

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

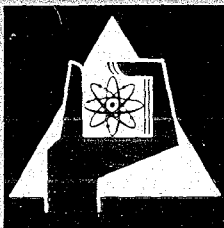
September 1969

KFK 1061

Institut für Material- und Festkörperforschung

Überlegungen zum Einfluß des "Downstream"-Effekts auf die  
Ergebnisse von Natriumkorrosionsversuchen und deren  
Nutzbarkeit für die Reaktorauslegung

H. U. Borgstedt, G. Frees, G. Drechsler



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1969

K F K - 1061

Institut für Material- und Festkörperforschung

Überlegungen zum Einfluß des "Downstream"-Effekts auf die  
Ergebnisse von Natriumkorrosionsversuchen und deren Nutzbar-  
keit für die Reaktorauslegung

von

H. U. Borgstedt

G. Frees

G. Drechsler

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



### Zusammenfassung

Der experimentell mehrfach belegte "Downstream"-Effekt der Natriumkorrosion wird bisher als Wirkung von Sättigungserscheinungen des Natriums mit Korrosionsprodukten erklärt.

Berechnungen auf der Grundlage von Korrosionsversuchsergebnissen und Literaturangaben über die Löslichkeit von Eisen in Natrium sind für verschiedene Positionen unseres Testkreislaufs "Cerberus" und eine Versuchsstrecke eines Kreislaufs der General Electric vorgenommen worden. Es zeigt sich, daß zwar im kalten Anlagenteil relativ rasch die sehr niedrige Sättigungskonzentration erreicht wird, daß aber bei dem einmaligen Passieren des Natriums durch die heißen Anlagenteile die Zunahme der Konzentration gering bleibt. Die Konzentration in der freien Natriumströmung nähert sich also nicht dem Wert der Sättigungskonzentration. Folglich kann eine Beeinträchtigung der Korrosionswirkung des in die Testteile eintretenden Natriums nicht erwartet werden, ebensowenig eine Erklärung des "Downstream"-Effekts auf der Basis der Natriumsättigung.

Für den "Downstream"-Effekt ergibt sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, daß dieser durch inkonstante Versuchsparameter bedingt wird. Die Ergebnisse der Kreislaufversuche dürften nach diesen Rechnungen durchaus auf Reaktorverhältnisse übertragbar sein, da im Testkreislauf ebenfalls Natrium sehr großen Lösungsvermögens in die isothermen Teststrecken eintritt.

Abstract

The Influence of the "Downstream" Effect on the Results of Sodium Corrosion Tests and the Evaluation of those for Reactor Problems.

The "downstream" effect in liquid sodium corrosion of stainless steels is normally described as an effect of the saturation of liquid sodium with corrosion products.

Using the results of our corrosion tests and results published by P. Roy we have calculated the increase in concentration of iron in sodium passing the hot parts of the systems. These calculations are carried out with our test loop "Cerberus" and one of the test sections of a General Electric loop. The results are compared to the saturation concentrations of iron in liquid sodium.

There is no significant raise of the iron concentration in the high temperature sections of the loops. Therefore, the "downstream" effect cannot be due to the sodium saturation. The test results are free from any saturation influence and from systematic errors due to such an effect. Therefore, we can use the measured corrosion rates for reactor calculations.

The "downstream" effect may be caused by inconstant conditions in the test sections of the corrosion loops.

### Einleitung

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Natriumkorrosion von austenitischen Stählen von der Position der Proben in den Teststrecken ist als "Downstream"-Effekt in die Literatur eingegangen. Der Effekt ist als experimentelle Erscheinung in den als isotherm bezeichneten Testteilen der Natriumkreisläufe mehrfach belegt (1).

Rechnerisch-analytische Behandlungen haben den "Downstream"-Effekt zum hydraulischen Durchmesser und der Entfernung zum Eintritt des Natriums in die isotherme Probenstrecke in Beziehung setzen können (1)(2). Aus den Ergebnissen der rechnerischen Analysen wurde der an sich nahe liegende Schluß gezogen, daß dieser Effekt auf der Sättigung des Natriums mit Korrosionsprodukten beruhen müsse. Der hydraulische Durchmesser repräsentiert nämlich das Verhältnis von der Natrium umschließender Stahloberfläche zum Natriumvolumen, und von der Länge der Strecke hängt die integrale Menge an gelöstem Material im Natrium linear ab.

