

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

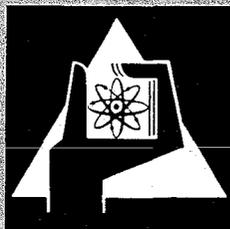
März 1972

KFK 1574

Institut für Material- und Festkörperforschung
Institut für Reaktorbauelemente
Projekt Schneller Brüter

Natriumkorrosionsversuche am Stahl X 10 CrNiMoTi 15 15
(Werkstoff-Nr. 1.4970)

H. U. Borgstedt, G. Drechsler, G. Frees, A. Marin, H. Schneider



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

März 1972

KFK - 1574

Institut für Material- und Festkörperforschung

Institut für Reaktorbauelemente

Projekt Schneller Brüter

Natriumkorrosionsversuche am Stahl X10 CrNiMoTi 15 15 (Werkstoff-Nr. 1.4970)

Hans Ulrich Borgstedt

Günther Drechsler

Günter Frees

Antonio Marin

Helga Schneider

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Mathematical Induction

Let $P(n)$ be a statement involving n .

1. $P(1)$ is true.

2. $P(k) \Rightarrow P(k+1)$.

Then $P(n)$ is true for all $n \in \mathbb{N}$.

Example:

1. $1 + 2 + \dots + n = \frac{n(n+1)}{2}$.

Proof:

Let $P(n)$ be the statement $1 + 2 + \dots + n = \frac{n(n+1)}{2}$.

Gliederung

Einleitung

1. Versuchsdurchführung
 - 1.1 Versuchsbedingungen im Natrium-Korrosionskreislauf "Cerberus"
 - 1.2 Korrosionsproben
 - 1.3 Kontrolle der Korrosionseffekte an den Proben
2. Versuchsergebnisse
 - 2.1 Kinetik der abtragenden Korrosion
 - 2.2 Downstream-Effekte auf die Korrosionsraten
 - 2.3 Metallographische Untersuchungen an den Proben
 - 2.4 Analysen der Oberflächenzonen
 - 2.5 Kohlenstoff und Bor in den korrodierten Proben
3. Diskussion der Ergebnisse

QUESTION

10

4

ANSWER

1. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ (Probability of getting 2 heads)

2. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ (Probability of getting 2 tails)

3. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

4. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ (Probability of getting 1 head and 1 tail)

5. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

6. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ (Probability of getting 1 tail and 1 head)

7. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ (Probability of getting 1 head and 1 tail)

8. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ (Probability of getting 1 tail and 1 head)

9. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

10. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ (Probability of getting 1 head and 1 tail)

11. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

Zusammenfassung

In strömendem Natrium sind bei 0,5 m/s und 600 bzw. 550°C Blechproben des austenitischen Stahls Werkstoff-Nr. 1.4970 5200 Stunden exponiert worden. Der Sauerstoffgehalt im Natrium betrug dabei um 5 Gew.-ppm.

Die Proben haben Gewichtsverluste erlitten, die einem Dickenverlust von $0,45 \times 10^{-4}$ cm/a bei 600°C bzw. $0,22 \times 10^{-4}$ cm/a bei 550°C entsprechen. Die Korrosionsraten nehmen mit der Downstreamlänge im Testteil ab. Die Oberflächenzonen bis zu 10 µm Tiefe haben Konzentrationsänderungen erfahren, hauptsächlich sind die Elemente Chrom und Mangan davon betroffen. Unter den Versuchsbedingungen blieb der Kohlenstoffgehalt des Materials konstant, dagegen wurden Verluste an Bor von einem Ausgangsgehalt um 80 ppm auf rund 20 ppm festgestellt.

Abstract

We have exposed sheet specimens of the stainless steel Werkstoff-Nr. 1.4970 5200 hours to flowing sodium at 0,5 m/s and 600 resp. 550°C. The oxygen content of the sodium was about 5 w-ppm.

The specimens suffered weight losses, the loss of thickness was calculated to be $0,45 \times 10^{-4}$ cm/a at 600°C resp. $0,22 \times 10^{-4}$ cm/a at 550°C. The corrosion rates decrease with the downstream length in the test section. The surface areas up to a depth of 10 µm showed changes of the composition, mainly in the concentrations of chromium and manganese. The carbon content of the material did not undergo any change under the test conditions. The concentration of boron, however, was decreased from an initial value of about 80 ppm to values of about 20 ppm.

