

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

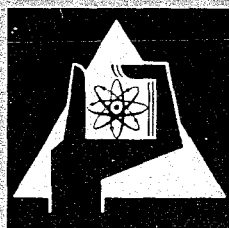
Dezember 1968

KFK 927

Institut für Reaktorentwicklung

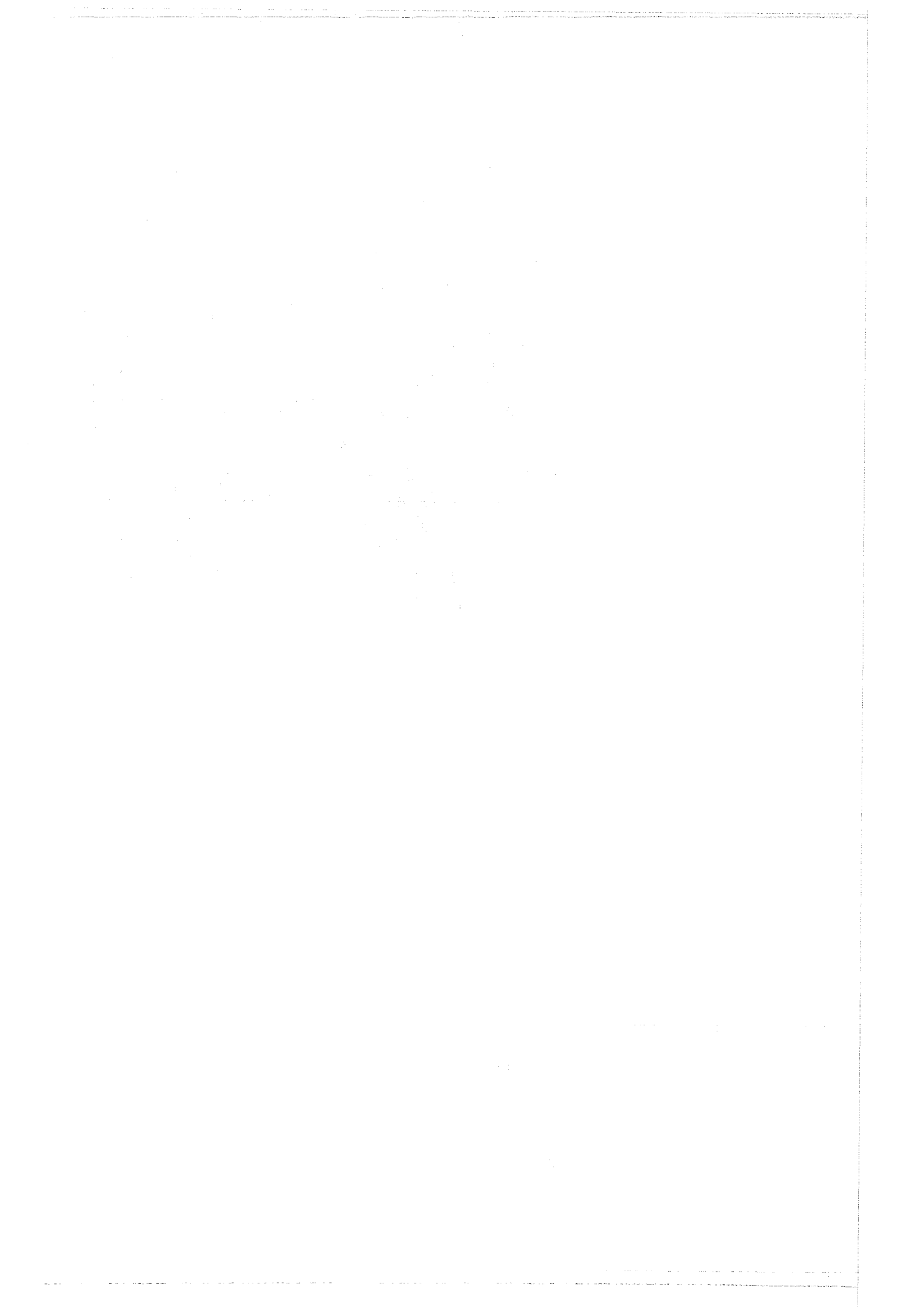
Ein hochreines Schutzgassystem für den Einsatz  
hochschmelzender reaktiver Metalle bei hohen Temperaturen

F. Bukau



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Dezember 1968

KFK 927

Institut für Reaktorentwicklung

Ein hochreines Schutzgassystem für den Einsatz  
hochschmelzender reaktiver Metalle bei hohen Temperaturen

---

F.Bukau

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes the need for transparency and accountability in financial reporting.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It includes a detailed description of the experimental procedures and the statistical tools employed to interpret the results.

3. The third part of the document presents the findings of the study. It includes a series of tables and graphs that illustrate the key results and trends observed during the course of the research.

4. The fourth part of the document discusses the implications of the findings and offers suggestions for further research. It highlights the potential applications of the study and the need for continued exploration in this field.

5. The fifth part of the document provides a summary of the overall conclusions and a final statement of the author's appreciation for the support and assistance provided throughout the project.

6. The sixth part of the document includes a list of references and a bibliography, providing a comprehensive overview of the sources consulted during the research process.

7. The seventh part of the document contains a detailed appendix of data and supplementary information, allowing readers to access the raw data and additional analyses used in the study.

8. The eighth part of the document includes a final section on the author's contact information and a statement of the work's availability for review and citation.

<u>Inhalt</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Schutzsysteme für reaktive Metalle	3
3. Eigenschaften und Einsatz von Niob und Tantal	4
3.1 Wahl des Werkstoffes	4
3.2 Einfluß von Gasen auf Ta und Nb	4
3.2.1 Wasserstoff	4
3.2.2 Sauerstoff und Stickstoff	4
3.2.3 Gaslöslichkeit	5
3.2.4 Schutzüberzüge	8
4. Schutzgassysteme	10
4.1 Wahl des Schutzgases	10
4.2 Gasreinigungsmethoden	10
4.2.1 Physikalische Reinigungsmethoden	12
4.2.2 Chemische Reinigungsmethoden	15
4.2.3 Wahl des Gasreinigungssystems	17
4.3 Das Schutzgassystem	18
4.3.1 Die Abdichtung des Schutzgassystemes	19
4.3.2 Überwachung der Schutzgasqualität	20
4.3.2.1 Meßmethoden	20
4.3.2.2 Die EMK-Messung mit Festkörperelektrolyt	21
4.3.3 Schutzbehälter	24
4.3.4 Betrieb des Schutzgassystems	25
5. Zusammenfassung	29
6. Literatur	31
7. Tabellen und Bilder	35

## 1. Einleitung

Hochschmelzende Metalle der V A-Gruppe sind in letzter Zeit in der Verfahrenstechnik sowie Kern- und Energietechnik zu erheblichem Interesse gelangt, insbesondere wegen ihrer hohen Warmfestigkeit und ihrer hohen Schmelztemperatur neben anderen bevorzugten Eigenschaften. In bestimmten Bereichen höherer Temperaturen lassen sich viele technische Probleme überhaupt nur mittels Einsatz dieser Metalle lösen. Das gilt besonders für die Hochtemperaturtechnik wie sie sich z.B. bei der Untersuchung hoher Wärmeflüsse mit Natrium als Kühlmittel darstellt.

Natrium ist ein bevorzugtes Reaktorkühlmittel, das im Hinblick auf Wärmefluß und Betriebstemperatur noch ein beachtliches Entwicklungspotential in sich birgt. Um die technischen Grenzen des Einsatzes von Natrium kennenzulernen, wurde ein Forschungsprogramm aufgestellt, eine Experimentiereinrichtung entworfen und in wesentlichen Teilen bereits gebaut. Als absolute Grenze des Wärmeflusses muß der kritische Wärmefluß (CHF)<sup>\*</sup> angesehen werden, der von verschiedenen Parametern abhängig ist. Bei Natrium im Zwangslauf liegt der CHF in dem technisch interessanten Druckbereich so hoch, daß er mit den üblichen Beheizungsverfahren im Experiment bisher noch nicht dargestellt werden konnte. Die größte Chance, hohe Wärmeflüsse im Natrium zu untersuchen, unter möglicher teilweiser Einbeziehung des CHF, bietet die Beheizung mittels Hochfrequenz-Induktionsheizung, die hier auch vorgesehen ist. Die Grenzen des Experimentierbereiches werden dann sehr stark durch das verwendete Strukturmaterial bestimmt. Die Siedekurve des Natriums (Bild 1) als Grenzkurve betrachtet, zeigt deutlich die Notwendigkeit, die Versuchseinrichtung für Betriebstemperaturen von 1000 ° - 1100 °C auszuliegen. Unter Berücksichtigung der sich bei hohen Wärmeflüssen ergebenden, von der Wärmeleitfähigkeit und der Wandstärke abhängigen, großen Temperaturdifferenz in der beheizten Wand, muß das Wandmaterial noch über der vorgenannten Temperatur eine ausreichende Dauerstandfestigkeit besitzen. Es läßt sich leicht nachweisen, daß die vorgesehenen Experimente mit warmfestem Edelstahl unmöglich und mit Ni- oder CO-Legierungen nur sehr eng begrenzt möglich sind. Eine ausreichende Basis, für das technisch wie wissenschaftlich recht interessante Forschungsprogramm, wird nur bei Einsatz hochschmelzender Werkstoffe erreicht, die neben einer großen Warmfestigkeit und ausgezeichneter Wärme-

---

<sup>\*</sup>CHF = Critical Heat Flux, manchmal als "burn out-Punkt" bezeichnet

leitfähigkeit noch weitere Vorzüge haben.

Ausgewählt wurde die Legierung Nb-1 Zr, deren Korrosionsbeständigkeit gegenüber Alkalimetallen mit geringem  $O_2$ -Gehalt hinreichend nachgewiesen [1,2,3,4,5] und deren allgemeine Eignung für Alkalimetall-Hochtemperatursysteme bestätigt wurde [6,7,8,9].

## 2. Schutzsysteme für reaktive Metalle

Neben wesentlichen Vorzügen, die der Einsatz der hochschmelzenden Metalle bietet, ergibt sich als belastender Nachteil die Notwendigkeit, dieses Material vor dem Zugang von reaktiven Gasen, wie z.B.  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  und  $H_2O$  zu schützen. Die Anforderungen, die dabei an die Reinheit der umgebenden Atmosphäre gestellt werden, sind recht hoch, so daß in manchen Fällen die gesamte Anlage in einen evakuierten Behälter gestellt wurde. Wenn ein hinreichend hohes Vakuum gehalten werden kann, ist ein ausreichender Schutz des Materials möglich. Eine generelle Lösung des Problems ist damit aber nicht gegeben, weil nicht in allen Fällen mit Vakuum gearbeitet werden kann. Im vorliegenden Falle scheidet diese Lösung aus, wegen der verwendeten Hochfrequenz-Induktionsheizung und weil Kühlgas benötigt wird, das gleichzeitig auch Schutzgas ist. Beim Einsatz von Vakuum ergibt sich auch noch ein um 1 at höherer Innendruck der Bauteile gegenüber dem Außendruck und die damit verbundene höhere Belastung.

Letztlich hängt die Aufnahme der reaktiven Gase von dem Strukturmaterial, aber in bevorzugtem Maße von der Temperatur und dem Partialdruck dieser Gase ab, so daß ein ausreichender Schutz auf beiden Wegen erreicht werden kann (Vakuum oder hochreines Schutzgas). Aus vorgenannten Gründen kann man aber ein hochreines Schutzgassystem als generelle, umfassendere Lösung ansehen.



### 3. Eigenschaften und Einsatz von Niob und Tantal

#### 3.1 Wahl des Werkstoffes

Die notwendige Auswahl des Werkstoffes innerhalb der hochschmelzenden, hochwarmfesten Metalle wird sich immer nach dem jeweiligen Verwendungszweck richten müssen. Bei komplizierteren Apparatebauteilen, bei denen sie gut spanlos und zerspanend verformbar und allgemein gut verarbeitbar sein müssen, kommen als Favoriten für die Alkalimetall-Technik Niob und Tantal in Betracht. Diese beiden Metalle gehören zur gleichen Gruppe und haben demzufolge auch gleichgeartete Eigenschaften. Am Beispiel dieser beiden Metalle sollen die qualitativen und im speziellen auch quantitativen Zusammenhänge mit dem Schutzgassystem untersucht werden.

#### 3.2 Einfluß von Gasen auf Ta und Nb

##### 3.2.1 Wasserstoff

Wasserstoff ist besonders unterhalb 800 °C in Nb und Ta stark löslich und bildet dann stabile Hydride, die zu einer Versprödung führen. Diese Versprödung kann so stark sein, daß man dann, wie in der Praxis angewendet, leicht Metallpulver herstellen kann, weil der Wasserstoff oberhalb 800 °C wieder abgegeben wird [24].

Der H<sub>2</sub>-Partialdruck im Schutzgas braucht nicht extrem niedrig zu sein, um in dem hier interessierenden Temperaturbereich oberhalb 800 °C die H<sub>2</sub>-Aufnahme so niedrig zu halten, daß keine negativen Einflüsse damit verbunden sind. Er sollte aber andererseits beim Auftreten niedrigerer Temperaturen niedrig genug sein, um dann keine Versprödung auftreten zu lassen. Wenn bei der Reinigung des Schutzgases, wie unter 4.2 behandelt, der H<sub>2</sub>-Restgehalt etwa auf das gleich niedrige Niveau gebracht wird wie O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>, dann ist eine Härtesteigerung durch Wasserstoffaufnahme ganz sicher ausgeschlossen.

##### 3.2.2 Sauerstoff und Stickstoff

Das Aufnahmevermögen von Sauerstoff und Stickstoff in Ta und Nb ist recht groß, aber leider verbunden mit beachtlichen Änderungen der spez. Eigenschaften, so daß dann unter Umständen der Werkstoff unbrauchbar wird.

Neben einer reinen Löslichkeit mit Mischkristallbildung ergeben sich Oxyd- und Nitridbildungen verschiedener Modifikationen [18 bis 27]. Auf metallkundliche Zusammenhänge kann hier nicht eingegangen werden, sondern nur auf

die qualitativen Auswirkungen.