Hopenfeld und Darley (3) definieren zur Erklärung des Massetransports einen Massenfluß

$$J = \frac{C^{\circ}_S - C_b}{1/h_m + 1/K_2} \quad (1)$$

J ist danach von der Differenz zwischen der Sättigungskonzentration  $C^{\circ}_S$  des Natriums in der laminaren Grenzschicht zum Stahl und der Konzentration in der freien turbulenten Natriumströmung  $C_b$  abhängig.  $h_m$  ist ein Massetransportkoeffizient und  $K_2$  eine Konstante. Wird die Differenz  $C^{\circ}_S - C_b$  in der Teststrecke durch Erhöhung des Wertes von  $C_b$  kleiner, so muß auch die Korrosionsgeschwindigkeit, die in direktem Zusammenhang mit J steht, nachlassen. Hopenfeld und Darley prüfen ihre Gleichung mit den Versuchsergebnissen verschiedener Laboratorien und finden ihr Modell im wesentlichen bestätigt.

P. Roy u.a. (4) führen den in ihren Anlagen sehr sauber herausgearbeiteten "Downstream"-Effekt nach entsprechenden Überlegungen auf die Sättigung des Natriums mit Korrosionsprodukten zurück. Hopenfeld (5) sieht seine Modellvorstellungen auch in den ersten Ergebnissen von Versuchen in einem neu konzipierten Natriumkreislauf zur Untersuchung der Natriumkorrosion unter hohen Wärmeflüssen bestätigt.

Diese Modelle des Massetransports beeinflussen nun in erheblichem Maße die Überlegungen, ob und wie man die Natriumkorrosionswerte aus Testkreisläufen auf Reaktorkühlkreisläufe übertragen kann. Insbesondere beim Eintritt des Natriums in das Reaktor-Core sind die Verhältnisse nämlich grundlegend anders als in den üblichen Versuchskreisläufen. Es trifft nämlich verhältnismäßig kaltes Natrium, das wegen der geringen Sättigungskonzentration bei dieser Temperatur nur sehr wenig gelöstes Material mitführt, auf die Hüllen der heißen Brennelemente. Nach Gleichung (1) müßte dieses Natrium eine hohe Korrosionsrate verursachen, da  $C_b$  klein und  $C_s^0$  an den heißen Grenzflächen relativ groß ist.

Da die isothermen Korrosionswerte für die Reaktorbedingungen ohnehin schon die Grenze des tolerierbaren Abtrags erreichen, bleibt nun die Frage zu prüfen, ob ein solcher Effekt des Wärmeübergangs und des großen Konzentrationsgefälles zwischen der Grenzschicht und der freien turbulenten Strömung des Natriums eine weitere, unzulässige Erhöhung des korrosiven Dickenverlustes bedingen könnte.

Wir haben uns daher die Frage gestellt, wieviel an Korrosionsprodukten sich im Natriumkreislauf beim Passieren der verschiedenen Positionen lösen könnte, wenn man die gemessenen und in der Literatur angegebenen Abtragungswerte zu der Berechnung heranzieht. Neben unseren eigenen Meßwerten (6) haben wir insbesondere die anerkannt sorgfältig bestimmten Korrosionsraten von Thorley (7) und deren Parameterabhängigkeit benutzt.



Die so bestimmten Lösungsgeschwindigkeiten werden zu den Sättigungskonzentrationen des Eisens im Natrium in Beziehung gesetzt. Angaben über die Sättigung des Natriums an Eisen macht Epstein (8), dessen Werte auch in den Rechnungen von Hopfenfeld (3,5) benutzt werden. Sie gelten jedoch nur für Natrium mit sehr hohen Sauerstoffgehalten, die wir weder in den Versuchskreisläufen noch im Reaktor tolerieren können. Neuere Messungen werden von Singer und Weeks (9) (siehe Bild 1) mitgeteilt. Der Gehalt des Kreislaufnatriums an Eisen wird meist höher gefunden, als dem Bild 1 entspricht (10), doch scheint es sich dann um chemisch gebundenes Eisen zu handeln. In Ermangelung sicherer Werte haben wir die Löslichkeitskurve von Singer und Weeks benutzt.

#### Berechnung der Auflösungsgeschwindigkeit von Korrosionsprodukten im Natrium

Für die Geschwindigkeit der Natriumkorrosion sind, wie sich übereinstimmend ergeben hat (1,4,7), die Parameter Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Sauerstoffgehalt des Natriums in erster Linie bestimmend. Von dem Einfluß des "Downstream"-Effekts auf die Korrosionsraten soll zunächst abgesehen werden.

Wir führen die Rechnungen für drei Positionen des im Bild 2 schematisch dargestellten Kreislaufs "Cerberus", den Pumpenkreis, die Heizstrecke und die Teststrecke bei 600°C aus und vergleichen mit einer gleichartigen Rechnung für die Ergebnisse der von P. Roy u.a. (4) bei 700°C ausgeführten Untersuchungen.