Einleitung

Unter den für die Brennelementummantelung für natriumgekühlte schnelle Brutreaktoren diskutierten austenitischen Stählen nimmt zur Zeit der neue Stahl X 10 CrNiMoTi 15 15 (Werkstoff-Nr. 1.4970) wegen seiner guten Festigkeit bei hohen Temperaturen eine besondere Stellung ein [1]. Es konnte gezeigt werden, daß seine Eigenschaften unter Neutronenbestrahlung von seinem Borgehalt und von der durch Wärmebehandlung beeinflussbaren Verteilung des Bors im Gefüge des Stahls bestimmt werden [2]. Aus diesem Grunde lag ein Interesse an der Kenntnis des Verhaltens dieses Werkstoffs in strömendem Natrium bei hohen Temperaturen vor. Erste Ergebnisse eines kurzzeitigen Versuchs (1500 h) mit einer relativ kleinen Probenzahl bei 730°C Natriumtemperatur wurden vorgelegt. Unter den Bedingungen dieses Versuchs trat in starken Randzonen ein nahezu totaler Borverlust ein, der das Festigkeitsverhalten des Stahls beeinflussen könnte [3].

Die im Kreislauf "Cerberus" ausgeführten Voruntersuchungen an den als Kandidaten für die SNR-Brennelemente anzusehenden austenitischen Stähle wurden auf diesen neuen potentiellen Hüllwerkstoffen ausgedehnt. Über die Natriumkorrosionserscheinungen der anderen interessierenden Stähle (Werkstoff-Nr. 1.4961, 1.4981 und 1.4988) ist bereits berichtet worden [4]. Die Untersuchungen über die Natriumkorrosionsresistenz der ausgewählten Hüllwerkstoffe (ohne den Stahl Werkstoff-Nr. 1.4961) werden in einem Kreislauf, der Hotspot-Bedingungen des SNR-Cores zu simulieren erlaubt, fortgesetzt. Ein Teil der Proben wird dabei unter mechanischer Beanspruchung stehen.

1. Versuchsführung

1.1 Versuchsbedingungen im Natriumkorrosionskreislauf "Cerberus"

Die im Korrosionskreislauf laufend kontrollierten Versuchsparameter wie Temperaturen an den Proben und in den kühleren Teilen des Systems, die Sauerstoffgehalte in Beziehung zur Betriebstemperatur der Kaltfalle und die Strömungsgeschwindigkeit des Natriums an den Proben sind in Tabelle I zusammengestellt. Der Aufbau des Kreislaufs, der isothermen Teststrecken und der Meßnebenkreise ist früher beschrieben worden [5].

Die Sauerstoffmessung erfolgte kontinuierlich mit zwei elektrochemischen Sonden (Bauart United Nuclear Corporation) und gelegentlich mit einem Pluggingmeter.

Die Reinheit des Natriums wurde durch die konstante Temperatur einer Kaltfalle anfänglich eingestellt. Durch Reaktion mit den großen Stahloberflächen des Systems im Hochtemperaturbereich sank der anfänglich eingestellte Wert der Sauerstoffkonzentration auf einen niedrigeren, langfristig konstanten Wert (Abb. 1).

1.2 Korrosionsproben

Die Zusammensetzung des Probenmaterials ist in Tabelle II angegeben. Die Proben wurden in verschiedenen Wärmebehandlungs- und Oberflächenbearbeitungszuständen in die verschiedenen Positionen der Teststrecken eingesetzt (siehe Tabelle III). Jeweils 6 Proben befanden sich in gleichem Abstand von dem Eintritt des Natriums in die Teststrecke, fünf solcher Reihen waren in den zwei Teststrecken hintereinander angeordnet, die zwei Teststrecken unterschieden sich durch die Natriumtemperatur (siehe Tabelle I).

