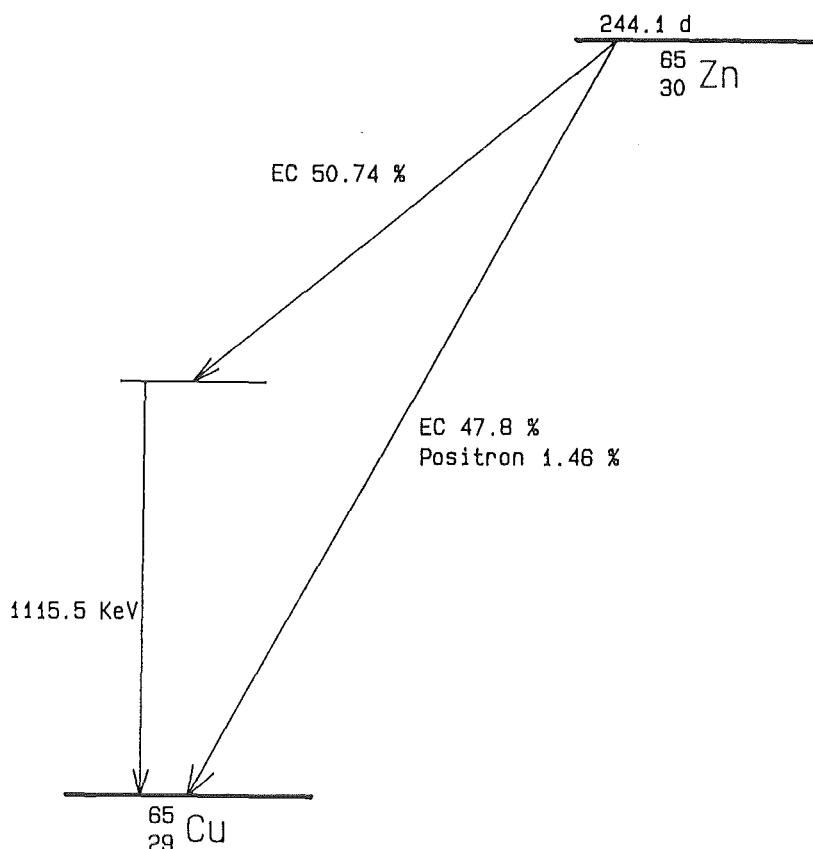


Abb. 22: Zerfallsschema des Zink-65 (29)

Die Positronen zerstrahlen mit einem Elektron zu zwei γ -Quanten mit einer Energie von jeweils 511 keV. Aus den 1115,5 keV γ -Quanten des angeregten Kupfer-65 können durch Paarbildung weitere Positronen entstehen, die dann ebenfalls mit einem Elektron zu zwei γ -Quanten zerstrahlen.

Abbildung 23 zeigt ein typisches γ -Spektrum, wie es sowohl bei den Messungen an der Anlage, als auch bei der Aktivitätsbestimmung der Bleche erhalten wurde.

Der intensive Peak bei 1115,5 keV des angeregten Kupfer-65 wurde für die Auswertung benutzt. Bei 511 keV ist der Peak der Positron-Elektron-Vernichtungsstrahlung zu sehen und bei 1460,8 keV der überall zu findende Peak des Kalium-40.

Bei den Aktivitätssmessungen sind zwei verschiedene Anordnungen zu unterscheiden. Zum einen die Aktivitätssmessung zur Bestimmung der Zinkkonzentration im Natrium der Natriumanlage und zum anderen die Aktivitätssmessung der Nickelbleche zur Bestimmung der an den Nickelblechen sorbierten Zinkmenge.

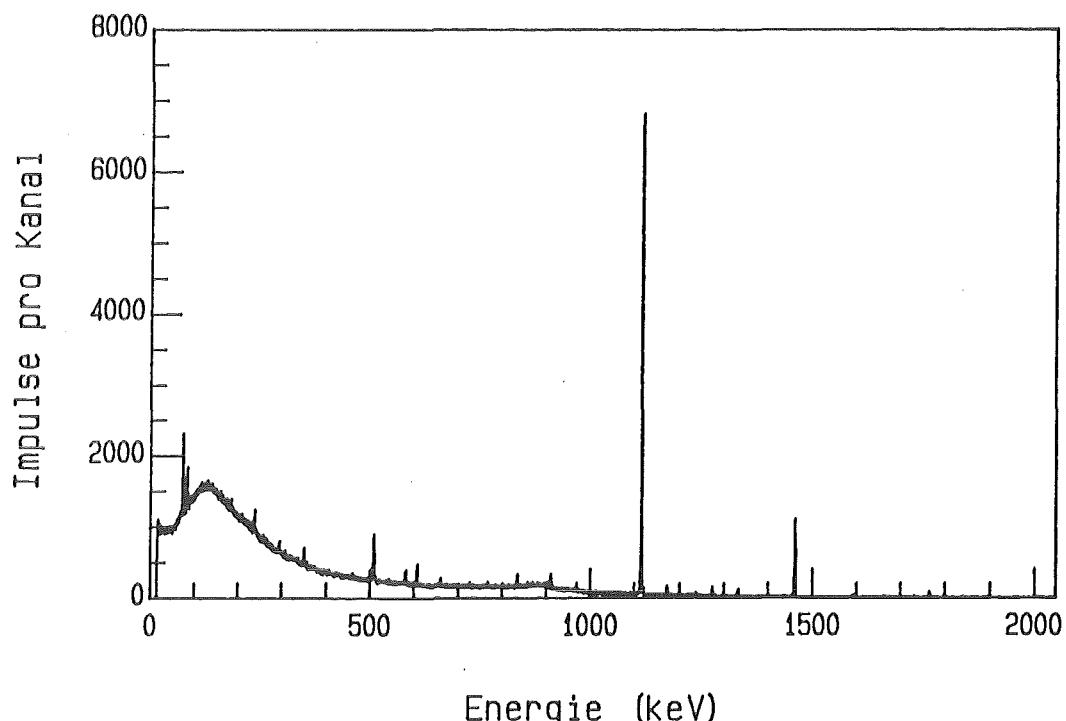


Abb. 23: γ -Spektrum des Zink-65

5.2.1 Aktivitätsmessung am Natriumkreislauf

Am unteren Ende des Erhitzers 1E (siehe Anhang Abb. 3) des Natriumkreislaufs befand sich ein Ge(Li)-Detektor. Der Kristall hatte eine Empfindlichkeit von 26,7 % und eine Auflösung von 2,15 keV bezogen auf den Peak des Kobalt-60 bei 1332 keV.

Bei der Inbetriebnahme der Anlage wurde Zink (Zn-65) in Form einer 0,1 mm dicken Folie in einen der beiden Testteile eingebracht. Die Zinkfolie hatte eine spezifische Aktivität von 458,9 MBq/gZn bezogen auf den 22.6.84 10:30 Uhr. Die Zinkmenge wurde so gewählt, daß die Zinkkonzentration genau 10 ppm entsprach. Der Verlauf der bei dem Auflösevorgang am Erhitzer gemessenen Impulsrate gegen die Zeit ist in Abbildung 24 dargestellt.

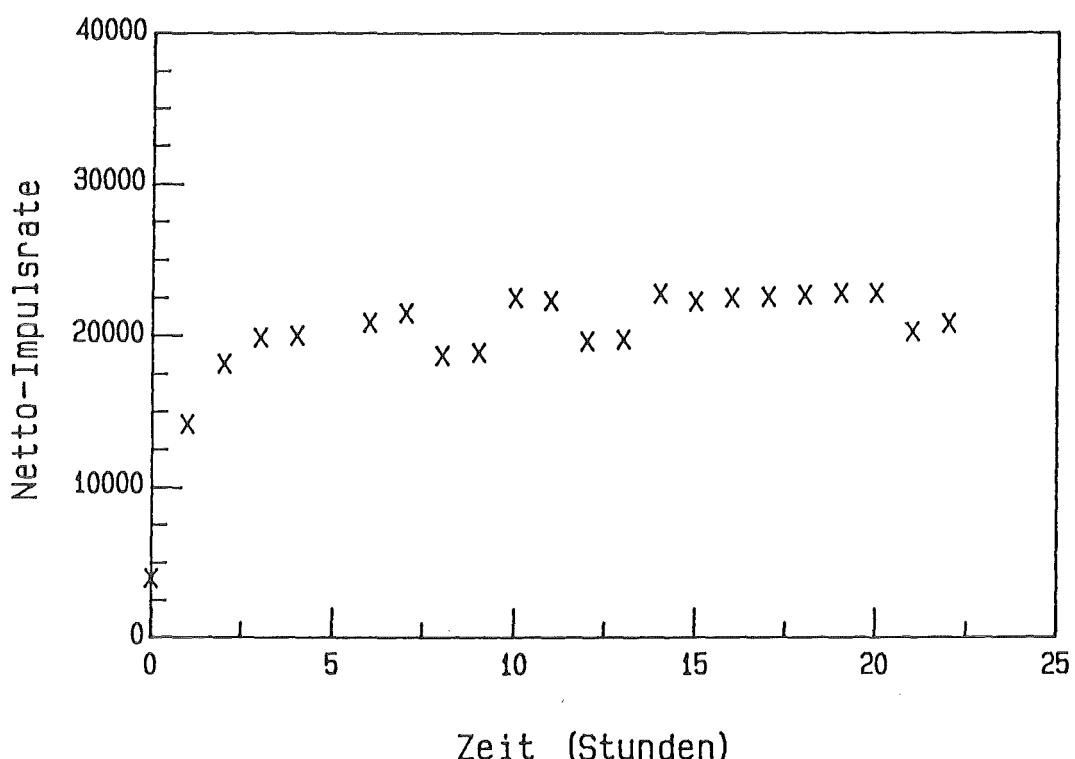


Abb. 24: Aktivitätsanstieg als Funktion der Zeit beim ersten Einbringen von Zink (Zn-65) in die Natriumanlage

Nach ca. 10 Stunden war eine konstante Grenzaktivität erreicht. Dies bedeutete, daß sich das Zink nach dieser Zeit im Natrium aufgelöst hatte und gleichmäßig darin verteilt war. Mit weiteren Experimenten wurde gezeigt, daß die Zinkkonzentration über lange Zeit (mehrere hundert Stunden) konstant blieb, und daß sich Zink weder an den Wandungen noch in der Kühlfaelle abschied.

Aus der im ersten Experiment mit radioaktivem Material gefundenen Korrelation zwischen Impulsrate und Zinkkonzentration im Natrium ließ sich die in Abbildung 25 gezeigte Eichkurve ermitteln.

Aus einer gemessenen Impulsrate ließ sich mittels dieser Eichkurve zu jeder Zeit die Zinkkonzentration im Natrium bestimmen. Während der Versuche war mit dieser Anordnung eine Kontrolle der Zinkkonzentration im umlaufenden Natrium möglich. Die Zeit $t = 0$ entsprach dem 22.6.84 10:30 Uhr.

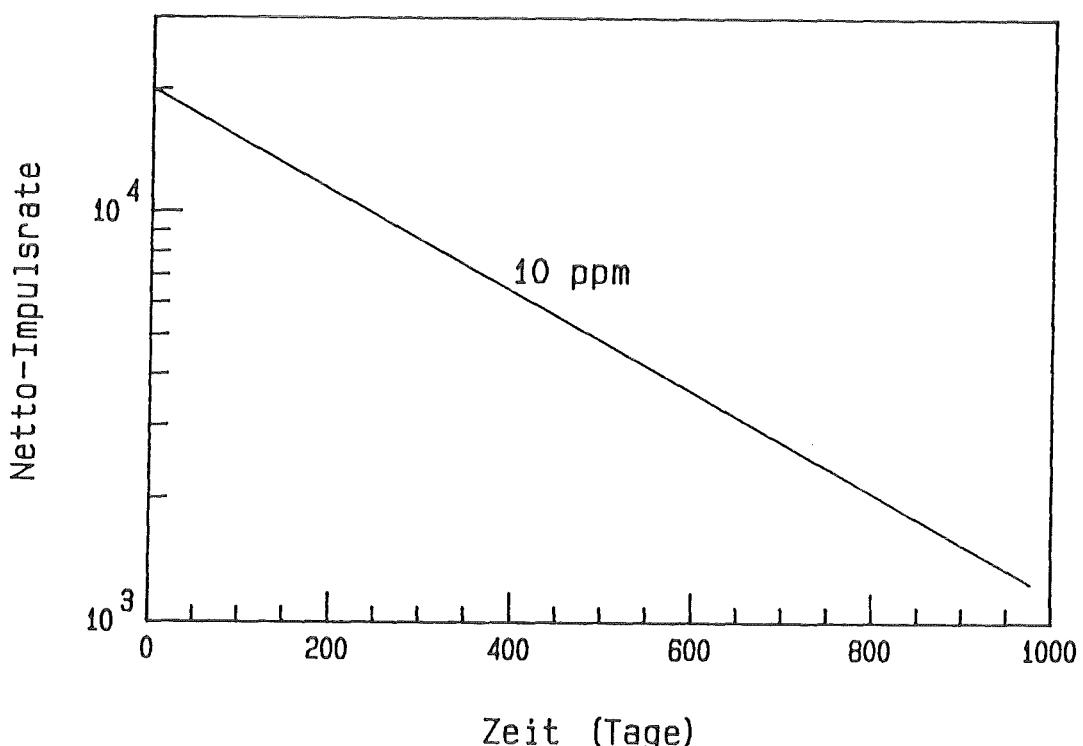


Abb. 25: Eichkurve zur Bestimmung der Anfangskonzentration des Zinks im Natrium als Funktion der Zeit

5.2.2 Aktivitätssmessung der Blechproben

Die Aktivitätssmessung an den beladenen Nickelblechen wurde in einer mit Blei abgeschirmten Meßkammer mit einem Ge(Li)-Detektor durchgeführt. Der Ge(Li)-Kristall hatte eine Empfindlichkeit von 25 % und eine Auflösung von 2,1 keV bezogen auf die Kobalt-60-Linie bei 1332 keV. Die Spektren wurden mit dem Rechenprogramm Spektran-F der Firma Canberra ausgewertet. Das Bezugsdatum für alle Messungen war auch hier der 22.6.84 10:30 Uhr.

5.3 Strukturbestimmung

Die Strukturbestimmung der Bleche wurde mittels eines Röntgendiffraktometers durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit der Kupfer-K_α-Linie. Die zugehörigen d-Werte wurden mit der Bragg'schen Gleichung ermittelt:

$$d = \frac{n \times \lambda}{2 \times \sin\theta}$$

Die erhaltenen d-Werte wurden mit den d-Werten der intermetallischen Verbindungen des Nickels, die aus der Literatur bekannt sind, verglichen (30).

Abbildung 26 zeigt als Beispiel eine auf diese Weise erhaltene Goniometeraufnahme des reinen Nickels.

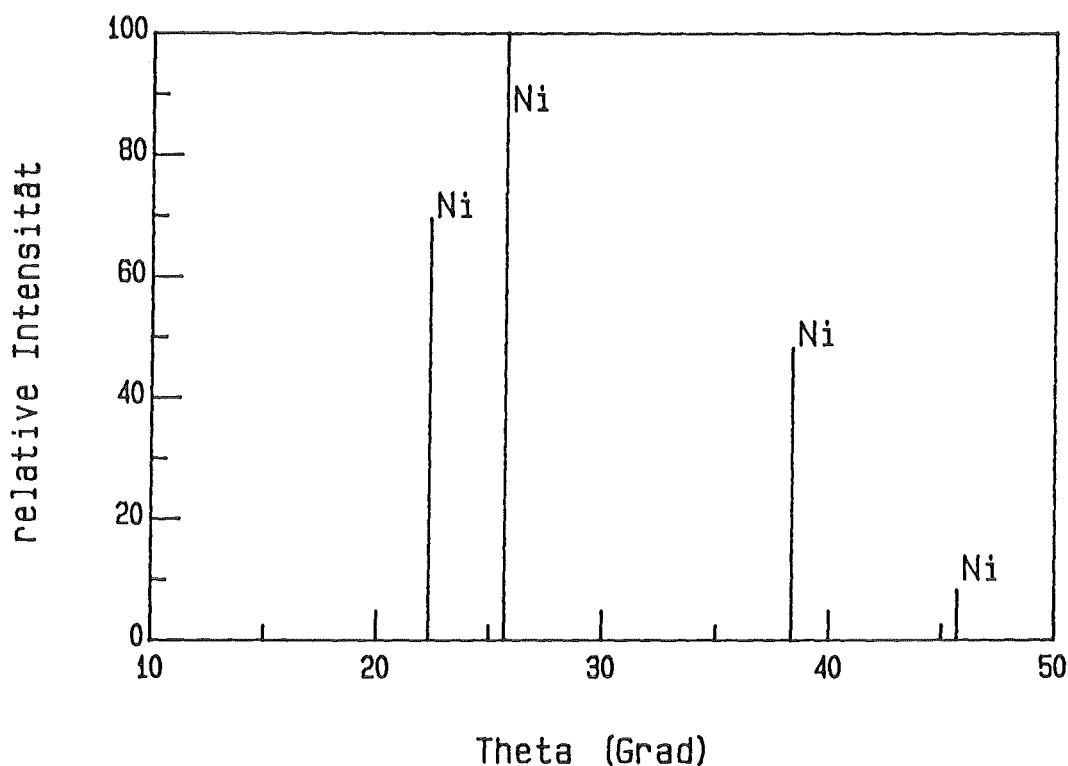


Abb. 26: Beugungsspektrum eines Nickelbleches

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Ergebnisse der Vorversuche

Die Vorversuche (vgl. Abschnitt 3) erbrachten die folgenden Ergebnisse:

- Zink und Mangan bilden keine Schicht auf der Oberfläche des Nickels, sondern diffundieren in die Bleche ein.
- Zink und Mangan dringen ungefähr gleichweit in das Nickelblech ein.
- Die Oberfläche der Nickelbleche war bis einschließlich 290 °C nicht vollständig mit Zink belegt, was möglicherweise auf eine unvollständige Benetzung der Nickelbleche zurückzuführen war.
- In den dynamischen Experimenten waren sorbierte Zinkmengen im Bereich von zehntel mg/cm² zu erwarten.
- Die Eindringtiefen des Zinks ins Nickel sollten bei Zinkkonzentrationen von 10 - 15 ppm, einer Temperatur von 320 °C und Versuchszeiten von 100 Stunden um einen Mikrometer sein.