Die Versuchsparameter sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I: Versuchsparameter in den Natriumkreislaufpositionen

Position:	Temperatur: °C	Oxidgehalt: ppm	Strömungsgeschw.: cm/sec
1 Pumpenkreis	400	10	116,4
2 Heizstrecke	630	10	5,7
3 Teststrecke	600	10	50,0
4 GE-Loop (4)	700	10	853,0

Die Konzentrationsänderung  $dc/dx$  wird definiert als die Änderung der Konzentration an Korrosionsprodukten im strömenden Natrium pro cm Länge des Rohrsystems. Außer von den unter den Versuchsbedingungen meßbaren Abtragungsgeschwindigkeiten  $R(T, v, c_{ox})$  wird  $dc/dx$  durch das Verhältnis des in dem Rohrelement eingeschlossenen Natriumvolumens zur Oberfläche des umschließenden Stahls und die Verweilzeit des Natriums in diesem Volumenelement, das durch den Querschnitt und 1 cm Länge definiert ist, bestimmt. Es gilt dann also

$$dc/dx = R_{t,v,c_{ox}} \cdot F \cdot 1/v \cdot 1/\rho_{Na}^V \quad (2)$$

Darin ist  $R_{t,v,c_{ox}}$  die durch Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Oxidkonzentration des Natriums bestimmte Korrosionsgeschwindigkeit,  $F$  die Grenzfläche Stahl-Natrium,  $\rho_{Na}$  die Dichte des Natriums bei Versuchstemperatur und  $1/v$  die Verweilzeit als reziproke Strömungsgeschwindigkeit.  $1/\rho_{Na}^V$  gibt die Natriummenge in dem Volumenelement als reziproke Zahl. Die zur Berechnung von  $dc/dx$  benötigten Größen aus Gleichung (2) sind für die vier Rechnungen in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II: Berechnung von  $dc/dx$  nach Gleichung (2)

	$R_{t,v,c_{ox}}$ g/cm <sup>2</sup> sec	F cm <sup>2</sup>	1/v sec/cm	$\rho_{Na}$ g/cm <sup>3</sup>	$1/\rho_{Na}^V$ 1/g	dc/dx g/g·cm
1	$1,4 \cdot 10^{-12}$	7,85	$0,86 \cdot 10^{-2}$	0,842	0,242	$2,29 \cdot 10^{-14}$
2	$4 \cdot 10^{-12}$	11,94	0,175	0,801	0,223	$1,87 \cdot 10^{-12}$
3	$2,5 \cdot 10^{-11}$	29,6	0,02	0,808	0,442	$6,64 \cdot 10^{-12}$
4	$0,5 \cdot 10^{-9}$	8,53	$0,117 \cdot 10^{-2}$	0,784	0,241	$1,20 \cdot 10^{-12}$

Die in einem cm Rohrlänge aufgenommenen Mengen Korrosionsprodukte in g/g Natrium sind also außerordentlich klein. Sie sind in Tabelle III für Rohrlängen von 1 m, der Größenordnung von Test- und Erhitzerstrecken, berechnet und zu der den Massenfluß bestimmenden Differenz  $C_s^0 - C_b$ , in der  $C_s^0$  für die Temperatur der Spalte 2 in Tabelle I und  $C_b$  als Sättigungskonzentration bei der niedrigsten

Kreislaufemperatur aus der Löslichkeitskurve Bild 1 entnommen sind, in Beziehung gesetzt.

Tabelle III: Sättigung des Kreislaufnatriums in den heißen Teilen der Versuchskreisläufe

Position:	Aufnahme von Fe pro Meter Rohr:	$(C^{\circ}_S)_t - (C_b - dx/100 \text{ cm})$
1	$2,3 \cdot 10^{-6}$	-
2	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
3	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$
4	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$

Im Pumpenkreis (Position 1), in dem die niedrigste Temperatur des Systems mit Ausnahme der Kaltfalle eingestellt ist, haben wir mit der Einstellung der Sättigungskonzentration für die Temperatur innerhalb weniger Betriebsstunden zu rechnen. Der Wert für die Sättigungskonzentration bei  $400^{\circ}$  ist in der Größenordnung von 0,1 ppm, und in diesen Anlageteil wird das in den heißen Teilen gelöste Material transportiert. Für das Erreichen der Sättigung sprechen die Ablagerungen von transportiertem Material (4).

In den heißen Teilen wird die Differenz  $C^{\circ}_S - C_b$  nur um  $10^{-2} - 10^{-1}\%$  pro Meter des Systems vermindert. Für die Errechnung der Werte von Zeile 4 in Tabelle III haben wir eine Einlaßtemperatur von  $500^{\circ}\text{C}$  angenommen und mit einem der Sättigungskonzentration bei dieser Temperatur Wert für  $C_b$  gerechnet.