In drei Reihen waren Proben eingesetzt, die durch Vakuumglühen bei 950°C spannungsfrei gemacht worden waren. Die Oberflächen dieser Proben waren anodisch poliert, mit Salpetersäure (1:3 verdünnt) gebeizt oder nur mit Aceton entfettet. In den zwei folgenden Reihen befanden sich Proben, die nach der Herstellung nicht mehr wärmebehandelt worden sind. Die Oberflächen dieser Proben waren anodisch poliert oder mit Salpetersäure gebeizt.

Insgesamt enthielten die beiden Testteile je 30 Proben, die identisch angeordnet waren. Die gesamte dem Natrium exponierte Probenoberfläche betrug bei Abmessungen von 20 x 80 x 1 mm 1920 cm². Daraus ergab sich das Verhältnis Probenoberfläche zum Natriumvolumen zu rund 40 cm²/l.

1.3 Kontrolle der Korrosionseffekte an den Proben

Der insgesamt 5200 Stunden dauernde Versuch wurde nach 1500, 3000 und 4000 Stunden unterbrochen. Die Unterbrechungen dienten dazu, Zwischenwerte der Natriumabtragung zu messen, wozu die Proben nach einer früher beschriebenen Methode [4] aus dem Kreislauf entnommen und gereinigt wurde. Die Reinigungsprozedur wurde so vorgenommen, daß die Proben nur kurze Zeit in kalter alkoholischer Lauge verweilten und anschließend sofort in fließendem Wasser unter neutralen Bedingungen gespült wurden. Bei den Zwischenkontrollen wurden Gewichtsmessungen und mikroskopische Untersuchungen der Oberflächen vorgenommen.

2. Versuchsergebnisse

2.1 Kinetik der abtragenden Korrosion

Die Gewichtsänderungen als Mittelwerte von je sechs der Position nach gleichwertigen Proben bezogen auf die Flächeneinheit (cm^2) sind in Abb. 2 für 600°C und in Abb. 3 für 550°C aufgetragen. Aus diesen über der Zeit aufgetragenen Meßwerten der Abtragung sind die Zeitgesetze der Gewichtsänderungen nach dem allgemeinen Schema:

$$W = C + c \cdot t \quad (1)$$

(mit W in mg/cm^2 und t in h) berechnet worden. Sie sind in der Tabelle IV für die Versuchstemperaturen von 550 und 600°C und die verschiedenen Positionen zusammengestellt worden. Die Konstanten c der Gewichtsabnahme unter den Bedingungen in unserem Korrosionskreislauf betragen berechnet für $L/D = 0$.

$$c_{550^\circ} = 2,0 \times 10^{-5} \quad (\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}) \quad (2)$$

$$c_{600^\circ} = 4,0 \times 10^{-5} \quad (\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}) \quad (3)$$

Für die Werkstoffe 1.4981 und 1.4988 wurden für 600°C mit $3,3 \times 10^{-5}$ bzw. $5,5 \times 10^{-5}$ ($\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$) sehr ähnliche Werte für die Konstanten c ermittelt [67]. Aus den Konstanten c lassen sich Dickenverluste der Hüllrohre berechnen, die bei 600°C etwa $0,45 \times 10^{-4}$ cm/a und bei 550°C rund $0,22 \times 10^{-4}$ cm/a ausmachen dürften. Wie weiter unten gezeigt werden wird, haben diese Größen nur eine formale Bedeutung.

Aus den für 550 und 600°C errechneten Werten für die Korrosionskonstanten c (siehe Gleichungen 2 und 3) läßt sich die Aktivierungsenergie für den Gesamtprozeß der Abtragung von Material zu $19,8$ kcal/Mol berechnen; dieser Wert stimmt gut mit Literaturangaben überein [77].

2.2 Downstream-Effekt auf die Korrosionsraten

Die in der Tabelle IV angeführten Konstanten c zeigen einen eindeutigen Gang mit der Downstreamposition L/D (L ist der Abstand vom Eintritt in die Probenstrecke, D der hydraulische Durchmesser der Strömung). Dieser Gang läßt sich in der allgemeinen Form

$$c = A - B (L/D) \quad (4)$$

darstellen. Darin ist A der Wert der Korrosionskonstanten c an der Downstream-

Position 0. In Abb. 4 sind die Werte c_{600} resp. c_{550} gegen L/D aufgetragen. Die Gleichung (4) entsprechenden Ausdrücke sind mit Hilfe der Fehlerausgleichsrechnung aus den Meßwerten berechnet worden.