Für den Konstrukteur und den Einsatz dieser Materialien ist wohl besonders die Veränderung der elektr. und mech. Eigenschaften von Bedeutung. Bei ersteren ist neben der Veränderung der paramagnetischen Suszeptibilität die Veränderung des elektr. Widerstandes von besonderer Bedeutung. Im Hinblick auf den Sauerstoff ist die Größe des elektr. Widerstandes ein Maß für den Anteil des gelösten Sauerstoffes im Metall. [19,21,23,25] Bei den mechanischen Eigenschaften sind es besonders der Elastizitätsmodul und die Härte, die sich mit zunehmender Gasaufnahme vergrößern. Damit verändern sich auch die Zugfestigkeit, die sich erhöht, die Einschnürung und die Dehnung, die stark absinken [22]. Besonders der starke Anstieg der Härte fällt dabei auf, der mit der starken Abnahme der Dehnung und Einschnürung den spröden Charakter kennzeichnet. Wenn keine anderen Kriterien entscheidend sind für den zulässigen Sauerstoffgehalt, kann die Aufhärtung und der damit verbundene Abfall der Einschnürung und Dehnung als Kriterium angesehen werden. Im Falle des Systemes Ta-Sauerstoff (Bild 2) würde dann die zulässige Grenze bei etwa 0,4 - 0,6 Atom % Sauerstoff liegen. Andererseits liegt dieser Grenzwert für den in Betracht gezogenen Temperaturbereich unterhalb der Löslichkeitsgrenze, oberhalb der eine Oxydation stattfindet und dann noch weitere nachteilige Einflüsse wirksam werden [22,26]. Die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze sollte man beim praktischen Materialeinsatz im längerzeitigen Betrieb tunlichst vermeiden.

Qualitativ gleiche Zusammenhänge ergeben sich für das System Nb-Sauerstoff.

Für Stickstoff gelten ebenfalls ähnliche Zusammenhänge, aber mit wesentlich abgeschwächter Bedeutung, weil die Diffusion von Stickstoff in das Metall um mehrere Zehnerpotenzen geringer ist als die von Sauerstoff. Es soll erwähnt bleiben, daß der Einfluß von Stickstoff auf die Härte noch größer ist als der von Sauerstoff [23]. Jedoch beeinflusst die gleichzeitige Lösung von Stickstoff die Sauerstoffaufnahme in günstigem Sinne, sie verringert die Aufnahmegeschwindigkeit, verändert aber nicht die Gaslöslichkeitsgrenze. In einem gewissen Umfang ist der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzbar. Wenn man nun voraussetzt, daß Stickstoff im Schutzgas immer nur gleichzeitig mit Sauerstoff vorhanden sein wird und die Konzentrationen gleiche Größenordnung haben, dann verliert der primäre Einfluß des Stickstoffes etwas an Bedeutung, gegenüber dem Sekundäreinfluß im Hinblick auf die Sauerstoffaufnahme. Agapova u.a. fanden, daß bei Legierungen das jeweilige Legierungselement das Adsorptionsvermögen der Legierung dahin-

gehend beeinflusst, wie das Adsorptionsvermögen des Legierungselementes zu dem des Basismaterials liegt [10]. Sie fanden auch eine stärkere Sauerstoffaufnahme aus dem Heliumschutzgas gegenüber einer Sauerstoffaufnahme aus dem flüssigen Natrium. Die bestimmende Größe für die Sauerstoffaufnahme ist dann viel mehr durch die Sauerstoffabgabe des Natriums gegeben und weniger durch die Sorptionsvorgänge am und im Wandmaterial wie auf der Gasseite.

### 3.2.3 Gaslöslichkeit

Während im Bereich höherer Temperaturen bei Nb und Ta eine Entgasung stattfinden kann und sich somit zwischen Partialdruck und Temperatur der Gase in der Umgebung und der Konzentration im Metall und dessen Temperatur ein Gleichgewicht einstellen wird, ist mit einer entsprechenden Entgasung im Temperaturbereich unterhalb etwa 1600 - 1700 °C nicht zu rechnen [18]. Zumindest würde ein Gleichgewichtszustand im unt. Temp.-Bereich kaum erreicht werden können, sofern sich dafür ebenfalls Druck-Konzentrations-Isothermen für den stationären Zustand definieren lassen. Bekannt ist die von Druck und Temperatur abhängige Löslichkeit der Gase, aber z.B. eine Gleichgewichtseinstellung der Oxydbildung über die Löslichkeit hinaus erscheint fragwürdig [22,27].

Von besonderem Interesse ist also die Sauerstofflöslichkeit und der zeitliche Verlauf der Sauerstoffaufnahme, insbesondere im Temperaturbereich von 800 - 1600 °C. Hierüber gibt es aus neuerer Zeit mehrere recht interessante Arbeiten [19-23,25,26].

Auf die Kinetik der Gasumsetzung haben verschiedene physikalische Vorgänge einen Einfluß, geschwindigkeitsbestimmend bezüglich der Gasaufnahme werden aber immer nur 1 oder 2 Vorgänge sein. Das gilt besonders dann, wenn die Temperaturen hoch sind und die Gaspartialdrücke niedrig. Zunächst müssen die Gasmoleküle die Möglichkeit haben, aus dem Gasraum an die Materialoberfläche zu gelangen, um dort adsorbiert zu werden. Diese Adsorption ist zunächst einmal abhängig von der sich aus der kinetischen Gastheorie errechnenden Stoßzahl und der parameterabhängigen eigentlichen Adsorption. Ein wichtiger Parameter ist die sich anschließende Dissoziation der Gasmoleküle, deren Chemisorption und Lösung im Metallgitter. Die sich anschließende notwendige Diffusion im Metallgitter selbst ist bei der Lösung von Stickstoff eine geschwindigkeitsbeeinflussende Größe, aber nicht bei der Lösung von Sauerstoff.

Die auf der Oberfläche auftreffenden Sauerstoffmoleküle können als physikalisch adsorbiert angesehen werden. Solange ihre Zahl hinreichend groß ist, wird die Lösungsgeschwindigkeit von der energetisch sehr aktiven Dissoziation, Chemiesorption und Lösung bestimmt. Das Verhältnis dieser 2 bestimmenden Vorgänge ist als Reaktionskoeffizient bezeichnet worden [19,20] mit

$$r = \frac{v}{\frac{\gamma \cdot p}{\sqrt{2 \pi m k T}}}$$

v = Reaktionsgeschwindigkeit  
 p = Sauerstoffpartialdruck  
 γ = Konstante  
 m = Molekülmasse  
 k = Boltzmann'sche Konstante  
 T = Gastemperatur

also dem Verhältnis von gelöstem Sauerstoff zu angebotenen Sauerstoff. Nicht überraschend zeigt sich eine beachtliche Streuung der experimentell gefundenen Kurven für stationäre Zustände bei den einzelnen Experimentatoren. Ganz allgemein wird r aber mit zunehmender Temperatur größer, bleibt jedoch immer unter 1. Mit abnehmender Temperatur bestimmt mehr die Chemiesorption, mit zunehmender Temperatur der Transport die Begasungsreaktion. Die von Hörz gefundenen Kurven zeigt Bild 6. Danach ist Niob reaktionsaktiver als Tantal. Mit zunehmendem Druck verschieben sich die Kurven zu größeren r-Werten. Die wichtige Größe der Reaktionsgeschwindigkeit wird schließlich angegeben mit

$$v = \frac{19,1 p}{1 + 1,31 \cdot 10^{-3} \exp(7,15 \cdot 10^3/T)} \quad \text{für Niob}$$

und

$$v = \frac{19,1 p}{1 + 1,11 \cdot 10^{-1} \exp(5,8 \cdot 10^3/T)} \quad \text{für Tantal.}$$

Man muß aber nun erwarten, daß bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken immer der Transport zur Oberfläche zur bestimmenden Größe wird, und damit auch die durch die Konstruktionen bestimmte Geometrie.

Kofstad und Espevik [20] wiesen auf die 3 Bereiche der Sauerstoffaufnahme von Niob hin. Ein linearer Anfangsbereich wird abgeschlossen durch die Grenze der Löslichkeit in Mischkristallen. Daran schließt sich ein parabolischer Verlauf der Oxydation an, gefolgt von einem flacheren linearen Verlauf

einer weiteren Oxydationsstufe. Interessant ist in diesem Zusammenhang nur der lineare Verlauf der reinen Lösung und die Grenze der Löslichkeit. Die Grenze der Löslichkeit ist selbstverständlich stark temperaturabhängig, während sich kein Hinweis auf eine Druckabhängigkeit ergab [21].

Auch für die maximale Löslichkeit wurden unterschiedliche experimentelle Ergebnisse ermittelt. Offensichtlich gut liegende Mittelwerte fanden Gebhardt und Rothenbacher nach der Beziehung

$$\ln c_{\max} = 3,829 - \frac{7700}{R \cdot T}$$

für das System Niob-Sauerstoff [21], und Gebhardt, Seghessi für Tantal-Sauerstoff [31], siehe Bild 7.

Qualitativ gleiche Zusammenhänge ergeben sich beim System Tantal-Sauerstoff [26,30].

Zusammenfassend kann für den Temperaturbereich von 800 - 1400 °C gesagt werden:

1. Die maximale Sauerstofflöslichkeit ist temperatur-, aber nicht druckabhängig.
2. Die Aufnahmegeschwindigkeit für Sauerstoff ist temperatur- und druckabhängig.
3. Geschwindigkeitsbestimmend sind bevorzugt die Dissoziation, Chemisorption und der damit verbundene Lösungsvorgang.
4. Bei extrem niedrigen O<sub>2</sub>-Partialdrücken muß die physikalische Adsorption stärker geschwindigkeitsbestimmend sein.
5. Ein Gleichgewichtszustand zwischen Gasdruck und Gaslösung im Metall ist in diesem Temperaturbereich nicht zu erwarten.
6. Niob ist gegenüber Sauerstoff reaktiver als Tantal.

#### 3.2.4 Schutzüberzüge

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, geeignete Schutzschichten zu entwickeln, um die reaktiven Metalle vor der Gasaufnahme zu schützen. Aussichtslos sind dabei alle Überzüge, die nicht gasdicht - also porös - sind und die selbst eine hohe Gasdiffusion besitzen. Ein Hauptkriterium ist auch die notwendige

Haltbarkeit bei den auftretenden hohen Temperaturwechseln beim An- und Abfahren der Anlage über einen Temperaturbereich von über 1000 °C. Die Haltbarkeit scheitert an der Unmöglichkeit, Kombinationen zu finden, die gleiche Ausdehnungskoeffizienten haben.

Am ehesten können diesen Anforderungen Diffusionsschichten gerecht werden, die dann aber die duktilen Eigenschaften des Grundmetalles verlieren und immer wieder zur Rißbildung neigen.

Mit diesen intermetallischen Verbindungen ergeben sich zum Teil negative Nebenerscheinungen, die letztlich zu einer sehr kurzen Lebensdauer der Schutzschichten führen. Bei den Aluminiden von 10 bis 50 und den Siliziden evtl. bis zu 500 Stunden [32].

Eine geeignete Schutzschicht, die für komplette Apparateile geeignet erscheint, ist noch immer nicht gefunden worden, wenn es diese Möglichkeit überhaupt gibt.

#### 4. Schutzgassysteme

##### 4.1 Wahl des Schutzgases

Die Auswahl geeigneter Schutzgase ist aus verständlichen ökonomischen und technischen Gründen sehr stark eingeschränkt und besteht praktisch nur zwischen Argon und Helium.

Die Wahl zwischen diesen beiden Gasen ist dann schließlich eine rein technische Entscheidung, wenn man berücksichtigt, daß die jeweiligen Investitionskosten für eine Reinigungsanlage nicht stark unterschiedlich sind.

An ein hochreines Schutzgassystem, wie es beim Einsatz von reaktiven Materialien bei hohen Temperaturen erforderlich ist, sind eine Reihe Forderungen zu stellen, die auch die Wahl des Schutzgases mitbestimmen.

1. Das Schutzgas muß marktgängig sein.
2. Das Gas muß bereits in einem relativ reinen Zustand bezogen werden können.
3. Das Gas muß mittels handelsüblichen Armaturen, Apparaten, Gebläsen usw. betrieben und versorgt werden können.
4. Keine Reaktionen, Korrosion etc. des Gases mit den Strukturmaterialien und dem Fluid oder Arbeitsmaterialien und der Einrichtung.
5. Es müssen sichere und nicht zu aufwendige Reinigungsmethoden anwendbar sein.
6. Es muß eine sichere Betriebsmessung des Reinheitsgrades möglich sein, die mit tragbarem Aufwand eine Grenzwertsignalgabe ermöglicht.
7. Das Gas muß evtl. bei Verwendung als Kühlgas ein geeigneter Wärmeträger sein können.

Im Hinblick auf diese vorgenannten Punkte kann die Entscheidung zwischen Ar und He nur durch die Punkte 5. und 6. bedingt sein.

##### 4.2 Gasreinigungsmethoden

Es gibt zahlreiche Methoden zur Trennung und Reinigung von Gasen, wobei hier nur auf die Methoden eingegangen werden soll, die für Ar

bzw. He geeignet sind und besonders in dem hier in Betracht kommenden Reinheitsgradbereich. Dabei sollte zugrunde liegen, daß beide Gase als sogenannte reine oder hochreine "Technische Gase" auf dem Markt in Flaschen oder sogar als Flüssiggase zu beziehen sind.

Hochreine Gase, mit einer Reinheit von z.B. 99.999, sind sehr teuer und werden in der Regel nur für Arbeiten im Labormaßstab gekauft, aber nicht für Anlagen im technischen oder halbtechnischen Maßstab.

Wenn es darum geht einen Schutzgaskreislauf zu betreiben, und von der zu schützenden Anlage her, wie allgemein zu erwarten, mit Gasverunreinigungen zu rechnen ist, dann muß trotz anfänglicher Füllung mit reinem Gas nach Evakuierung eine zusätzliche Gasreinigung mit vorgesehen werden. Die anfallenden Verunreinigungen können verfahrensbedingt sein, oder durch Leckagen und Gasabgabe der Festkörperoberflächen. Ein offener Kreis mit permanenter Zulieferung von frischen reinen Gasen wird ohnehin nur in seltenen Fällen und kurzzeitigem Betrieb anwendbar sein (z.B. beim Schweißen) und schon gar nicht, wenn das Schutzgas noch zusätzliche Funktionen hat, wie z.B. die Wärmeübertragung.

Es soll also hier nur der geschlossene Schutzgaskreis mit angeschlossener Gasreinigung betrachtet werden, der auch gleichzeitig als Kühlgaskreis benutzt werden kann.

