

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

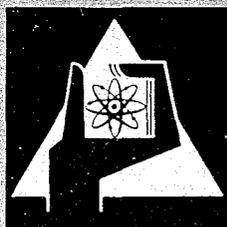
Dezember 1968

KFK 879
EUR 4159 d

Institut für Material- und Festkörperforschung
Institut für Reaktorbauelemente

Innere Oxidation als Korrosionserscheinung durch flüssiges
Natrium mit sehr geringen Natriumoxidgehalten

H. U. Borgstedt, G. Frees



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Dezember 1968

KFK 879

EUR 4159 d

Institut für Material- und Festkörperforschung

Institut für Reaktorbauelemente

Innere Oxidation als Korrosionserscheinung durch flüssiges
Natrium mit sehr geringen Natriumoxidgehalten*)

Hans Ulrich Borgstedt

Günter Frees

*) Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG m.b.H., Karlsruhe

Die Korrosionserscheinungen an reinen Metallen in flüssigem Natrium mit Natriumoxidgehalten im Bereich 10^{-6} bis 10^{-4} lassen sich nach C. Tyzack (1) drei Reaktionsmechanismen zuordnen.

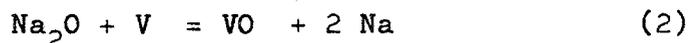
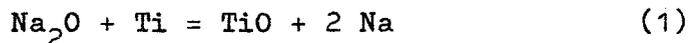
Eine Gruppe metallischer Elemente unterliegt im einfachsten Falle einer Korrosionsreaktion infolge physikalischer Auslösung im flüssigen Metall bis zur Sättigung der Lösung bei Versuchstemperatur (in Tabelle I mit (I) bezeichnete Metalle). Bei anderen Metallen wird die Natriumkorrosion jedoch wesentlich von den im Natrium gelösten Verunreinigungen, insbesondere vom Oxidgehalt beeinflusst. Die angreifende Wirkung des flüssigen Metalls ist dann als ein Reaktionsablauf über Oxidbildung zu verstehen. Dabei wird der Reaktionsmechanismus durch die thermochemische Stabilität der festen Oxide und deren Löslichkeit im festen Natrium bestimmt. Sind die entstehenden Metalloxide stabiler als das Na_2O unter Versuchsbedingungen, so resultiert als Reaktionsprodukt ein binäres Metalloxid (mit (II) bezeichnete Metalle in Tabelle I). Bilden die Metalle jedoch Oxide geringerer Bildungsenthalpie als das Na_2O unter Versuchsbedingungen, so kann eine Einwirkung des Natriumoxids auf die Korrosion über die Bildung komplexer Oxide erfolgen, die zuerst Horsley (2) beschrieben hat (Gruppe (III) in Tabelle I). Für die Bildung solcher ternären Oxide aus Metallen wie Chrom und Natriumoxid ist ein Energiegewinn berechnet worden (3).

Die Tabelle I enthält die Elemente der 4. bis 8. Gruppe der ersten bis dritten langen Periode des Periodensystems der Elemente mit der von Tyzack (1) vorgenommenen Einordnung. Danach werden die Metalle der 7. und 8. Gruppe und Molybdän in Natrium physikalisch gelöst, die der 4. Gruppe bilden stabile binäre Oxide und die der 5. und 6. Gruppe mit Ausnahme von Molybdän reagieren unter Bildung von komplexen Oxiden. An Legierungen sind natürlich kompliziertere Korrosionsmechanismen zu erwarten, da die von Tyzack (1) postulierten Reaktionstypen kombiniert auftreten können. Korrosionsversuche an verschiedenen Legierungen haben tatsächlich gezeigt, daß diese Mechanismen das Geschehen nicht ausreichend treffen. Insbesondere lassen sich einige Korrosionserscheinungen nicht an Hand der drei möglichen Reaktionen deuten, die an Vanadinlasislegierungen mit bis zu 20 Gew.-% Titan in dynamischen Korrosionsversuchen auftreten (4,5).

Vanadinlegierungen werden für die Anwendung in natriumgekühlten schnellen Reaktoren als interessant angesehen und sind heute in der Phase der vorindustriellen Entwicklung (6-9).

Die thermochemischen Unterschiede der Oxide VO und TiO bewirken, daß die beiden Metalle Vanadin und Titan in Natrium nach verschiedenen Reaktionstypen korrodiert werden sollten, nämlich Titan nach dem Mechanismus (II) und Vanadin entsprechend (III). Das Diagramm der Bildungsenthalpien des VO und TiO in Abhängigkeit von der Temperatur in Bild 1 ermöglicht einen Vergleich beider Größen mit der Bildungsenergie des Na₂O bei gleichen Temperaturen und verschiedenen Oxidkonzentrationen im Bereich von 1 bis 50 ppm. Die Abhängigkeit der Bildungsenthalpie des Na₂O vom Molenbruch Na₂O/Na ist in Anlehnung an frühere Berechnungen von Weeks et al. (10) und Tyzack (1) unter Berücksichtigung der Lösungsenthalpie des Na₂O in Natrium nach Claxton (11) aus tabellierten Werten berechnet worden. Die genauen Werte aus diesen Rechnungen sind in Tabelle II zusammengestellt.

Danach dürfte zwischen 500 und 600°C die Reaktion (1) von links nach rechts und die Reaktion (2) umgekehrt verlaufen, wenn der Oxidgehalt



des Natriums unter 10 ppm sinkt.