Die unterschiedlichen Vorbehandlungen der Proben scheinen auf die Konstanten c einen geringeren Einfluß zu haben als die Position. Sie bewirken keine bemerkenswerte Abweichung von der Gesetzmäßigkeit nach Gleichung (4).

2.3 Metallographische Untersuchungen an den Proben

Nach 3000 Stunden Expositionsdauer und nach dem Ende des Versuchs wurden Proben aus verschiedenen Positionen metallographisch untersucht. An allen Schliffflächen zeigte sich, daß durch die Natriumeinwirkung eine gewisse Veränderung der Oberflächenzonen eingetreten war.

Nach 3000 Stunden war eine Zone unterhalb der Oberfläche entstanden, in der die Ausscheidungen in den Korngrenzen und in den Körnern weitgehend und scharf gegen das nicht veränderte Material abgegrenzt verschwunden war. Diese Zone hatte eine maximale Dicke von 10 μm (Abb. 5a). Diese veränderte Zone reichte in der engeren Umgebung einiger Korngrenzen tiefer in das Material hinein (Abb. 5B). Die Zone mit den beobachteten Veränderungen unterschied sich in der Härte nicht von den darunter liegenden, sichtlich unveränderten Schichten.

Die Korrosionseffekte verschärften sich mit der Versuchsdauer. Vergleicht man die Schliffbilder der Abb. 6 mit denen der Abb. 5, so fällt auf, daß in den Oberflächenzonen eine Umwandlung des Gefüges eingesetzt hat. Durch diese Vorgänge wurde eine gleichmäßig dünne Schicht von besonders feinkörnigem Material gebildet. Die in Abb. 6 verwendeten Proben sind aus verschiedenen Downstream-Positionen entnommen. Ein systematischer Zusammenhang zwischen der Dicke der Schicht veränderten Gefüges, der Korrosionskonstanten c und der Position im Testteil läßt sich ableiten. Die Verhältnisse der Schichtdicken entsprechen dem Gang der Korrosionskonstanten. Dabei macht allerdings die Probe in Pos. 1 eine Ausnahme, an der wir nur eine sehr dünne Korrosionszone messen konnten, die nicht zu dem hohen Wert der Konstanten c paßt.

Ferritische Anteile ließen sich in der Diffusionszone weder metallographisch noch mit Hilfe von Strukturuntersuchungen^{*)} nachweisen.

^{*)} Für die Ausführung von Röntgenbeugungsuntersuchungen danken wir Herrn Dr. W. Schneider, IMF.

Die zeitliche Folge der Veränderungen an den Oberflächen, die mit der Zeit zunehmend durch metallische oder nichtmetallische Abscheidungen an den Korngrenzen oder auf den Kornflächen gekennzeichnet ist, geht aus den Mikrobildserien der Abb. 7 und 8 hervor. In Abb. 7 sind die Oberflächen von Proben aus der Position 1 nach 3000, 4000 und 5200 Stunden in etwa 1000-facher Vergrößerung abgebildet, in Abb. 8 entsprechende Oberflächen aus der Position 4 des Testteils 1 (600°C). Der nichtmetallische Anteil an den Abscheidungen ist in der unterhalb liegenden Position 4 größer (mehr dunkle Anteile), für die nichtmetallischen Abscheidungen, die überhaupt unregelmäßiger verteilt auftraten, läßt sich eine solche Aussage nicht treffen. Die Oberflächenerscheinungen lassen sich wegen ihres äußerst geringen Umfanges in den Querschliffen nicht sichtbar machen.

2.4 Analysen der Oberflächenzonen

Die der Oberfläche der Proben benachbarten Zonen sind durch selektive Korrosionseffekte in ihrer Zusammensetzung verändert. Die sogenannten Diffusionszonen wurden mit Hilfe von verschiedenen Analysetechniken untersucht.