Hauptkriterien für die Wahl des Reinigungssystems sind die verlangte Reinheit, Arten und Größe der Verunreinigungen und die Durchsatzmengen.

Geht man von einem zulässigen Restgehalt der einzelnen zu beseitigenden Verunreinigungen in der Größenordnung von 1 vpm aus, siehe hierzu Abschnitt 3.2.3, und läßt sich die Gesamtmenge abschätzen, die durch Leckage, Diffusion, Gasabgabe etc. anfällt, dann kann die Durchsatzmenge für die Gasreinigung bestimmt werden.

Als wesentlichste Verunreinigungsbestandteile können  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  und  $H_2O$  angesehen werden.

Materialien, die Kohlenwasserstoffe und sonstige andere Gase abgeben, sollten in Systemen, wie sie hier behandelt werden, sowieso nicht eingesetzt werden.



Damit ergibt sich nunmehr die Aufgabe, aus einem relativ großen Gasvolumen mit kleinen Verunreinigungskonzentrationen noch so viel verunreinigendes Gas zu entfernen, daß die ständig anfallenden Verunreinigungen laufend abgeführt werden. Diese Bedingungen schränken die Auswahl an anwendbaren Gasreinigungsverfahren generell stark ein und weisen auf die Unmöglichkeit hin, eine Anlage mit tragbarem Aufwand einzusetzen, die sowohl im Anfahrzustand von hohen Konzentrationen aus auf die gewünschte Reinheit reinigt, wie auch bei sehr niedrigen Konzentrationen noch die notwendige Abscheidung vornimmt.

Wenn man also mit geringstem Aufwand eine Reinigungsanlage einsetzt, die mit ihrer begrenzten Kapazität nur im Bereich niedriger Konzentrationen den noch notwendigen Reinigungseffekt erzielt, dann muß für die Anfahrphase eine spezielle Technik angewendet werden.

Die sicherste Methode wäre die Evakuierung vor dem Einfüllen des reinen Gases, wobei mit zunehmendem Vakuum und zunehmender Zeit, während der die Anlage unter Vakuum steht, die Entgasung der Oberflächen immer besser wird. Selbstverständlich auch mit zunehmender Temperatur. Hierzu Richt- oder Grenzwerte anzugeben wäre nicht sehr sinnvoll, weil die Desorption von der Art der Materialien, deren Oberflächengröße und -geometrie, der räumlichen Ausdehnung der Anlage und der Temperatur abhängt.

Die Notwendigkeit einer gewissenhaften vorherigen Entgasung ist andererseits abhängig von der Leistungsfähigkeit der Schutzgasreinigungsanlage und deren zwischenzeitlicher Regenerierbarkeit.

Eine andere Methode wäre die mehrmalige Spülung mit reinem Schutzgas, die dann in Betracht kommt, wenn eine Evakuierung nicht möglich ist.

#### 4.2.1 Physikalische Reinigungsmethoden

Die physikalischen Reinigungsmethoden nutzen in der Regel die Unterschiede physikalischer Größen (Stoffwerte) der zu trennenden Komponenten aus. Die Trennwirkung wird also um so besser, je größer diese Unterschiede sind. Die Tabelle 1 zeigt nun recht deutlich, daß man Helium viel besser mit physikalischen Methoden von den begleitenden Gasen  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  und  $H_2O$  trennen kann als Argon. Das gilt auch im Hinblick auf die Adsorption, insbesondere die Tieftemperaturadsorption,

die gerade bei der hier vorliegenden Beseitigung von bereits kleinen Konzentrationen den anderen Methoden überlegen scheint. Siehe hierzu die kritischen Temperaturen, die ein gewisses Kriterium für die Adsorptionsfähigkeit sind [11, 13, 15].

Aus vorgenannten Gründen wird Helium als Schutzgas und eine Tieftemperaturadsorption als physikalische Reinigungsmethode alternativ in Betracht gezogen. Dann würde die Reihenfolge der Reinigungsschritte wie folgt verlaufen.

1. Man kann sicher annehmen, daß  $H_2$  gegenüber  $O_2$  in unterstöchiometrischer Konzentration anfällt, so daß die klassische Methode der katalytischen  $H_2$ -Oxydation hinreichend niedrige  $H_2$ -Restkonzentrationen liefert. Die Restkonzentration kann bei  $H_2 < 1$  ppm erwartet werden und liegt gut unterhalb der gewünschten Grenze.
2. Für die Beseitigung von  $H_2O$  gibt es, wie bei allen anderen Komponenten, ebenfalls mehrere Methoden. Die chem. Trockenmittel reichen meist in ihrer Wirksamkeit nicht aus, um die hier gestellten hohen Anforderungen zu erfüllen, wenn man von  $P_2O_5$  und einigen anderen absieht. Die äquivalente physikalische Methode ist hierzu aber die Adsorption an ein Molekularsieb etc., die verfahrenstechnisch einschließlich der Regeneration einfach zu handhaben ist und ganz sicher Restgehalte von der Größenordnung um 1 vpm erreichen kann. Der Restgehalt friert aus bei der sich anschließenden Tieftemperatur-Adsorption zur Beseitigung von  $O_2$  und  $N_2$  bei der Flüssig-Stickstoff-Temperatur von  $-196^\circ C$ . Der Restgehalt an  $H_2O$  liegt dann weit unter 1 vpm.

Man könnte selbstverständlich auf den Adsorber zum Trocknen verzichten, wenn man den Gesamtfeuchtigkeitsgehalt ausfriert und dafür einen hinreichend tieftemperierten Ausfrierraum vorsieht.

3. Wie vorerwähnt, ist für die Beseitigung der Restgehalte von  $O_2$  und  $N_2$  eine Tieftemperatur-Adsorption mit Molekularsieb oder Aktivkohlefilter in Betracht gezogen. Die Adsorption ist umso besser, je höher der Siedepunkt des Adsorpts liegt.

Die Siedepunkte von Helium einerseits und  $O_2$  und  $N_2$  andererseits liegen so weit auseinander, daß bei dieser Kombination ein optima-

ler Reinigungseffekt erzielt werden kann, der ohnehin von keiner anderen Kombination zu übertreffen ist. Es kann hier nicht auf die z.T. recht komplizierten Zusammenhänge der Adsorption eingegangen werden wie z.B. die Energetik, die Mehrkomponentenadsorption usw., sondern es sollen nur einige allgemeingültige qualitative Aussagen gemacht werden.

Die sogenannte Beladung des Sorbens wird ausgedrückt durch empirische Beziehungen, die Adsorptionsisothermen, wie z.B. die von Baedeker-Freundlich

$$A = a \cdot p^n$$

oder von Ostwald

$$K = \alpha k \frac{1}{\beta}, \text{ wobei } a, n, \alpha, \beta \text{ Konstanten sind}$$

und  $k$  die Konzentration im Gas,  $K$  die Konzentration an der Oberfläche des Adsorbens,  $A$  die pro Adsorbens festgehaltene Gasmenge und  $p$  der Druck des Sorbends ist [11-13].  $A$  ist dabei immer viel größer als  $p$  und die Konstanten sind abhängig von verschiedenen Parametern des Sorbens und der Temperatur. Mit abnehmender Temperatur wird die gewünschte Differenz  $A - p$  immer größer, so daß eine Tieftemperaturadsorption einen wesentlichen Gewinn bringt. Wenn man von der idealisierten Vorstellung eines Beladungsgleichgewichtszustandes ausgeht, dessen angenäherte Verwirklichung von der technischen Auslegung der Anlage abhängt, dann lassen sich aus den vorgenannten Beziehungen gewisse Charakteristiken ableiten, die hier von Interesse sind.

1. Die Beladung beginnt auf der Gaseintrittsseite.
2. Bei konstanten Gaseintrittsbedingungen wandert mit zunehmender Sättigung die Beladungszone zur Gasaustrittsseite, bis bei vollerer Sättigung die Gasaustrittskonzentration wieder ansteigt (Durchbruch).
3. Die Gas-Austrittskonzentration hängt von der Sorbens-Oberflächenkonzentration an der Gasaustrittsseite ab und damit von der vorhergegangenen Regeneration des Sorbens.

4. Die Aufnahmekapazität des Sorbens ist um so größer, je größer der Absolutdruck des Sorbens ist.

Damit ergeben sich für dieses Reinigungssystem einige wesentliche Operationskriterien. Für eine gegebene Anlage empfiehlt sich folgendes:

- a) Die Adsorption von  $O_2$  und  $N_2$  sollte bei möglichst tiefer Temperatur stattfinden, empfehlenswert die Temperatur des flüssigen  $N_2$ .
- b) Für die Erfassung der Sättigung des Adsorbens bzw. der Reinigungsanlage genügt die Messung des  $N_2$  oder  $O_2$ -Gehaltes am Gasaustritt, sowie auch als repräsentative Größe für den Gesamtreinigungseffekt.
- c) Die Regeneration richtet sich nach dem gewünschten Reinigungseffekt, der bei einer solchen Anlage unter 1 vpm erwartet werden kann. Je höher das Vakuum und die Temperatur bei der Regeneration sind und je größer deren Zeit ist, umso besser ist die dann zu erwartende Restkonzentration.
- d) Ein erhöhter Gasdruck erhöht die Aufnahmekapazität des Sorbens.
- e) Diese Reinigungsmethode schließt Argon als Schutzgas aus und bedingt die Verwendung von Helium.

#### 4.2.2 Chemische Reinigungsmethoden

Bei diesen Verfahren gibt es kein Problem der Wahl zwischen Helium oder Argon, beide Gase sind gleichermaßen als Schutzgas geeignet und beeinflussen nicht die gewünschten Reaktionen.

Während bei den physikalischen Verfahren durchaus mehrere Komponenten in einem Verfahrensschritt abgeschieden werden können, muß man bei den chemischen Verfahren unter Umständen für jede Komponente einen separaten Verfahrensschritt einfügen in einer nicht frei wählbaren Reihenfolge. Es gibt eine große Zahl chemischer Reinigungsmethoden, von denen aber für den vorliegenden Fall nur eine begrenzte Anzahl als technisch verwendbar in Betracht kommen. Bei einer willkürlichen Einteilung, unter Ausschluß weiterer Möglichkeiten, in die 3 Gruppen [11]

1. Gas-Festkörper-Reaktionen
2. Gas-Flüssigkeits-Reaktionen
3. Katalytische Gas-Gas-Reaktionen

konzentriert sich die Auswahl auf Gruppe 1. und 3.. Die 2. Gruppe weist auf den Einsatz von Alkali-Metallen hin, wie Natrium, Kalium oder Lithium, und bringt wegen seiner schwierigen Handhabung mehr Nachteile als Vorteile gegenüber den Verfahren der Gruppe 1. und 3.. Die katalytischen Reaktionen sind an entsprechende stöchiometrische Konzentrationsverhältnisse gebunden, wenn man eine komplizierte Dosierung ausschließt und sind hier nur für die  $H_2$ -Beseitigung interessant (siehe unter 4.2.1). Diese Methode bietet sich sehr vorteilhaft an, so daß für die  $H_2O$ -Beseitigung ebenfalls das unter 4.2.1 gesagte gilt. Man kann selbstverständlich rein chemische Verfahren der Trocknung anwenden, aber andererseits gibt es keinen Grund für die Beseitigung aller Komponenten nur physikalische oder nur chemische Verfahren anzuwenden. Diese strenge Trennung empfiehlt sich nur im Hinblick auf die  $O_2$ - und  $N_2$ -Abscheidung, die hier als Hauptkriterium der Schutzgasreinigung anzusehen ist.

Am weitesten verbreitet sind für  $O_2$  und  $N_2$  die Gas-Festkörper-Reaktionen. Während die  $O_2$ -Abscheidung nach dem klassischen Verfahren mit Kupfer oder einer modernen modifizierten Form sicher möglich ist und Restgehalte von  $O_2 < 1$  vpm erzielen läßt, ist die  $N_2$ -Abscheidung wesentlich problematischer. Andere Oxydationsverfahren verwenden z.B. Nickel- oder Palladiumkontakte mit gleich gutem Erfolg bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Die Stickstoffabscheidung geht mit vielen Materialien, wobei aber allgemein eine relativ lange Reaktionszeit erforderlich ist und die  $O_2$ -Abscheidung vorausgegangen sein sollte. Die optimalen Reaktionstemperaturen, die dabei eingehalten werden sollten, sind teilweise recht hoch und verlangen einen beachtlichen apparativen Aufwand. Im Labormaßstab lassen sich Restgehalte bei diesen Nitrierverfahren von  $< 1$  vpm  $N_2$  erreichen, aber wohl kaum bei technischen Anlagen [14, 16]. Für hochreine Edelgas-Schutzgassysteme sind Ti, Ca, V und Ti-Zr vielfach angewendet worden, wobei mit Ti- bzw. Ti-Zr-Schwamm schon umfangreiche praktische Erfahrungen gesammelt wurden. Diese sogenannte Hochtempera-

tur-Getterung, die bei 800 - 1000 °C durchgeführt wird, scheint recht problematisch zu sein im Hinblick auf Betriebstemperatur, Größe der spez. Reaktionsoberflächen, Reaktionszeit und oxydfreie Reaktion. Die Oxydationsgeschwindigkeit dieser Materialien kann, entsprechend der Affinitäten, 50 mal so groß sein, wie deren Nitrirgeschwindigkeit [16]. Damit wird die N<sub>2</sub>-Abscheidung das eigentliche Kriterium dieses chemischen Reinigungsverfahrens.

Diese Gettermaterialien sind in der Regel mit einfachen Mitteln nicht regenerierbar und müssen nach Sättigung erneuert werden.

#### 4.2.3 Wahl des Gasreinigungssystems

Wenn man die Forderung stellt, eine Gasreinigungsanlage für ein technisches Schutzgassystem mit geschlossenem Kreislauf sollte betriebsicher arbeiten, mit einfachen Mitteln regenerierbar und zu überwachen sein und auch noch bei kleinen Konzentrationen die zu beseitigenden Komponenten qualitativ ausreichend abscheiden, dann gibt es nicht sehr viel Variationsmöglichkeiten. Im hier vorliegenden Falle wurde eine geschlossene Anlage gewählt, die in der Reihenfolge H<sub>2</sub> katalytisch oxydiert, die H<sub>2</sub>O-Gehalte in einem Molekularsieb adsorbiert und O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> gemeinsam in einem weiteren tieftemperierten Molekularsieb adsorbiert, das mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Damit ist mit Helium auch gleich die Wahl des Schutzgases getroffen. Ein wichtiges Entscheidungskriterium war dabei die Art der Überwachung.