### Diskussion

Die Unsicherheit der Werte der Sättigungskonzentration der Korrosionsprodukte im Natrium erschwert die Diskussion der Effekte der Sättigung auf die Natriumkorrosion ein wenig, die Ergebnisse haben jedoch gezeigt, daß die zu erwartenden Mengen, die bei jedem Passieren der heißen Strecken im Natrium in Lösung gehen, weit von der Größenordnung der Sättigungskonzentrationen von Singer und Weeks (9) und erst recht von Epstein (8) entfernt sind. Bei der für die

Reaktorkühlkreise zu erwartenden Reinheit des Natriums ist es sicher richtiger, mit den neueren, niedrigeren Werten zu rechnen. Zwar ist diese Kurve noch auf sehr wenige Meßpunkte gestützt, doch gibt es z.Zt. keine zuverlässigere. Wir beschränken uns auf die Sättigungskonzentration des Eisens, da die Auflösung dieses Stahlbestandteils im Gleichgewicht die Reaktion bestimmen dürfte (6,7). Die Sättigungskonzentration des Nickels liegt ohnehin beträchtlich höher (9), und die Auflösung des Chroms ist durch chemische Reaktionen gekennzeichnet, bei denen komplexe Oxide entstehen (4).

Setzt man in die Gleichung (1) von Hopfenfeld und Darley (3,5) die aus den Korrosionsgeschwindigkeiten zu ermittelnden Konzentrationsänderungen ein, so zeigt die letzte Spalte der Tabelle III deutlich, daß die Gleichung (1) den "Downstream"-Effekt nicht erklären kann. Demnach muß man für den Effekt andere Ursachen als die Sättigung des Natriums während des Passierens der Proben annehmen. Nach unseren Erfahrungen und Hinweisen aus der Literatur scheint es zwei zusammenwirkende Ursachen für den "Downstream"-Effekt zu geben.

- 1) In einem strömenden System gibt es praktisch keine isothermen Bereiche. Daher ist innerhalb der Teststrecken, insbesondere, wenn die Heizstrecken den Teststrecken vorgeschaltet sind, mit einem Temperaturabfall zu rechnen, der eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken dürfte.
- 2) Austenitische Stähle binden aus dem Natrium Sauerstoff, wie von Goldmann (11) gezeigt werden konnte, und die Geschwindigkeit der Sauerstoffbindung nimmt mit der Temperatur zu. Daher ist mit einem Sauerstoffverbrauch in den Teststrecken und mit einem Konzentrationsabfall über die Länge der Strecke zu rechnen. Auch die Sauerstoffverminderung kann sich als negativer Effekt auf die Korrosionsraten äußern.

In Bild 3 haben wir die "Downstream"-Korrosionsraten gegen einen willkürlichen Längenmaßstab nach den von P. Roy u.a. (4) mitgeteilten Ergebnissen aufgetragen (Linie 1). Wenden wir Gleichung (1)

mit den Werten der Tabelle III auf den Anfangswert von Roy an, so erhalten wir die gestrichelte Linie 2, das bedeutet, der "Downstream"-Effekt wäre praktisch Null.

Nehmen wir dagegen an, die Temperatur fällt innerhalb der Teststrecke um  $25^{\circ}\text{C}$  und die Oxidkonzentration des Natriums sinkt von 10 auf 5 ppm, so können wir den zwei Kurven in Bild 4 entnehmen, daß die Korrosionsgeschwindigkeit auf ein Viertel des ursprünglichen Wertes zurückgeht. Die Linie 3 in Bild 3 zeigt, daß eine solche Deutung den Befunden von Roy u.a. (Linie 1) sehr nahe kommt.

Aus den Ergebnissen unserer rechnerischen Analyse darf nicht gefolgert werden, daß die Gleichung (1) für den Massefluß nicht gilt. Sie ist sicher zutreffend zur Beschreibung der Massetransportverhältnisse, die in einem Kreislauf mit großer Temperaturdifferenz zwischen heißem und kaltem Teil des Systems anzutreffen sind. In den isothermen Teilen tritt jedoch keine so rasche Änderung der Konzentration ein, daß die Sättigung auch hier eine Rolle spielen dürfte.