An einer bei 600°C 5200 h exponierten Probe ist eine Mikrosondenuntersuchung ausgeführt worden^{*)}. Die Übersichtsaufnahmen der K α -Strahlung von Eisen, Chrom, Nickel, Molybdän, Mangan und Titan brachten praktisch keine Aussagen über selektive Effekte in der Oberflächenzone. Lediglich beim Chrom war ein Konzentrationsabfall in der äußersten Oberflächenschicht feststellbar, ebenso deuteten sich Korngrenzeneffekte an.

Die Konzentrationsprofile zeigten jedoch eine Diffusionszone von etwa 10 μm Stärke an, in der Eisen angereichert, Chrom und in geringem Maße Nickel verdünnt sind. Quantitative Aussagen über die Konzentrationsänderung lassen sich nicht entnehmen. Lediglich die Dicke der Diffusionszone ist auf diesem Wege quantitativ meßbar gewesen (siehe Abb. 7).

Quantitative Werte der Konzentrationsänderung ergaben sich nach chemischer stufenweiser Auflösung der Diffusionszonen mit Brom-Methanol. Die Bestimmung der einzelnen Elemente erfolgte anschließend mit Hilfe eines Atomabsorptionsspektrometers. [8]. Die Schichtdicke der Diffusionszone wurde auch mit dieser Methode zu rund 10 μm bestimmt. In dieser Schicht fanden wir eine deutli-

che Anreicherung von Eisen und eindeutige Reduktionen der Gehalte an Chrom und Mangan, sehr kleine Abnahmen der Konzentration an Nickel (siehe Abb. 8). Die sehr aufwendige Analysenmethode wurde nur an einer bei 600°C exponierten Probe angewandt.

Eine Reihe von interessanten Informationen über die Zusammensetzung der Diffusionszonen lieferten Untersuchungen mit Hilfe der RSV-Glimmentladungslampe mit nachfolgender spektralanalytischer Bestimmung⁺⁺⁾. Danach ist in erster Linie die Downstreamposition der Proben für die Veränderungen in der Oberflächenschicht entscheidend, viel weniger die Vorbehandlung des Materials oder eine Temperaturänderung von 550 auf 600°C. Auffallendste Effekte sind die Herauslösung bzw. selektive Oxydation von Chrom und Mangan; Abb. 9 zeigt die Chromverarmung der Diffusionszonen für fünf Positionen des Testteils I (600°C), Abb. 10 entsprechend für die Mangankonzentration. Während die Dicke der chromverarmten Zone etwa der metallographisch sichtbaren Änderung entspricht, reichen die Effekte auf die Mangangehalte tiefer in die Proben hinein. Selbst bei 550°C wirken die selektiven Oxydationseffekte relativ weit in den Werkstoff hinein. Änderungen der Nickelkonzentration betreffen nur sehr dünne Schichten unter den Oberflächen von weniger als 3 µm Stärke. Temperatur und Downstreamposition haben auf die geringfügigen Konzentrationsänderungen des Nickels keinen merklichen Einfluß.

2.5 Kohlenstoff und Bor in den korrodierten Proben

Zur Untersuchung der Frage, ob der Werkstoff 1.4970 im Natriumkreislauf "Cerberus" auf- oder entkohlt worden ist, wurden einige Proben schichtweise auf Kohlenstoff analysiert. Dazu wurden von einigen der Blechproben Schichten von jeweils 0,05 mm Stärke mechanisch abgenommen. Die Ergebnisse dieser schichtweisen Analysen sind in der Tab. V zusammengestellt. Unter den Versuchsbedingungen verändert der Werkstoff Nr. 1.4970 den Kohlenstoffgehalt nicht, wenn man von der dünnen äußersten Diffusionsschicht absieht, die die Werte der obersten 0,05 mm-Schicht etwas beeinflussen könnte. Dieser Befund deckt sich mit den früheren Beobachtungen, da auch die Stähle Werkstoff-Nr. 1.4961, 1.4981 und 1.4988 unter den Bedingungen im Versuchskreislauf keine Änderung im Kohlenstoffgehalt erleiden.