Aufgrund der Vorversuche wurde die im allgemeinen benutzte Versuchsdauer auf 50 Stunden festgesetzt. In dieser Zeit sollte sich eine gut meßbare Zinkaktivität auf den Nickelblechen abgeschieden haben, und die eingedrungene Zinkmenge sollte mit Sputtern und Auger-Elektronenspektroskopie gut zu untersuchen sein.

6.2 Dynamische Experimente am Natriumkreislauf

Bei den dynamischen Experimenten wurden je 10 Probebleche in einen der beiden Testteile eingebracht und dort dem strömenden Natrium ausgesetzt. Dadurch sollten Bedingungen geschaffen werden, wie sie auch im Primärsystem von natriumgekühlten Reaktoren vorliegen.

Die Experimente sollten zunächst zeigen, ob die Zinkbeladung der Bleche reproduzierbar war.

Genauere Untersuchungen der Bleche nach der Natrium-Exposition sollten die Konzentrations-, Durchflußgeschwindigkeits-, Temperatur- und Zeitabhängigkeit ergeben. Aus diesen Abhängigkeiten konnte auf den Mechanismus der Zinksorption geschlossen werden, und es war dadurch auch möglich sorbierte Zinkmengen für beliebige, zwischen den Meßwerten liegende Versuchsbedingungen zu errechnen.

Die Strukturbestimmung der Nickelblechoberflächen nach der Beladung mit Zink sollte zeigen, ob ein Einfluß auf die Zinksorption durch eine Strukturumwandlung zu erwarten war.

Genauere Untersuchungen der Nickeloberfläche und der Materialabhängigkeit der Zinksorption sollten weitere Rückschlüsse auf den Mechanismus zulassen, und sind auch für den praktischen Einsatz von Radionuklidfallen von großer Bedeutung.

Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und den daraus folgenden Aktivierungsenergien der Zinkdiffusion ins Nickel konnten insbesondere über eine eventuelle Störung des Diffusionsmechanismus Auskunft geben.

6.2.1 Überblick

Die am Natriumkreislauf durchgeführten Experimente sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Zinkkonzentration ist in Gew.-ppm angegeben.

Ein Durchfluß von 240 l/h entspricht einer Natriumgeschwindigkeit an den Proben von 24,1 cm/s. Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung (bei einer Reynoldszahl von 2320) ist unter der Annahme eines runden Rohrquerschnitts bei 5 cm/s entsprechend 50 l/h zu erwarten. Da der Querschnitt in den Probekammern jedoch rechteckig ist und die Probebleche und deren Halterungen enthält, ist mit dem Übergang laminar-turbulent bei ca. 1 bis 3 cm/s zu rechnen. Durchflußgeschwindigkeiten im laminaren Bereich konnten in der Anlage nicht reproduzierbar eingestellt werden. Dies war von vornherein nicht beabsichtigt, da bei Nuklidfallen wegen der Füllkörper die Strömung turbulent ist.

Neben den elektropolierten (pol, bzw. p) und den kugelgestrahlten (kug, bzw. k) Blechen kamen im Versuch 21 kugelgestrahlte Bleche zur Anwendung, die bei 1050 °C in Anwesenheit von Titanspänen (zum Gettern des Sauerstoffs) im Vakuum (10^{-5} Torr) gegläht wurden (k-1).

Bei jedem Versuch kamen 10 Bleche zum Einsatz (mit Ausnahme von Versuch 16 mit 9 Blechen). Wurden zwei Materialien eingesetzt, so waren es jeweils 5 Bleche in geometrisch vergleichbaren Positionen. In Versuch 21 waren es 2 elektropolierte, 4 kugelgestrahlte und 4 geglähte, kugelgestrahlte Nickelbleche.

Versuch Nummer	Temp. (°C)	Konzen- tration (ppm)	Durchfluß (1/h)	Zeit (h)	Material	Anhang Tabelle
1	260	10	240	50	Ni pol	7
2	320	10	240	50	Ni pol	8
3	320	10	240	50	Ni pol/kug	9
4	380	10	240	50	Ni pol	10
5	440	10	240	50	Ni pol	11
6	500	10	240	50	Ni pol	12
7	300	3	240	50	Ni pol	13
8	300	14,5	240	50	Ni pol	14
9	300	19	240	50	Ni pol	15
10	300	12,5	240	50	Ni pol	16
11	300	10	240	50	Ni pol	17
12	300	10	800	50	Ni pol	18
13	300	11	400	50	Ni pol	19
14	300	10	160	50	Ni pol	20
15	300	10	240	50	Ni pol/Cu	21
16	300	7,5	240	50	Ni pol	22
17	300	10	240	150	Ni pol	23
18	300	10	240	500	Ni pol	24
19	500	10	240	50	Ni pol/kug	25
20	260	10	240	50	Ni pol/Cu	26
21	400	10	240	50	Ni p/k/k-1	27
22	350	10	240	50	Ni pol/Cu	28

Tab. 4: Übersicht über die Versuchsbedingungen
bei den dynamischen Experimenten

Die in den folgenden Abschnitten angegebenen Aktivitäten sind Mittelwerte des jeweiligen Versuchs. Die genauen Werte sind aus den Tabellen 7 bis 28 des Anhangs zu entnehmen. Dort sind auch die Standardabweichungen angegeben.

6.2.2 Strukturbestimmung

Ob beim Eindringen von Zink in Nickel eine feste Lösung (α -Phase), oder eine intermetallische Verbindung entsteht ist von großer Bedeutung. Die

Entstehung einer intermetallischen Phase würde den reinen Diffusionsvorgang stören (so daß er nicht mehr entsprechend Abschnitt 2.1 beschreibbar wäre), den Sorptionsvorgang wahrscheinlich beschleunigen und die entstehende Phase stabilisieren.

Deshalb wurde aus jedem Versuch ein Blech mit dem Röntgendiffraktometer untersucht. Stellvertretend seien hier zwei Spektren dargestellt.

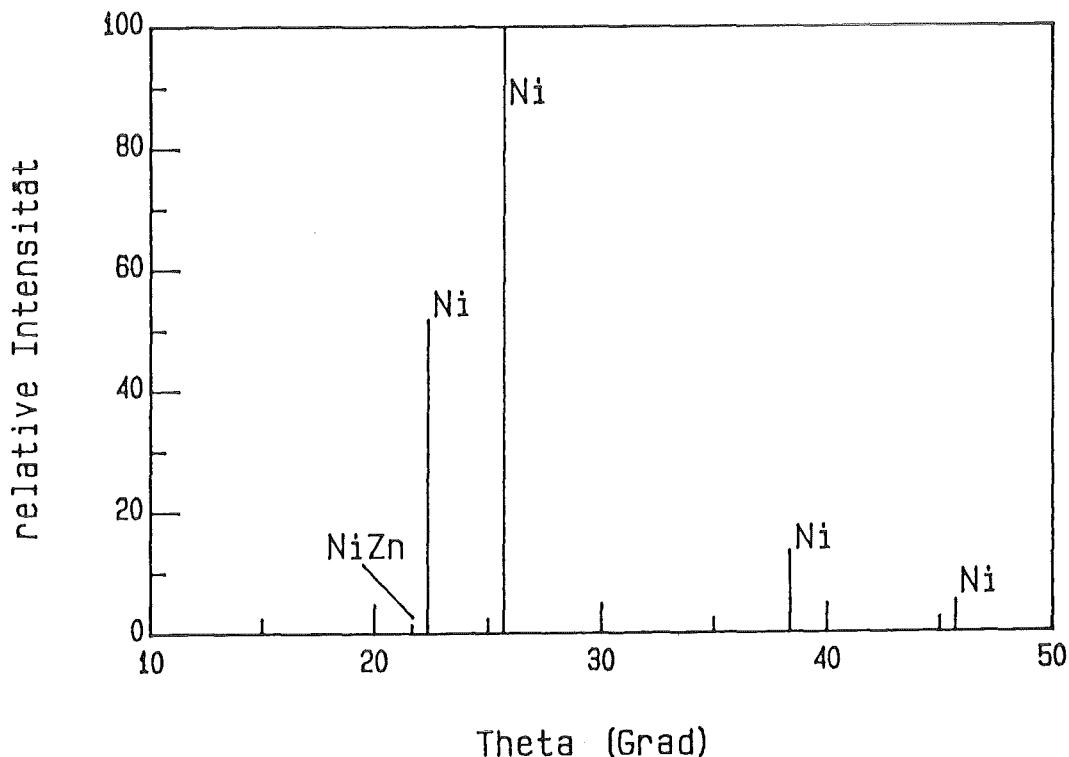


Abb. 27: Goniometeraufnahme eines Nickelbleches
aus Versuch 1

Abbildung 27 zeigt das Spektrum eines Bleches aus Versuch 1, in dem die geringste Menge Zink sorbiert wurde ($191,3 \text{ Bq/cm}^2$ entsprechend $41,7 \mu\text{g/cm}^2$). Abbildung 28 zeigt das Spektrum eines Bleches aus Versuch 18, in dem am meisten Zink sorbiert wurde ($2208,6 \text{ Bq/cm}^2$ entsprechend $481,2 \mu\text{g/cm}^2$)

In allen Spektren von beladenen Nickelblechen wurde mindestens eine Linie der intermetallischen Verbindung NiZn gefunden. Die Entstehung der intermetallischen Verbindung NiZn war bei elektropolierten und kugelgestrahlten Blechen in gleicher Weise zu finden. Da sich diese Struktur erst bei einem Zinkgehalt zwischen 25 % und 35 % Zink aufbauen kann, muß sich das Zink in den äußeren Schichten des Nickelbleches gegenüber der Lösung stark anreichern.

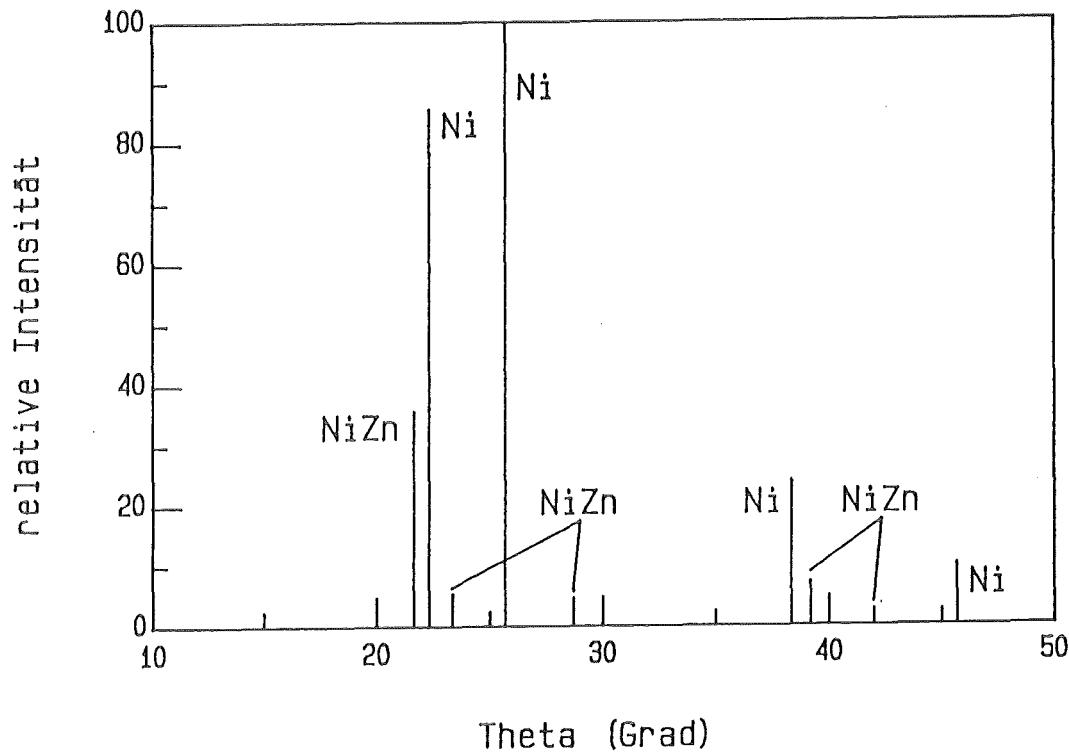


Abb. 28: Goniometeraufnahme eines Nickelbleches
aus Versuch 18

Anders als beim Nickel konnte beim Kupfer keine intermetallische Phase nachgewiesen werden. Das Beugungsspektrum zeigte eine Verschiebung der Linien, was auf eine Veränderung der Gitterkonstanten zurückzuführen ist. Bei Kupfer als Gettermaterial kommt es demnach zur Ausbildung einer festen Lösung des Zinks in Kupfer.

6.2.3 Konzentrationsabhängigkeit

Mit den in Kapitel 2.1 besprochenen Grundlagen sollte die sorbierte Zinkmenge der Konzentration des Zinks im Natrium proportional sein. Um die reale Abhängigkeit zu messen, wurde die Zinkkonzentration im Natrium zwischen 3 und 19 ppm variiert. Die in europäischen, natriumgekühlten Reaktoren gefundenen Zinkkonzentrationen liegen in den hier betrachteten Konzentrationsbereichen.

Die Mittelwerte der Experimente zur Konzentrationsabhängigkeit sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die folgenden Bedingungen gelten für alle 6 Versuche: Temperatur 300 °C, Durchflußgeschwindigkeit 24,1 l/h, Versuchsdauer 50 h, 10 polierte Nickelbleche im Testteil.

Versuch Nummer	Konzentration Gew.-ppm	Aktivität Bq/cm ²	Zinkmenge μg/cm ²	Anhang Tabelle
7	3	158,8	34,6	13
16	7,5	335,2	73,1	22
11	10	470,5	102,6	17
10	12,5	697,7	152,0	16
8	14,5	694,3	151,3	14
9	19	793,2	172,9	15

Tab. 5: Mittelwerte der Versuchsergebnisse zur Konzentrations-abhängigkeit

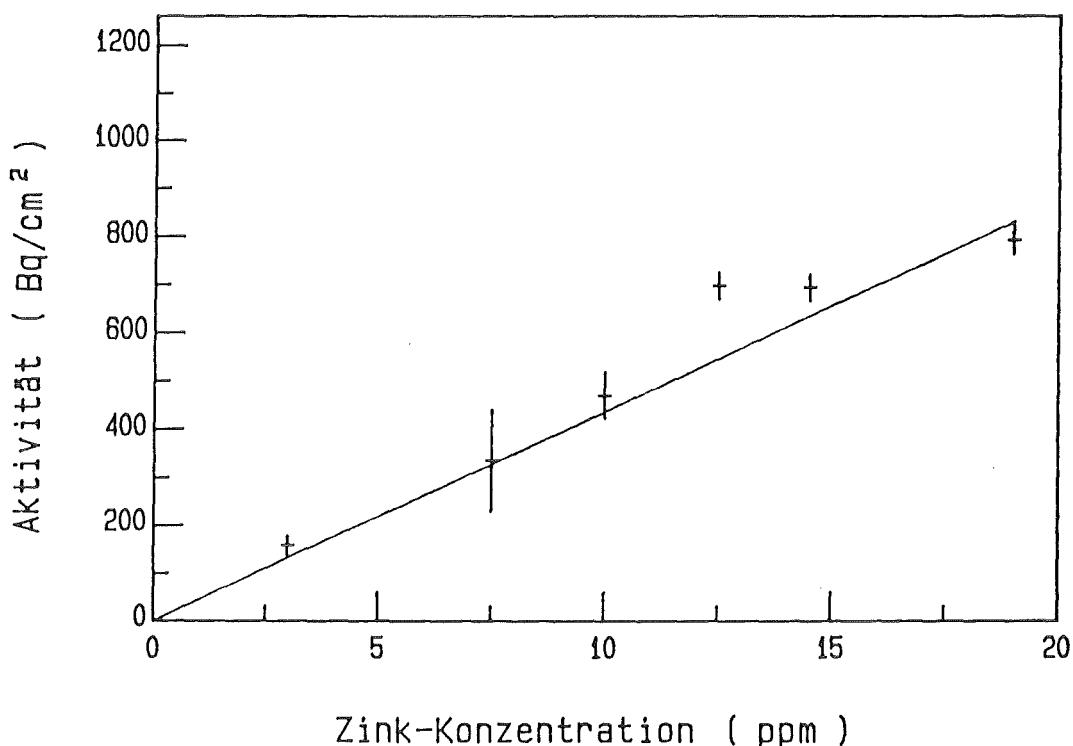


Abb. 29: Abhängigkeit der sorbierten Zinkmenge ausgedrückt in Bq/cm² von der Konzentration

Die Versuchsergebnisse aus Tabelle 5 sind in Abbildung 29 graphisch dargestellt. Die Längen der Fehlerbalken ergeben sich aus den statistisch ermittelten Standardabweichungen (vgl. Tabellen im Anhang).

Aufgrund dieser Messungen wurde eine lineare Funktion für die an Nickel sorbierte Zinkmenge angepaßt:

$$y = 9,7 X$$

(XIX)

y = sorbierte Zinkmenge in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

X = Zinkkonzentration in Natrium in Gewichts-ppm

Die Güte der Anpassung beträgt 0,96

Die Wiedergabe der Konzentrationsabhängigkeit durch eine Gerade entspricht der Erwartung, da die gesamte Eindiffundierte Menge nach der Theorie der Differenz zwischen der Konzentration in der Lösung und der Anfangskonzentration im Blech proportional sein sollte.

6.2.4 Temperaturabhängigkeit

Aus der Temperaturabhängigkeit der Zinksorption sollte sich zum einen ein Rückschluß auf den Mechanismus und zum anderen auch eine Aktivierungsenergie für den Gesamtprozeß der Sorption von Zink an Nickel aus Natrium ergeben.

Die Versuchsergebnisse der Versuche zur Temperaturabhängigkeit sind in Tabelle 6 und in Abbildung 30 wiedergegeben. Für alle 6 Versuche gelten die folgenden Bedingungen: Konzentration 10 Gew.-ppm, Versuchsdauer 50 h, Durchflußgeschwindigkeit 24,1 l/h, 10 polierte Nickelbleche im Testteil.