Man kann nach diesen Überlegungen annehmen, daß die Kreislaufversuche Werte liefern, die nicht unrealistisch für die Auslegung des Reaktor-Cores und für die Zone des Kühlmiteleintritts sind, da auch in den Kreislaufversuchen mit vorgeschalteter Heizstrecke das Natrium mit einer im wesentlichen durch die Temperaturdifferenz zwischen Kreis und Teststrecke bedingten genügend großen Differenz  $C^{\circ}_S - C^{\circ}_b$  in die Testteile eintritt und damit Reaktorverhältnisse simuliert. Der Einfluß des Wärmeflusses ist nach den Ergebnissen von P. Roy u.a. (4) analog den Ergebnissen mit höherer Reaktions-temperatur. Diesem Befund widerspricht das Ergebnis von Hopfenfeld (5) in einem Kreis ganz anderer Konzeption nicht, wenn man seine Befunde und die Ergebnisse dieser Rechnungen in der Deutung berücksichtigt.

Literatur

- (1) E.L. Zebroski, R.S. Young, F.A. Comprelli u. D. Dutina,  
"Alkali Metal Coolants", Wien 1967, p. 195-210
- (2) J.D. Mottley, Trans. ANS 8 (1965) 410
- (3) J.Hopenfeld, u. D. Darley, NAA-SR-12447 (1968)
- (4) P. Roy, G.P. Wozadlo u. F.A. Comprelli, ANL 7520 (1969)  
131-142
- (5) J. Hopenfeld, ANL 7520 (1969) 163-170
- (6) H.U. Borgstedt, G.Frees u. G. Drechsler, KFK 991 (1969)
- (7) A.W. Thorley u. C. Tyzack, "Alkali Metal Coolants",  
Wien 1967, p. 97-118
- (8) L.F. Epstein, Chem. Engng.Progr. Symp. Ser. 20,  
Vol. 53, 67 (1953)
- (9) R.M. Singer u. J.R. Weeks, ANL 7520 (1969) 309-318
- (10) J.R. Weeks, ANL 7520 (1969) 21-24
- (11) K. Goldmann, UNC-SPLM-466 (1967)