+) Für die Ausführung danken wir Herrn DP. Huber, IMF

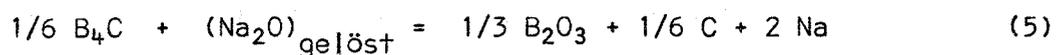
++) Über diese Methode wird gesondert berichtet.

Nach N. Wielings Ergebnissen [37] muß man bei diesem Stahl mit Borverlusten durch Natriumkorrosion rechnen. Daher haben wir an einer Vielzahl von Proben in Randschichten und in der Matrix die Borkonzentration gemessen. Die Ergebnisse der Analysen sind in Abb. 11 dargestellt. Die Borkonzentration vor dem Korrosionsversuch betrug 80 Gew.-ppm. Sie ist nach 5200 Stunden im Natriumkreislauf bei 600°C auf rund 20, bei 550°C auf 26 ppm zurückgegangen. Noch stärker sind die Abnahmen in der 50 µm starken Randschicht. Die bei 600°C exponierten Proben lassen keinen Einfluß des Downstreameffekts auf den Borverlust erkennen.

Die Ergebnisse dieser Analysen wurden durch autoradiographische Messungen an einigen Proben weitgehend bestätigt^{*)}. Nach diesen Messungen betrugen die Borhalte nach Korrosion ebenfalls um 25 Gew.-ppm mit stärkerer Verdünnung in den Oberflächenzonen. Das Bor ist in Ausscheidungen, besonders in den Korngrenzen des Stahls konzentriert.

3. Diskussion der Ergebnisse

Der wesentliche Befund der Untersuchung des Natriumkorrosionsverhaltens des Stahls Werkstoff-Nr. 1.4970 in Natrium bei 550 und 600°C ist in dem Nachweis eines erheblichen Verlusts an Bor zu sehen, obwohl die Strömungsgeschwindigkeit des Natriums relativ gering und die Reinheit sehr gut waren. Thermodynamische Betrachtungen zeigen, daß elementares Bor bei sehr niedrigen Sauerstoffaktivitäten im Natrium bereit zu B₂O₃ oxydiert wird (Abb. 13); daher ist im Natrium stets mit einer äußerst geringen Boraktivität zu rechnen. Eine Tendenz zur Lösung von Bor in Natrium ist also als reell anzunehmen. Eine gewisse Stabilisierung des Borgehalts scheint durch Ausscheidungen von Borcarbid oder ähnlichen Verbindungen möglich. Zwar kann man auch für die Reaktion



eine schwache negative Reaktionsenthalpie berechnen, wenn man Werte für 600°C und 10 ppm Sauerstoff im Natrium einsetzt, aber die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch die Auflösungs geschwindigkeit und die Diffusion der gelösten Präzipitate bestimmt und ist daher erheblich kleiner. In der Tat zeigt die Autoradiographie, daß in den lösungsgeglühten Proben eine Ansammlung des Bor

^{*)} Wir danken Herrn G. Heß, IMF, für die Ausführung dieser Analysen.

in den Ausscheidungen erfolgt ist.

Die übrigen Korrosionserscheinungen, insbesondere der Materialverlust und die Ausbildung von Diffusionszonen, sind beim Stahl 1.4970 praktisch nicht anders als bei den früher untersuchten anderen Hüllwerkstoffen. Die gemessenen Gewichtsverluste entsprechen ziemlich gut den Verlusten des Materials an Chrom und Mangan. Die Ausbildung von an diesen Elementen verarmten Zonen ist also der eigentliche Korrosionseffekt, so daß eine Wandstärkenverminderung nur formal berechnet werden kann. Die Abtragung von Material ist nur in der Umgebung von Korngrenzen beobachtbar, im übrigen bleibt die ursprüngliche Oberfläche der Probe weitgehend erhalten. Es bleibt nach diesen Befunden zu prüfen, wie weit unter SNR-Bedingungen in Hüllrohren mit entsprechender Vorbehandlung mit der selektiven Lösung von Bor zu rechnen ist, und wie die Hüllrohre durch eine solche Reaktion geschädigt werden.

Dazu wird die Auswertung des inzwischen abgeschlossenen Versuchs an Hüllrohren unter Innendruck in Seibersdorf und die für 1972-1973 geplanten Versuche im Hochtemperaturkreislauf des IRB weitere Informationen liefern.