Bei der Hochtemperaturgetterung oder Getterung allgemein, wird man gezwungen sein, den Reststickstoffgehalt zu messen, um den Zeitpunkt der Sättigung und damit der notwendigen Regeneration bzw. Erneuerung der Einsätze der Reinigungsanlage nicht zu verpassen. Die Tieftemperaturadsorption gestattet als repräsentative Größe die Messung von O<sub>2</sub>, die als Betriebsmessung mittels Festkörperelektrolyten als EMK-Messung im Bereich O<sub>2</sub> < 1 vpm viel sicherer und genauer möglich ist, als alle anderen noch in Betracht kommenden Meßmethoden. Außerdem werden bezüglich des O<sub>2</sub> viel höhere Reinheitsforderungen an das Schutzgas gestellt als in bezug auf alle anderen Komponenten. Den Aufbau der gewählten Anlage zeigt das Bild 3 im Schema. Die Anlage ist für einen Nenndurchsatz von 13 Nm<sup>3</sup>/h ausgelegt und wird unter einem Druck von 16 ata be-

trieben. Zugrunde liegt diesem Konzept eine angenommene äquivalente Gesamtleckage des Schutzgassystems von  $10^{-2}$  Torr l/s bezogen auf Luft. Diese Gesamtleckage muß noch beseitigt werden können bei einem  $O_2$ -Gehalt im System, der nicht über 1 vpm steigen soll. Damit ergibt sich ein maximaler Restsauerstoffgehalt am Austritt aus der Reinigungsanlage von  $\leq 0,27$  vpm.

#### 4.3 Das Schutzgassystem

Das Schutzgassystem hat verschiedene wichtige technische Funktionen zu erfüllen, von denen hier einige allgemeingültige benannt werden sollen:

1. Die zu schützende Apparatur oder Versuchseinrichtung muß ausreichend mit hochreinem Schutzgas versorgt werden.
2. Die anfallenden Verunreinigungen durch Gasabgabe, Diffusion und Leckage müssen laufend beseitigt werden.
3. Wenn das Schutzgas noch einen Kühleffekt zu erfüllen hat, dann muß ein Kühlgaskreis mit Rückkühlbetrieb angeschlossen werden.
4. Die Qualität des Schutzgases muß ständig überwacht werden mit Grenzwertsignalisierung oder -abschaltung.
5. Das Schutzgassystem muß eine hohe Dichtheit erreichen, die der Qualität eines Feinvakuums bis Hochvakuum entspricht.
6. Der Arbeitsbehälter, der die Versuchseinrichtung beinhaltet, muß die notwendigen Montagemöglichkeiten gestatten, die vakuumdichten Durchführungen für die Instrumentierung beinhalten und alle wichtigen Bedienungen von außen her gestatten. Als zusätzliche Funktion muß der Schutzbehälter verhindern, daß bei irgendwelchen Störungen oder einem Bruch an der Versuchseinrichtung irgendwelche gefährlichen und hochtemperierten Medien ins Freie treten, er muß die Störquelle lokalisieren.

Wegen der Höhe der Betriebstemperaturen im primären Teil der Anlage, sowie aus anderen hier nicht zu behandelnden Gründen, kommt als Baumaterial für das Schutzgassystem wohl nur Edelstahl infrage.

#### 4.3.1 Die Abdichtung des Schutzgassystems

Bei der Verwendung von Edelstahl wird man weitgehendst Schweißverbindungen und Schweißkonstruktionen anwenden, für die ja eine hohe Dichtheit gesichert ist. Zwangsläufig ergeben sich eine Anzahl notwendiger lösbarer Verbindungen, ganz besonders am Schutzbehälter, der ja mit ausreichend großen Montageöffnungen versehen sein muß. Die Anforderungen an diese Abdichtungen sind sehr hoch. Die Dichtmaterialien sollten die Anwendung relativ hoher Anpreßkräfte gestatten, also nicht fließen, wie z.B. Teflon, sie sollten niedrige Diffusionskoeffizienten haben und diese Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen, mit denen hier gerechnet werden muß, nicht verlieren. Wenn man diesen Temperaturbereich für den Havariefall mit 200 bis 300 °C ansetzt, dann scheidet damit alle Kunststoffe und organischen Dichtungsmaterialien aus. Am sichersten werden diese Anforderungen von metallischen Dichtungsmaterialien erfüllt, die auch selbst die geringste Gasabgabe haben.

Es gibt zahlreiche erprobte Konstruktionen für lösbare Verbindungen mit metallischen Dichtungen, die hier nicht diskutiert werden sollen. Im vorliegenden Falle sollte die Konstruktion möglichst einfach sein und die Gewähr bieten, daß beim Austritt von heißem Natrium bei einem Leck des Testloops die Dichtheit über einen begrenzten Zeitraum noch sichergestellt ist. Dafür wurde eine einfache glatte Flanschverbindung gewählt, mit einem 2 mm Kupferdraht als Dichtung, der beim Anziehen der Flanschen verformt wird. Die Dichtflächen wurden geschliffen. Bei einer Verformung des Cu-Drahtes von 2 mm auf 1 bis 1,3 mm konnte, auch nach Aufheizung auf eine Temperatur von 200 °C, mit einem Leckdetektor, dessen Anzeigegrenze bei  $10^{-8}$  Torr l/s liegt, keine Anzeige festgestellt werden.

Zur Stromdurchführung sind in Sinterglas eingelassene Bolzen eingesetzt worden, deren Einsatztemperaturgrenze bei 350 °C liegt, deren Leckage  $10^{-10}$  Torr l/s beträgt.

Für Meßleitungen wurden handelsübliche gasdichte Durchführungen eingesetzt, die in Araldit D (ein Epoxy -Kunstharz) eingegossen werden, aber hinreichend geschützt sind vor höheren Temperaturen und verspritzendem Natrium.



Die Gesamtanlage erreichte eine Dichtigkeit, die einer Leckage von weniger als  $10^{-5}$  Torr l/sek entspricht (Grenze der Anzeigeempfindlichkeit des Lecktestgerätes). Zur qualitativen Beurteilung der Dichtigkeit und der geringen Diffusionsrate der Anlage mag die Tatsache gelten, daß sich in der Anlage nach guter Entgasung und Reinigung der repräsentative  $O_2$ -Gehalt im Beharrungszustand innerhalb von 17 Stunden nur um 0,46 vpm erhöht, genauer von 0,45 vpm auf 0,91 vpm. Dabei hat die Anlage eine gesamte Flanschdichtlänge von mehreren Metern. Diese Werte entsprechen einer äquivalenten  $O_2$ -Leckage von  $1,4 \cdot 10^{-5}$  Torr l/s und müssen als ausgezeichnet angesehen werden.

#### 4.3.2 Überwachung der Schutzgasqualität

Zur Kontrolle der Gasqualität sollte eine schnellanzeigende Betriebsmessung zum Einsatz kommen, die geeignet ist, über Grenzwertkontakte sofortige Steuer- oder Schaltvorgänge zu veranlassen. Es muß also kontinuierlich ein proportionaler Meßwert analog oder auch digital zur Verfügung stehen über einen großen Anzeigebereich von mehreren Zehnerpotenzen. Dabei muß diese Anzeige gerade im Bereich unterhalb 1 vpm noch eine hohe Genauigkeit haben. Eine Gesamtgasanalyse kommt dafür ganz sicher nicht in Betracht, sondern nur die Messung einer einzelnen repräsentativen Größe. Im Falle der Hochtemperaturgetterung als Reinigungsmethode zur Beseitigung von  $O_2$  und  $N_2$  wäre die Messung des  $N_2$ -Gehaltes die geeignete Größe (siehe Abschnitt 4.2.2) und im hier gewählten Falle der Tieftemperaturadsorption könnten im Hinblick auf die Reinigungsmethode  $N_2$  oder  $O_2$  gemessen werden. Wegen der weit größeren Bedeutung des Sauerstoffes als verunreinigende Komponente empfiehlt sich dessen Überwachung. Außerdem gibt es für die Messung des  $O_2$ -Gehaltes in den vorliegenden Größenordnungen mehr Möglichkeiten und Methoden als für  $N_2$ . Die vorgenannten Gründe waren wichtige Entscheidungshilfen bei der Wahl des Schutzgases bzw. des Reinigungsverfahrens.

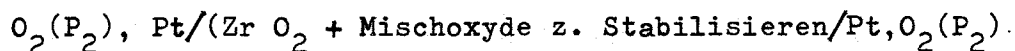
##### 4.3.2.1 Meßmethoden

Bei der vorliegenden Größenordnung der noch zu messenden Restgehalte handelt es sich um Spurenanalysen, für die die Auswahl der möglichen Meßverfahren sehr stark eingeschränkt ist [17]. Diese Anzahl wird

nochmals reduziert durch die Forderung eines Meßbereiches über 6 oder noch mehr Zehnerpotenzen. Allen dann noch in Betracht kommenden Verfahren ist hier die  $O_2$ -Messung mit Festkörperelektrolyten weit überlegen, das gilt auch für die Massenspektrometrie, Gaschromatographie und die elektrochem. Verfahren mit galvanischen Zellen nach Tödt und Hersch etc. Die Direktmessung mit Festkörperelektrolyt ist so einfach im Aufbau und so sicher im Betrieb, daß man ohne großen Aufwand an mehreren Stellen des Schutzgassystems gleichzeitig Geräte einsetzen und damit eine sichere Gesamtüberwachung durchführen kann.

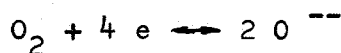
#### 4.3.2.2 Die EMK-Messung mit Festkörperelektrolyt

Hierbei handelt es sich um eine galvanische Kette mit festem Elektrolyt, für die es viele Kombinationen gibt. Im vorliegenden Falle wurde die  $O_2$ -Konzentrationskette



benutzt.

Diese Zirkonoxyd-Mischoxyde besitzen oberhalb etwa  $600^\circ C$  eine genügende Ionenleitfähigkeit aber keine elektronische Leitfähigkeit [28, 29]. An der Dreiphasengrenze Gas-Metall-Elektrolyt läuft die reversible Reaktion



ab, aber nur bei hohen Temperaturen. Existieren nun auf beiden Seiten des Elektrolyten unterschiedliche  $O_2$ -Partialdrücke, dann bildet sich zwischen den beiden Elektroden aufgrund der nur Sauerstoffionen leitenden Trennwand eine Potentialdifferenz aus. Wegen der Identität zu wässrigen Systemen muß dann bei beiderseitig gleichen Temperaturbedingungen im vorliegenden Falle

$$\Delta U = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{pO_2 I}{pO_2 II}$$

sein. Dabei sind

- R = Gaskonstante  
T = absolute Temperatur  
z = Wertigkeit  
F = Faraday-Konstante

Bei konstanter Temperatur ist dann die EMK direkt proportional dem natürlichen Logarithmus des  $O_2$ -Partialdruckverhältnisses. An beiden Seiten der eingebrannten porösen Platinschicht des Elektrolyten kann dann mittels Platindraht, damit keine zusätzlichen Einflußgrößen auftreten, die EMK abgenommen werden.

Der notwendige  $O_2$ -Vergleichsdruck auf einer Seite des oxydischen Halbleiters muß eindeutig definiert sein und kann als reiner Flaschensauerstoff oder mit Luft problemlos vorgegeben werden.

Wegen der reaktiven Eigenschaften der hochschmelzenden Metalle muß nach entsprechender Vorreinigung des Schutzgases infolge der Getterwirkung mit einem extrem niedrigen Rest- $O_2$ -Gehalt gerechnet werden. Dann wird die Frage interessant, wo die Grenzen der Direktmessung liegen. Sundermann und Wagner [28] haben dazu 3 Kriterien aufgestellt.

1. Es muß der Partialdruck  $pO_2$  I oder  $pO_2$  II oder auch beide oberhalb des Druckes liegen, bei welchem Festelektrolyten die relative Elektronenleitfähigkeit ansteigt. Langer [29] gibt den Meßbereich mit konstanter Ionenleitfähigkeit ohne Elektronenleitfähigkeit zwischen  $1 \cdot 10^{-32}$  bis  $6 \cdot 10^5$  ata an. Die untere Grenze ist hier ohnehin kein möglicher realistischer Wert und demzufolge kein Kriterium.
2. Der gemessene Partialdruck  $pO_2$  muß noch oberhalb statistisch auswertbarer Größen liegen. Sundermann-Wagner fordern dazu mindestens 1000 Molekülstöße pro Sekunde auf eine wirksame Meßfläche von  $1 \text{ cm}^2$ . Daraus ergibt sich eine untere Grenze eines repräsentativen gemessenen Druckes von  $10^{-20}$  ata.
3. Die durch den Meßstrom erzeugte Druckdifferenz sollte vernachlässigbar gegenüber dem zu bestimmenden Druck sein,

$$\Delta P \ll pO_2 \quad \text{wobei}$$

$$\Delta P = \frac{k^2 \cdot T^2 \cdot t}{16 \cdot e^2 \cdot R_i \cdot V} \ln \frac{p_{O_2 \text{ I}}}{p_{O_2 \text{ II}}} \quad \text{ist.}$$

- k = Boltzmann-Konstante
- T = absolute Temperatur
- t = Zeit
- e = Elementarladung
- R<sub>i</sub> = Ohm'scher Widerstand des Systems
- V = Meßvolumen

Dieser Grenzwert läßt sich durch geeignete konstruktive Maßnahmen immer beeinflussen mit den Größen T, R<sub>i</sub> und V, so daß keine Zeitdrift entsteht.

Unabhängig von diesen Grenzwerten ergeben sich verschiedene Fehlermöglichkeiten bei der Handhabung, wobei die bedeutungsvollsten Fehler die möglichen Undichtigkeiten und Diffusionsvorgänge sind. Die dabei auftretenden Fehler sind dann besonders gravierend, wenn sehr kleine Partialdrücke gemessen werden, weil dann bereits Spuren von Ausgleichsvorgängen zu beachtlichen Meßwertveränderungen führen. Diese Fehlmessungen ergeben dann immer zu hohe O<sub>2</sub>-Partialdrücke.