Nach C. Wagner (12) sind damit die thermochemischen Bedingungen für das Eintreten der "Inneren Oxidation" erfüllt, bei der die unedlere Komponente der Legierung durch eindiffundierten Sauerstoff oxidiert wird. Nach Überschreiten der Löslichkeit des gebildeten Oxids in der Legierung kommt es zur Präzipitation feiner Oxidpartikel in der Sauerstoffdiffusionszone.

Neben den thermochemischen Gegebenheiten sind für die Ausbildung innerer Oxidschichten noch die folgenden Bedingungen von Bedeutung (13): Das Basismetall muß ein gewisses Lösungsvermögen für Sauerstoff aufweisen; das trifft nach Angaben von Rostoker (14) für Vanadin zu. Die Diffusion des Sauerstoffs in die Legierung darf nicht langsamer ver-

laufen als die Diffusion des unedleren Legierungselements in der umgekehrten Richtung. Sind diese Bedingungen erfüllt, so bildet sich ein Sauerstoffgradient in der Legierung aus, durch den das Vorhandensein von gelöstem Sauerstoff, gelöstem Oxid neben freiem Sauerstoff und ausgeschiedener Oxidphase bestimmt wird. Diese kinetischen Eigenschaften des Systems sind neben den thermochemischen Unterschieden zwischen der oxidierenden Phase und den Partnern der oxidierten Legierung von größter Bedeutung, da bei einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit des Legierungselements äußere Oxidschichten entstehen würden. Zur Bildung äußerer Oxide kommt es auch dann, wenn die Konzentration an unedlerem Metall in der Legierung zu hoch ist, da dann die entstehende Präzipitation die Diffusion des Sauerstoffs in das Innere der Legierung blockieren kann.

Bei der Untersuchung von in Natrium in dynamischen Versuchen (15) korrodierten Proben aus Vanadinbasislegierungen mit 0, 5, 10 und 20 Gew.-% Titan finden wir tatsächlich innere Korrosionserscheinungen (siehe Zitate (4, 5)). Die Versuchsbedingungen in den 500 Stunden dauernden Testperioden waren dabei die folgenden:

Versuchstemperaturen	500, 550 und 600°C
Strömungsgeschwindigkeit	0,5 m/sec
Kaltfalltemperatur	max. 160°C
Oxidgehalt nach der Plug-Temperatur	5 - 10 ppm

Die meßbaren Korrosionseffekte sind stark von der Zusammensetzung der Legierungen bestimmt. Die Proben ohne Titanzusätze zeigen nur geringe Gewichtsänderungen, keine äußeren Oxidschichten und keine inneren Versprödungszonen. Dagegen treten an den titanhaltigen Legierungen mehr oder weniger starke Gewichtsänderungen, Veränderungen der Oberflächen und innere Versprödungseffekte auf. Die Effekte zeigen auch eine nicht einfach zu deutende Temperaturabhängigkeit. Aus der Tabelle III läßt sich folgern, daß sehr starke Versprödungseffekte mit Gewichtsverlusten verbunden sind, offenbar als Folge von Brüchen in dem versprödeten Material. Derartige Erscheinungen sind auch von der Oxidation von Zirkonlegierungen her bekannt (16).

Weitgehende Aufschlüsse über die eingetretenen korrosiven Änderungen erhalten wir durch metallographische Untersuchungen. So zeigt das Schliffbild einer Probe der Legierung V-20% Ti nach 500 Stunden in Natrium von 600°C (Bild 2) in der Randzone Veränderungen an, an deren Grenze zum intakten Material hin dunkle Ausscheidungen bemerkbar sind. Diese Veränderungen sind, wie Mikrohärtmessungen über den Querschnitt gezeigt haben, von Versprödungserscheinungen begleitet (Bild 3, a-d). Strukturelle Änderungen und Versprödung an den im gleichen Test korrodierten Proben sind deutlich von der Legierungszusammensetzung bestimmt. Unlegiertes Vanadin ist in der Metallphase nicht angegriffen worden, die Vanadin-Titan-Legierungen zeigen mit zunehmendem Titan-gehalt stärkere Versprödung und Ausscheidungen aber geringere Ausdehnung der betroffenen Zonen. Eine quantitative Auswertung der Härtmessungen, die auf Bild 3, b-d wiedergegeben sind, ergibt die Härteprofile in Bild 4. Diese Profile werden zur Abschätzung des Dickenwachstums der inneren Oxidationszonen benutzt.

Die Sauerstoffdiffusion ist als der langsamste Teilschritt der Bildung der inneren Oxidschichten anzusehen. Für das Dickenwachstum gibt C. Wagner (12) folgende Gesetzmäßigkeit an:

$$x = 2 i (D_{(O)} \cdot t)^{1/2} \quad (3)$$

Darin ist x die gemessene Schichtdicke, $D_{(O)}$ der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs, t die Zeit in Sekunden und i der durch Gleichung (4) definierte dimensionslose Parameter.

$$i = \left(\frac{N_o^{(S)}}{2 v N_m^{(O)}} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Dieser Parameter ist also durch den Molenbruch des Sauerstoffs an der Metalloberfläche ($N_o^{(S)}$) und den des Legierungsmetalls in der Metallphase ($N_m^{(O)}$) bestimmt, v gibt das Verhältnis Sauerstoff : Metall in den Präzipitaten an und ist für TiO eins.

Unter der nach analytischen Befunden realistischen Annahme eines Gehalts von 10 % Sauerstoff an der Oberfläche erhalten wir aus Gleichung

(3) und (4) die in der Tabelle IV zusammengestellten Werte der Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs unter den Bedingungen der inneren Oxidation.