Wir bedanken uns bei FrI. Z. Perić für die Probenvorbereitung und Mitwirkung bei der Nachuntersuchung, bei Fräulein H. Schumann für analytische Untersuchungen, Herrn A. Hünlich für die metallographischen Arbeiten und Herrn G. Wittig für die Natriumanalysen.

Literatur

- [1] P. Lindhagen, G. Östberg; Proc. Intern. Meeting Fast Reactor Fuel and Fuel Elements, Ges. f. Kernforschung mbH., Karlsruhe 1970, p.699
- [2] H. Böhm, G. Heß, ibid., p. 732
- [3] N. Wieling, ibid., 589 (s.a. Atomwirtschaft 16 (1971) 80)
- [4] H.U. Borgstedt, G.Frees, G.Drechsler; KFK-Bericht 991 (1969)
- [5] H.U. Borgstedt, G.Drechsler, G.Frees; Werkstoffe u. Korrosion 18(1967)894
- [6] H.U. Borgstedt, G.Frees in "Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium", im Druck
- [7] A.W. Thorley, C.Tyzack, "Alkali Metal Coolants", IAEA, Wien 1967, 97
- [8] H.U. Borgstedt, G.Frees, Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 435

Tabelle I : Versuchsbedingungen im Korrosionsprüfstand "Cerberus"

Temperaturen

Teststrecken I u. II	600, 550	(°C)
EM-Pumpe	380	(°C)
Kaltfalle	150-230	(°C)
Meßnebenkreis	300	(°C)

Strömung

Geschwindigkeit an den Proben	0,5	(m/s)
Reynold-Zahl	5600	

Reinheit des Natrium

Plug-Temperatur	140°C	2 ppm O
	- 220°C	12 ppm O
EMK-Messung (312°C)	1102 mV	15 ppm O
	- 1140 mV	2 ppm O

Tabelle II: Zusammensetzung des Stahls Werkstoff-Nr. 1.4970

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Al	B	N ₂
0,10	0,43	1,94	0,01	0,01	14,48	14,97	0,01	1,3	0,58	0,06	0,008	0,01

Tabelle III: Wärmebehandlung, Oberflächenbearbeitung und Position der Proben

(identisch in den Testteilen I (600) und II (550))

Wärmebehandlung	Oberflächenbearbeitung	L/D
1 h 950°C Vakuumglühen	Elektropolitur	0,95
1 h 950°C Vakuumglühen	HNO ₃ -Beize	2,85
1 h 950°C Vakuumglühen	keine Bearbeitung	4,75
wie angeliefert	Elektropolitur	6,65
wie angeliefert	HNO ₃ -Beize	8,55

Tabelle IV: Korrosionsgrößen für verschiedene Temperaturen und L/D-Positionen der Proben (siehe Gleichung (1))

Temperatur °C	L/D	C	c
600	0,95	$-1,95 \times 10^{-2}$	$-3,42 \times 10^{-5}$
	2,85	$-3,90 \times 10^{-2}$	$-3,44 \times 10^{-5}$
	4,75	$-3,81 \times 10^{-2}$	$-2,35 \times 10^{-5}$
	6,65	$-0,76 \times 10^{-2}$	$-2,11 \times 10^{-5}$
	8,55	$-2,38 \times 10^{-2}$	$-0,83 \times 10^{-5}$
550	0,95	$+2,73 \times 10^{-2}$	$-1,93 \times 10^{-5}$
	2,85	$+0,38 \times 10^{-2}$	$-1,23 \times 10^{-5}$
	4,75	$+0,37 \times 10^{-2}$	$-0,84 \times 10^{-5}$
	6,65	$+1,91 \times 10^{-2}$	$-1,02 \times 10^{-5}$
	8,55	$+3,79 \times 10^{-2}$	$-0,16 \times 10^{-5}$

Tabelle V: Kohlenstoffgehalte der Proben nach 5200 h in Natrium

Versuchstemperatur °C	Kohlenstoffgehalt (Gew.-%) in		
	1. Randschicht	2. Randschicht	Matrix
	0 - 0,05 mm	0,05 - 0,1 mm	ab 0,1 mm
600	0,080	0,089	0,087
550	0,084	0,083	0,087

