

KFK-408

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Oktober 1965

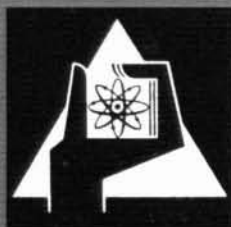
Zentralbücherei
28. März 1967

KFK 408

Institut für Material- und Festkörperforschung

Die Bildung neuer metallischer Phasen an der Oberfläche von mit
flüssigem Natrium von 600 °C in Kontakt stehenden Metallen

Hans Ulrich Borgstedt



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Oktober 1965

KFK 408

Institut für Material- und Festkörperforschung

Die Bildung neuer metallischer Phasen an der Oberfläche

von mit flüssigem Natrium von 600°C in Kontakt stehenden

Metallen

Hans Ulrich Borgstedt

In einem isothermen System, das aus zwei verschiedenen festen metallischen Phasen besteht, die mit einem Volumen flüssigen Natriums in Kontakt stehen, kann ein Massetransport auftreten. Eine derartige Überführung von Material einer der festen Phasen zur anderen hat einen Gradienten der thermodynamischen Grenzflächenpotentiale zur Triebkraft und wird chemischer oder isothermer Massetransport genannt. Die auftretenden Reaktionsschritte sind der Übertritt eines Bestandteils einer festen Phase in die flüssige, Transport des gelösten Bestandteils infolge eines Konzentrationsgradienten durch die Flüssigkeit und Abscheidung des gelösten Stoffes an der Phasengrenze der zweiten festen Phase (1-4). Die Abscheidung kann zu einer Aufnahme des abgeschiedenen Stoffes in die feste Phase unter Veränderung der Eigenschaften führen oder zur Entstehung einer neuen, dritten festen Phase Anlaß geben.

Ein solches isothermes System bestehend aus zwei festen metallischen Phasen und flüssigem Natrium wird durch eine Versuchsanordnung verwirklicht, in der eine Blechprobe aus INCOLOY 800 in einer Kapsel aus V4A-Stahl der Einwirkung von flüssigem Natrium von 600°C ausgesetzt wird. Die Zusammensetzung der eingesetzten Werkstoffe ist aus der Tabelle zu entnehmen.

Zur Ausführung des statischen Korrosionsversuchs wird Natrium in geschmolzenem Zustand in eine Vorkammer der Stahlkapsel eingefüllt und darin mit Zirkonspänen bei 750°C gegettert. Erst nach dieser Feinreinigung wird es, ohne mit der Atmosphäre in Berührung zu kommen, in der Probenkammer mit den zu prüfenden Metallen in Berührung gebracht. In dem System ist keine Möglichkeit zur Messung des Gehalts an Na₂O gegeben. Nach Versuchen an sauerstoffempfindlichen Metallen beträgt der Na₂O-Gehalt etwa 5-10 ppm.

Bei der Prüftemperatur 600°C wird das System 1000 Stunden belassen. Die Bedingungen sind für das Auftreten von chemischen Massetransporterscheinungen günstig, da relativ großen Oberflächen von 20 cm² an den Proben und etwa 120 cm² an der Kapselwand ein kleines Natriumvolumen von 100 cm³ und kurze Diffusionswege gegenüberstehen.

Die Korrosionsraten im statischen Versuch betragen nach der mikrogravimetrischen Bestimmung $4,0 \pm 0,1 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{Monat}$. Wie die mikroskopische Untersuchung der Probenoberfläche zeigt, läßt sich die Gewichtszunahme während des Korrosionsversuchs mindestens zum Teil auf Abscheidungen infolge chemischen Massetransports auf die Probenoberflächen zurückführen. Auf dem Probeblech INCOLOY 800 sind Kriställchen von 3-5 μ Durchmesser und offensichtlich kubischem Habitus aufgewachsen, wie auf dem Mikrophoto der Abbildung 1a in 1000-facher Vergrößerung zu erkennen ist. Die geringe Tiefenschärfe des Objektivs läßt keine gleichzeitige Beobachtung der Kristalle und des Untergrundes zu, weshalb an der gleichen Stelle des Objekts mit einer anderen Schärfenebene beobachtet werden muß (Abbildung 1b), wie die Kriställchen zu den Körnern des Untergrundes orientiert sind. Wie man sieht, sind die Mikrokristalle überwiegend auf den Korngrenzen des INCOLOY 800 aufgewachsen.