Versuch Nummer	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Aktivität Bq/cm^2	Zinkmenge $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Anhang Tabelle
1	260	191	41,6	7
11	300	471	102,6	17
2	320	698	152,1	8
4	380	1528	231,8	10
5	440	499	108,7	11
6	500	418	91,1	12

Tab. 6: Mittelwerte der Versuchsergebnisse zur Temperaturabhängigkeit

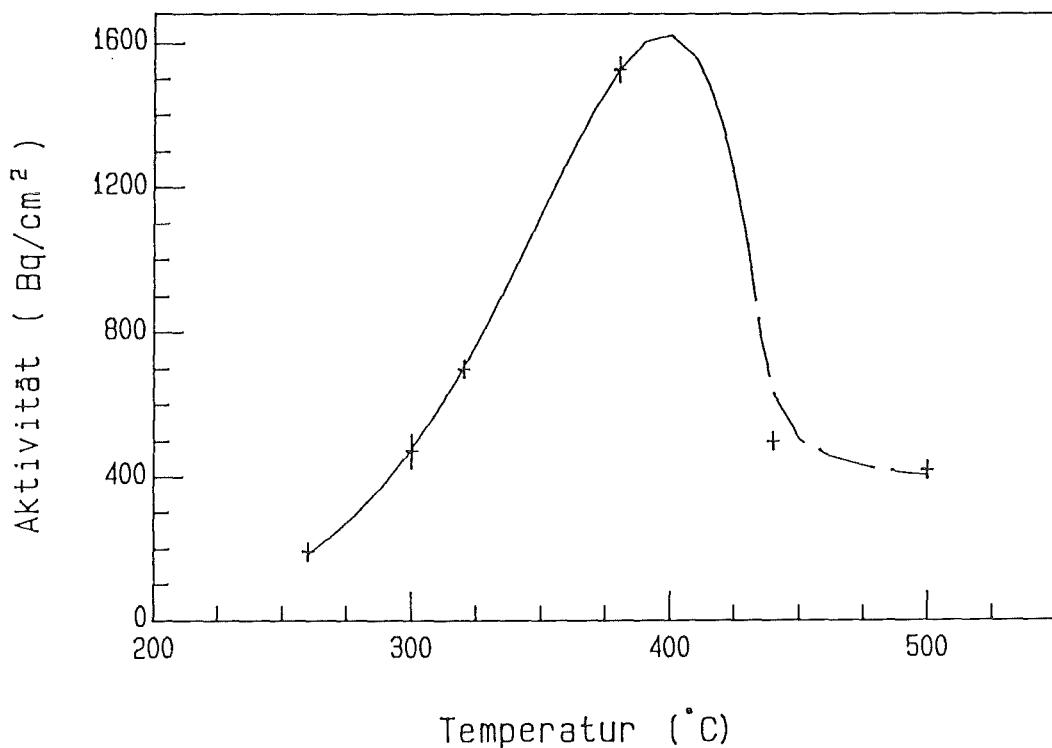


Abb. 30: Abhängigkeit der sorbierten Zinkmenge ausgedrückt
in Bq/cm² von der Temperatur

Der Abfall der Zinksorption bei steigender Temperatur ist mit einem verstärkten Einsetzen der Korrosion ab 400 °C zu erklären. Bei den Versuchen 5 und 6 konnten im Rasterelektronenmikroskop sichtbare Zeichen eines Korrosionsangriffs gefunden werden.

Unter der Annahme, daß der Kurvenverlauf in Abbildung 30 durch das Zusammenwirken von Sorption und Korrosion zustande kam, und unter der weiteren Annahme, daß die Temperaturabhängigkeiten beider Prozeße einer Arrhenius-Funktion gehorchen, sollten sich die Meßpunkte durch eine Funktion der folgenden Art wiedergeben lassen:

$$y = A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} - A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \quad (\text{XX})$$

Der erste Term stellt dabei den Sorptionsteil mit der über den gesamten Sorptionsvorgang gemittelten Aktivierungsenergie E_{a1} dar, während der zweite Term den Korrosionsprozeß repräsentiert. Unter der Annahme, daß E_{a1}

größer ist als E_{a2} ergibt sich ein Kurvenverlauf, bei dem y nach dem Maximum dem Wert $A_1 - A_2 (-2,31 \times 10^{10})$ zustrebt. Bei unseren Nickelblechen konnte jedoch nicht mehr Zink abgetragen werden, als zuvor abgeschieden wurde. Die theoretische Kurve der Form XX mußte auf der abfallenden Seite den realen Verhältnissen angepaßt werden. trotzdem sollten die ermittelten Werte der Aktivierungsenergien und der Vorfaktoren den realen Verhältnissen entsprechen, wenn sie die Meßwerte bis kurz nach dem Maximum wiedergeben.

Zur Kurvenanpassung mittels eines APL-Programms (A Programming Language) wurde deshalb der Versuch Nummer 6 nicht berücksichtigt. Der Wert aus Versuch 5 wurde in der Anpassung berücksichtigt.

Unter diesen Bedingungen ergaben sich die folgenden Werte für die Aktivierungsenergien und die Vorfaktoren:

$$A_1 = 3,991 \times 10^8 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$$

$$A_2 = 2,354 \times 10^{10} \text{ } \mu\text{g/cm}^2$$

$$E_{a1} = 70,150 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{a2} = 94,550 \text{ kJ/mol}$$

Die Summe der Fehlerquadrate der fünf Messungen betrug $17 (\mu\text{g/cm}^2)^2$. Als Meßwert wurde jeweils der Mittelwert des entsprechenden Versuchs gewählt. Diese Abweichung bedeutet, daß ein Meßwert im Mittel $0,8 \mu\text{g/cm}^2$ von der angepaßten Kurve abwich, was einer Abweichung unter einem Prozent entspricht.

Die durchgezogene Linie in Abbildung 30 gibt diese Funktion wieder. Der gestrichelte Teil der Kurve wurde aus den zuvor genannten Gründen manuell angepaßt.

Die Aktivierungsenergie der Korrosion des Nickels wurde in diesem Temperaturbereich bislang noch nicht bestimmt. Lediglich für die Korrosion oberhalb 500°C liegt ein Literaturwert vor (14). Dieser liegt bei 124 kJ/mol, wurde jedoch von den Autoren in der Arbeit als überraschend hoch bezeichnet. Gewöhnlich liegen vergleichbare Korrosions-Aktivierungsenergien um 90 kJ/mol (31), was sehr gut mit dem in dieser Arbeit gefundenen Wert von 95 kJ/mol übereinstimmt.

Für die Aktivierungsenergie der Sorption des Zinks an Nickel aus Natrium sind bisher noch keine Werte bekannt. Die hier ermittelte Aktivierungsenergie stellt die summarische Aktivierungsenergie über alle Teilschritte dar. Darin beinhaltet sind u. a. die Verbindungsbildung, die Diffusion des Zinks in der intermetallischen Phase und in reinem Nickel.

6.2.5 Abhängigkeit von der Durchflußgeschwindigkeit

Wenn Zink vor der Eindiffusion ins Nickel erst durch eine adhäsierende Natrium-Grenzschicht diffundieren muß, so sollte sich ein Dünnerwerden dieser Schicht auf die sorbierte Zinkmenge auswirken. Diese Veränderung der Grenzschicht sollte durch die Variation der Durchflußgeschwindigkeit erreicht werden.

Die Ergebnisse der Versuche zur Abhängigkeit der Zinksorption von der Durchflußgeschwindigkeit sind in Tabelle 7 und Abbildung 31 zusammengestellt. Die folgenden Bedingungen waren für alle 4 Versuche gleich:

Temperatur 300 °C
Zinkkonzentration 10 Gew.-ppm
Versuchsdauer 50 h
10 polierte Nickelbleche im Testteil

Versuch Nummer	Durchflußg. cm/s	Aktivität Bq/cm ²	Zinkmenge µg/cm ²	Anhang Tabelle
14	16,1	543	118,3	20
11	24,1	471	102,6	17
13	40,2	513	111,8	19
12	80,3	389	84,8	18

Tab. 7: Mittelwerte der Versuchsergebnisse zur Abhängigkeit von der Durchflußgeschwindigkeit

Der Wert aus Versuch 13 wurde bei einer Zinkkonzentration von 11 ppm Zink in Natrium erhalten. Aufgrund der in Abschnitt 6.2.3 besprochenen Konzentrationsabhängigkeit würde dieser Wert bei 10 ppm um ca 10 µg/cm² tiefer liegen.

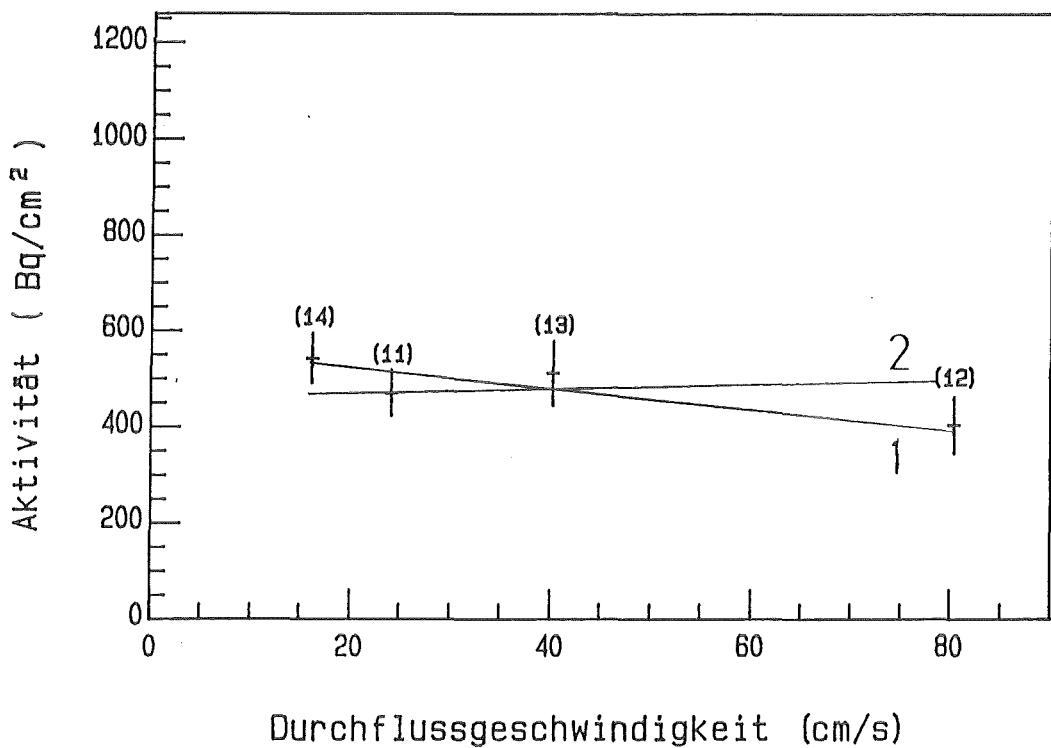


Abb. 31: Abhängigkeit der Zinksorption ausgedrückt
in Bq/cm² von der Durchflußgeschwindigkeit

Aus den Meßwerten ergibt sich bei der Anpassung einer linearen Funktion ein Gefälle der sorbierten Zinkmenge mit steigender Durchflußgeschwindigkeit. Die empirisch ermittelte Gleichung für die Ausgleichsgerade lautet (Kurve 1 in Abb. 31):

$$y = -0,45 X + 122$$

y = sorbierte Zinkmenge in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

X = Durchflußgeschwindigkeit (an den Proben) in cm/s

In Versuch 13 waren 5 Meßwerte erhöht und 5 lagen etwas niedriger (vgl. Anhang Tab. 19). In Versuch 12 war ein Meßwert erhöht und die anderen 9 lagen tiefer (vgl. Anhang Tab. 18). Ein Grund hierfür könnte gewesen sein, daß sich aufgrund des erhöhten Durchflusses der Natriumspiegel in den Testteilen so weit abgesenkt hatte, daß sich nur noch ein Teil der Bleche ständig unter Natrium befand. Dies hätte - wie gefunden - zu einer geringeren Sorption an den oberen Blechen geführt. Werden nun zur Ermittlung der Ausgleichsgeraden nicht die Mittelwerte aus Versuch 12 und 13, sondern die höheren Werte benutzt, so ergibt sich die folgende Gleichung (Kurve 2 in Abb. 31):

$$y = 0,097 X + 108,8$$

Unter diesen neuen Bedingungen kommt es zu einem leichten Anstieg der Geraden.

Aufgrund dieser Versuche lässt sich eine signifikante Abhängigkeit der sorbierten Zinkmenge von der Durchflußgeschwindigkeit innerhalb des untersuchten Bereichs nicht feststellen.

Ein weiterer Grund dafür, die Sorption als unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit zu betrachten, war die breite Streuung der Meßwerte, wie sie aus den Tabellen 17 bis 20 des Anhangs ersichtlich ist.

6.2.6 Zeitabhängigkeit

Die Zeitabhängigkeit wurde gemessen um zu sehen, ob die Diffusion dem \sqrt{t} -Gesetz, das bei idealer Diffusion vorliegen sollte, gehorcht. Daneben ist eine Kenntnis der Zeitabhängigkeit der Zinksorption nötig, um die in dieser Arbeit erhaltenen Werte auf andere Versuchszeiten umrechnen zu können.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 und in Abbildung 32 zusammengestellt. Für alle 3 Versuche gelten die folgenden Bedingungen: Temperatur 300 °C, Durchflußgeschwindigkeit 24,1 cm/s, Zinkkonzentration im Natrium 10 Gew.-ppm, 10 polierte Nickelbleche im Testteil.

Versuch Nummer	Versuchszeit h	Aktivität Bq/cm ²	Zinkmenge µg/cm ²	Anhang Tabelle
11	50	471	102,6	17
17	150	1096	238,8	23
18	500	2209	481,3	24

Tab. 8: Mittelwerte der Versuchsergebnisse zur Abhängigkeit von der Versuchszeit

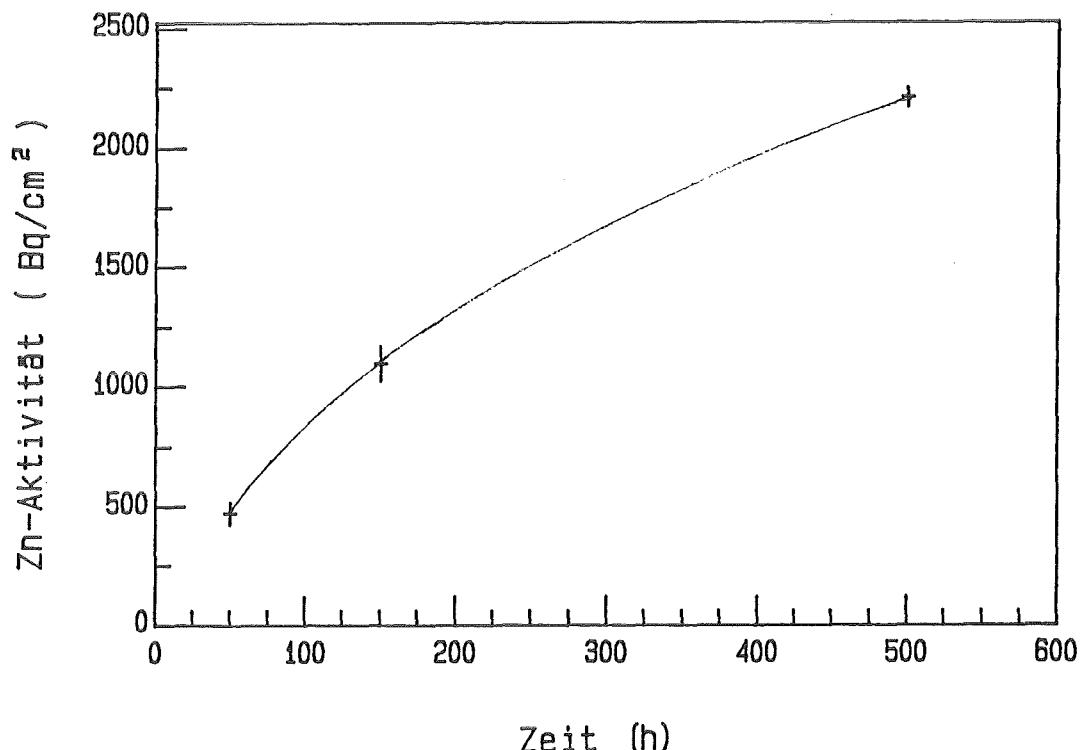


Abb. 32: Zeitabhängigkeit der Zinksorption

Die Zeitabhängigkeit eines ungestörten Diffusionsvorgangs ergibt sich aus Gleichung XIII (vgl. Abschnitt 2.2, S. 9). Die Eindringtiefe X des diffundierenden Stoffes sollte danach proportional der Wurzel aus der Zeit t sein

$$x = \sqrt{2Dt}$$

Bei einer ungestörten Diffusion sollte die gesamte eindiffundierte Menge y eines Stoffes der Eindringtiefe proportional sein. Dies bedeutet, daß sich unter den Voraussetzungen der ungestörten Diffusion ein Zeitgesetz der folgenden Art ergibt:

$$y = A x \sqrt{t}$$

Bei der Auftragung der sorbierten Zinkmenge gegen die Wurzel aus der Zeit sollte sich danach eine Gerade ergeben, die durch den Ursprung geht.

Bei der Anpassung der \sqrt{t} -Funktion an die drei Meßwerte ergibt sich die folgende Gleichung:

$$y = 25 \times \sqrt{t} - 68$$

y = sorbierte Zinkmenge in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

t = Versuchsdauer in Stunden

Variiert man neben der Steigung der Geraden und dem y-Achsenabschnitt auch noch die Potenz von t, so läßt sich empirisch eine Funktion finden, die noch besser an die Meßwerte angepaßt ist (in Abb. 32 eingezeichnete Kurve):

$$y = 46 \times t^{0,4} - 132 \quad (\text{XXI})$$

Das mittlere Fehlerquadrat der ersten Funktion beträgt $41,7 \text{ } (\mu\text{g}/\text{cm}^2)^2$, während das mittlere Fehlerquadrat der zweiten Funktion bei $0,29 \text{ } (\mu\text{g}/\text{cm}^2)^2$ liegt. Aufgrund der Abweichungen läßt sich feststellen, daß die erste Funktion recht gut, die zweite (eingezeichnete) noch besser mit den Meßwerten übereinstimmt. Bei Berechnungen der Zeitabhängigkeit der Zinksorption von der Versuchsdauer in einem später folgenden Beispiel wurde die zweite Gleichung verwendet.