Es muß nicht nur der Elektrolyt absolut gasdicht sein, sondern auch die ganze Apparatur und Meßleitung. Die Diffusion durch einen PVC-Schlauch oder eine Ermeto-Verschraubung bei Metalleitungen entgegen dem Druckgefälle reicht schon aus zu einer beachtlichen Meßwertverfälschung.

Im Bereich dieses "know how" liegt die eigentliche Problematik dieses sonst exakten und sicheren Meßprinzips, das nicht einmal einer Eichung bedarf. Man muß dafür sorgen, daß an der Sonde eine repräsentative Gasprobe vorbeigeführt wird. Ähnliches gilt für die Zeitverzögerung der Anzeige der sonst praktisch trägheitslosen Messung.

Bild 4 zeigt die selbstgebaute und benutzte Apparatur. Mit einer dieser beiden Meßsonden wurde im Schutzbehälter ein glaubwürdiger extremer Wert von  $5 \cdot 10^{-21}$  ata O<sub>2</sub>-Partialdruck gemessen. Das wurde erreicht nach der Reinigung des Systems mit der Gasreinigungsanlage auf ca. 0,3 vpm O<sub>2</sub> und anschließender zusätzlicher Hochtemperatur-Getterung

im Schutzbehälter mit einer Tantal-Strahlungsheizung.

#### 4.3.3 Schutzbehälter

Der Schutzbehälter ist gleichzeitig Arbeitsbehälter, in dem die ganze Versuchsanordnung untergebracht ist, und der neben seiner Schutzfunktion noch viele andere wichtige Aufgaben zu erfüllen hat. Deutlich wird das anhand des Bildes 4, einer maßstäblichen Zeichnung des Behälters in der zweiten von drei Ausbaustufen. Die hohe verlangte Dichtigkeit, nach dem unter 4.3.1 beschriebenen Prinzip erreicht, bedingt relativ kräftige Flanschverbindungen, um zur Verformung der Dichtungen die notwendigen Kräfte aufzubringen.

Insgesamt sollte der Behälter einen möglichst kleinen Volumeninhalt haben, um die Gesamtmasse der Gasverunreinigungen klein zu halten und die Zeit für die notwendige Vorreinigung zu verkürzen.

Der nach dem Baukasten-Prinzip konstruierte zweckgerichtete Behälter sieht entsprechend dem Versuchsprogramm 3 Ausbaustufen vor. Zur ersten Ausbaustufe, für ein Vorversuchsprogramm, gehört das Schutzbehälter-Mittelstück, mit dem die bisherigen Versuche durchgeführt wurden, wobei der vorgenannte Wert von  $5 \cdot 10^{-21}$  ata  $O_2$ -Partialdruck gemessen wurde. Die zweite Ausbaustufe, für Komponentenuntersuchungen, zeigt das Bild 5 und zur dritten Stufe gehört dann noch ein entsprechendes Oberteil.

#### 4.3.4 Betrieb des Schutzgassystems

Die wichtigsten und notwendigen Bauelemente für ein geschlossenes Schutzgassystem sind

der Arbeits- und Schutzbehälter,  
die Gas-Reinigungsanlage,  
die Druckregelung für den Druck im Arbeitsbehälter,  
das Umwälzgebläse

und ein Pufferbehälter um die Druckregelung zu ermöglichen ohne Verluste des hochreinen Gases.

Im Bedarfsfall schließt sich an den Arbeitsbehälter noch ein Gas-Kühlkreis an. Damit ergibt sich ein Schema, wie es in Bild 8 dargestellt ist.

Interessant ist nun der zeitliche Verlauf der  $O_2$ -Konzentrationen im System an den verschiedenen Stellen beim Anfahren wie auch während des Versuchsbetriebes. Diese Zustände sollen hier näher betrachtet werden. Ansatz Bild 8.

$$(1) \quad m_1 = m_2 + m_3$$

$$(2) \quad - \frac{d \xi_S}{dt} = \frac{m_3 (\xi_S - \xi_c)}{m_s}$$

$$(3) \quad - \frac{d \xi_P}{dt} = \frac{m_2 (\xi_P - \xi_a)}{m_p}$$

$$(4) \quad m_1 \cdot \xi_a = m_2 \cdot \xi_P + m_3 \xi_S$$

$$(5) \quad m_3 (\xi_a - \xi_c) = m_3 (\xi_S - \xi_c) + m_2 (\xi_P - \xi_a)$$

Dabei werden  $m_1$ ,  $m_s$  und  $m_p$  konstante Größen sein, wenn sich die Druck- und Temperaturverhältnisse über die Zeit nicht ändern. Auch  $\xi_c$  wird konstant sein, solange der Adsorber voll aufnahmefähig ist (siehe unter 4.2.1).

Die Auflösung des vorgenannten Gleichungssystems führt zu den  $e$ -  
Funktionen

$$(6) \quad \xi_S = \xi_c + (\xi_{So} - \xi_c) \exp\left(-\frac{m_3}{m_s} t\right)$$

$$(7) \quad \xi_P = \xi_c + A \exp\left(-\frac{m_3}{m_s} t\right) + B \exp(-Ct)$$

mit 
$$A = \frac{\xi_{So} - \xi_c}{1 - \frac{m_P \cdot m_1}{(m_1 - m_3) m_s}}$$

$$B = \xi_{Po} - \xi_c - \frac{So - c}{1 - \frac{m_P \cdot m_1}{(m_1 - m_3) m_s}}$$

$$C = \frac{m_3}{m_P} \left(1 - \frac{m_3}{m_1}\right)$$

Wenn über den Bypass des Schutzbehälters gefahren wird, also nur über die Gasreinigung und den Pufferbehälter, dann leitet sich die Beziehung

$$(8) \quad \xi_a = \xi_c + (\xi_{Po} - \xi_c) \left(1 - \frac{m_3}{m_1}\right) \exp(-Ct)$$

ab.

Gleichung 8 wurde hier benutzt, um aus experimentellen Ergebnissen für die vorhandene Anlage den Massenstrom  $m_1$  zu ermitteln. Er ergab sich aus der gemessenen Kurve des Bildes 9 zu  $m_1 = 4,012 \text{ kg/h}$  und  $m_P$  zu  $0,29 \text{ kg}$ . Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den aus der Geometrie und technologischen Zustandsgrößen sich errechnenden Werten.

Das erste Stück der gemessenen  $\xi_a$ -Kurve, bis zu etwa 80 Minuten, stimmt sehr gut mit dem nach Gl. (8) errechneten Verlauf überein. Dann erfolgte offensichtlich eine unkontrollierte Veränderung des Massendurchsatzes  $m_3$ , der auch zu einer veränderten Austrittskonzentration  $\xi_c$  aus der Reinigungsanlage führte. Die Anfangskonzentration  $\xi_{Po}$  des ganzen Systems lag bei  $250 \text{ vpm O}_2$ . Gemessen wurde mit dem

in Bild 4 gezeigten Gerät. Es wurden hier keine Präzisionsgeräte mit hoher Ablesegenauigkeit benutzt, so daß sich bei den niedrigen Konzentrationen eine relativ große Streuung der Meßwerte ergibt.

Mit den Gleichungen (6) und (7) läßt sich die Anfahrphase, beim Vorreinigen des Systems, zeitlich verfolgen, wobei  $\xi_{S_0}$  und  $\xi_{P_0}$  die jeweiligen Anfangskonzentrationen zur Zeit  $t = 0$  sind. Bild 9 zeigt diesen Verlauf nach dem Anfangswert von 1000 vpm  $O_2$  und Bild 10 nach 100 vpm  $O_2$  für die vorhandene Anlage. Wie zu erwarten, wird die notwendige Vorreinigungszeit kürzer mit abnehmender Anfangskonzentration und zunehmendem Massendurchsatz  $m_3$  durch die Gasreinigungsanlage. Bedingt durch die Schaltung (Bild 8) und das wesentlich größere Volumen des Pufferbehälters gegenüber dem Schutzbehälter, ist die Reinigungszeit für den Pufferbehälter auch entsprechend größer. Die erforderliche Vorreinigungszeit wird also hier zwischen 2 und 5 Stunden betragen müssen.

Wenn man noch mit nennenswertem  $O_2$ -Anfall durch Gasabgabe der Oberflächen rechnen muß, für den ein linearer Verlauf und Lokalisierung im Arbeitsbehälter angenommen wird, dann wird Gleichung (6) zu

$$(6a) \quad \xi_S = \xi_c + \frac{L}{m_1 - m_2} + \left( \xi_{S_0} - \xi_c - \frac{L}{m_1 - m_2} \right) \exp \left( - \frac{m_3}{m_s} t \right)$$

mit L als  $O_2$ -Abgabe pro Zeiteinheit.

Wesentlich interessanter ist aber der primäre Fall, wenn im Arbeitsbehälter reaktive Metalle bei hohen Temperaturen eingesetzt sind und dann permanent Sauerstoff aufnehmen nach den unter 3.2.3 angegebenen Beziehungen. Diese Beziehungen haben die Form

$$(9) \quad v = K_1 \cdot P \quad [mg/cm^2 s]$$

wobei  $K_1$  temperaturabhängig ist.

Gleichung (9) mit einbezogen wird Gleichung (2) dann

$$(2a) \quad - \frac{d\xi_S}{dt} = \frac{m_3}{m_s} (\xi_S - \xi_c) + \frac{F \cdot K_1 \cdot P_{O_2}}{m_s} - \frac{L}{m_s}$$



wobei  $F$  die Größe der reagierenden Metalloberfläche ist. Mit  $P_{O_2} = P_{ges} \cdot \xi_S$  und  $F \cdot K_1 \cdot P_{ges} = K_2$  wird

$$(2b) \quad - \frac{d\xi_S}{dt} = \frac{m_3 + K_2}{m_s} \xi_S - \frac{m_3}{m_s} \xi_c - \frac{L}{m_s}$$

$\xi_c$  wird aber nur dann nicht mehr konstant bleiben, wenn mittels der Gasreinigung das ganze System nach der Vorreinigung auf die Konzentration von annähernd  $\xi_c$  gebracht wurde. Würde man nun die Gasreinigung parallel mit betreiben, dann besteht bei  $\xi_a < \xi_c$  die Gefahr des  $O_2$  Transportes von der Gasreinigung zum Arbeitsbehälter, also eine unerwünschte Desorption. Es empfiehlt sich von da ab die Gasreinigung außer Betrieb zu nehmen, so daß  $\xi_a = \xi_c$  wird. Für diesen Fall ergeben sich dann Lösungen, die zu der Beziehung

$$(10) \quad \xi_S = \left( \xi_{So} - \frac{L}{K_2} \right) e^{rt} + \frac{L}{K_2}$$

führt. Dabei ist  $r$  eine Konstante, die von den Masseninhalten, den Massenströmen und  $K_2$  abhängig ist. Eine numerische Auswertung mit den Werten

$$\xi_{So} = 1 \cdot 10^{-6} \quad \text{nach Vorreinigung}$$

$$L = 3 \cdot 10^{-5} \quad \text{g/s Entgasung der Umgebungsflächen}$$

$$K_2 = 4,306 \cdot 10^2 \quad \text{g/s } O_2\text{-Aufnahme von } 0,01 \text{ m}^2 \text{ Niob bei } 1000 \text{ }^\circ\text{C}$$

zeigt für die vorliegende Anlage, daß schon nach extrem kurzer Zeit der  $O_2$ -Gehalt des Gases im Behälter vom Niob gelöst wird und sich nach kurzer Zeit ein durch die Beziehung

$$(11) \quad \xi_S = \frac{L}{K_2} \quad \text{gegebenes Gleichgewicht einstellt.}$$

$$\xi_S \text{ ergibt sich hier zu } 6,97 \cdot 10^{-8}.$$

Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß hier nicht mehr die unter 3.2.3 genannten Lösungs- und Sorptionsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind, sondern der Transport der  $O_2$ -Moleküle an die adsorbierenden Flächen. Damit erhalten hier die Strömungs- und Diffusions-

vorgänge im Gasraum eine größere Bedeutung.

Wenn bei einer sehr dichten Anlage nach vorheriger sorgfältiger Entgasung und Vorreinigung mit hohen Temperaturen und relativ großen Flächen der reaktiven Metalle gefahren wird, dann muß man auch auf extrem niedrige  $O_2$ -Restkonzentrationen kommen können. In diesem Sinne ist der unter 4.3.3 genannte Meßwert von  $5 \cdot 10^{-21}$  ata  $O_2$ -Partialdruck zu verstehen.

Die Gesamtdauer, die ein Apparatebauteil aus reaktivem Material betrieben werden kann, hängt dann, neben der Dauerstandfestigkeit, von dem  $O_2$ -Gesamtangebot und damit von der Größe L ab. Große Bauteile mit großen Oberflächen und großer Masse werden in dichten kleinen Behältern sehr lange in Betrieb bleiben können, ehe durch Sauerstoffaufnahme eine unerwünschte Versprödung eintreten wird.

## 5. Zusammenfassung

Der Einsatz hochschmelzender Metalle bei hohen Temperaturen bedingt einen sicheren Schutz dieser Materialien vor unerwünschter Gasaufnahme, die zu einer Versprödung dieser Werkstoffe führt. Geeignete Schutzschichten, die den Schutzanforderungen voll gerecht werden, sind noch nicht gefunden worden, so daß Anlagen aus diesen Werkstoffen entweder im Vakuum oder unter hochreinem Schutzgas betrieben werden müssen.

Bei Niob und Tantal ergibt sich mit zunehmender Gaslösung eine Aufhärtung, die im Falle von  $O_2$  zur Versprödung führt, noch ehe die Löslichkeitsgrenze erreicht ist, oberhalb der die eigentliche Oxydation beginnt. Die Aufnahme anderer Gase verläuft in dem wichtigen Temperaturbereich von ca. 800 - 1300 °C wesentlich langsamer, so daß die Sauerstoffaufnahme als eigentliches Kriterium angesehen werden kann. Für die von  $O_2$ -Partialdruck abhängige Reaktionsgeschwindigkeit ist dann ohne Bedeutung, ob dieser Partialdruck durch ein Vakuum oder hohe Reinheit des Schutzgases wünschenswert niedrig gehalten wird.

Wenn das Schutzgas als Trägergas erforderlich ist, wie hier unter anderem zur Kühlung der elektromagnetischen Hochtemperaturpumpe, dann muß eine Reinigungsmöglichkeit für das Schutzgas geschaffen werden.