Die Werte der Tabelle IV ergeben logarithmisch gegen die Gew.-% Titan in der Legierung aufgetragen eine Gerade, aus der für unlegiertes Vanadin ein Diffusionskoeffizient von $50 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ extrapoliert werden kann. Dieser Wert ist eine Größenordnung kleiner als die aus Messungen der inneren Reibung erhaltenen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs in reinem Vanadin (17-19). Für die titanfreie Vanadinlegierung gilt allerdings die Gesetzmäßigkeit der inneren Oxidation nicht. Die Extrapolation ist daher nur für Legierungen mit kleinen Gehalten an Titan zulässig.

Die in der Tabelle IV angeführten Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs in der Legierung V-20% Ti für die Temperaturen 500, 550 und 600°C ergeben logarithmisch gegen die reziproke Versuchstemperatur aufgetragen die in Bild 5 dargestellte Gerade, aus der sich die Temperaturfunktion

$$D_{(O)} = 2,12 \cdot 10^{-6} \exp -(22400/RT) \quad (5)$$

ermitteln läßt. Die so erhaltene Aktivierungsenergie von 22,4 kcal/Mol für die Sauerstoffdiffusion in der inneren Oxidationszone in V-20% Ti steht in guter Übereinstimmung mit einem von Böhm und Mir (20) angegebenen Wert.

Diese wegen Mangels an genauen Daten über die Sauerstoffverteilung in den korrodierten Proben mehr abschätzenden Rechnungen haben gezeigt, daß sich die rechnerischen Ansätze von C. Wagner (12) für die kinetische Auswertung der Befunde benutzen lassen, wobei brauchbare Zusammenhänge in bezug auf die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Titankonzentration und der Temperatur resultieren.

Die Kenntnis der thermochemischen und kinetischen Gegebenheiten, die für die Oxidation von Vanadinlegierungen von Bedeutung sind, haben unsere Entwicklungsarbeiten an korrosionsbeständigen Werkstoffen auf

Vanadinbasis beeinflusst. So zeigen neuerdings Legierungen mit nur geringen Gehalten an Titan oder Zirkon, die thermodynamisch günstiger sind, und Zusätzen von Metallen, die die hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoff bei kleinen Titankonzentrationen (siehe Bild 6) verringern, erheblich verbesserte Korrosionsbeständigkeit in Natrium von geringen Sauerstoffgehalten. Die thermodynamischen Rechnungen zeigen weiterhin, daß bei Sauerstoffgehalten von etwa 10 ppm im Natrium die Grenze für den Einsatz von Vanadinlegierungen in der Technik liegt, denn von dieser Konzentration ab wird auch Vanadin nach Gleichung (2) oxidiert. Die dann entstehenden äußeren Oxidschichten haben keine Schutzwirkung, sondern werden vom strömenden Natrium abgetragen. Eine Möglichkeit der Legierungsentwicklung ist die Zulegierung von Bestandteilen, die die Beständigkeit der Oxidschichten verbessern.

Wir bedanken uns für die Beiträge von Frau Dr. H. Schneider (chemische Analyse), Herrn G. Drechsler (Betrieb des Korrosionskreislaufs), Herrn A. Hünlich (Metallographie) und Herrn Dr. B. Kegel (Mikrosondenanalyse) zu dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H.J. Engell sind wir für wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Bei der Korrosion von titanhaltigen Vanadinlegierungen in flüssigem Natrium mit Oxidgehalten unter 10 ppm im Temperaturbereich 500 bis 600°C werden in der Metallphase Versprödungserscheinungen infolge Eindringens von Sauerstoff beobachtet. Es wird gezeigt, daß in dem strömenden Natrium unter Versuchsbedingungen die thermochemischen Voraussetzungen für die innere Oxidation von Vanadin-Titan-Legierungen gegeben sind. Das Eindringen des Sauerstoffs in die Legierungen folgt den Gesetzmäßigkeiten, die von C. Wagner für die Erscheinung der inneren Oxidation angegeben worden sind. Aus den hierbei zu gewinnenden Erkenntnissen lassen sich Hinweise für die Legierungsentwicklung ableiten.

Tabelle I :

Verhalten der metallischen Elemente in flüssigem Natrium mit Oxidgehalten von 10^{-6} bis 10^{-4}

- I Metallverlust durch Lösung in der Schmelze
- II Metallverlust nach Bildung binärer Oxide
- III Metallverlust nach Bildung komplexer Oxide mit Natrium

Gruppe des Periodensystems	4	5	6	7	8	8	
lange Periode							
1.	Ti II	V III	Cr (III)	Mn ?	Fe I	Co (I)	Ni I
2.	Zr II	Nb III	Mo I	Tc (I)	Ru (I)	Rh (I)	Pd (I)
3.	Hf (II)	Ta (III)	W (III)	Re (I)	Os (I)	Ir (I)	Pt (I)
Transurane			U II				

Tabelle II :

Freie Energie des Sauerstoffs in Natrium in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration an Na_2O .

Berechnet nach Zit. (1): $\Delta G_1^\circ = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln a_{\text{Na}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{sol}}$

mit aus der Standardenthalpie nach "Handbook of Chemistry and Physics" berechneten Werten ΔG° und der Lösungsenthalpie ΔH_{sol} nach Zit. (11). Die Aktivität ist der Konzentration gleichgesetzt.