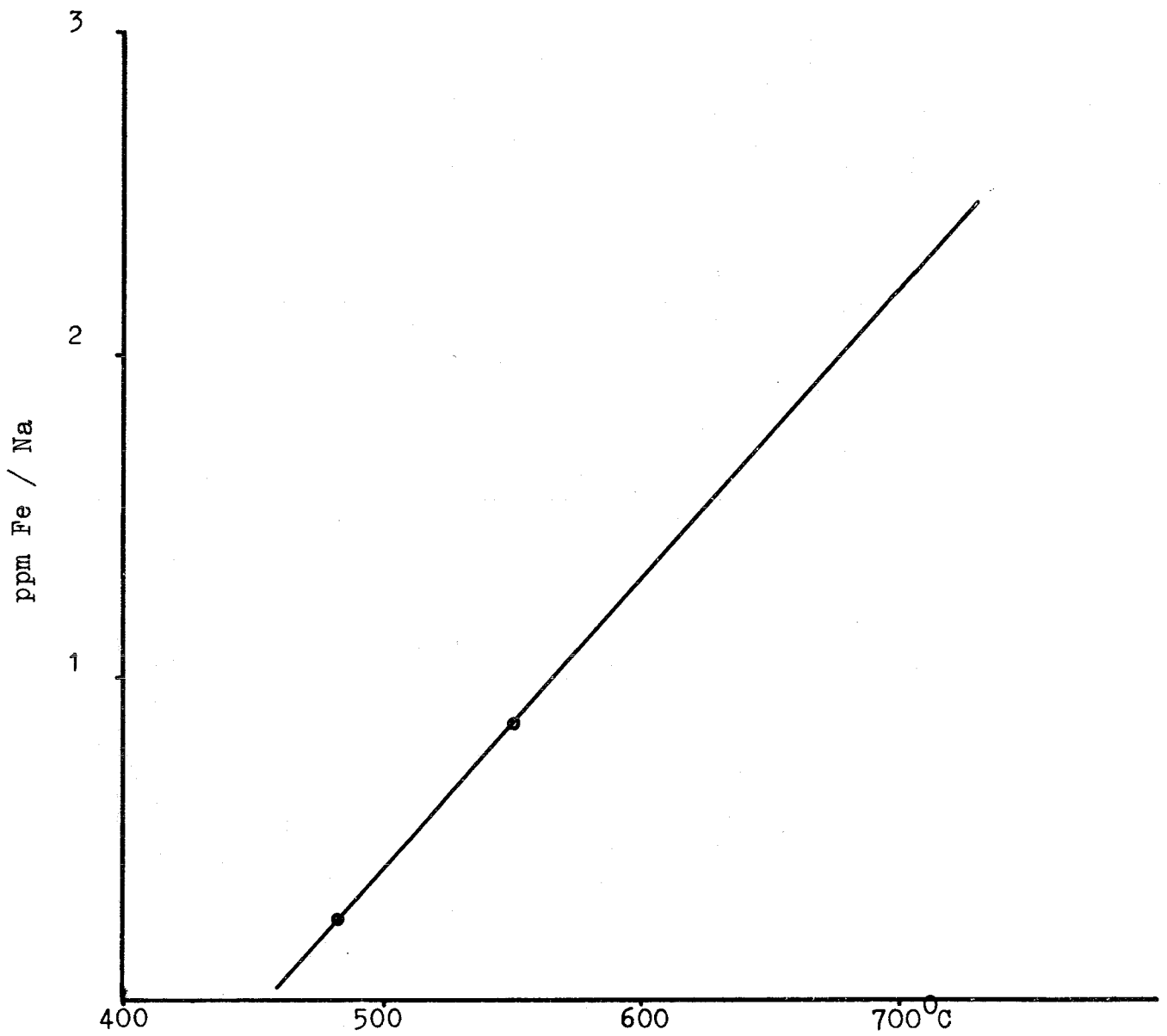


Bild 1:  
Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Eisens in flüssigem Natrium nach Messungen von Singer und Weeks (9)

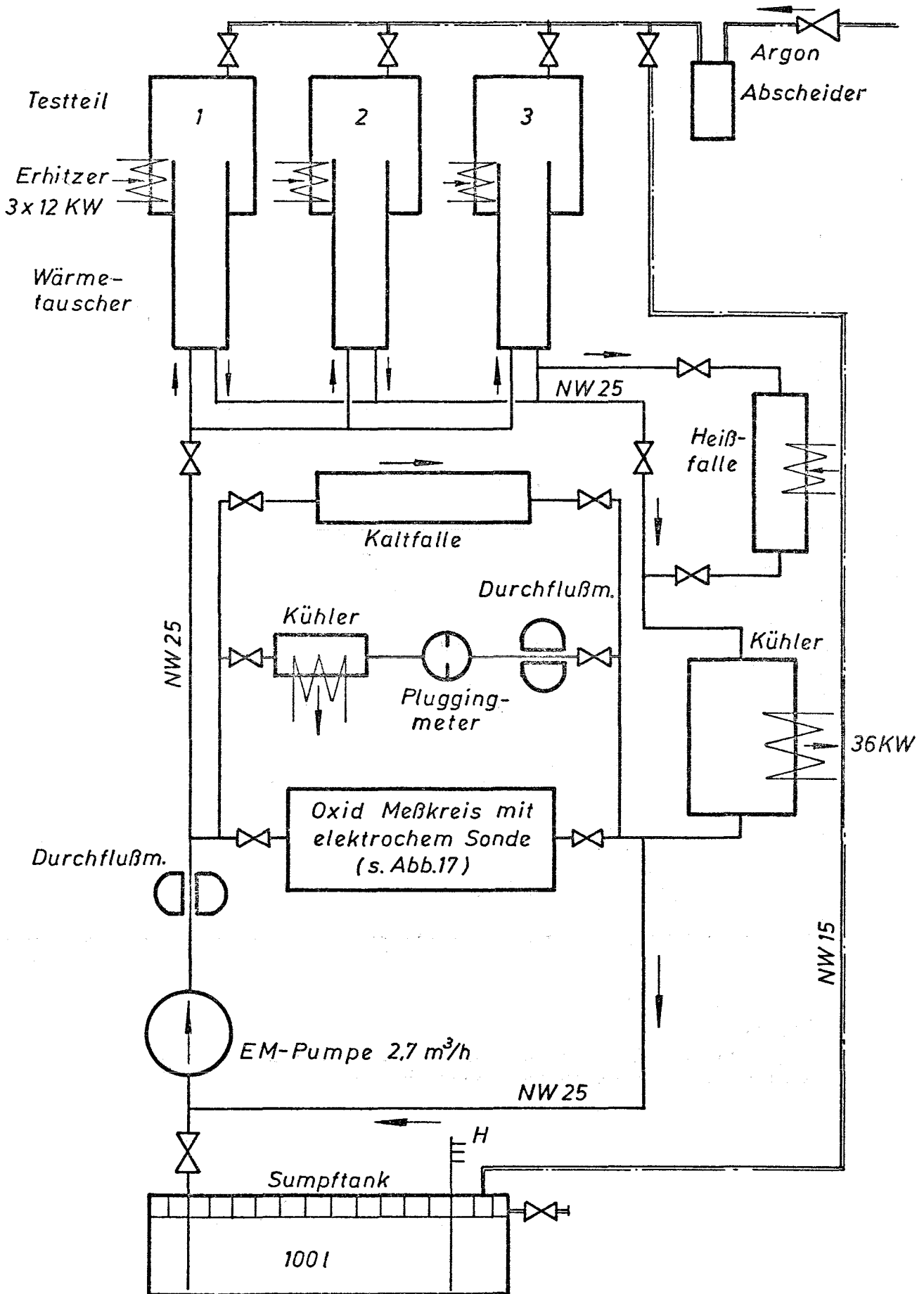


Bild 2: Schematische Darstellung des Natriumkreislaufs "Cerberus", mit Pumpkreislauf, Testteilen mit vorgeschalteten Erhitzern und Wärmetauschern sowie Meßnebenkreisen.