Aus der ermittelten Zeitabhängigkeit kann geschlossen werden, daß die Diffusion des Zinks ins Nickel unter den hier vorliegenden Bedingungen gestört war, was sich auf die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten in Abschnitt 6.2.9 auswirkte.

6.2.7 Oberflächenabhängigkeit

Diese Experimente sollten zweierlei klären: Zum Einen sollte ermittelt werden, wie sich eine vergrößerte Oberfläche auf die sorbierte Zinkmenge auswirkt (die Oberfläche der kugelgestrahlten Nickelbleche ist um den Faktor 3 größer als die der elektropolierten), und zum Anderen sollte eine eventuelle Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Oberfläche erfaßt werden.

Bei den drei Versuchen wurde nur die Temperatur und die Anordnung der Probebleche verändert, während die folgenden Bedingungen gleich blieben: Durchflußgeschwindigkeit 24,1 cm/s, Versuchsdauer 50 h, Zinkkonzentration im Natrium 10 Gew.-ppm.

Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle 9 und Abbildung 33 zusammengestellt. Dabei sind neben den elektropolierten und den kugelgestrahlten Nickelblechen auch die geglühten kugelgestrahlten Nickelbleche (k-1) aufgeführt, die bei Versuch 21 eingesetzt wurden.

Versuch Nummer	Temperatur °C	Behandlung des Ni	Aktivität Bq/cm ²	Zinkmenge µg/cm ²	Anhang Tabelle
3	320	pol	999	217,7	9
		kug	634	138,1	
21	400	pol	1018	221,8	27
		kug	1020	222,3	
		kug-1	114	24,8	
19	500	pol	448	97,6	25
		kug	457	99,6	

Tab. 9: Mittelwerte der Versuchsergebnisse zur Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Nickelbleche

Im ersten Versuch (Versuch 3) ergab sich, daß auf den elektropolierten Nickelblechen mehr Zink sorbiert wurde als auf den kugelgestrahlten. Eine mögliche Ursache dafür war die Verkleinerung der Kristallitgröße an der Oberfläche des Nickels durch das Kugelstrahlen. Aus diesem Grund wurden für den zweiten Versuch (Versuch 21) kugelgestrahlte Bleche im Vakuum (10^{-5} Torr) bei 1050 °C in Gegenwart von Titanspänen (zum Gettern des Restsauerstoffs) eine Stunde lang geglüht. Dadurch sollte die ursprüngliche Kristallgröße wiederhergestellt werden.

Auf den so behandelten Blechen wurde überraschenderweise wesentlich weniger Zink abgeschieden, als auf den beiden anderen Nickelblecharten (poliert und kugelgestrahlt). Daraufhin wurden durch sputtern und Auger-Elektronenspektroskopie genauere Untersuchungen der Oberflächen dieser drei Bleche durchgeführt.

Die Abbildungen 34 bis 36 geben die Versuchsergebnisse wieder. In diesen Abbildungen entsprechen 10 Minuten Sputterzeit etwa drei Atomlagen.

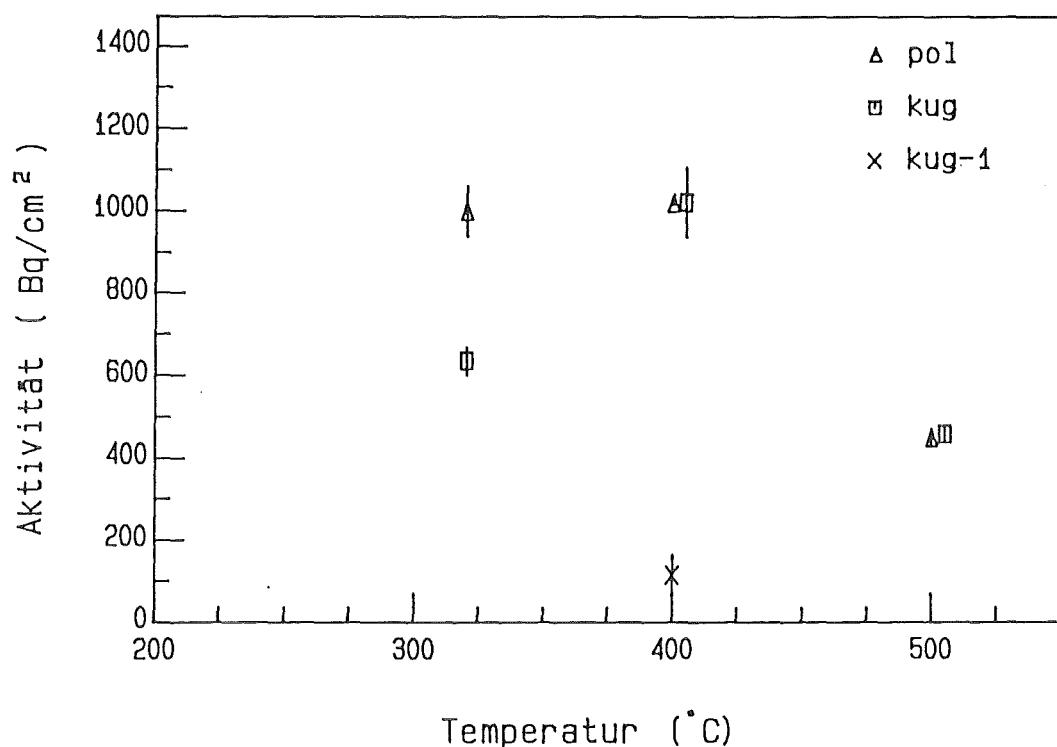


Abb. 33: Abhängigkeit der sorbierten Zinkmenge von der Temperatur und der Oberfläche

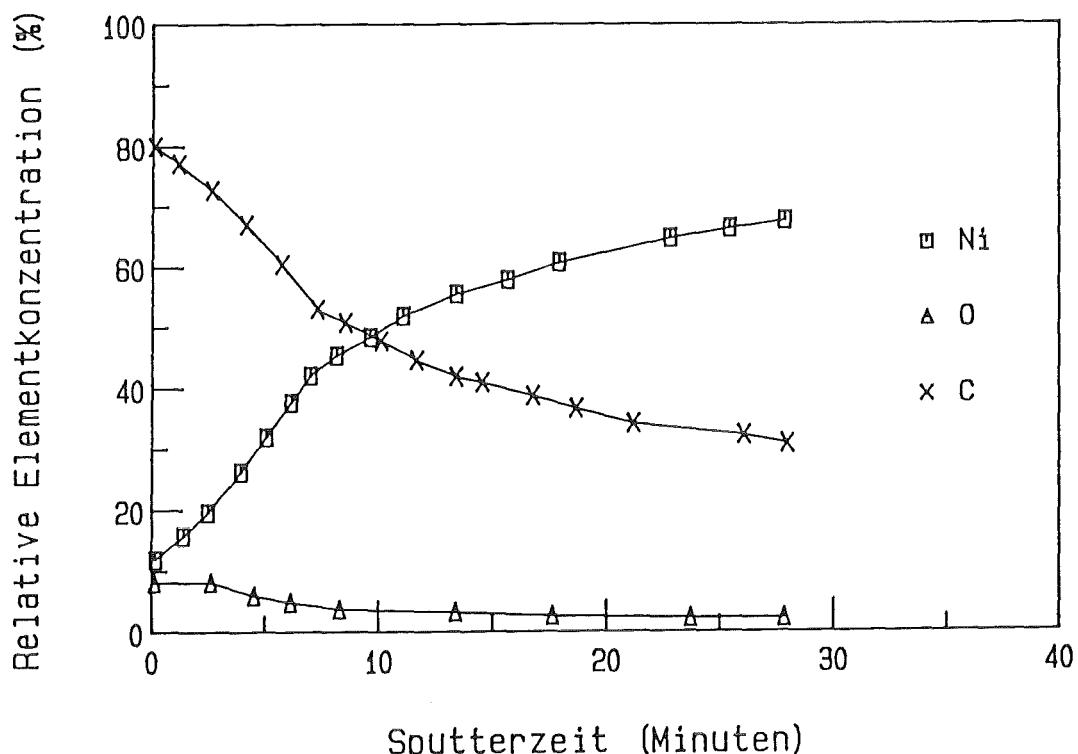


Abb. 34: Tiefenprofil eines elektropolierten Nickelbleches

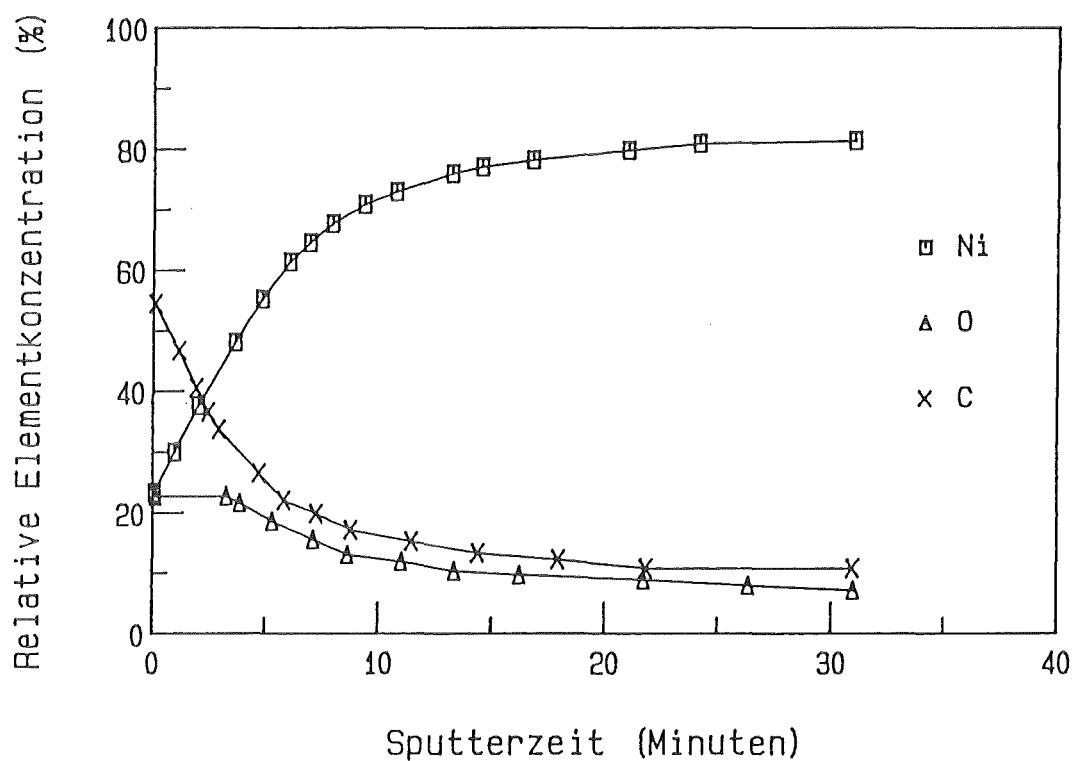


Abb. 35: Tiefenprofil eines kugelgestrahlten Nickelbleches

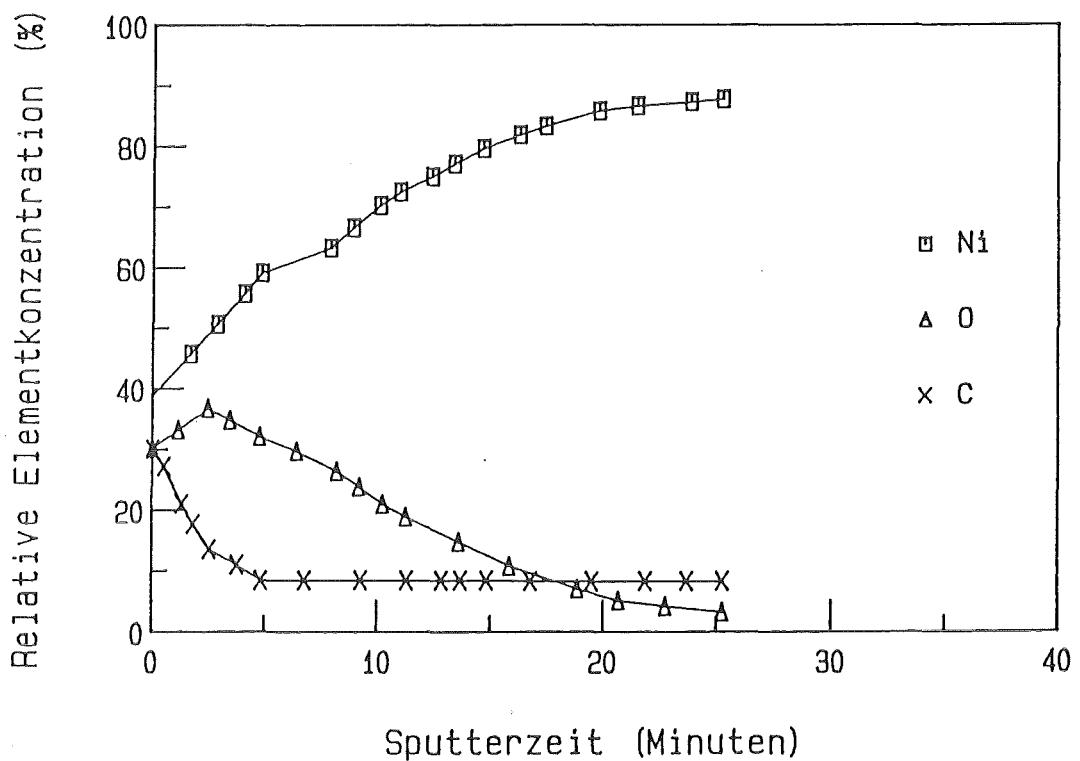


Abb. 36: Tiefenprofil eines geglühten kugelgestrahlten Nickelbleches

Am auffälligsten ist die hohe Sauerstoffkonzentration in Abbildung 36. Es kam hier offensichtlich trotz der beschriebenen Glühbedingungen zur Ausbildung einer starken oxidischen Deckschicht. Betrachtet man die Sauerstoffkonzentration der anderen beiden Diagramme, so fällt auf, daß der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche in der Reihe pol - kug - kug-1 steigt. In der gleichen Reihe steigen die Anfangskonzentrationen von Nickel und fallen die des Kohlenstoffs.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde vermutet, daß eine zunehmende Oxidation der Nickeloberfläche der Zinksorption steigenden Widerstand entgegengesetzt.

Um diese Vermutung zu erhärten, wurden Röntgen-Photoelektron-Spektren (XPS-Spektren) aufgenommen. Die Abbildungen 37 bis 39 geben die aufgenommenen XPS-Spektren wieder.