$a_{\text{Na}_2\text{O}}$ ppm	500°	550°	600°c
1	-86.500	-86.120	-85.720
2	-85.430	-84.990	-84.520
5	-84.030	-83.470	-82.930
10	-82.960	-82.350	-81.740
20	-81.900	-81.220	-80.530
50	-80.490	-79.720	-78.940

Tabelle III :

Korrosionseffekte an Vanadin-Titan-Legierungen nach 500 Stunden
Versuchsdauer

Nominelle Zusammensetzung	Gewichtsänderung mg/cm ²			Korrosionsschichten		
	bei 500°	550°	600°C	äußere	innere	Versprödg. Tiefe
V, unlegiert	-	+0,19	-0,03	-	-	-
V - 5% Ti	-	+0,70	+1,30	wenig	mäßig	200 µm
V - 10% Ti	-	-0,12	+0,72	wenig	stark	100 µm
V - 20% Ti	-1,02	-0,95	-0,23	wenig	stark	70 µm

Tabelle IV :

Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs $D_{(o)}$ in der inneren Oxidationszone von Vanadin-Titan-Legierungen berechnet nach Gleichung (3) und (4)

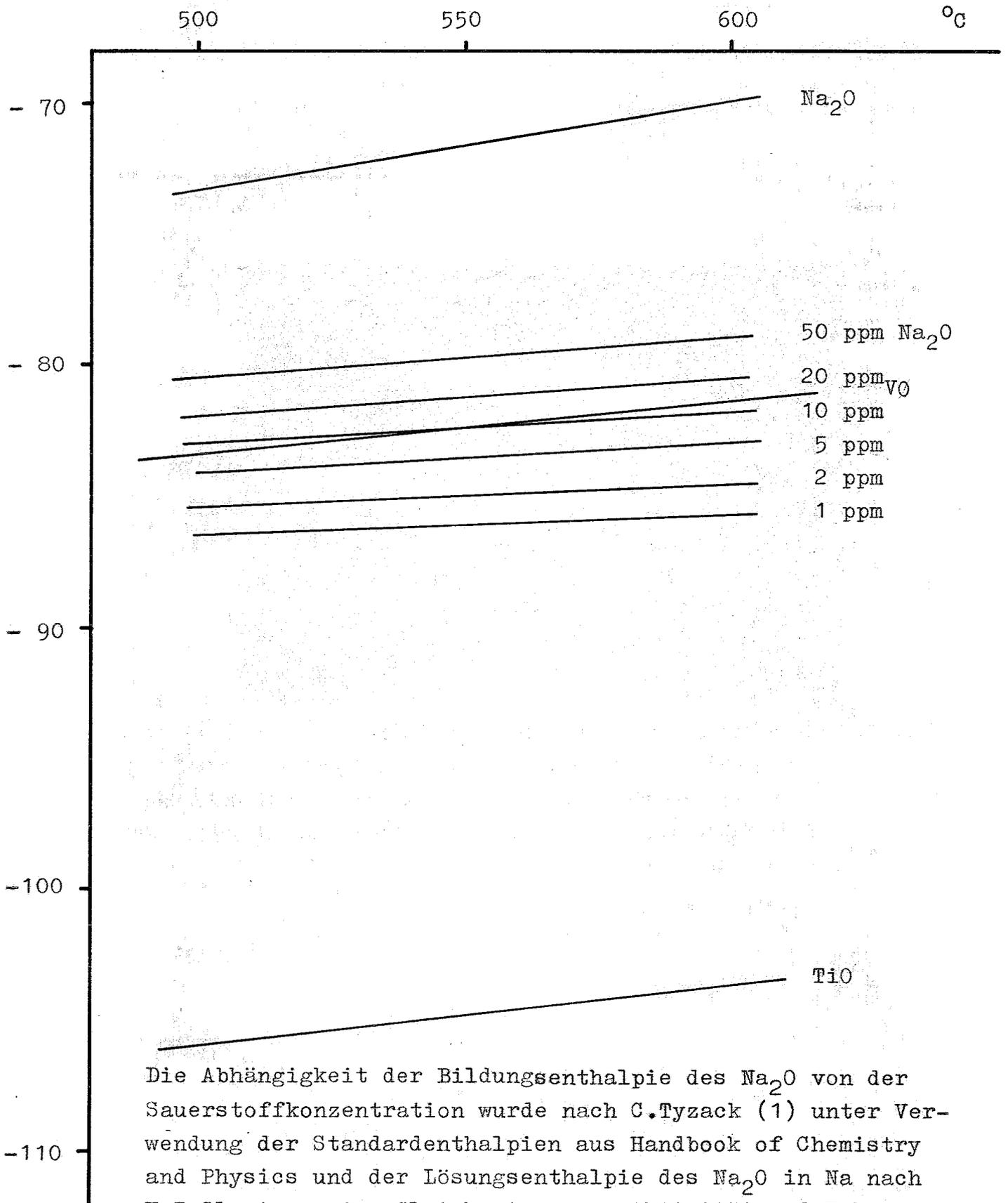
Nominelle Zusammensetzung	Versuchs- temperatur °C	Diff.-Koeff. $D_{(o)}$ cm ² /sec x 10 ¹²
V - 5% Ti	600	29,36
V - 10% Ti	600	15,8
V - 20% Ti	500	0,98
V - 20% Ti	550	1,97
V - 20% Ti	600	5,47