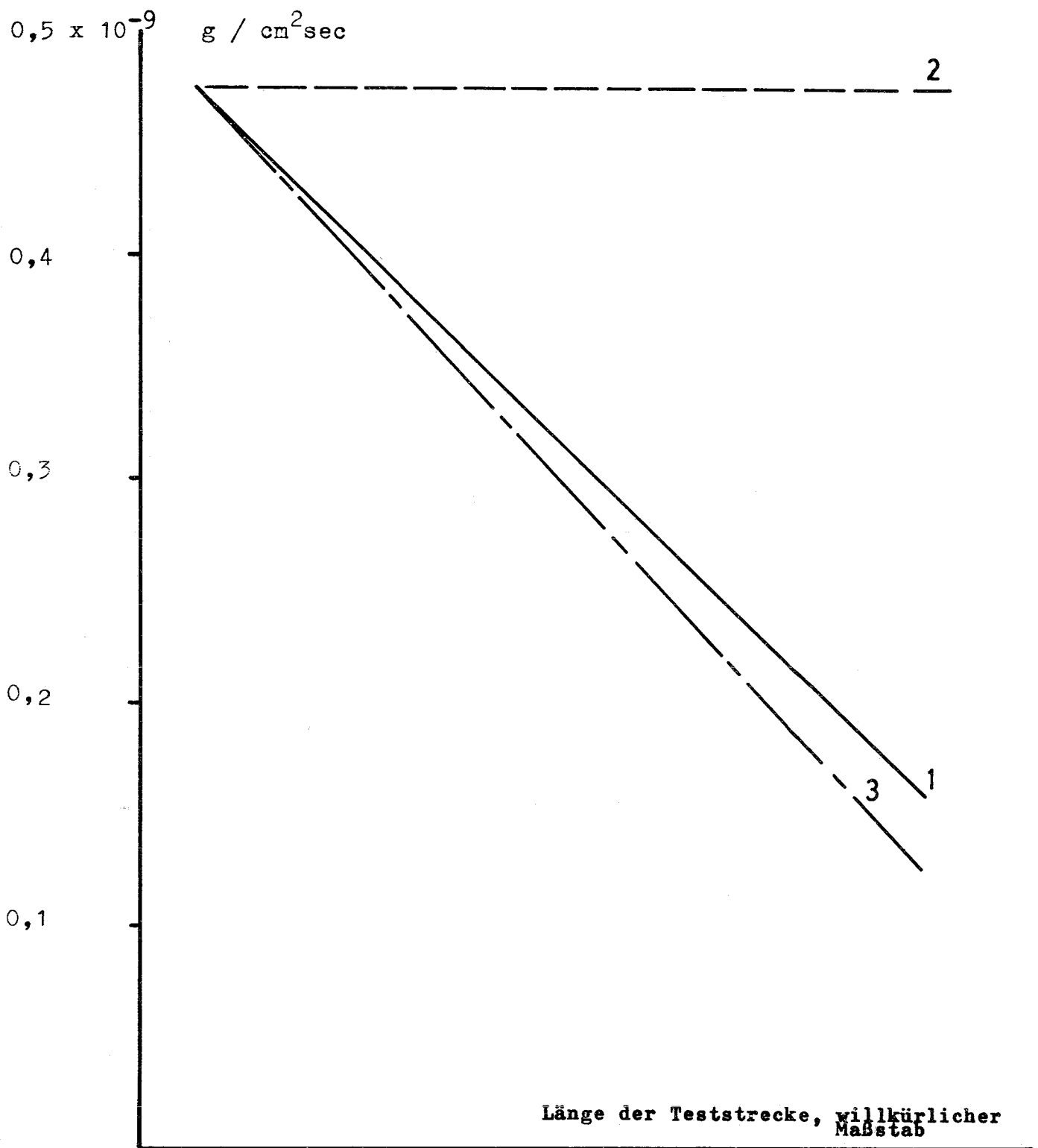


Bild 3:

Die Gerade 1 gibt die durch den "Downstream"-Effekt verursachte Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit nach P.Roy u.a. (4) an, Gerade 2 entspricht dem aus der geringen Änderung der Konzentration zu erwartenden Effekt und Gerade 3 ergibt sich als Wirkung einer Verminderung der Temperatur um  $25^{\circ}\text{C}$  und einer Abnahme der O-Aktivität von 10 auf 5 ppm, berechnet aus den Daten, die im Bild 4 aufgezeichnet sind.