Eine hohe Dichtheit des Schutzsystems muß in jedem Falle erreicht werden. Dabei sollten als Dichtmaterialien nur Werkstoffe eingesetzt werden, die selbst keine verunreinigenden Gase abgeben oder diffundieren lassen und bei auftretenden höheren Temperaturen ihre guten Eigenschaften nicht verlieren. Gut bewährt haben sich einfache Flanschverbindungen mit verformtem Kupferdraht als Dichtmaterial.

Die Wahl des Schutzgases und die Auslegung der Gasreinigungsanlage wird stark beeinflußt durch den Stickstoff als verunreinigende Komponente. Während es immer relativ leicht ist den Sauerstoff zu entfernen und den Restsauerstoffgehalt als Kontrollgröße zu messen, ist bei den chemischen Reinigungsverfahren die Beseitigung des Stickstoffs und notwendige Messung dessen Restgehaltes problematisch. Die Tieftemperatur-Adsorption des  $O_2$  und  $N_2$  nach vorheriger katalytischer Oxydation des  $H_2$  und Adsorption von  $H_2O$  wird als günstige Lösung angesehen. Mit einer solchen Reinigungsanlage für Helium, Argon ist dann als Schutzgas ausgeschlossen, wurden  $O_2$ -Restgehalte in der Größenordnung von 0,1 vpm erreicht. Diese Reinheit reicht gut aus, um reaktive Metalle bei hohen Temperaturen ohne Gefahr der Versprödung über einen längeren Zeitraum einzusetzen. Die notwendige Vorreinigungszeit beträgt aber einige Stunden und hängt von den beeinflussenden Parametern ab.

Die Gesamtmasse an Sauerstoff im Schutzgassystem ist dann so gering, daß bei einer nennenswerten Größe der reagierenden Oberfläche und Masse der reaktiven Metalle sehr schnell ein Gleichgewichtszustand des  $O_2$ -Partialdruckes erreicht wird, der extrem niedrig ist. Diese geringe  $O_2$ -Konzentration ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Leckage und  $O_2$ -Abgabe der Umgebungsflächen zur Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtfläche. Ein bei einem solchen Getterversuch gemessener  $O_2$ -Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-21}$  ata konnte noch gut mit einem Festkörperelektrolyten gemessen werden. Die sehr einfache Meßmethode hat sich für diese Zwecke als geeignet und zuverlässig erwiesen.

Es sei hier den Herren Dr. Sundermann und Dr. Wagner für wertvolle Hinweise zur  $O_2$ -EMK-Messung, Herrn Apenberg und Mitarbeiter für die Konstruktionsarbeiten des Schutzbehälters und Herrn Appelt für den aktiven Anteil am Bau und Versuchsbetrieb der Anlage herzlicher Dank ausgesprochen.

6. Literatur

- [1] Rosenblum, Scheuermann, Moss:  
"Space-Power-System Material Compatibility Tests Of  
Selected Refractory Metals Alloys With Boiling  
Potassium"  
Symposium On Alkali Metal Coolants-Corrosion Studies  
And System Operating Experience, Wien 28.11.-2.12.1966
- [2] "Corrosion of High-Temperature Materials in Alkali Metals"  
Panel in Nucleonics, March 1964, S. 37-42
- [3] Hoffmann, Manly:  
"Corrosion Resistance of Metals and Alloys to Sodium  
and Lithium"  
Advances in Chemistry Series S. 82-91
- [4] De Van, Litman, Di Stefano, Sessions:  
"Lithium And Potassium Corrosion Studies With Refractory  
Metals"  
Symposium On Alkali Metal Coolants-Corrosion Studies And  
System Operating Experience, Wien 28.11.-2.12.1966
- [5] Romano, Fleitman, Klammt:  
"Evaluation Of Li, Na, K, Rb, And Cs Boiling And Condensing  
In Nb - 1 % Zr Capsules"  
Nuclear Applications, Febr. 1967, S. 110-116
- [6] Ravis, Kikin, Phillips, Wolfson:  
"Lithium-Boiling Potassium Refractory Metal Loop Facility"  
Jet Propulsion Laboratory Pasodena, California, Aug. 1.,1963
- [7] English, Weltmann:  
"Experience In Investigations Of Components Of Alkali-  
Metal-Vapor Space Power Systems"  
Symposium On Alkali Metal Coolants-Corrosion Studies  
And System Operating Experience, Wien 28.11.-2.12.1966

- [8] Zipkin:  
"Technology for large Rankine Cycle Space Power Systems"  
J. Spacecraft Vol. 3, July 1966
- [9] Bond, Peterson, Tippets:  
"Heat Transfer and Pressure Drop Measurements for High  
Temperature Boiling Potassium in Forced Convection"  
ANL - 7100
- [10] Agapova, Borodic, Poltuchowski, Taritina, Chaikowski:  
"Über die Absorption von Stickstoff, Sauerstoff, Wasser-  
stoff und Kohlenstoff aus technischem Helium bzw. Natrium  
in hochschmelzenden Metallen"  
Kolloquium "Eigenschaften und Anwendung hochschmelzender  
und reaktiver Metalle" 15.-18.2.1967 Dresden
- [11] White, Smith:  
"Inert Atmospheres"  
Butterworths, London
- [12] Kießkalt:  
"Verfahrenstechnik"  
Karl Hauser, München
- [13] Müller, Gnauck:  
"Reinste Gase"  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [14] Johnson, Foster, Kyle:  
"Purification Of Inert Atmospheres"  
Nuclear Applications, Sept. 1967
- [15] Gnauck:  
"Die Reindarstellung von Edelgasen unter Anwendung tiefer  
Temperaturen"  
Die Technik (Beilage Kältetechnik), Jan. 1958

- [16] Aubecq, Flipot:  
"Installation de purification d'argon pour boites à gouts"  
Industries Atomiques 5/6, 1965
- [17] Stoner, Lessmann:  
"Measurement and Control of Weld Chamber Atmospheres"  
Welding Research Supplement, Aug. 1965
- [18] Fromm, John:  
"Stationäre Zustände beim Glühen von Niob und Tantal  
in Sauerstoff"  
Zeitschrift Metallkunde - 1/1966
- [19] Hörz:  
"Kinetik der Sauerstoffaufnahme von Metallen der VA-Gruppe"  
Zeitschrift Metallkunde 2-4/1968
- [20] Kofstad, Espevik:  
"Low-Pressure Oxidation of Niobium at 1200°-1700°C"  
Journal of the Electrochemical Society Febr. 1965
- [21] Gebhardt, Rothenbacher:  
"Untersuchungen im System Niob-Sauerstoff"  
Zeitschrift Metallkunde 8, 11, 12/1963
- [22] Gebhardt, Preisendanz:  
"Über die Löslichkeit von Sauerstoff im Tantal"  
Zeitschrift Metallkunde 8/1955
- [23] Gebhardt, Rothenbacher, Kvernes:  
"Untersuchungen im System Niob-Sauerstoff-Stickstoff"  
Zeitschrift Metallkunde 10/11/1967
- [24] Kieffer, Braun:  
"Vanadin, Niob, Tantal"  
Springer-Verlag 1963

- [25\_] Pasternak, Evans:  
"Adsorption, Absorption, and Degassing in the Oxygen-Niobium System at Very Low Pressure"  
J. Electrochem. Soc. May 1967
- [26\_] Kofstad:  
"Low-Pressure Oxidation of Tantalum at 1300°-1800°C"  
J. Less-Common Metals 7/1964
- [27\_] Hauffe:  
"Oxydation von Metallen und Metallegierungen"  
Springer-Verlag
- [28\_] Sundermann, Wagner:  
"Empfindliche elektrische Direktbestimmung von Sauerstoff in Gasen und flüssigen Metallen zur technischen Anwendung bei höheren Temperaturen"  
Kernforschung Karlsruhe, Bericht 819, Sept. 1968
- [29\_] Langer:  
"Entwicklung eines Sauerstoffteildruck-Meßgerätes mit elektrischer Anzeige"  
BBC-Nachrichten, Sept. 1964
- [30\_] Gebhardt, Seghessi:  
"Untersuchungen im System Tantal-Sauerstoff"  
Zeitschrift Metallkunde 5/1959
- [31\_] Fast:  
"Interaction of metals and gases"  
Philips Technical Library 1965
- [32\_] Bartlett:  
"Protecting Refractory Metals Against Oxidation"

7. Bilder und Tabellen

Tabelle 1

Einige Stoffwerte verschiedener Gase

	He	H <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Siedetemperatur bei 1 ata °C	-268,93	-252,78	-185,9	-195,81	-182,97
Krit. Temperatur °C	-267,9	-239,9	-122,4	-147,1	-118,8
Krit. Druck Torr	1715	9728	3648	25460	37772
Tripelpunkts- Temperatur °C		-259,2	-189,3	-210,02	-218,83
Tripelpunkts- Druck Torr		53,9	516	94,6	1,2
Molekularge- wicht	4,002	2,015	39,944	28,016	32,00



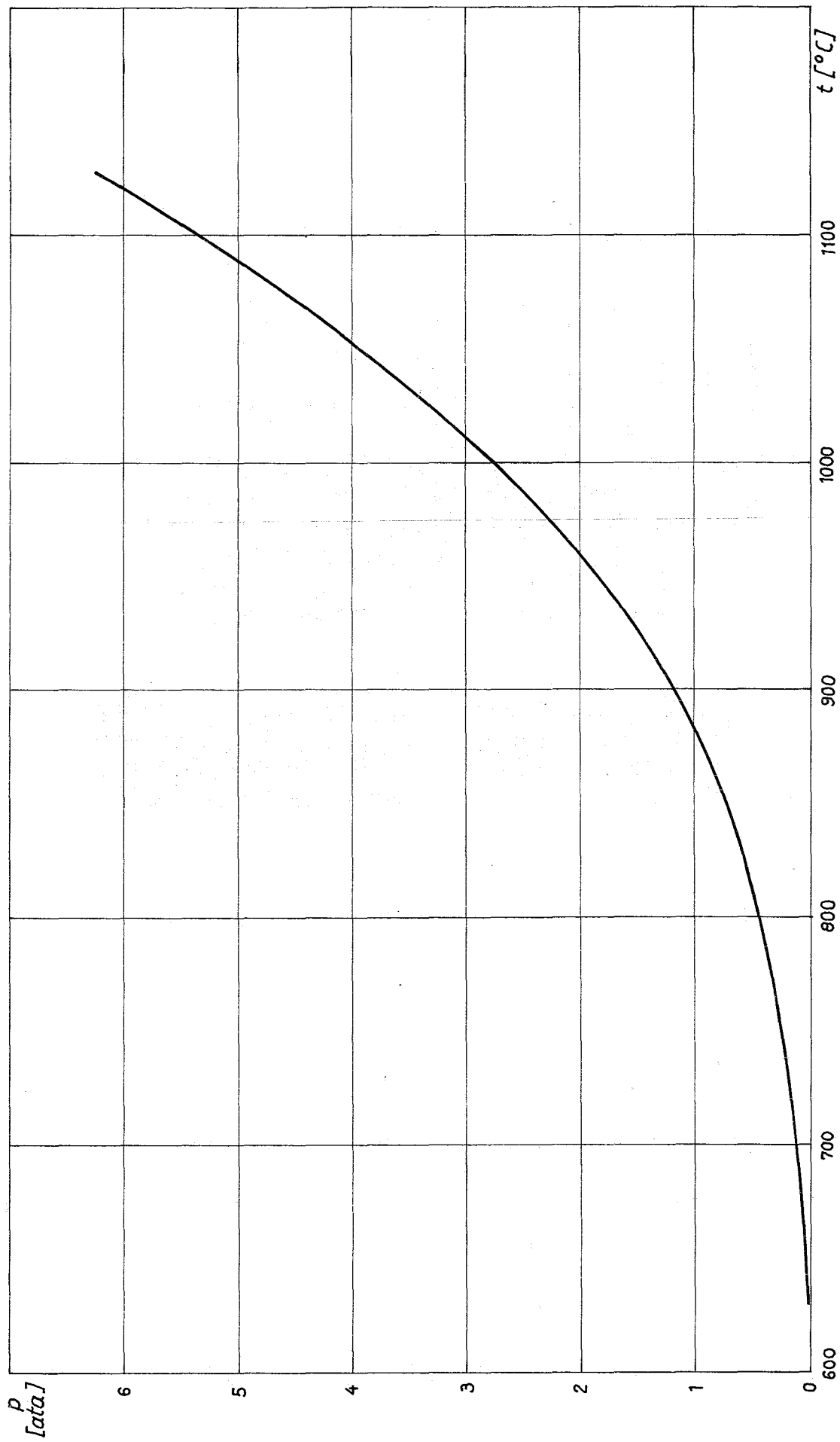
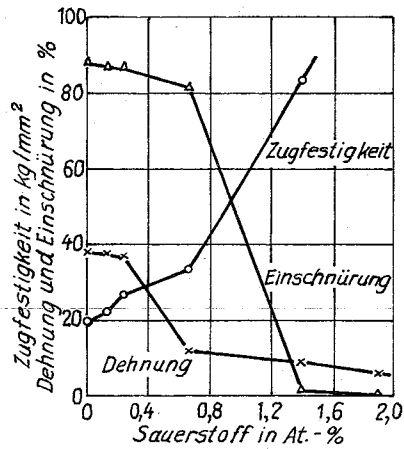
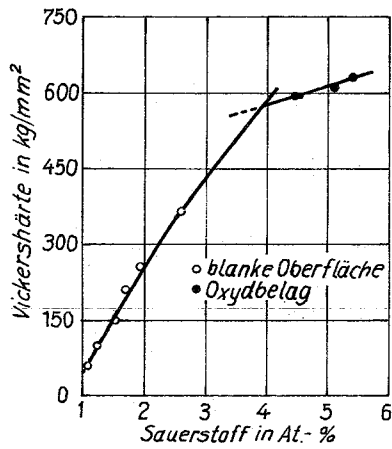


Bild 1 Siedekurve des Natrium



**Bild 2 [22]**  
*Vickershärte von Tantal in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt*  
*Zugfestigkeit, Dehnung und Einschnürung von Tantal in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt*