Literatur

- (1) C. Tyzack
"The behaviour of materials in liquid sodium"
Advances in materials, 3rd and 4th sessions, 1964, 239-265
- (2) G.W. Horsley
Iron & Steel Inst. 182 (1956) 43-48
- (3) W.S. Clough
J.Nucl. Energy 21 (1967) 225-232
- (4) H.U. Borgstedt, G. Frees
Corrosion (NACE) 24 (1968), Heft 7
- (5) H.U. Borgstedt, G. Frees
Werkstoffe und Korrosion, im Druck
- (6) S. Greenberg, W.E. Ruther, H.A. Levin
Alkali Metal Coolants, IAEA, Wien 1967, p. 63
- (7) L. Champeix, R. Darras, J. Sannier
Alkali Metal Coolants, IAEA, Wien 1967, p. 45
- (8) W. Pollack, E.C. Bishop, R.T. Begley, R.W. Buckman
Trans. ANS 10,1 (1967) 119-120
- (9) H. Böhm, H.U. Borgstedt, M. Rühle, P. Wincierz
"Entwicklung hochwarmfester und korrosionsbeständiger Vanadin-
legierungen für die Kerntechnik"
6. Int. Plansee-Seminar, Reutte, Tirol, 1968
- (10) J.R. Weeks, C.J. Klamut,
The Corrosion of Reactor Materials, IAEA, Wien 1962
- (11) K.T. Claxton, J.Nucl. Energy 19 (1965) 849-889 und
21 (1967), 351-357
- (12) C. Wagner
Z.Elektrochemie Ber.Bunsenges.Physikal.Chemie 63 (1959) 772-782
- (13) P. Kofstad
High-Temperature Oxidation of Metals, John Wiley & Sons,
New York 1966

- (14) W. Rostoker
"The Metallurgy of Vanadium"
John Wiley and Sons, New York 1958
- (15) H.U. Borgstedt, G. Drechsler, G. Frees
Werkstoffe und Korrosion 18 (1967) 894-897
- (16) L.H. Keys, G. Béranger, B. de Gélas, P. Lacombe
J.Less-Common Metals 14 (1968) 181-200
- (17) R.W. Powers
Acta Metall. 2 (1954) 604-607
- (18) J.T. Stanley, C.A. Wert
Acta Metall. 3 (1955) 107-108
- (19) R.W. Powers, M.V. Doyle,
J.Appl. Physics 30 (1959) 514-524
- (20) H. Böhm, F. Mir
J.Less-Common Metals 11 (1966) 408-416

Bild 1: Bildungsenthalpie der Oxide VO, TiO und Na₂O bezogen auf ein g-Äquivalent O als Funktion der Temperatur



Die Abhängigkeit der Bildungsenthalpie des Na₂O von der Sauerstoffkonzentration wurde nach C. Tyzack (1) unter Verwendung der Standardenthalpien aus Handbook of Chemistry and Physics und der Lösungsenthalpie des Na₂O in Na nach K.T. Claxton unter Gleichsetzen von Aktivität und Konzentration berechnet.

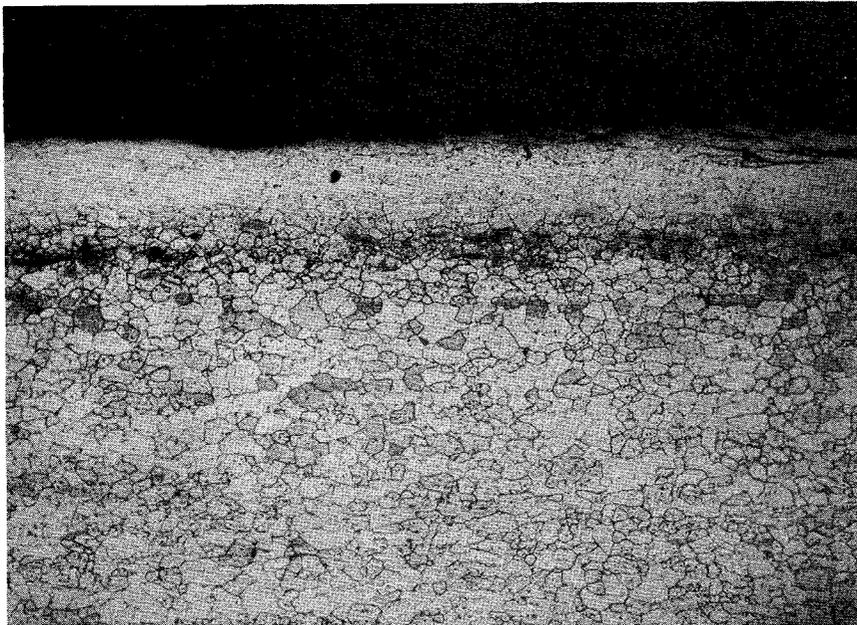
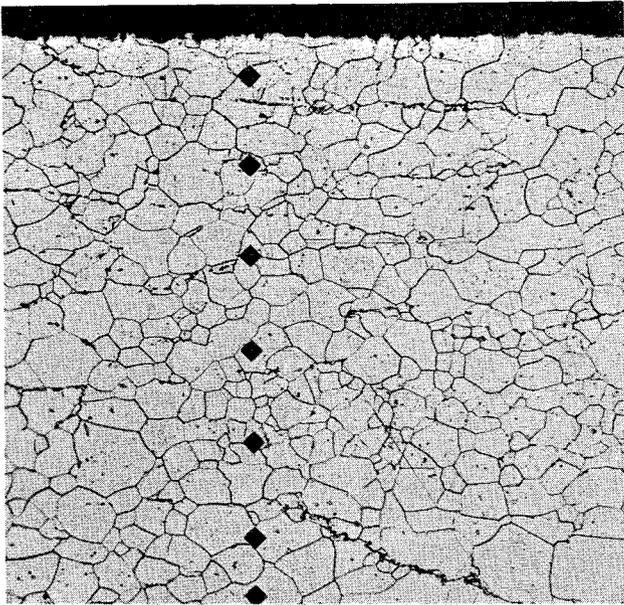
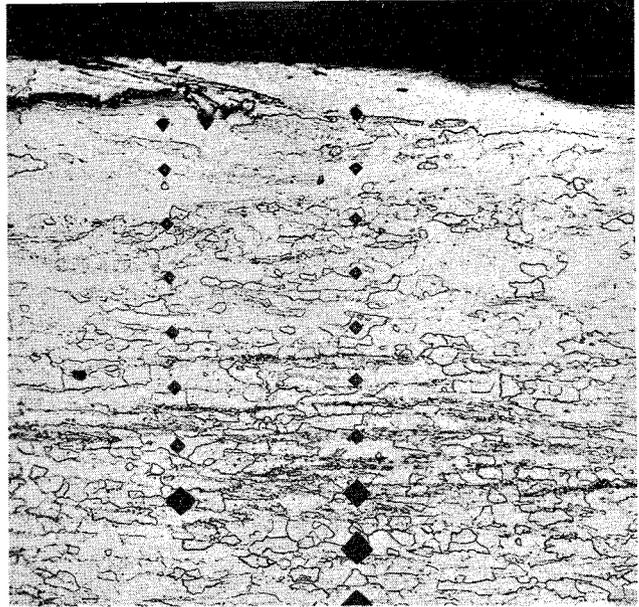