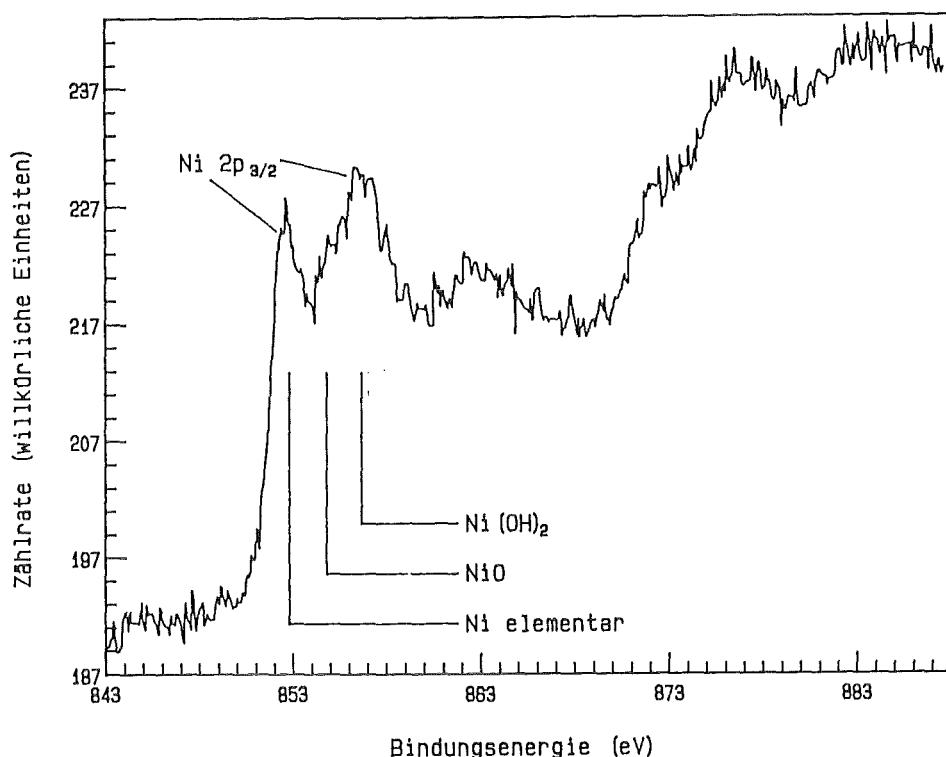


Abb. 37: XPS-Spektrum der Oberfläche eines elektropolierten Nickelbleches

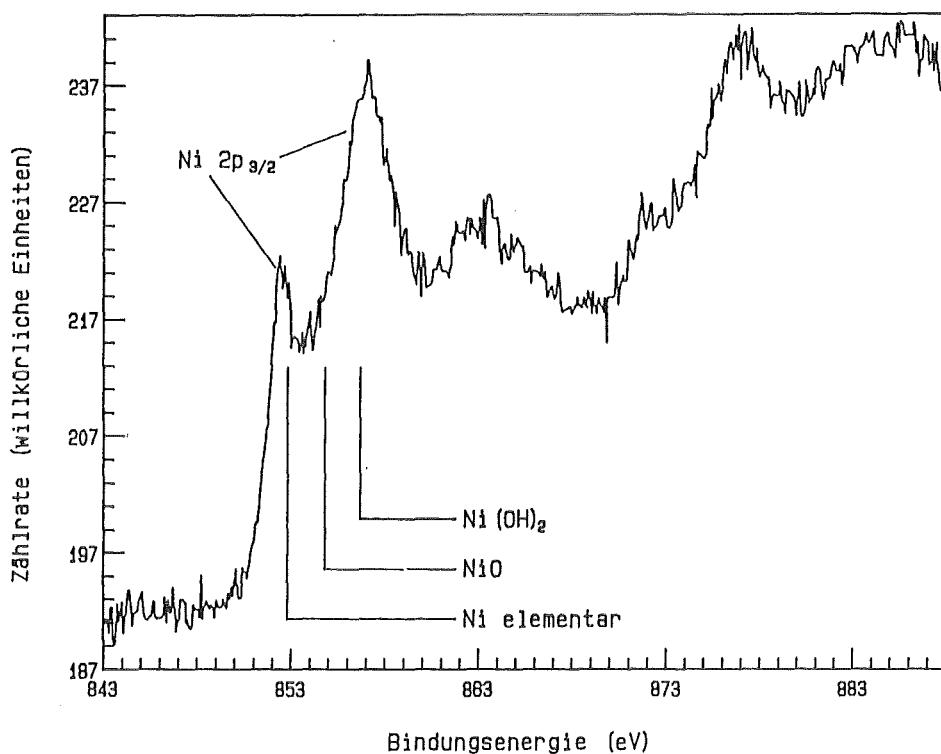


Abb. 38: XPS-Spektrum der Oberfläche eines kugelgestrahlten Nickelbleches

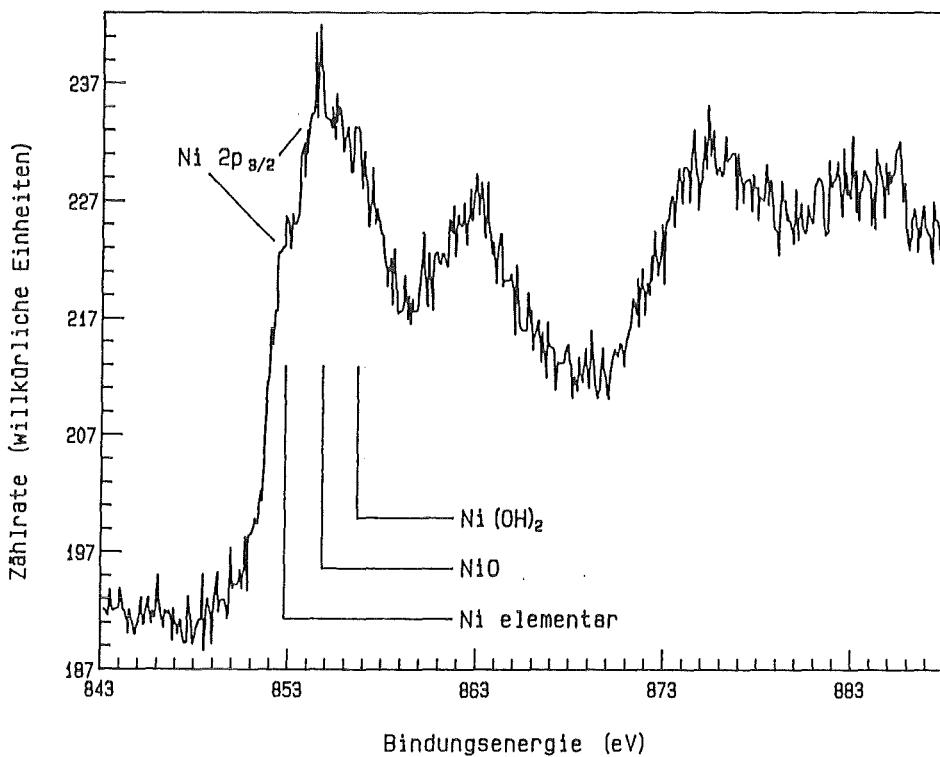


Abb. 39: XPS-Spektrum der Oberfläche eines geglühten kugelgestrahlten Nickelbleches

Die Peaks zwischen 850 eV und 860 eV wurden durch $2p_{3/2}$ -Übergänge des Nickels verursacht. Aufgrund des unterschiedlichen Bindungszustands werden die Elektronen im Mittel näher zum Kern hingezogen (Verbindungen), oder sie bleiben in ihrer ursprünglichen Position (elementares Nickel). Werden nun durch die Verbindung mit Sauerstoff Elektronen aus der äußeren Hülle abgezogen, so ist für ein kernnahes Elektron, dessen mittlerer Abstand zum Kern jetzt kleiner ist, mehr Energie zur Ablösung aufzuwenden. Entsprechend erscheint der Peak für elementares Nickel bei 852,9 eV, der für NiO bei 854,5 eV und der für Ni(OH)_2 bei 856,6 eV (32).

Beim Vergleich der drei Spektren fällt auf, daß in der Reihe pol - kug - kug-1 der Gehalt an metallischem Nickel kleiner wird, bis er bei kug-1 nur noch andeutungsweise zu erkennen ist. Von pol nach kug wird die hydroxidische Schicht stärker. Bei kug-1 liegt sogar mehr NiO als Ni(OH)_2 vor.

Diese Untersuchungen bestätigen den Befund, daß die Sorption des Zinks am Nickel um so schwieriger wurde, je stärker die Nickeloberfläche oxidiert war. Natrium reduziert jedoch die Nickeloberfläche, weshalb ein Auftreten dieser Effekts nur bei niedrigen Temperaturen zu erwarten war. Bei höheren Temperaturen sollte der nicht unmittelbar an der Oberfläche sitzende Sauerstoff nach "außen" ins Natrium diffundieren, oder aber die gesamte Schicht abkorrodiert werden. Da die Korrosion des Nickels bei 400°C schon erheblich eingesetzt hat (vgl. Abb. 30, S.59) und die diffusionshemmende Wirkung des Sauerstoffs bei 320°C noch wirksam war (vgl. Abb. 33, S.67), liegt nahe, daß der Einfluß des Sauerstoffs auf die Zinksorption durch die Korrosion verlorenging.

Ein Indiz für die Richtigkeit dieser Aussage war der Verlauf des Verhältnisses zwischen pol und kug bei den drei Versuchen (vgl Abb. 33). Während bei 320 °C die oxidische Oberflächenschicht ihren, die Diffusion hemmenden Einfluß, voll geltend machen konnte, setzte bei 400 °C - wie in Abschnitt 6.2.4 besprochen - die Korrosion ein, so daß die oxidische Deckschicht ihren Einfluß verlor, weil sie abgetragen wurde. Dadurch liegen die sorbierten Zinkmengen für pol und kug bei 400 °C und 500 °C praktisch bei den gleichen Werten. Bei den geglühten kugelgestrahlten Blechen war die oxidische Schicht jedoch so stark, daß die Korrosion bei 400°C noch nicht zum Tragen kam.

Der Grund für die starke Hemmung der Sorption des Zinks durch den Sauerstoff in den Oberflächenschichten könnte sein, daß eindiffundierendes Zink mit Nickel mikroskopisch die intermetallische Phase NiZn bildet, was mit oxidiertem Nickel nicht möglich ist.

6.2.8 Materialabhängigkeit

Diese Versuche wurden jeweils mit 5 elektropolierten Nickelblechen und 5 Kupferblechen durchgeführt, die sich in geometrisch gleichen Positionen in den Testteilen befanden.

Kupfer bildet mit Zink die stabilen Messingphasen. Um zu sehen, wodurch sich die Sorption des Zinks an Nickel und Kupfer unterscheiden, wurden die im folgenden beschriebenen Experimente durchgeführt.

Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 10 und Abbildung 40 gezeigt. Lediglich die Temperaturen wurden bei den drei Versuchen variiert; die übrigen Bedingungen blieben konstant:

Durchflußgeschwindigkeit 24,1 cm/s

Zinkkonzentration im Natrium 10 Gew.-ppm

Versuchsdauer 50 h

Versuch Nummer	Temperatur °C	Material	Aktivität Bq/cm ²	Zinkmenge μg/cm ²	Anhang Tabelle
20	260	Cu	1665	363	26
		Ni	252	55	
15	300	Cu	1346	293	21
		Ni	315	69	
22	350	Cu	1644	358	28
		Ni	614	134	

Tab. 10: Mittelwerte der Versuchsergebnisse zur Abhängigkeit vom sorbierenden Material

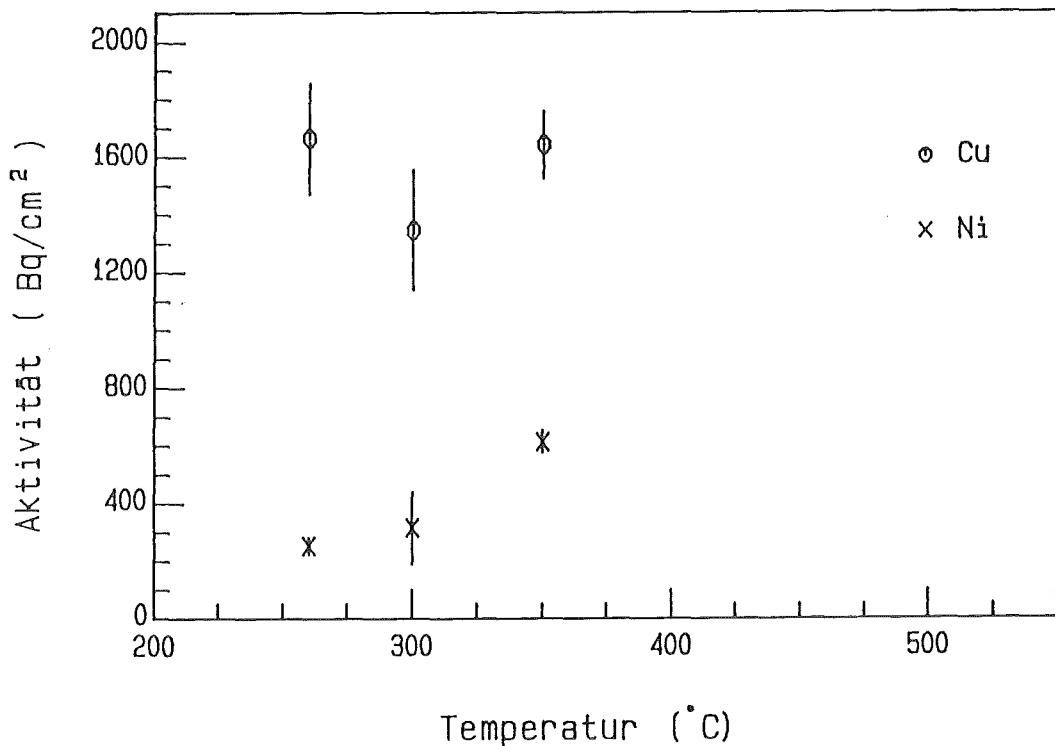


Abb. 40: Materialabhängigkeit der Zinksorption

Wie aus Abbildung 40 zu ersehen war für Kupfer bei diesen Experimenten keine eindeutige Abhängigkeit der Zinksorption von der Temperatur festzustellen. Bei Nickel dagegen kam es zu einem Anstieg, wie er gemäß der in Abschnitt 6.2.4 gefundenen experimentellen Abhängigkeit zu erwarten war.

Sollte es beim Kupfer - analog zum Nickel - zu einem Maximum der Zinksorption mit steigender Temperatur kommen (durch die gegensätzlichen Wirkungen von Sorption und Korrosion), so müßte den Experimenten zufolge das Maximum früher als beim Nickel erscheinen. Die drei Meßpunkte würden dann auf dem durch die Korrosion bestimmten, auslaufenden Ast der Kurve liegen, weil sie mit einem exponentiellen Anstieg nicht in Einklang zu bringen sind. Außerdem wurde bei den Kupferblechen aus Versuch 22 ein Gewichtsverlust von ca. 3 bis 5 mg/Blech festgestellt.

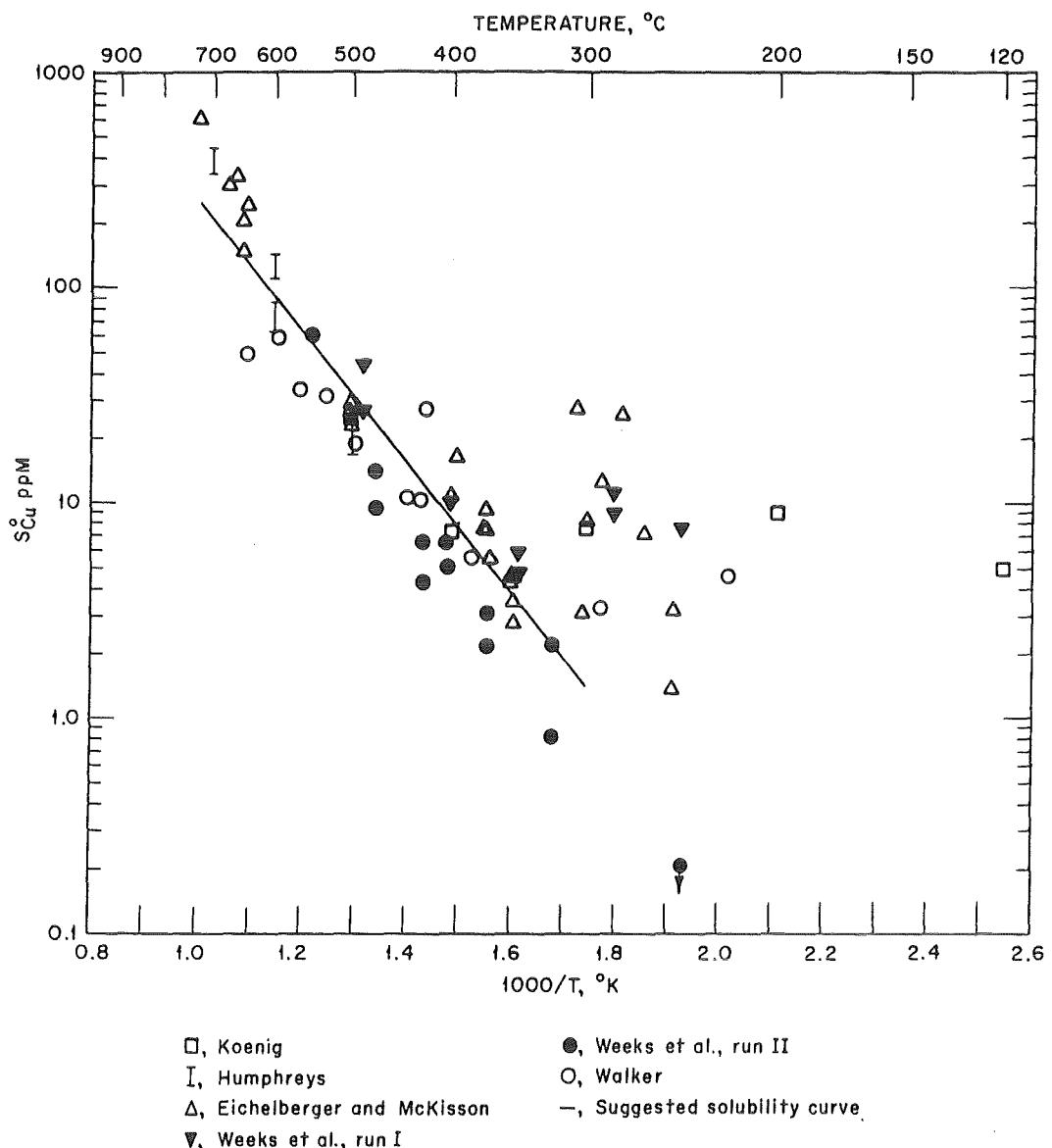


Abb. 41: Löslichkeit von Kupfer in Natrium (13)

Ein früheres Sorptionsmaximum war auch deshalb zu vermuten, weil die Löslichkeit des Kupfers (siehe Abb. 41) in Natrium bei 300 $^{\circ}\text{C}$ höher ist als die des Nickels (vgl. Abb. 2, Seite 12), und überdies mit steigender Temperatur wesentlich schneller ansteigt.

Die hohe Löslichkeit des Kupfers ist auch der Grund, weshalb an einen Einsatz von Kupfer als Gettermaterial im Primärsystem eines Reaktors nicht zu denken ist.

6.2.9 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten

Um Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können war es notwendig, den genauen Verlauf der Zinkkonzentration im Nickel in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Zinks zu kennen. Mit Hilfe der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Methode des Sputterns mit gleichzeitiger Aufnahme von AES-Spektren wurden die in den Abbildungen 42 bis 45 gezeigten Tiefenprofile aufgenommen, aus denen sich die Diffusionskoeffizienten berechnen ließen.

Das Plateau (z.B. Abb. 43: 100 nm bis 700 nm) stellt die NiZn-Schicht dar. Darauf folgt die feste Lösung von Zink in Nickel.

Die in diesem Abschnitt erhaltenen Werte für Diffusionskoeffizienten stellen jedoch nur eine grobe Abschätzung dar. Zunächst wurden mit zwei Methoden (Gauß'sches Fehlerintegral und mittlere Verschiebung) Diffusionskoeffizienten des Zinks in Nickel bestimmt. Für die erste Methode wurden die auslaufenden Kurvenäste unterhalb einer Zinkkonzentration von 30 % bis 40 % Zink benutzt. Bei Abbildung 45 wurden erst die Werte unterhalb 20 % Zink herangezogen. Diese Grenzen wurden gewählt, weil oberhalb dieser Konzentrationen die intermetallische Phase NiZn entstehen kann und somit keine Diffusion des Zinks in reinem Nickel mehr vorliegt.