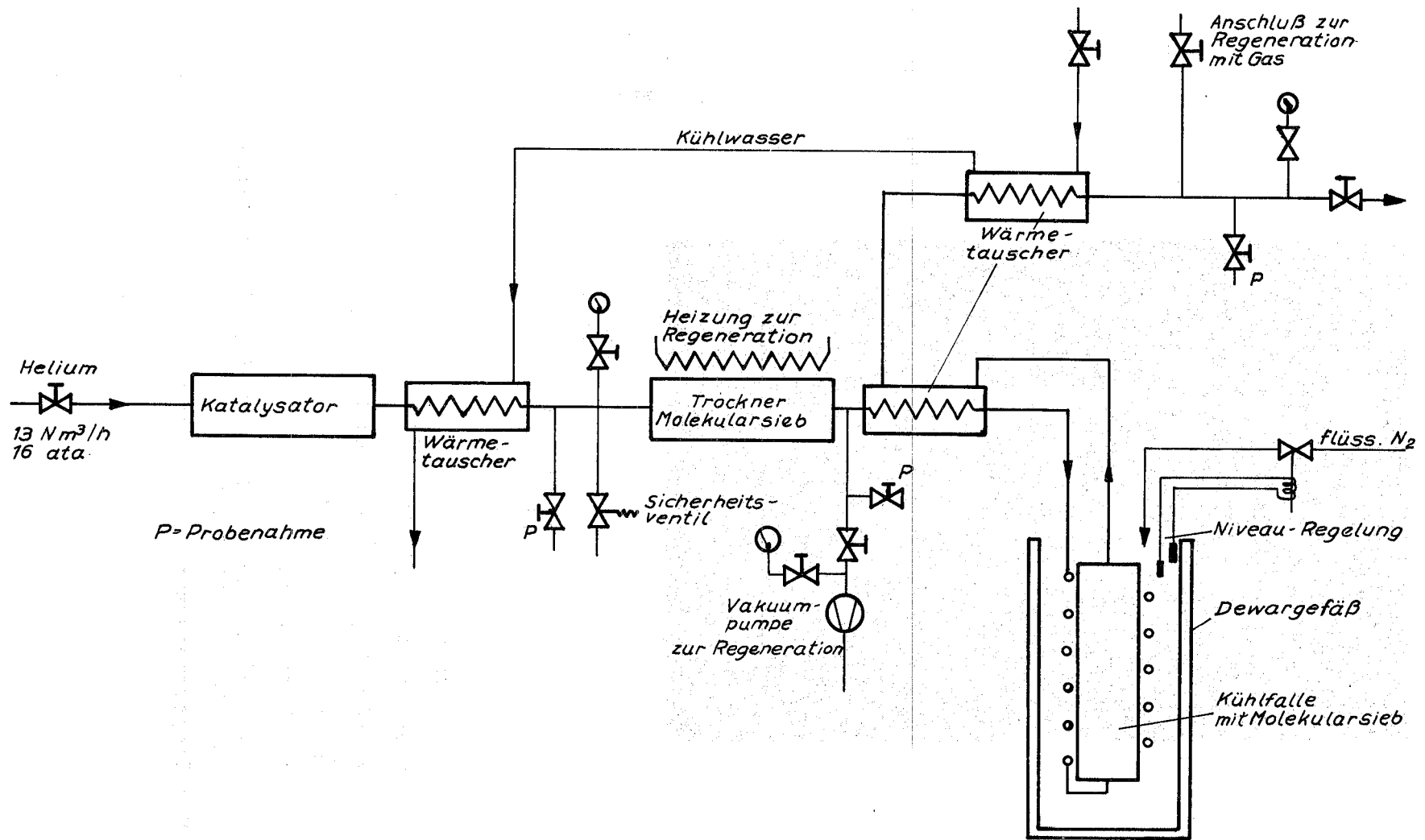


Bild 3 : Helium-Reinigungsanlage (Schema)

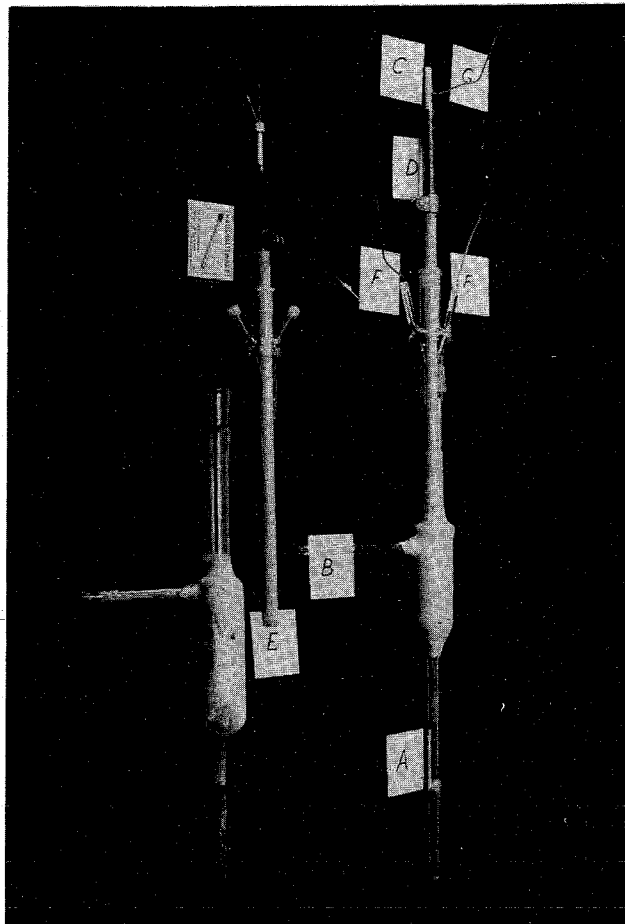
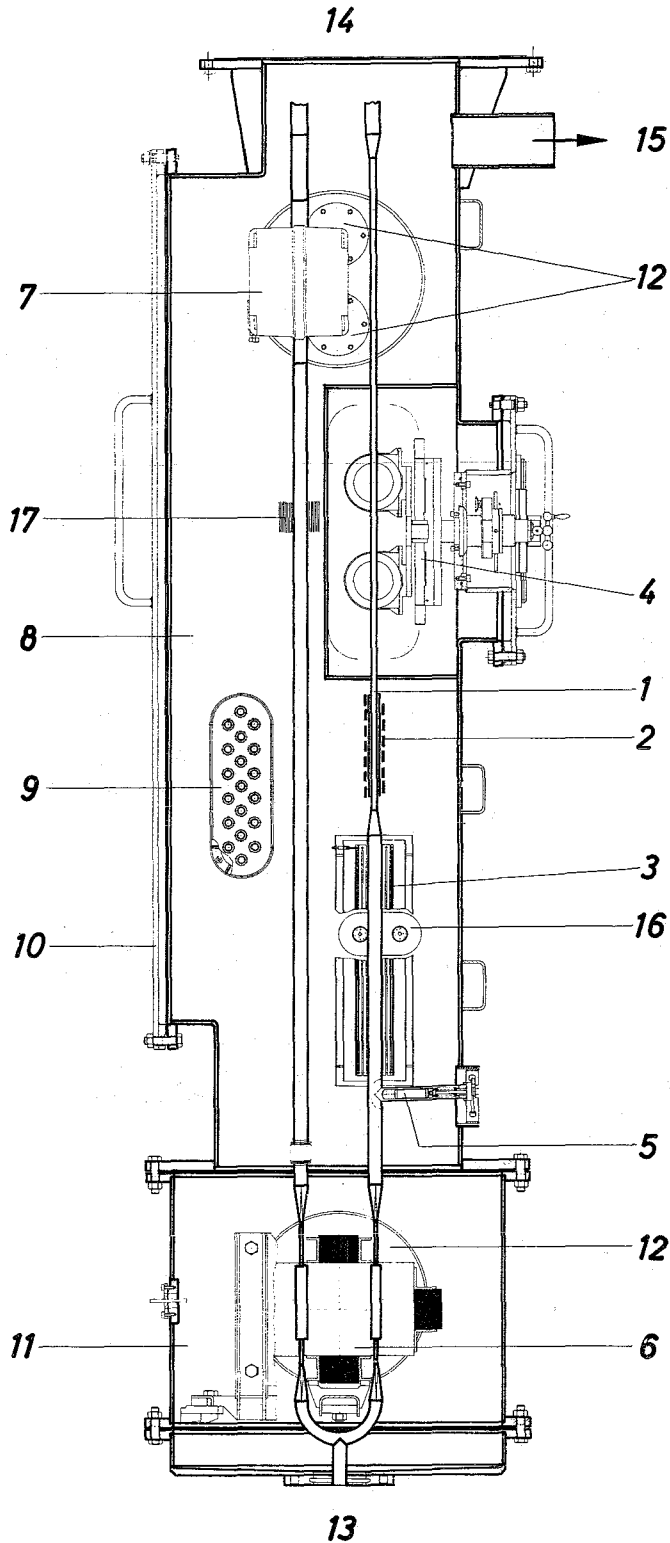


Bild 4

- A = Gaseintritt
- B = Gasaustritt
- C = Vergleichsgaseintritt (Luft)
- D = Vergleichsgasaustritt
- E = Festkörperelektrolyt
- F = Elektrodenanschluß, gleichzeitig Thermoelement für Temperaturmessung
- G = Elektrodenanschluß



- 1 Teststrecke Material Nb - 1Zr
- 2 Hochfrequenz - Heizung
- 3 Vorheizung mit Tantal - Strahlungsheizern
- 4 Dichtemeßeinrichtung mit  $\gamma$ -Strahler
- 5 Drosselstelle zur Stabilisierung der Strömung
- 6 Elektromagn. Natrium - Hochtemperatur-Pumpe für max. 1100°C
- 7 Elektromagn. Durchflußmesser
- 8 Schutzbehälter - Mittelstück Material Edelstahl 4541
- 9 Meßleitungen - Durchführungen
- 10 Montageöffnung
- 11 Schutzbehälter - Unterteil Material Edelstahl 4541
- 12 Schutz - und Kühlgaszuführung
- 13 Anschluß an Schnellablaßvorrichtung
- 14 Anschluß an Schutzbehälter - Oberteil mit Ausdehnungsgefäß und Wärmeabführungssystem
- 15 Schutz - und Kühlgasabgang
- 16 Stromdurchführungen
- 17 Angedeutete Strahlungsisoliation

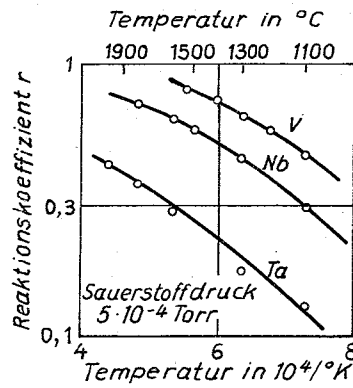


Bild 6 Temperaturabhängigkeit der Reaktionskoeffizienten  $r$  bei der Sauerstofflöslichkeit in Vanadium, Niob und Tantal [19].

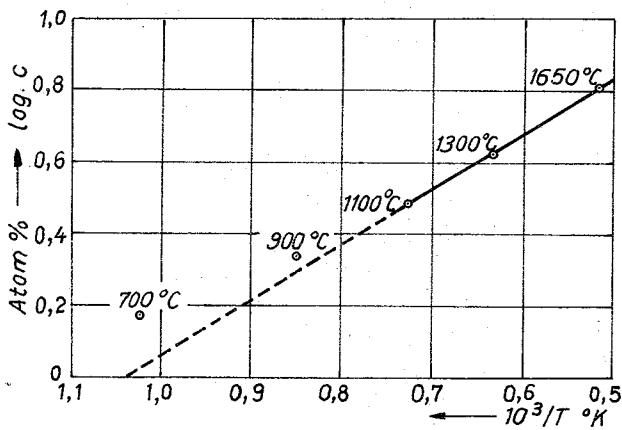


Bild 7a Sauerstofflöslichkeit in Tantal (Bild 7a) und in Niob (Bild 7b) in Abhängigkeit von der Temperatur [21, 31].