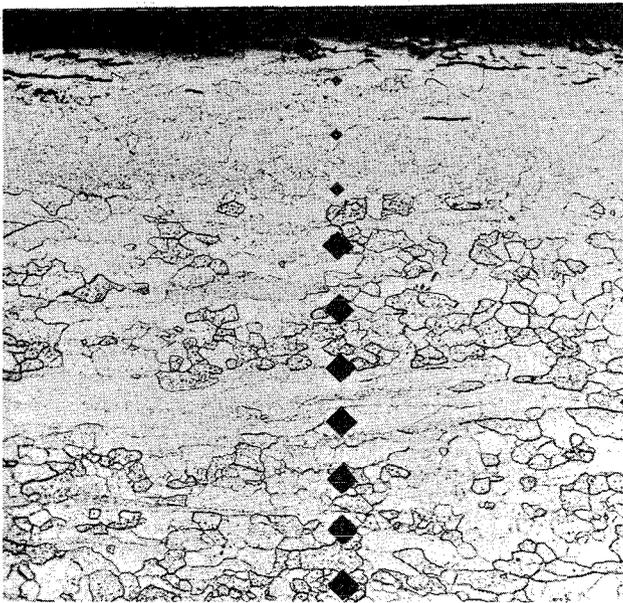
Bild 2: Mikrographie eines Schliffes der Legierung V - 10 % Ti nach 500 Stunden in Natrium von 600°C. Innere Korrosionserscheinungen in der Randzone sind durch weitgehende Zerstörung der Struktur und beginnende dunkle Ausscheidungen gekennzeichnet. (etwa 200-fach)



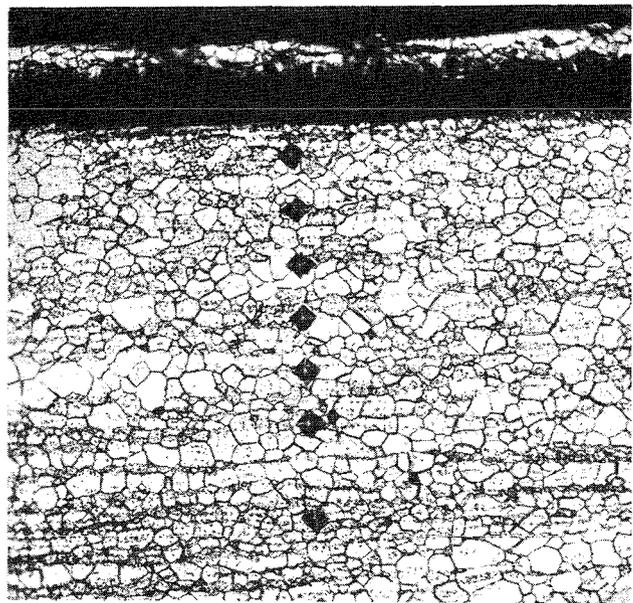
V, unlegiert



V - 5 % Ti



V - 10 % Ti



V - 20 % Ti

Bild 3: Innere Korrosionserscheinungen und Verspöndung von Vanadinlegierungen mit wachsendem Ti-Gehalt als Folge der Natriumkorrosion. Alle Proben waren 500 Stunden bei 600° ausgesetzt. a) Vanadin, b) Legierung mit 5 % Ti, c) mit 10 % Ti, d) mit 20 % Ti, Vergrößerung 200-fach