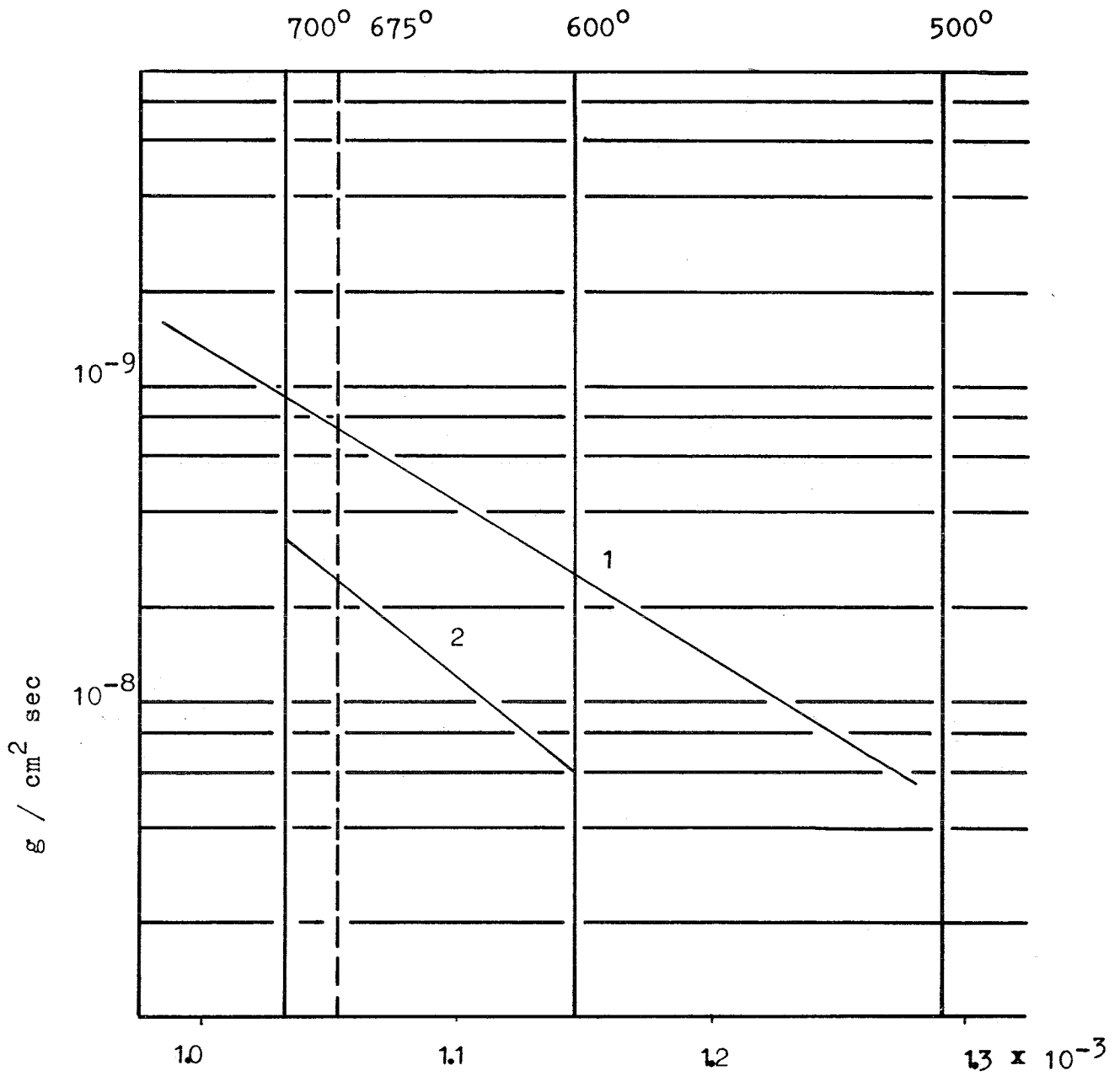


Bild 4:  
 Korrosionsraten in Abhängigkeit von der Temperatur für Sauerstoff-  
 aktivitäten von 10 ppm (Gerade 1) und 5 ppm (Gerade 2) im Natrium  
 nach Angaben von Thorley (7).