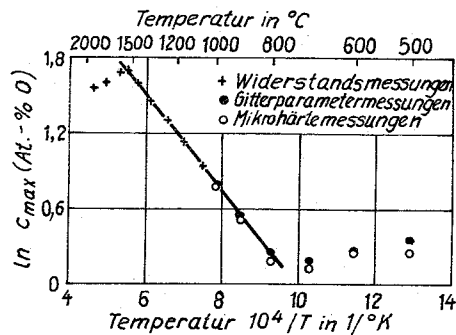
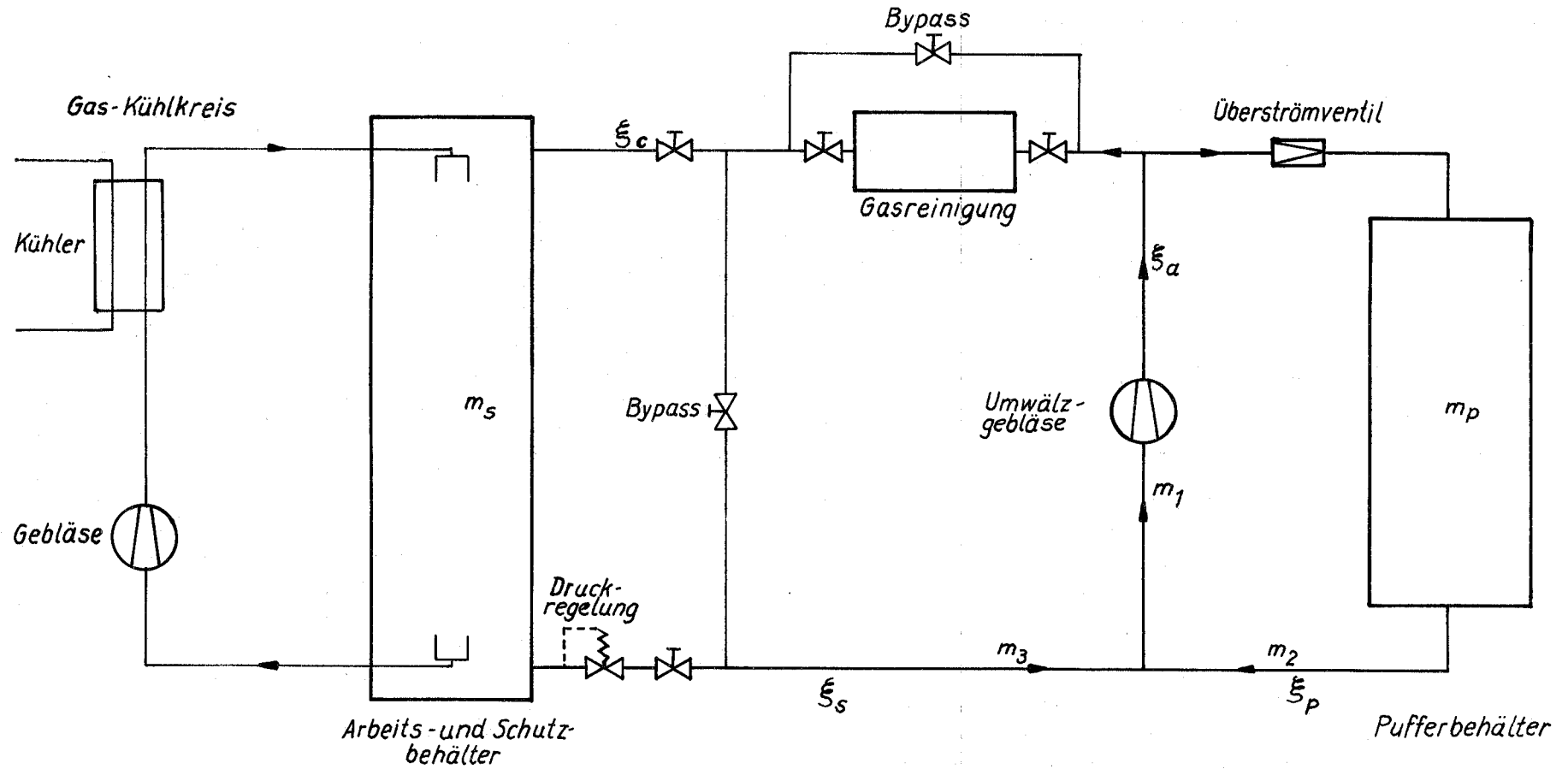
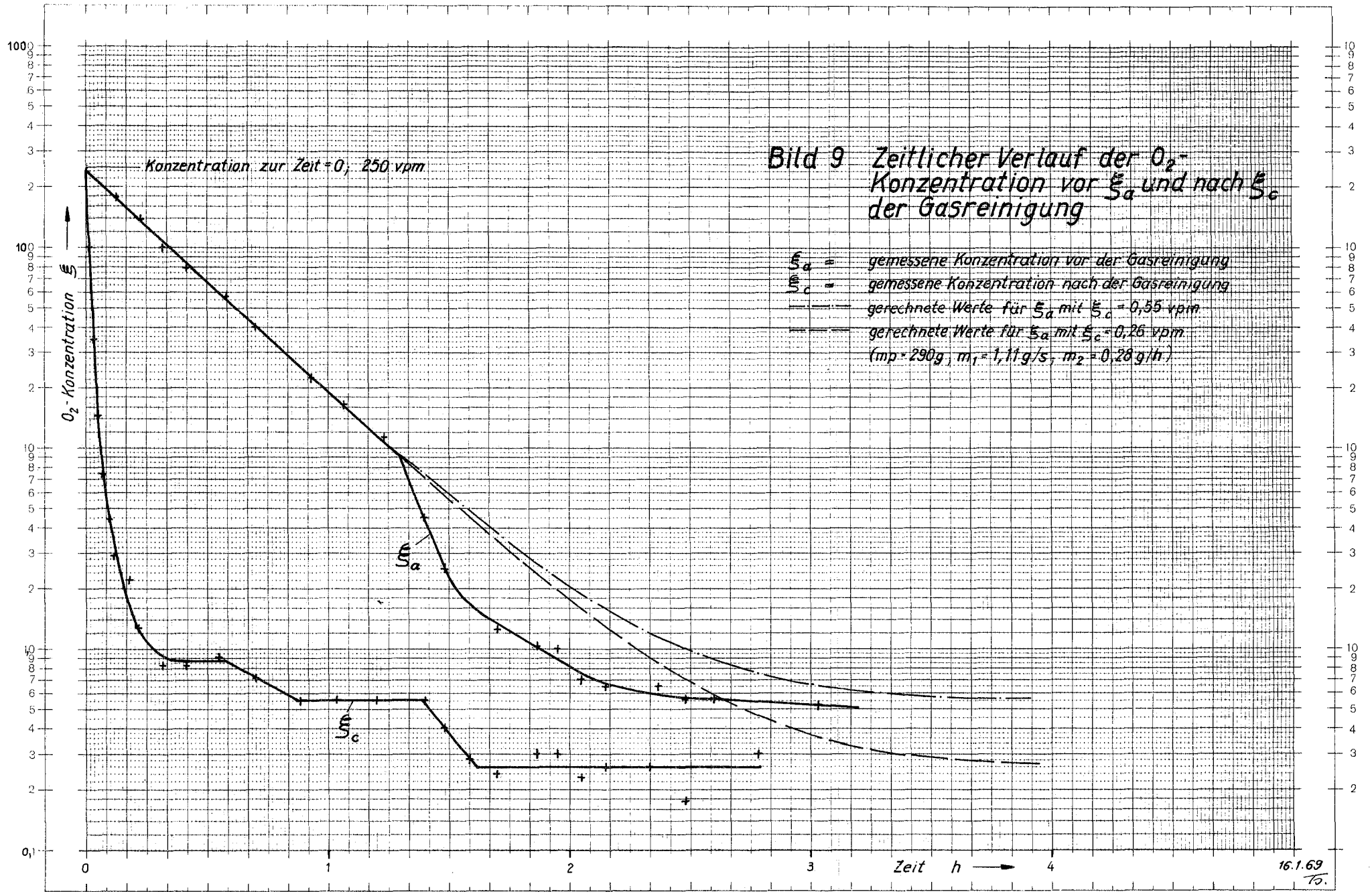


Bild 7b



$m$  = Masse  
 $\xi$  =  $O_2$ -Konzentration  
 $m_{1,2,3}$  = Massedurchsatz  
 $s$  = Schutzbehälter  
 $p$  = Pufferbehälter

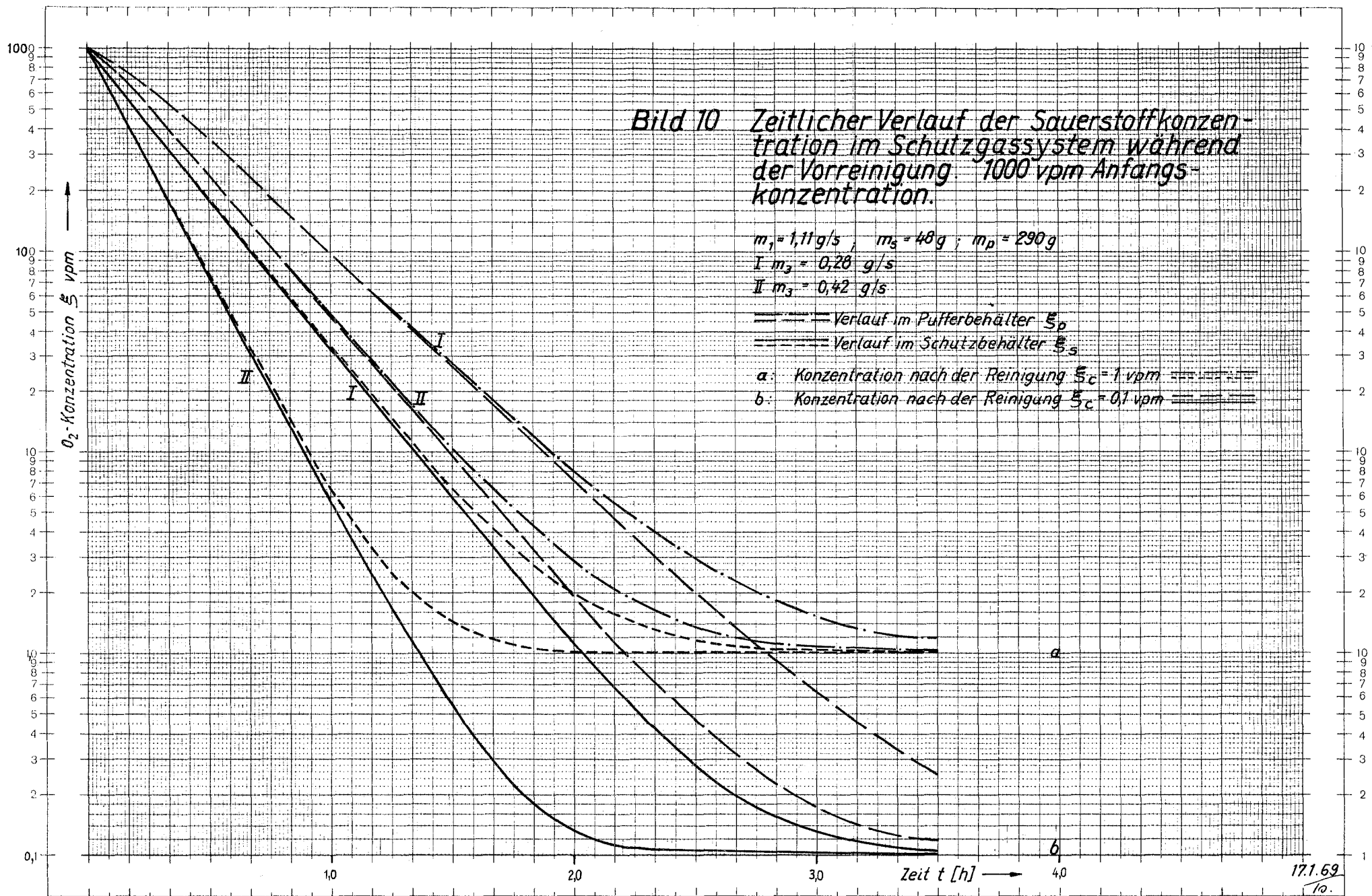
Bild 8 Schema des Schutzgassystems



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 50 mm, die andere linear in mm.

16.1.69  
To.





Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 50 mm, die andere linear in mm.

17.1.69  
/10.

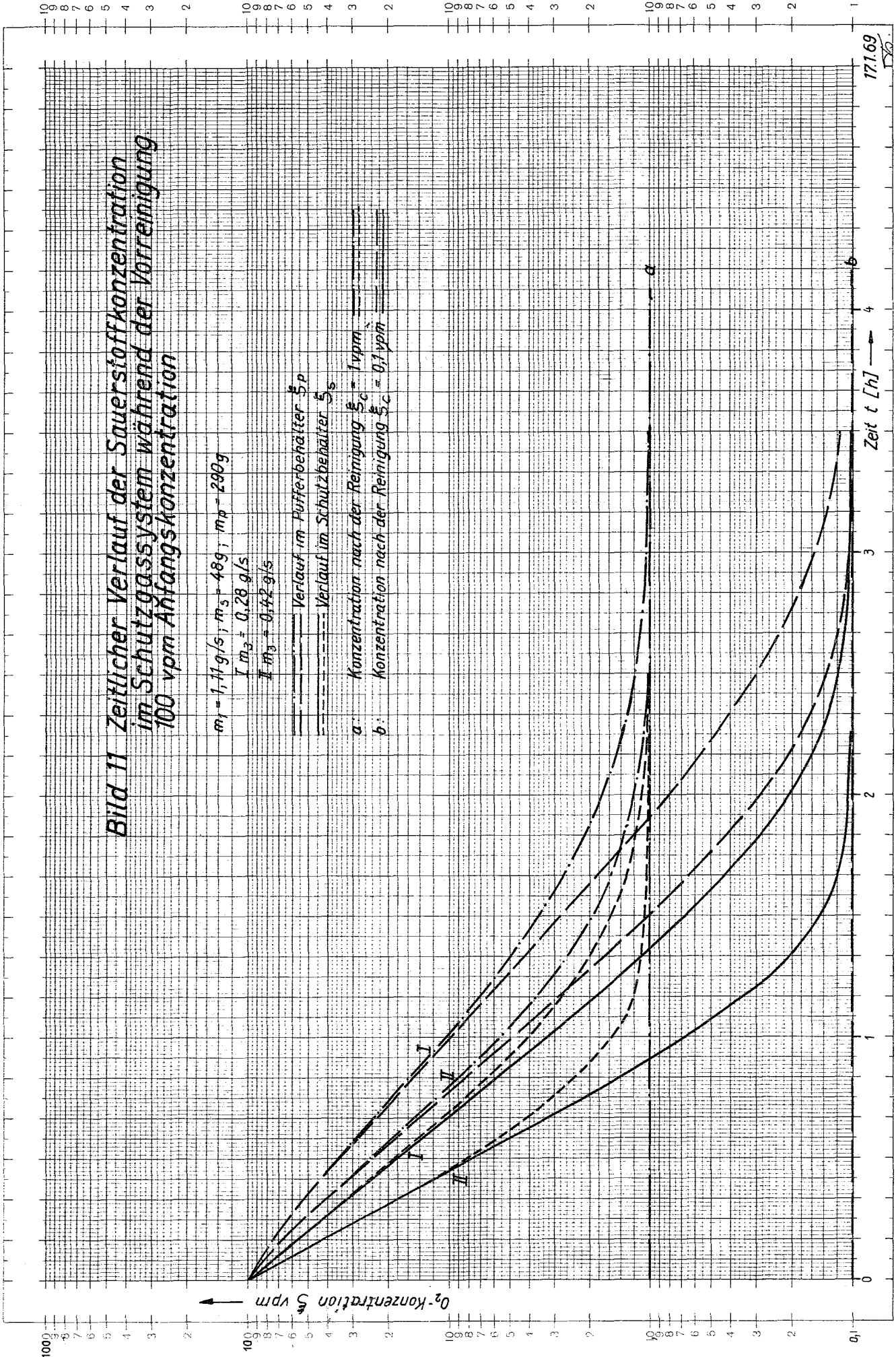
MADE IN GERMANY

**Bild 11** Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffkonzentration im Schutzgassystem während der Vorreinigung 100 vpm Anfangskonzentration

$m_1 = 1,11 \text{ g/s}$ ;  $m_3 = 48 \text{ g}$ ;  $m_p = 290 \text{ g}$   
 $I \cdot m_3 = 0,28 \text{ g/s}$   
 $II \cdot m_3 = 0,142 \text{ g/s}$

Verlauf im Pufferbehälter  $S_p$   
Verlauf im Schutzbehälter  $S_s$

a: Konzentration nach der Reinigung  $S_c = 1 \text{ vpm}$   
b: Konzentration nach der Reinigung  $S_c = 0,1 \text{ vpm}$



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 50 mm, die andere linear in mm.