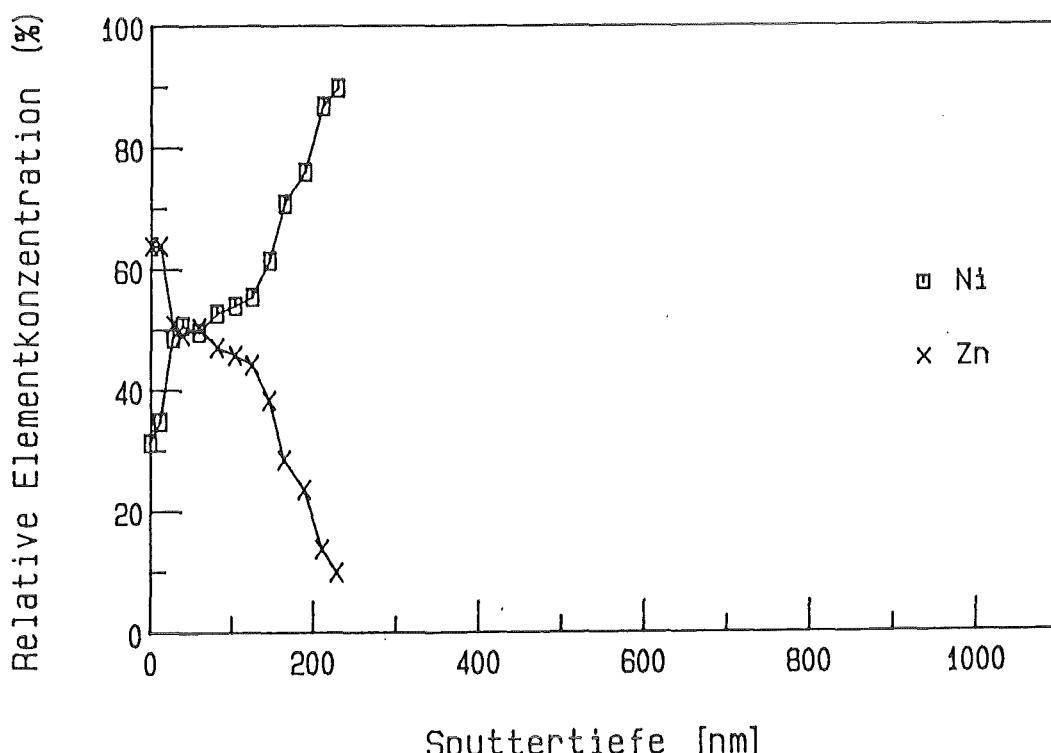


Abb. 42: Tiefenprofil eines mit Zink beladenen Nickelbleches
(300 °C, 10 Gew.-ppm Zn in Na, 50 h exponiert)

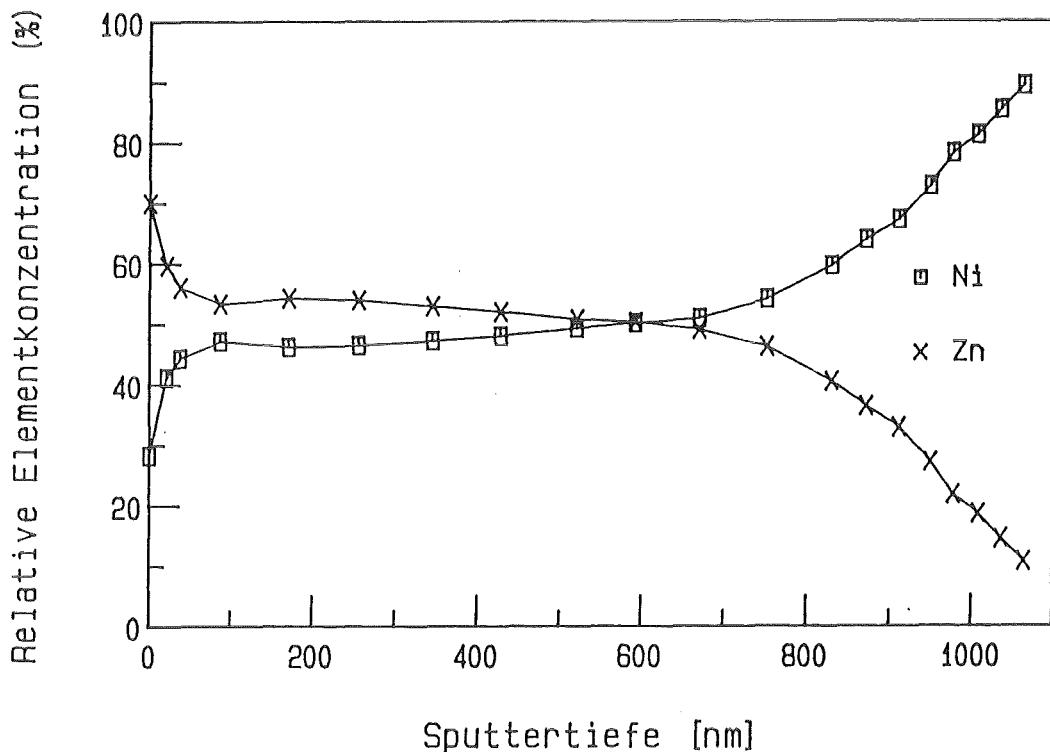


Abb. 43: Tiefenprofil eines mit Zink beladenen Nickelbleches
(300 °C, 10 Gew.-ppm Zn in Na, 500 h exponiert)

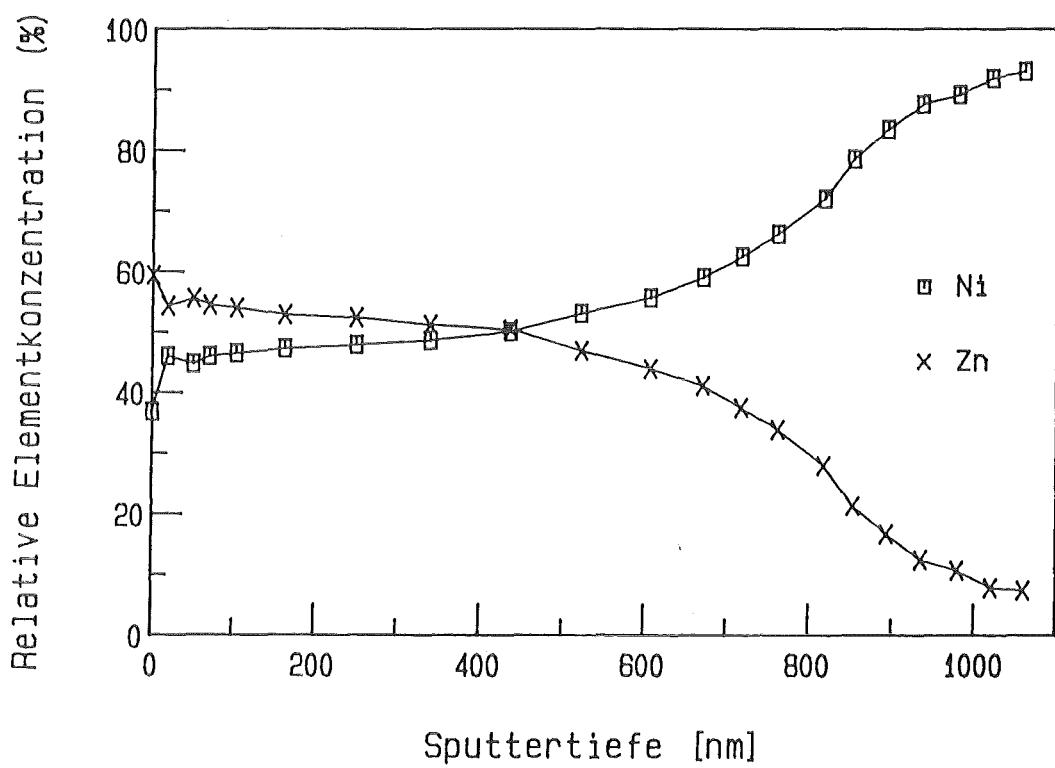


Abb. 44: Tiefenprofil eines mit Zink beladenen Nickelbleches
(400 °C, 10 Gew.-ppm Zn in Na, 50 h exponiert)

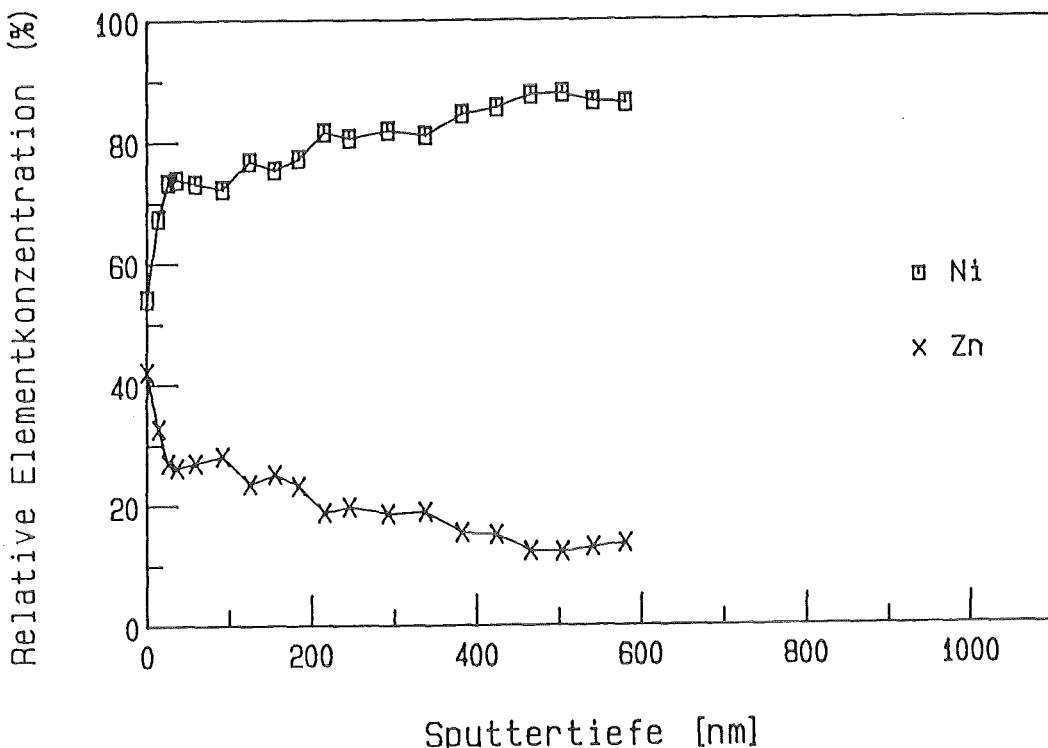


Abb. 45: Tiefenprofil eines mit Zink beladenen Nickelbleches
(500 °C, 10 Gew.-ppm Zn in Na, 50 h exponiert)

Bei der Auswertung nach der Methode des Gauß'schen Fehlerintegrals (vgl. Abschnitt 2.1, Seite 8) wurden die in Tabelle 11 folgenden Werte erhalten:

Wert Nr.	Temperatur °C	Zeit h	Diffusionskoeff.	Fehler
			cm²/s	cm²/s
1	300	500	$7,5 \times 10^{-17}$	$1,9 \times 10^{-17}$
2	300	50	15×10^{-17}	$8,0 \times 10^{-17}$
3	400	50	$84,6 \times 10^{-17}$	31×10^{-17}
4	500	50	666×10^{-17}	317×10^{-17}

Tab. 11: Diffusionskoeffizienten von Zink in Nickel nach
der Methode des Gauß'schen Fehlerintegrals

Entscheidend für den Wert des Diffusionskoeffizienten ist die Wahl von c_0 . Für einen Wert des Diffusionskoeffizienten in der obigen Tabelle wurden zwei bis drei c_0 -Werte angenommen und für jeden c_0 -Wert 4 bis 6 Werte des Diffusionskoeffizienten berechnet. Danach wurden alle Werte gemittelt.

Wendet man zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten die Methode der mittleren Verschiebung an (vgl. Seite 9), so ergeben sich die in Tabelle 12 aufgeführten Werte:

Wert Nr.	Temperatur °C	Zeit h	Mittl. Eindring- tiefe x in nm	Diff.-Koeff. cm ² /s
5	300	500	500	69×10^{-17}
6	300	50	100	28×10^{-17}
7	400	50	450	444×10^{-17}

Tab. 12: Diffusionskoeffizienten von Zink in Nickel nach der Methode der mittleren Verschiebung

Als mittlere Eindringtiefe wurde ungefähr die Hälfte der maximalen Eindringtiefe angenommen (z. B. in Abb. 43: 500 nm).

Die Werte der Diffusionskoeffizienten 5, 6 und 7 liegen erheblich höher als die Werte 1, 2 und 3 aus Tabelle 11. Der Grund hierfür liegt darin, daß bei den Werten 1, 2 und 3 die Dicke der gebildeten NiZn-Schicht bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten nicht in Betracht gezogen wurde. Bei den Werten der Tabelle 12 dagegen wurde angenommen, daß es sich durchgehend um eine ideale Diffusion handelte, was aber nicht gegeben war. Die realen Werte der Diffusionskoeffizienten sind größer als die in Tabelle 11 gezeigten, da hierbei der Teil der intermetallischen Phase NiZn nicht berücksichtigt wurde.

Aus der Kombination zweier Werte aus Tabelle 11 ließ sich jeweils ein Vorfaktor und eine Aktivierungsenergie (vgl. Seite 10) bestimmen. Die sich hieraus ergebenden Werte sind in Tabelle 13 gezeigt.

Wert Nr.	Vorfaktor D_0 cm ² /s	Aktivierungsenergie kJ/mol
2,3	$1,76 \times 10^{-11}$	55,6
2,4	$34,7 \times 10^{-11}$	69,8
3,4	688×10^{-11}	89,0

Tab. 13: Aktivierungsenergien und Vorfaktoren, die sich aus den Werten der Tabelle 11 ergeben

Aus den Werten 6 und 7 der Tabelle 12 ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $88,8$ kJ/mol und ein Vorfaktor von $4,5 \times 10^{-15}$ cm²/s. Die sehr großen Abweichungen der vier Werte der Aktivierungsenergien voneinander zeigen, daß es sich bei dem Sorptionsvorgang von Zink an Nickel nicht um eine

ungestörte Diffusion handelt. Derselbe Befund ergibt sich aus den Tiefenprofilen, die nicht, wie bei einer idealen Diffusion zu erwarten, einen exponentiellen Abfall ergeben.

Ein Vergleich der hier erhaltenen Aktivierungsenergien (Tab. 11) mit der in Abschnitt 6.2.4 (S. 60) erhaltenen von 70 kJ/mol zeigt, daß sich die hier erhaltenen drei Werte um den Wert für die Gesamtaktivierungsenergie der Sorption bewegen. Da in diesem Abschnitt weder Korrosion, noch Verbindungsbildung berücksichtigt wurden ist der Gang der drei Werte nicht verwunderlich. Sie können jedoch mit Vorbehalt als eine Bestätigung des Wertes aus Abschnitt 6.2.4 angesehen werden.

Auf analoge Weise wie für Zink in Nickel ließen sich aus den Abbildungen 43 und 44 auch Diffusionskoeffizienten für die Diffusion des Zinks in der Nickel-Zink-Phase berechnen. Dazu wurden die flach verlaufenden Kurvenäste verwendet (Abb. 43: 100 bis 600 nm; Abb. 44: 100 bis 500 nm). Die Werte sind in Tabelle 14 gezeigt.

Wert Nr.	Temperatur °C	Zeit h	Diffusionskoeff.
			cm ² /s
8	300	500	$4,3 \times 10^{-14}$
9	400	50	$9,4 \times 10^{-14}$

Tab. 14: Diffusionskoeffizienten von Zink in NiZn nach der Methode des Gauß'schen Fehlerintegrals

Die sich aus diesen beiden Werten ergebende Aktivierungsenergie beträgt 18,9 kJ/mol und der Vorfaktor liegt bei $2,6 \times 10^{-12}$ cm²/s.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Diffusionskoeffizienten des Zinks in Nickel bei 300 °C bis 400 °C zwischen 10^{-15} und 10^{-16} bewegen, während die Werte für die Diffusion des Zinks in NiZn in diesem Temperaturbereich bei 10^{-13} bis 10^{-14} cm²/s, also um zwei Zehnerpotenzen höher liegen.

Weitergehende Aussagen sind zu unsicher, da die Diffusion aus den folgenden Gründen getötzt ist:

- Die Zinkkonzentration an der Nickeloberfläche ist nicht konstant,

- eine zu erwartende Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zinkkonzentration in Nickel ist nicht berücksichtigt (innerhalb einer Konzentrationsspanne von 0,001 % bis 50 % ist nicht mit einer Konstanz des Diffusionskoeffizienten zu rechnen),
- es kommt in dem hier betrachteten System zur Bildung der intermetallischen Verbindung NiZn,
- es liegen zwei verschiedene Diffusionsvorgänge (Zn in Ni und Zn in NiZn) vor, die sich gegenseitig beeinflussen.

Eine geschlossene Lösung für die Diffusionsgleichung unter solchen Bedingungen gibt es nicht. Eine genauere Berechnung der Diffusionskoeffizienten ist daher nicht möglich.

6.2.10 Der Mechanismus der Zinksorption

Aus den in den Abschnitten 6.1 bis 6.2.9 dargelegten Ergebnissen ergibt sich ein Bild für den Mechanismus der Sorption des Zinks an Nickel aus Natrium. Alle hierfür in Betracht zu ziehenden Schritte sind in Abbildung 46 schematisch dargestellt.

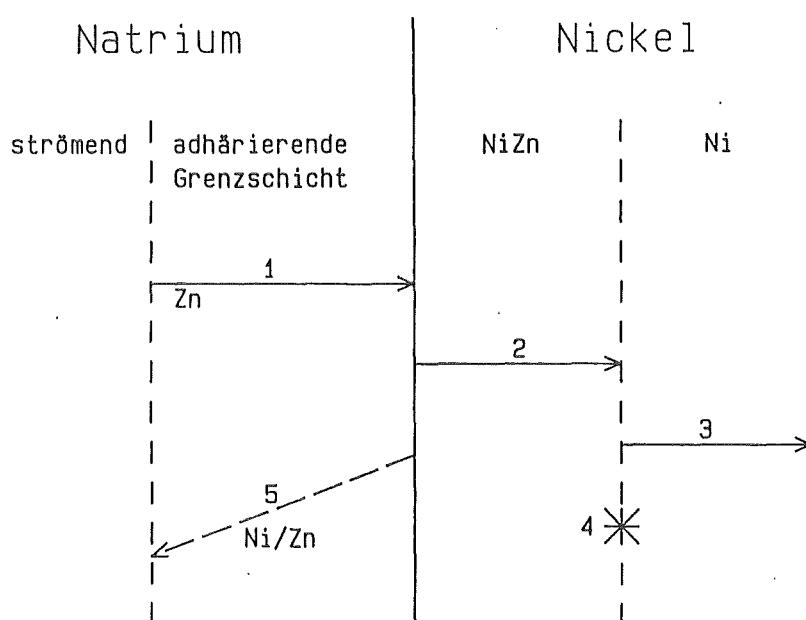


Abb. 46: Schematische Darstellung der Sorption von Zink an Nickel aus Natrium

Zink ist in flüssigem Natrium in elementarer Form gelöst.