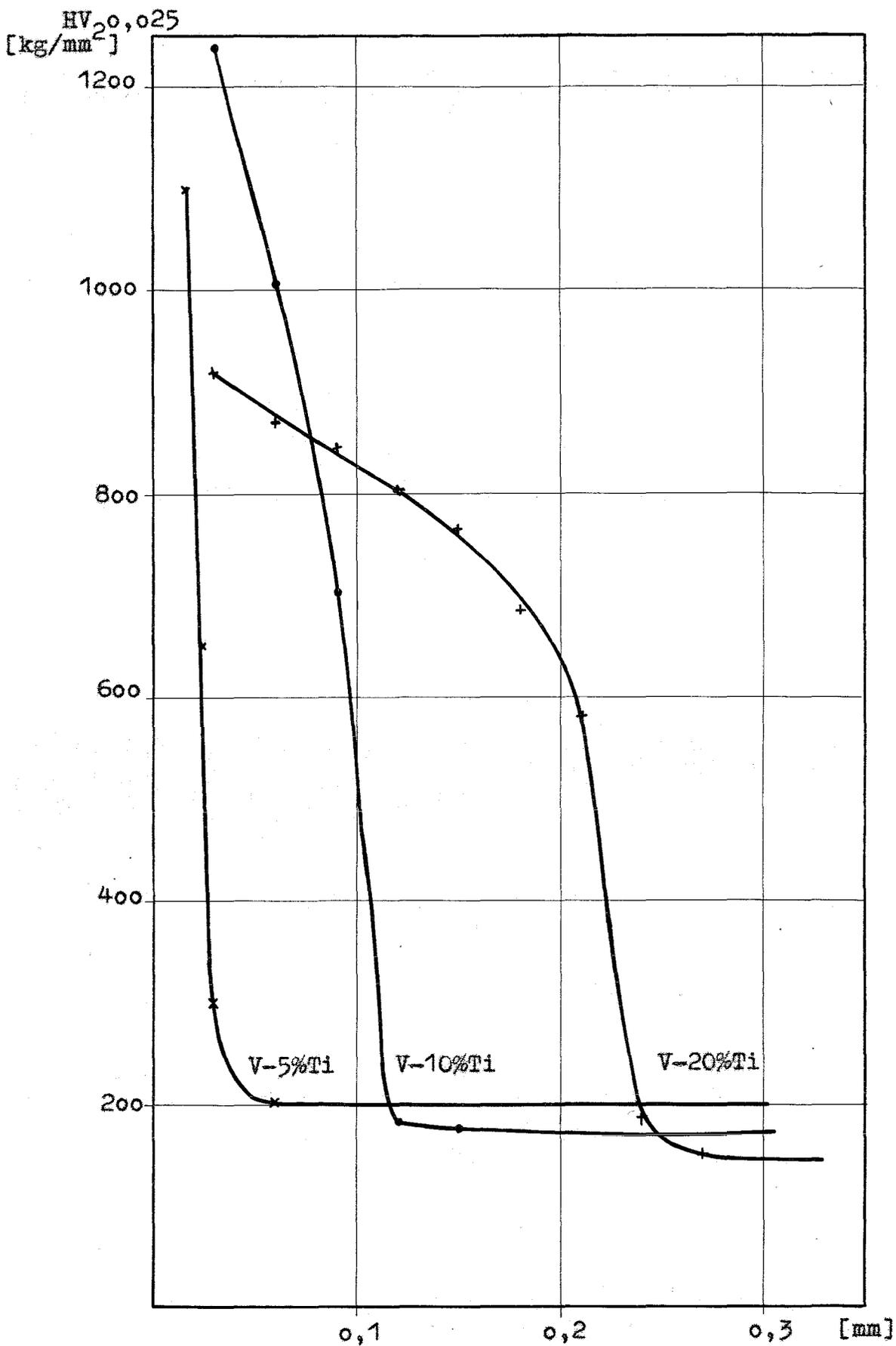


Bild 4: Mikrohärteprofile von Vanadin-Titanlegierungen nach Natriumkorrosion, 500 Stunden Reaktionsdauer bei 600°C. Aufgetragen ist die Kleinlasthärte gegen den Abstand von der Oberfläche.