Weitergehende Aufschlüsse über das Wachstum dieser neuen metallischen Phase gibt die Untersuchung mit dem Sekundärelektronenemissionsmikroskop*) nach G. Möllenstedt und H. Düker. In diesem Gerät werden aus dem in der Objektkammer befindlichen Präparat durch schräg einfallende beschleunigte Gasionen Sekundärelektronen aus der Metalloberfläche ausgelöst, die elektronenoptisch vergrößert auf einer Fluoreszenzplatte oder einer photographischen Platte ein differenziertes Bild ungewöhnlich großer Tiefenschärfe ergeben. Zur Untersuchung wird die Oberfläche der Probe nicht präpariert oder irgendwie verändert, wodurch die Methode zu einem absolutem Beobachtungsverfahren wird.

Die sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme der Abbildung 2 zeigt die Oberfläche von INCOLOY 800 mit den Massetransportablagerungen in einer 1650-fachen Vergrößerung. Man sieht weiß herausgehoben die Korngrenzen, die in der Nähe der wegen ihrer Höhe nicht scharfen Kriställchen unsichtbar sind. Die Kristalle werfen

*) "Metioskop KE" der Firma Trüb, Täuber & Co., Zürich, jetzt Balzers AG, Abt. Korpuskularstrahl-Geräte, Hombrechtikon/Schweiz

infolge des schrägen Einfalls der Ionenstrahlen lange schwarze Schatten. Sie sind weiter ringsum von einem schwächeren Schatten umgeben, der anzeigt, daß ihre engste Nachbarschaft auf der Metallfläche vertieft ist. Diese Vertiefung um die Kristalle verläuft nach außen in gebüschelten radialstrahligen Rillen. Die eigenartige Form der Probenoberfläche um die neuentstandene Phase herum läßt sich so deuten, daß bei deren Wachstum Material aus der nächsten Umgebung der Kristalle aus der Oberfläche mit eingebaut worden ist, wobei die flüssige Phase auch diesen Transport in der Phasengrenzzone begünstigt haben dürfte.

Weitere Untersuchungen befassen sich mit der chemischen Zusammensetzung und der Struktur der neuentstandenen Phase, deren Wachstumsgeschwindigkeit nach Beobachtungen an anderen Werkstoffpaaren in Kontakt mit Natrium mit zunehmender Dauer der Einwirkung abnimmt und zum Stillstand kommt.

Die Firma Trüb, Täuber & Co., Zürich, ermöglichte dankenswerterweise die Untersuchungen mit dem Metioskop.

Frau Dr. H. Schneider danke ich für die Ausführung der analytischen Arbeiten, Herrn DI. Frees für Unterstützung bei den Versuchen mit geschmolzenem Natrium.

Tabelle: Werkstoffanalysen

Bestandteile:	C ppm	Si ppm	S ppm	P ppm	Mn %	Cr %	Ni %
Werkstoffe:							
INCOLOY 800	440	4700	10	60	0,70	20,5	31,3
Stahl 4571	430	3100	80	200	1,54	17,2	10,35

Bestandteile:	Mo %	Co %	Cu %	Ti %
Werkstoffe:				
INCOLOY 800	-	0,06	0,05	0,97
Stahl 4571	0,25	0,09	0,10	0,1

Literatur:

- (1) W. D. Manly, Corrosion (Houston) 12, 336 (1956)
- (2) R. Darras, Energie Nucleaire 3, 97 (1961)
- (3) B.R.T. Frost, J.Nucl.Mat. 7, 109 (1962)
- (4) J. Motz, Z.Metallkde. 55, 489 (1964)