Das Zink gelangte aus dem strömenden Natrium durch die adhäsierende Grenzschicht an die Nickeloberfläche (1). Die adhäsierende Grenzschicht war wahrscheinlich sehr dünn, da sie durch die Variation der Durchflußgeschwindigkeit bei den beschriebenen Versuchen nicht beeinflußbar war.

An der Oberfläche des Nickels angelangt, diffundierte das Zink in die obersten Atomlagen ein, wo es sich bis zur Bildung der intermetallischen Verbindung NiZn (4) aufkonzentrierte (die Zinkkonzentration in der Lösung betrug 0,001 %, die in der intermetallischen Verbindung ca. 50 % Zink).

Für die sorbierte Zinkmenge war dabei vor allem die chemische Beschaffenheit der Nickeloberfläche entscheidend. Je stärker oxidiert die obersten Atomlagen waren, desto mehr Widerstand wurde dem eindiffundierenden Zink entgegengesetzt.

Als Grund für die Aufkonzentration des Zinks zur intermetallischen Phase wird eine größere thermodynamische Stabilität der NiZn-Phase gegenüber der festen Lösung Zink in Nickel angenommen. Bei Kupfer kam es unter den beschriebenen Bedingungen nach röntgendiffraktometrischen Messungen nicht zur Ausbildung einer neuen Phase.

Parallel zum Aufbau der NiZn-Phase (4) in den Oberflächenschichten des Nickels diffundierte das Zink weiter ins Nickel ein (3) und konzentrierte sich auch dort auf. Waren die äußersten Nickelschichten zu NiZn-Schichten geworden, so erfolgte ein relativ schneller Antransport des Zinks durch die NiZn-Schicht (2) an die Phasengrenze NiZn-Ni. Dort erfolgte ein sukzessiver Aufbau der NiZn-Phase, die so stetig an Dicke zunahm.

In Konkurrenz zu diesem Sorptionsvorgang stand die Korrosion der äußeren Schichten des Nickelblechs, die zu Anfang noch aus Nickel (teilweise oxidiert), später jedoch aus NiZn bestand.

Im Zusammenspiel von Sorption und Korrosion ergab sich ein Maximum der Beladung bei 380 °C bis 400 °C.

6.2.11 Übertragbarkeit auf Reaktorbedingungen

Zum Schluß sollte die Frage geprüft werden, ob die unter idealisierten Bedingungen am Kreislauf NATAN erhaltenen Resultate direkt auf die realen Bedingungen in einem Reaktor übertragen werden können. Deshalb wurden elektropolierte und kugelgestrahlte Nickelbleche aus den gleichen Herstellungschargen wie bei den Versuchen 3, 19 und 21 im KNK-II Primärnatrium eingesetzt.

Die einzige Stelle, an der solch ein Einsatz möglich ist, ist die Primärnatrium-Probenahmestation. Der Probenhalter für diese Station erfordert Bleche einer bestimmten Form, die etwas kleiner ist als die der Probebleche für das Loop.

Je drei elektropolierte und kugelgestrahlte Bleche mit je $7,6 \text{ cm}^2$ Oberfläche wurden gemeinsam mit einem Edelstahlriegel in der Probenahmestation 100 Stunden dem strömenden Primärnatrium bei 330°C und $1 \text{ m}^3/\text{h}$ Durchsatz (entsprechend ca. 30 cm/s) exponiert.

Nach dem Abklingen des Na-24 um einen Faktor 10^6 (20 Halbwertszeiten = 12,5 Tage) wurde der Halter mit den Blechen und dem Tiegel wieder ausgebaut und im Labor in einer Schutzgasbox geöffnet. Der Tiegel enthielt 4,265 g Na. Er wurde in einen gasdichten Plastikbehälter gesetzt; die im Natrium enthaltenen Radionuklide wurden mehrfach γ -spektrometrisch bestimmt. Die Mittelwerte dieser Messungen sind in Tabelle 15 zusammengestellt worden.

Da sich durch die Betriebsweise der KNK-II das Radionuklid-Inventar des Primärnatriums ständig ändert, hat es sich bewährt, an den Proben sorbierte Radionuklide immer auf das aktuelle Inventar zu beziehen. Deshalb wird bei jedem Sorptionsexperiment ein Tiegel zur Bestimmung des aktuellen Radionuklid-Inventars mit eingebaut.

Die kleinen Blechproben wurden in der üblichen Weise zuerst durch Alkohol, dann mit destilliertem Wasser von anhaftendem Restnatrium befreit und zur Messung einzeln in Kunststofffolie eingeschweißt.

Nuklid	Halbwertszeit	nCi/g Na	kBq/g Na
Na-22	2,602 a	644,8	23,9
Mn-54	312,2 d	195,5	7,2
Zn-65	244,1 d	109,0	4,03
Ag-110m	249,9 d	157,5	5,8
Sb-124	60,3 d	14,0	0,52
Cs-137	30,17 a	11,8	0,44

Tab. 15: Radionuklide im KNK-II Primärnatrium (26.3.85)

Von jedem Blech wurden zwei γ -Spektren aufgenommen. Als Radionuklide wurden dabei nur Mn-54 und Zn-65 gefunden. Tabelle 16 zeigt die Mittelwerte der Aktivitäten auf den einzelnen Blechen (kBq/cm^2) und die auf das Inventar (vgl. Tabelle 15) bezogene Verteilung zwischen Nickeloberfläche und Natrium.

Streng genommen gelten Verteilungskoeffizienten K (K entspricht dem Quotient aus Aktivität auf der Oberfläche zu Aktivität in Lösung) nur für reversible Systeme, in denen sich ein Gleichgewicht einstellt. Zweifellos handelt es sich bei der Sorption von Mn-54 und Zn-65 aus flüssigem Natrium an Nickeloberflächen nicht um ein reversibles Gleichgewicht, aber ein Bezug auf das Inventar ist zum Vergleich von Ergebnissen notwendig. Dieser Umstand soll dadurch gekennzeichnet werden, daß nicht auf das Natriumvolumen (cm^3) umgerechnet wird und K deshalb nicht mit der Dimension cm erscheint, sondern als g/cm^3 .

Die in Tabelle 16 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen für Zn-65 den gleichen Einfluß der Oberflächenvorbehandlung des Nickels, wie er im Natriumkreislauf gefunden wurde (vgl. Abschnitt 6.2.7, S. 67). Auch die Verhältnisse zwischen den sorbierten Zinkmengen auf den elektropolierten und den kugelgestrahlten Blechen sind vergleichbar. An der KNK-II ergab sich (bei 330 °C, 100 h) ein Wert von 1,8 (pol/kug), im Loop wurde ein Wert von 1,6 (320 °C, 50 h, Anhang Tab. 9) gefunden. Die Sorption von Mangan wurde offensichtlich nicht von der Vorbehandlung beeinflußt.

Blech	Oberfläche	kBq/cm ²		K (g/cm ²)	
		Mn-54	Zn-65	Mn-54	Zn-65
1	pol.	65	266	9,0	66
2	kug.	48	143	6,6	35
3	pol.	43	267	6,0	66
4	kug.	41	139	5,7	35
5	pol.	43	250	6,0	62
6	kug.	46	160	6,3	40

Tab. 16: Sorption von Mn-54 und Zn-65 auf Nickelblechen
Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung

Leider wurde der Zinkgehalt des Primärnatriums in letzter Zeit nicht mehr bestimmt. Bei früheren Analysen ergaben sich jedoch besonders häufig Werte um 10 ppm Zink. Setzt man einen solchen Wert auch für März 1985 voraus, so ergibt sich mit der gemessenen Aktivitätskonzentration von 4,03 kBq/gNa (vgl. Tab. 15) eine spezifische Aktivität von 403 MBq/gZn und ein Reziprokerwert von 2,48 $\mu\text{gZn}/\text{kBq}$ Zn-65. Mit den Mittelwerten des KNK-Experiments ergaben sich dann Beladungen von

261 kBq Zn-65/cm² entsprechend 0,65 mg Zn/cm² für polierte und
147 kBq Zn-65/cm² entsprechend 0,36 mg Zn/cm² für kugelgestrahlte Nickelbleche bei 330 °C und 100 h.

Aus dem Versuch 3 am Natriumkreislauf (vgl. Abschn. 6.2.1 S. 54) ergaben sich mit den Gleichungen XX aus Abschnitt 6.2.4 (S. 59) (Temperaturkorrektur) und XXI aus Abschnitt 6.2.6 (S. 65, Zeitkorrektur) 0,56 mg Zn/cm² auf den elektropolierten und 0,36 mg Zn/cm² auf kugelgestrahlten Blechen.

Die Übereinstimmung zwischen den im Kreislauf gemessenen Werten, die mit den in dieser Arbeit erhaltenen Gleichungen für die Temperatur- und Zeitabhängigkeit korrigiert wurden, und den in der KNK-II gemessenen Werten ist sehr gut.

Aus diesen Experimenten kann geschlossen werden, daß das Sorptionsverhalten von Zink (Zn-65) nicht von anderen Lösungspartnern im KNK-Primärnatrium beeinflußt wird. Die am Natriumkreislauf NATAN erarbeiteten Ergebnisse können direkt auf Reaktorsysteme übertragen werden.

7 Zusammenfassung

7.1 Ergebnisse dieser Arbeit

Bei der Sorption von Zink an Nickel aus flüssigem Natrium kommt es zur Bildung der intermetallischen Phase NiZn, die nach der Literatur mindestens 45 Gew.-% Zink enthält. Das bedeutet eine Aufkonzentration des Zinks gegenüber seiner Lösung in flüssigem Natrium (10 ppm) auf das 45000-fache.

Die Zinksorption ist im Bereich zwischen 16 und 80 cm/s unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und

steigt zwischen 3 und 19 Gew.-ppm proportional zur Konzentration im Natrium an.

Die Zeitabhängigkeit der Zinksorption weicht deutlich von einem \sqrt{t} -Verlauf ab, wie er bei idealer Diffusion des Zinks im Nickel zu erwarten wäre. Die Gründe hierfür können sein,

- der komplexe Diffusionsvorgang, bei dem sich zwei Diffusionsvorgänge überlagern (Zn in Ni und Zn in NiZn).
- daß die Diffusionskoeffizienten innerhalb so weiter Konzentrationsspannen (45 bis 0 % Zink) nicht konstant sind,
- die Bildung der intermetallischen Verbindung NiZn,

Das Zusammenwirken dieser Vorgänge macht eine Berechnung von Diffusionskoeffizienten unmöglich.

Die Zinksorption zeigt bei Versuchszeiten zwischen 50 h und 500 h eine Zeitabhängigkeit, die - bei 300 °C - am besten mit der Funktion $y = 46 \times t^{0,4} - 132$ wiedergegeben werden kann, wobei y die sorbierte Zinkmenge in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und t die Versuchszeit in Stunden angibt.

Durch Korrosion kommt es mit steigender Temperatur bei 380 °C bis 400 °C zu einem Maximum der sorbierten Zinkmenge. Aus der Temperaturabhängigkeit läßt sich eine Aktivierungsenergie des gesamten Sorptionsprozesses von 70 kJ/mol und eine Aktivierungsenergie der Korrosion von 95 kJ/mol errechnen.

Kupfer ist besonders bei niedrigen Temperaturen (unterhalb 400 °C) in der Lage mehr Zink zu sorbieren als Nickel. Vor einem Einsatz in einen Reaktor sind jedoch wegen der relativ hohen Löslichkeit des Kupfers in Natrium noch zahlreiche Randbedingungen sorgfältig zu untersuchen.

Entscheidend für die Zinksorption an Nickel - besonders bei Temperaturen, bei denen die Nickelkorrosion noch nicht stark ist (unter 400 °C) - ist die Beschaffenheit der Nickeloberfläche. Je stärker diese oxidiert ist, desto größer ist der Widerstand, der dem eindringenden Zink entgegengesetzt wird. Geringe Unterschiede im Sauerstoffgehalt der obersten Atomlagen des Nickels haben hier einen erheblichen Einfluß.

7.2 Konsequenzen für den Reaktoreinsatz

Radionuklidfallen (RNF's) sollen solche Nuklide aus dem umlaufenden Primärnatrium abscheiden, deren γ -Strahlung von wesentlicher Bedeutung für die Strahlenbelastung an der Anlage ist. Wie einleitend gezeigt wurde, sind das unter den Aktivierungsprodukten vor allem Zn-65 und Mn-54 (vgl. Seite 4). Auch die Überlegungen wurden beschrieben, die zum Anbringen der amerikanischen Nuklidfalle am Brennelement-Austritt führten. In der vorliegenden Arbeit wurde nun gezeigt, daß zwar die Abscheidung des Zinks am Nickel mit steigender Temperatur zunimmt, aber auch - wie zu erwarten - die abtragende Korrosion des Nickels. Aus diesem Zusammenspiel von Sorption und Korrosion ergab es sich als vorteilhaft, eine RNF für Zn (Zn-65) bei 380 °C bis 400 °C zu betreiben. Die Sorption von Mn-54 wurde in dieser Arbeit im Rahmen der Ablöseversuche untersucht; da Mn-54 in Proben aus der KNK jedoch etwa gleich weit eingedrungen war wie Zn (Zn-65) (vgl. Abschnitt 3.1), unterliegen beide Radionuklide in analoger Weise der abtragenden Korrosion des Nickels durch strömendes Natrium oberhalb 400 °C. Die Stelle der höchsten Temperatur im Reaktor ist deshalb sicher nicht optimal für die Positionierung einer Ni-RNF.

Mit einer RNF, die bei 380 °C bis 400 °C betrieben wird, ein Volumen von 1 m³ hat, mit Pallringen von 10 mm Durchmesser gefüllt ist und damit eine aktive Oberfläche von 515 m² besitzt, ließen sich unter der Voraussetzung, daß die Zinkkonzentration bei 10 ppm konstant ist, nach dem Ergebnis dieser Arbeit in 500 Stunden ca. 5000 g Zink sorbieren.

8 Literaturverzeichnis

- (1) F. Baumgärtner: Kerntechnik 3 (1961) 356
- (2) H. H. Stamm, H. D. Hanke, H. Clauss: Paper in Proceedings of the Third International Conference on Liquid Metal Technology and Engineering in Energy Production, Oxford, April 1984
- (3) H. H. Stamm: Atomwirtschaft, 22 (1977) 639
- (4) J. C. Mc Guire, W. F. Brehm: Trans. Am. Nucl. Soc. 30 (1978) 189
- (5) W. Seith: Diffusion in Metallen, 2. Auflage, Springer, Berlin 1955
- (6) M. Hansen, K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, 2. ed., Mc. Graw-Hill, New York, 1958
- (7) J. Schramm: Z. Metallkunde 30 (1938) 122
- (8) A. Tamaru: Sci. Rep. Tokohu Univ., I 21 (1932) 346
- (9) A. S. Russeli, T. R. Kennedy, R. P. Lawrence: J. Chem. Soc. (1934) 1750
- (10) W. Heike, J. Schramm, O. Vaupel: Metallwirtschaft 11 (1932) 525
- (11) F. Lihl, H. Kirnbauer: Z. Metallkunde 48 (1937)
- (12) C. C. Addison: J. Chem. Soc. (1962) 2699
- (13) T. D. Claar: Reactor Technology 13 (1970) 130
- (14) C. F. Cheng, W. E. Ruther: Corrosion 28 (1972) 20
- (15) B. H. Kolster: J. Nucl. Mat. 55 (1975) 155

- (16) R. J. Gegner, W. L. Wilson: Corrosion 15 (1959) 341
- (17) J. Elze: Galvanotechnik 52 (1961) 341
- (18) W. Z. Friend, B. B. Knapp: Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 39 (1943) 731
- (19) Anonyme Veröffentlichung: Apparatebau 45 (1933) 49
- (20) W. Guertleb, B. Blumenthal: Z. Metallkunde 23 (1931) 118
- (21) H. M. Cyr: Trans. Am. Electrochem. Soc., 52 (1927) 349
- (22) M. Centnerszwer, M. Straumanis, E. Kowan: Z. phys. Chem. 167 (1933) 421
- (23) R. J. Mc. Kay, R. Worthington: Corrosion Resistance of Metals and Alloys, New York, 1936, 360
- (24) Goodfellow, Whetstone, UK: Catalogue No. 7 1983/84, 117/225 Analysis No. 550
- (25) IUPAC Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals, ed. R. Ohse, Ch. 8.4, To be distributed
- (27) S. J. B. Reed: Electron Microprobe Analysis, Cambridge University Press, Cambridge 1975, 217
- (26) D. A. Beaman, J. A. Isasi: ASTM Special Technical Publication, Philadelphia, 1972
- (28) R. Behrisch (ed): Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids, Topics in Applied Physics Vol. 47, Springer, Berlin, 1981
- (29) C. M. Lederer, V. S. Shirley: Table of the Isotopes, 7. ed., John Wiley, 1978
- (30) International Central for Diffraction Data: ASTM-Data, 1983

- (31) H. U. Borgstedt: Second International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, Richland, Washington, 1980, Conf 800401 31
- (32) K. S. Kim, W. E. Baltinger, J. W. Amy, N. Winograd: J. El. Spectrosc. Relat. Phenom., 5 (1974) 351
- (33) E. H. Voice: 49. Paper in Proceedings of the Third International Conference on Liquid Metal Technology and Engineering in Energy Production, Oxford, April 1984

9 Anhang

9.1 Tabellen

Tabelle 1: Aktivitätsveränderung eines beladenen Nickelbleches
in 1 molarer Natronlauge

Zeit (h)	Aktivität	
	Zn-65 (kBq/cm ²)	Mn-54
0	147,3	82,9
3	149,1	85,1
71,3	151,7	84,7

Tabelle 2: Aktivitätsveränderung eines beladenen Nickelbleches
in 5 molarer Kalilauge

Zeit (h)	Aktivität	
	Zn-65 (kBq/cm ²)	Mn-54
0	148,7	84,7
17,25	148,7	84,4
38,5	150,6	84,7
62	148,4	84,7