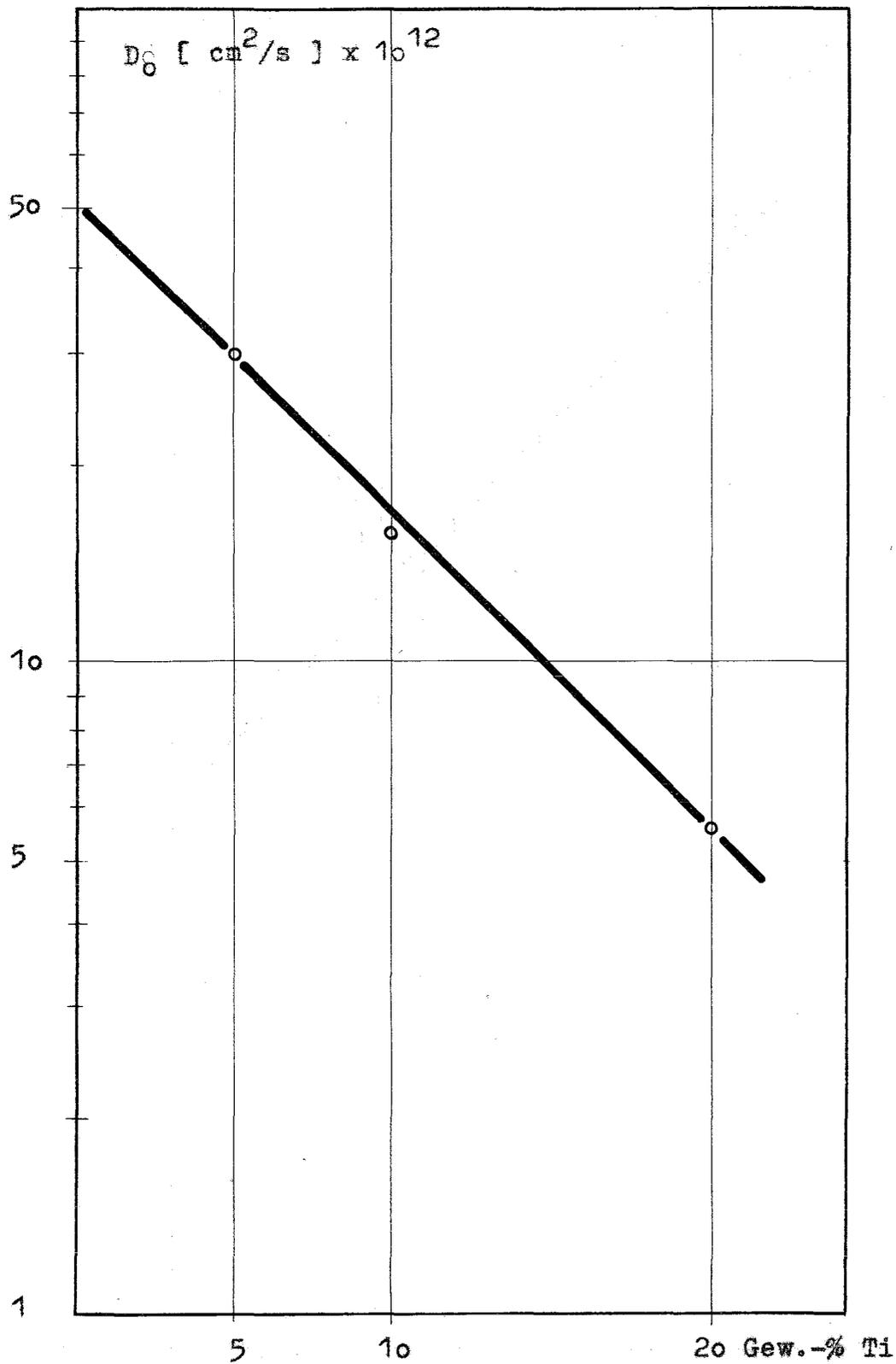


Bild 5: Abhängigkeit der Sauerstoffdiffusion in der inneren Oxidationszone von V-Ti-Legierungen in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt.

$$D_0 = [1,7 - 0,048 (\text{Gew.}\% \text{Ti})] - 12$$

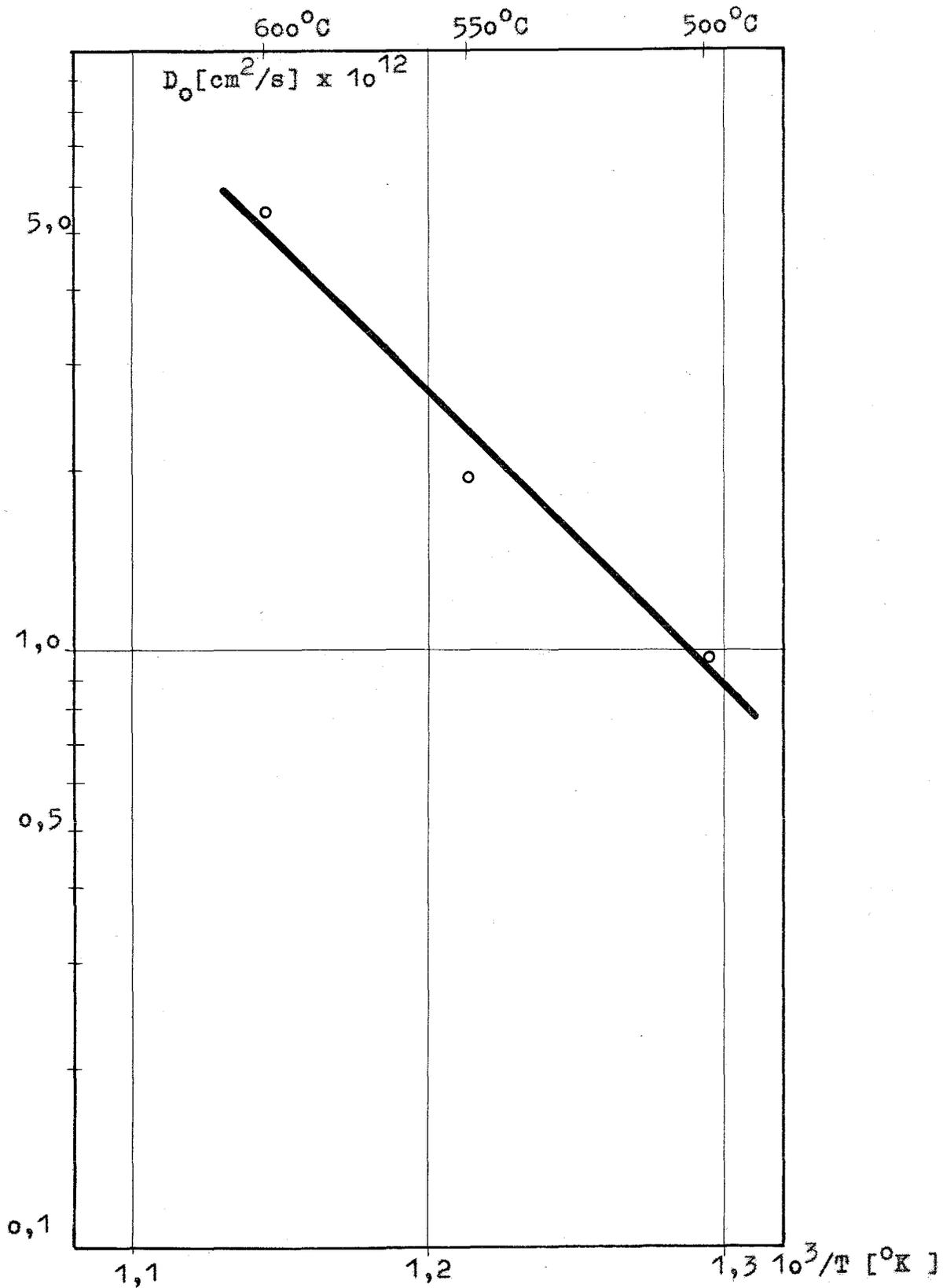


Bild 6: Abhängigkeit der Sauerstoffdiffusion in der inneren Oxidationszone der Legierung V-20 % Ti in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur.

$$D_0 = 2,12 \times 10^{-6} \exp \left(-\frac{22\,400}{RT} \right)$$