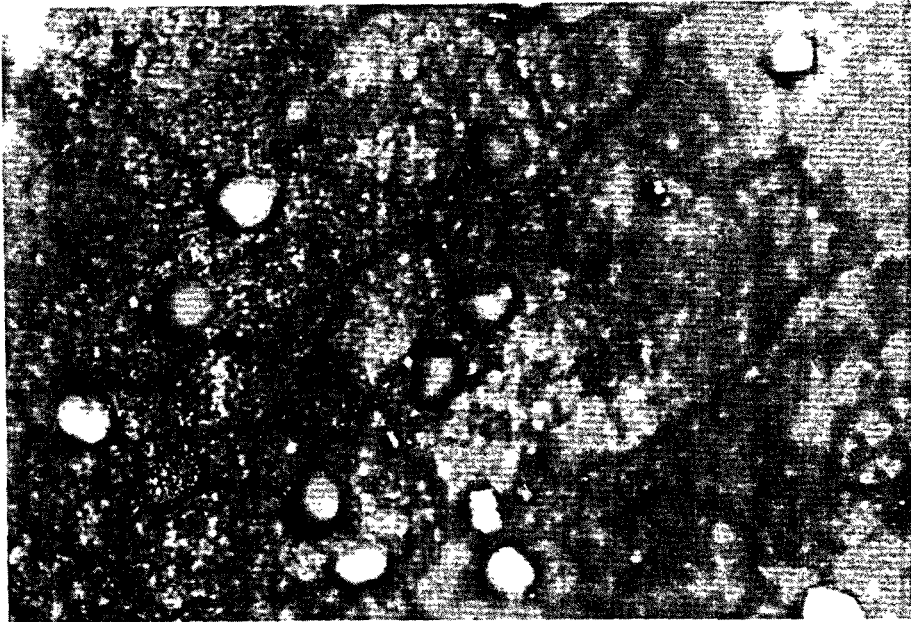
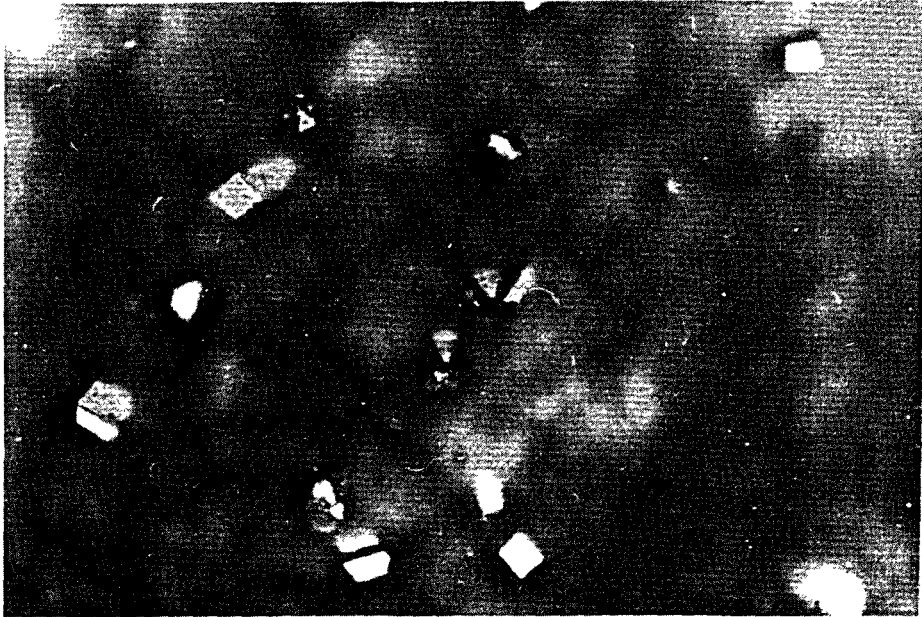


Abbildung 1:

Massetransportabscheidungen auf INCOLOY 800 nach 1000 h in Natrium von 600°C auflichtmikroskopisch aufgenommen.

1a: Schärfeebene an den Kanten der Mikrokriställchen;

1b: Schärfeebene an der Werkstoffoberfläche. Vergrößerung

etwa 1000-fach (einschließlich fotografischer Vergrößerung).



Abbildung 2:

Massetransportabscheidungen auf INCOLOY 800 mit dem Sekundärelektronenemissionsmikroskop (Metioskop KE) aufgenommen. Lange Schatten an einer Seite der Mikroristalle infolge des schrägen Einfalls der Ionenstrahlung, Schatten um die Kristalle und radialstrahlige Rillen. Vergrößerung elektronisch 550-fach, fotografisch 3-fach. Ar-Ionen, 40 kV Beschleunigungsspannung.