Tabelle 3: Aktivitätsveränderung eines beladenen Nickelbleches
in 0,1 molarer Schwefelsäure

Zeit (min)	Zn-65		Mn-54	
	kBq/cm ²	%	kBq/cm ²	%
0	167,2	100	81,0	100
10	157,6	94,3	76,6	94,5
25	142,1	85,0	68,1	84,0
45	120,6	72,1	60,3	74,4
75	91,8	54,9	47,7	58,9
120	45,5	27,2	27,6	34,1
180	23,3	13,9	10,0	12,3
350	14,2	8,5	4,7	5,8
480	10,5	6,3	3,2	3,9
720	8,6	5,1	2,4	2,9

Tabelle 4: Aktivitätsveränderung eines beladenen Nickelbleches
in 0,1 molarer Salzsäure

Zeit (min)	Zn-65		Mn-54	
	kBq/cm ²	%	kBq/cm ²	%
0	189,8	100	72,9	100
10	160,2	84,4	59,9	82,2
25	118,0	62,2	40,0	54,8
40	83,3	43,9	27,4	37,5
60	49,2	25,9	16,5	22,7
80	36,3	19,1	10,3	13,4
130	25,5	13,4	5,9	8,1
200	20,7	10,9	4,5	6,2
530	13,4	7,1	2,9	4,0

Tabelle 5: Aktivitätsveränderung eines beladenen Nickelbleches
in 0,1 molarer Salpetersäure

Zeit (min)	Zn-65		Mn-54	
	kBq/cm ²	%	kBq/cm ²	%
0	170,2	100	74,0	100
10	41,1	24,1	14,4	19,5
20	18,5	10,9	5,5	7,4
30	12,4	7,3	2,8	3,7
42	9,4	5,5	2,0	2,7
60	6,5	3,8	1,2	1,7

Tabelle 6: Aktivitätsveränderung eines beladenen Nickelbleches
in 1 molarer Essigsäure

Zeit (min)	Zn-65		Mn-54	
	kBq/cm ²	%	kBq/cm ²	%
0	247,5	100	52,5	100
80	225,3	91,0	41,1	78,2
200	138,8	56,1	19,2	36,5
280	94,7	38,3	12,8	24,4
445	30,8	12,5	5,3	10,1
610	17,0	6,9	3,6	6,8
830	14,5	5,9	3,1	6,0

Tabelle 7: Aktivitäten auf den Blechen aus Versuch 1; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 260 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (µg/cm ²)
1	Ni pol	200,9	43,8
2	Ni pol	194,3	42,3
3	Ni pol	192,8	42,0
4	Ni pol	193,9	42,2
5	Ni pol	188,4	41,0
6	Ni pol	211,2	46,0
7	Ni pol	167,8	36,6
8	Ni pol	172,6	37,6
9	Ni pol	193,2	42,1
10	Ni pol	198,2	43,2
Mittelwert		191,3 ±12,8	41,7

Tabelle 8: Aktivitäten auf den Blechen aus Versuch 2; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 320 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (µg/cm ²)
1	Ni pol	718,1	156,5
2	Ni pol	700,4	152,6
3	Ni pol	714,1	155,6
4	Ni pol	698,5	152,2
5	Ni pol	733,9	159,9
6	Ni pol	666,7	145,3
7	Ni pol	712,4	155,2
8	Ni pol	679,4	148,0
9	Ni pol	694,6	151,3
10	Ni pol	666,7	145,3
Mittelwert		698,5 ±22,3	152,2

Tabelle 9: Aktivitäten auf den Blechen aus Versuch 3; 240 l/h
10 ppm Zn in Na, 320 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni kug	601,9	131,1
2	Ni pol	909,6	198,2
3	Ni pol	1018,7	222,0
4	Ni kug	621,9	135,5
5	Ni pol	982,0	214,0
6	Ni pol	1006,3	219,3
7	Ni kug	679,2	148,0
8	Ni kug	658,9	143,6
9	Ni pol	1077,1	234,7
10	Ni kug	609,7	132,9
Mittelwert pol		998,7 ±60,9	217,6
Mittelwert kug		634,3 ±33,3	138,2

Tabelle 10: Aktivitäten bei den Blechen aus Versuch 4; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 380 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	1549,3	337,6
2	Ni pol	1510,4	329,1
3	Ni pol	1464,6	319,1
4	Ni pol	1490,0	324,7
5	Ni pol	1508,7	328,7
6	Ni pol	1559,3	339,8
7	Ni pol	1554,4	338,7
8	Ni pol	1575,2	343,2
9	Ni pol	1526,3	332,6
10	Ni pol	1536,0	334,7
Mittelwert		1527,4 ±34,3	332,8

Tabelle 11: Aktivitäten bei den Blechen aus Versuch 5; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 440 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	497,4	108,4
2	Ni pol	491,7	107,1
3	Ni pol	500,7	109,1
4	Ni pol	494,0	107,6
5	Ni pol	478,0	104,1
6	Ni pol	501,6	109,3
7	Ni pol	502,9	109,6
8	Ni pol	521,8	113,7
9	Ni pol	510,6	111,3
10	Ni pol	489,6	106,7
Mittelwert		498,8 ±12,0	108,7

Tabelle 12: Aktivitäten bei den Blechen aus Versuch 6; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 500 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	424,1	92,4
2	Ni pol	418,0	91,1
3	Ni pol	405,7	88,4
4	Ni pol	387,7	84,5
5	Ni pol	424,5	92,5
6	Ni pol	401,1	87,4
7	Ni pol	451,4	98,3
8	Ni pol	450,8	98,2
9	Ni pol	417,5	91,0
10	Ni pol	398,3	86,8
Mittelwert		417,9 ±21,1	91,1

Tabelle 13: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 7; 240 l/h,
3 ppm Zn in Na, 300 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	140,0	30,5
2	Ni pol	142,3	31,0
3	Ni pol	143,2	31,2
4	Ni pol	153,3	33,4
5	Ni pol	164,9	35,9
6	Ni pol	187,4	40,8
7	Ni pol	160,4	34,9
8	Ni pol	160,5	35,0
9	Ni pol	159,6	34,8
10	Ni pol	176,5	38,5
Mittelwert		158,8 ±15,2	34,6

Tabelle 14: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 8; 240 l/h,
14,5 ppm Zn in Na, 300 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	673,8	146,8
2	Ni pol	678,6	147,9
3	Ni pol	658,1	143,4
4	Ni pol	691,1	150,6
5	Ni pol	713,2	155,4
6	Ni pol	726,3	158,3
7	Ni pol	744,9	162,3
8	Ni pol	688,1	149,9
9	Ni pol	696,0	151,7
10	Ni pol	672,3	146,5
Mittelwert		694,2 ±26,8	151,3

Tabelle 15: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 9; 240 l/h,
19 ppm Zn in Na, 300 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (µg/cm ²)
1	Ni pol	808,0	176,1
2	Ni pol	798,4	174,0
3	Ni pol	731,8	159,5
4	Ni pol	801,5	174,6
5	Ni pol	762,7	166,2
6	Ni pol	772,3	168,3
7	Ni pol	807,7	176,0
8	Ni pol	813,1	177,2
9	Ni pol	802,9	175,0
10	Ni pol	835,5	182,0
Mittelwert		793,4 ±29,7	172,9

Tabelle 16: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 10; 240 l/h,
12,5 ppm Zn in Na, 300 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (µg/cm ²)
1	Ni pol	729,2	158,9
2	Ni pol	702,7	153,1
3	Ni pol	721,0	157,1
4	Ni pol	699,9	152,5
5	Ni pol	703,8	153,3
6	Ni pol	672,2	146,5
7	Ni pol	678,0	147,7
8	Ni pol	692,4	150,9
9	Ni pol	644,1	140,3
10	Ni pol	733,6	159,8
Mittelwert		697,7 ±27,5	152,0

Tabelle 17: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 11; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 300 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (µg/cm ²)
1	Ni pol	459,1	100,0
2	Ni pol	531,1	115,7
3	Ni pol	497,9	108,5
4	Ni pol	527,7	115,0
5	Ni pol	503,6	109,7
6	Ni pol	391,1	85,2
7	Ni pol	449,8	98,0
8	Ni pol	454,3	98,9
9	Ni pol	482,3	105,1
10	Ni pol	411,8	89,7
Mittelwert		470,9 ±46,5	102,6

Tabelle 18: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 12; 800 l/h,
10 ppm Zn in Na, 300 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (µg/cm ²)
1	Ni pol	371,2	80,9
2	Ni pol	335,1	73,0
3	Ni pol	393,0	85,6
4	Ni pol	418,3	91,1
5	Ni pol	368,0	80,2
6	Ni pol	540,7	117,8
7	Ni pol	430,6	93,8
8	Ni pol	442,2	96,3
9	Ni pol	386,7	84,3
10	Ni pol	354,1	77,1
Mittelwert		404,0 ±58,8	88,0

Tabelle 19: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 13; 400 l/h,
11 ppm Zn in Na, 300 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	442,5	96,4
2	Ni pol	475,4	103,6
3	Ni pol	475,8	103,7
4	Ni pol	440,1	95,9
5	Ni pol	425,9	92,8
6	Ni pol	583,3	127,1
7	Ni pol	568,7	123,9
8	Ni pol	575,8	125,5
9	Ni pol	576,0	125,5
10	Ni pol	561,9	122,4
Mittelwert		512,5 ±65,8	111,7

Tabelle 20: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 14; 160 l/h,
10 ppm Zn in Na, 300 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	520,4	113,4
2	Ni pol	564,8	123,1
3	Ni pol	610,9	133,1
4	Ni pol	597,2	130,1
5	Ni pol	607,4	132,4
6	Ni pol	460,5	100,3
7	Ni pol	500,0	108,9
8	Ni pol	505,7	110,2
9	Ni pol	549,5	119,7
10	Ni pol	514,6	112,1
Mittelwert		543,1 ±51,2	118,3

Tabelle 21: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 15; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 300 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (µg/cm ²)
1	Cu	1059,3	230,8
2	Ni pol	220,3	48,0
3	Ni pol	185,3	40,4
4	Cu	1615,5	352,0
5	Ni pol	293,9	64,0
6	Cu	1261,0	274,8
7	Ni pol	500,2	109,0
8	Cu	1452,3	316,5
9	Cu	1352,7	294,8
10	Ni pol	374,9	81,7
Mittelwert Cu		1348,3 ±208,2	293,8
Mittelwert Ni		314,9 ±126,6	68,6

Tabelle 22: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 16; 240 l/h,
7,5 ppm Zn in Na, 300 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (µg/cm ²)
1	Ni pol	220,5	48,1
2	Ni pol	246,7	53,8
3	Ni pol	222,4	48,5
4	Ni pol	213,4	46,5
5	Ni pol	408,2	88,9
6	Ni pol	434,3	94,6
7	Ni pol	429,5	93,6
8	Ni pol	442,3	96,4
9	Ni pol	402,0	87,6
Mittelwert		335,5 ±105,2	73,1

Tabelle 23: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 17; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 300 °C, 150 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	1182,1	257,6
2	Ni pol	1094,7	238,5
3	Ni pol	1001,4	218,2
4	Ni pol	1027,7	223,9
5	Ni pol	1012,4	220,6
6	Ni pol	1171,7	255,3
7	Ni pol	1200,4	261,6
8	Ni pol	1119,1	243,8
9	Ni pol	1078,8	235,1
10	Ni pol	1067,4	232,6
Mittelwert		1095,6 ±71,7	238,7

Tabelle 24: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 18; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 300 °C, 500 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	2254,7	491,3
2	Ni pol	2214,6	482,6
3	Ni pol	2251,5	490,6
4	Ni pol	2265,5	493,6
5	Ni pol	2203,0	480,0
6	Ni pol	2213,5	482,3
7	Ni pol	2150,3	468,5
8	Ni pol	2171,4	473,1
9	Ni pol	2178,5	474,7
10	Ni pol	2182,5	475,6
Mittelwert		2208,6 ±39,0	481,2

Tabelle 25: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 19; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 500 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni kug	484,8	105,6
2	Ni pol	477,7	104,1
3	Ni kug	443,4	96,6
4	Ni kug	444,9	96,9
5	Ni pol	451,1	98,3
6	Ni pol	440,7	96,0
7	Ni kug	447,2	97,4
8	Ni pol	437,8	95,4
9	Ni pol	433,3	94,4
10	Ni kug	466,0	101,5
Mittelwert pol		448,1 ±17,8	97,6
Mittelwert kug		457,3 ±17,9	99,6

Tabelle 26: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 20; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 260 °C, 50 h

Blech. Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	266,4	58,0
2	Cu	1855,0	404,2
3	Cu	1787,6	389,5
4	Ni pol	284,4	62,0
5	Cu	1774,3	386,6
6	Ni pol	248,5	54,2
7	Cu	1460,9	318,3
8	Ni pol	205,7	44,8
9	Ni pol	256,6	55,9
10	Cu	1454,8	317,0
Mittelwert Cu		1666,5 ±192,9	363,1
Mittelwert Ni		252,3 ±29,3	55,0

Tabelle 27: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 21; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 400 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	1016,7	221,5
2	Ni kug	1074,5	234,1
3	Ni kug-1050	160,2	34,9
4	Ni kug-1050	152,4	33,2
5	Ni kug	1094,2	238,4
6	Ni pol	1018,5	221,9
7	Ni kug-1050	58,5	12,7
8	Ni kug	904,1	197,0
9	Ni kug	1005,9	219,2
10	Ni kug-1050	84,1	18,3
Mittelwert Ni pol		1017,6 ±1,3	221,7
Mittelwert Ni kug		1019,7 ±85,8	222,2
Mittelwert Ni kug-1050		113,8 ±50,3	24,8

Tabelle 28: Aktivitäten der Bleche aus Versuch 22; 240 l/h,
10 ppm Zn in Na, 350 °C, 50 h

Blech Nr.	Material	Zn-65-Aktivität (Bq/cm ²)	Zinkmenge (μg/cm ²)
1	Ni pol	604,8	131,8
2	Cu	1724,3	375,7
3	Cu	1679,2	365,9
4	Ni pol	592,4	129,1
5	Cu	1735,5	378,2
6	Cu	1448,5	315,6
7	Ni pol	681,1	148,4
8	Ni pol	581,0	126,6
9	Cu	1637,6	356,8
10	Ni pol	613,6	133,7
Mittelwert Cu		1645,0 ±116,5	358,4
Mittelwert Ni		614,6 ±39,2	133,9

9.2 Abbildungen

Abbildung 1: Photographie der Anlage

Abbildung 2: Photographie der Kühlfalle

Abbildung 3: Schematisches Fließbild der Natrium-Test-Anlage

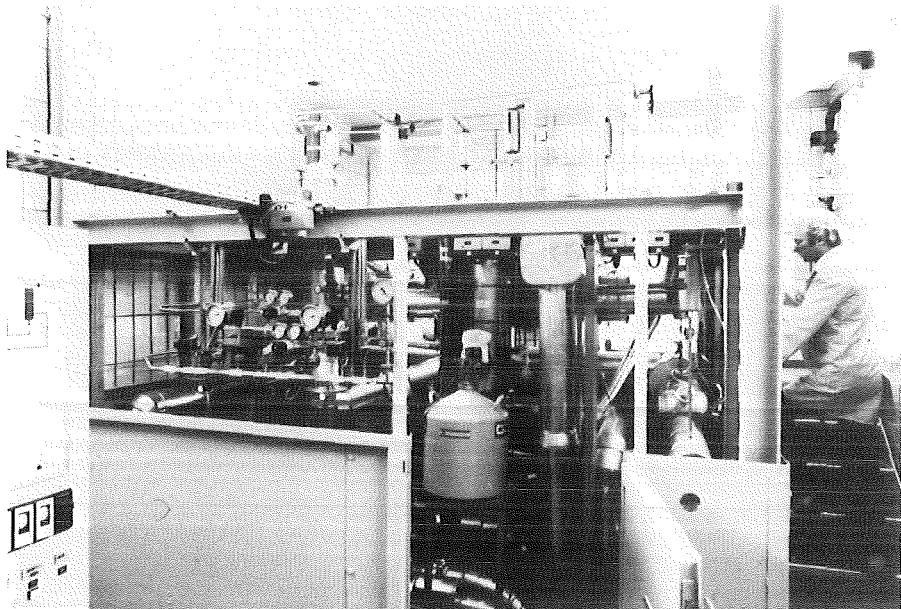


Abb. 1: Photographie der Anlage

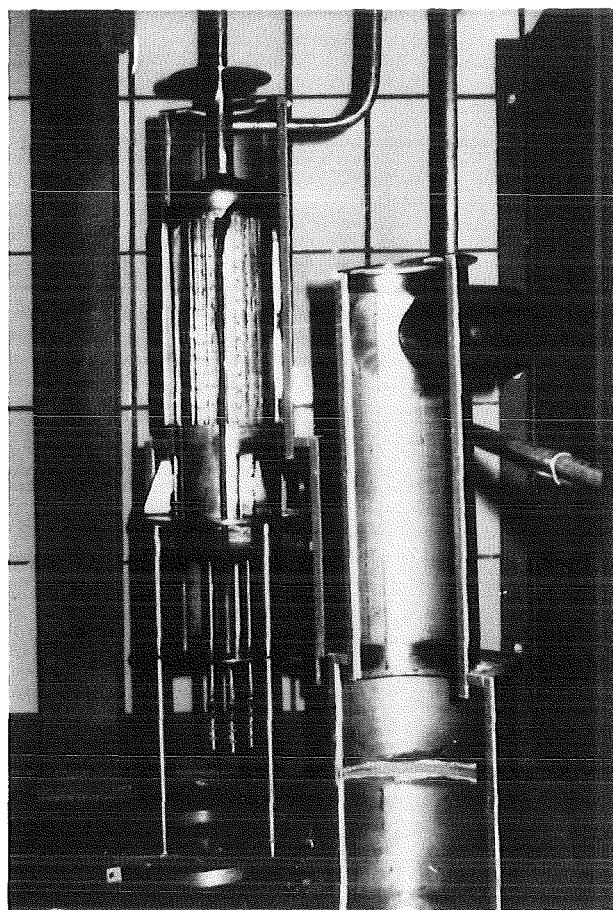


Abb. 2: Photographie der Kühlfalle

Abb. 3