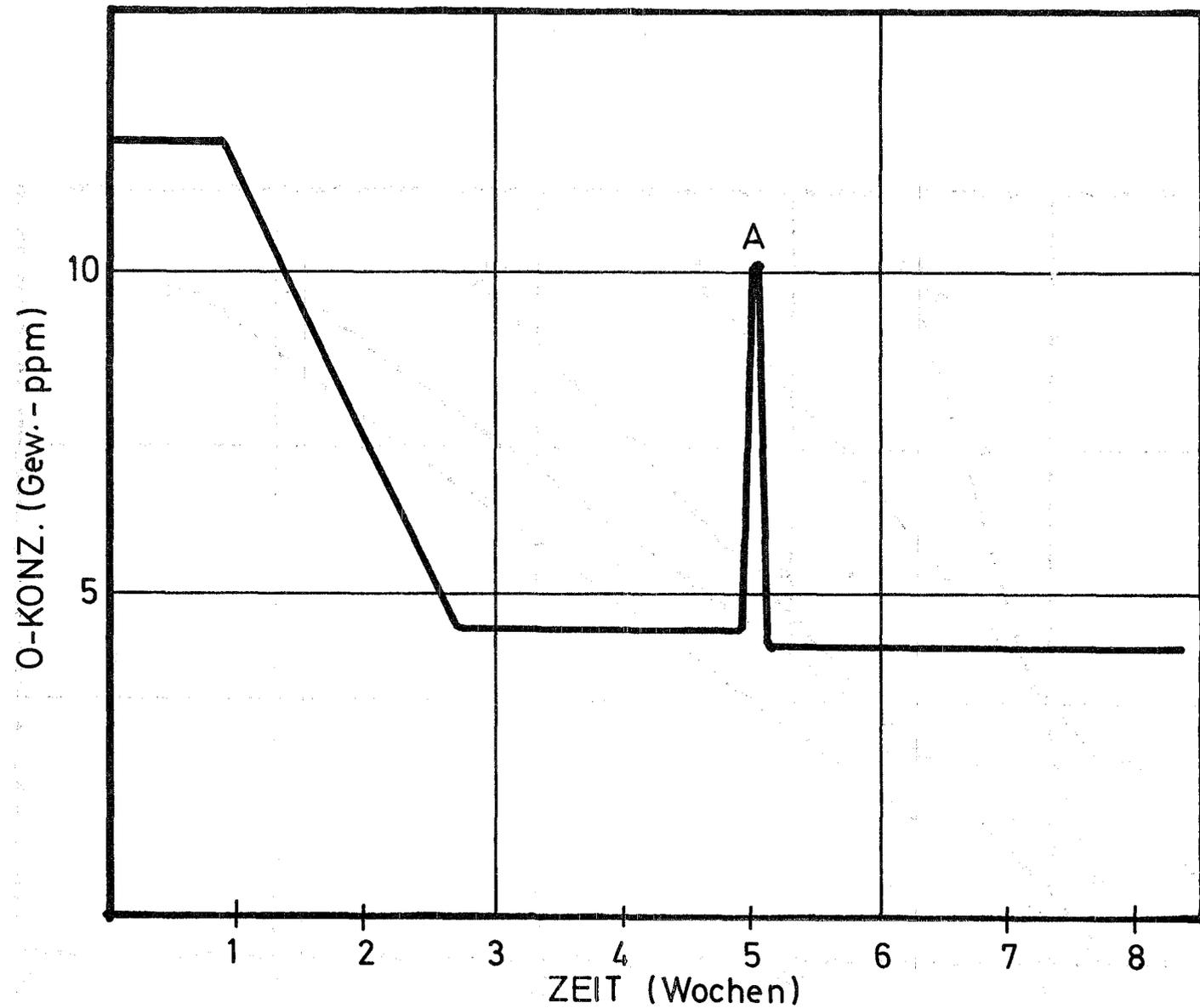


Abb.1: Zeitlicher Verlauf der O-Konzentration im Na (aus EMK-Messungen)

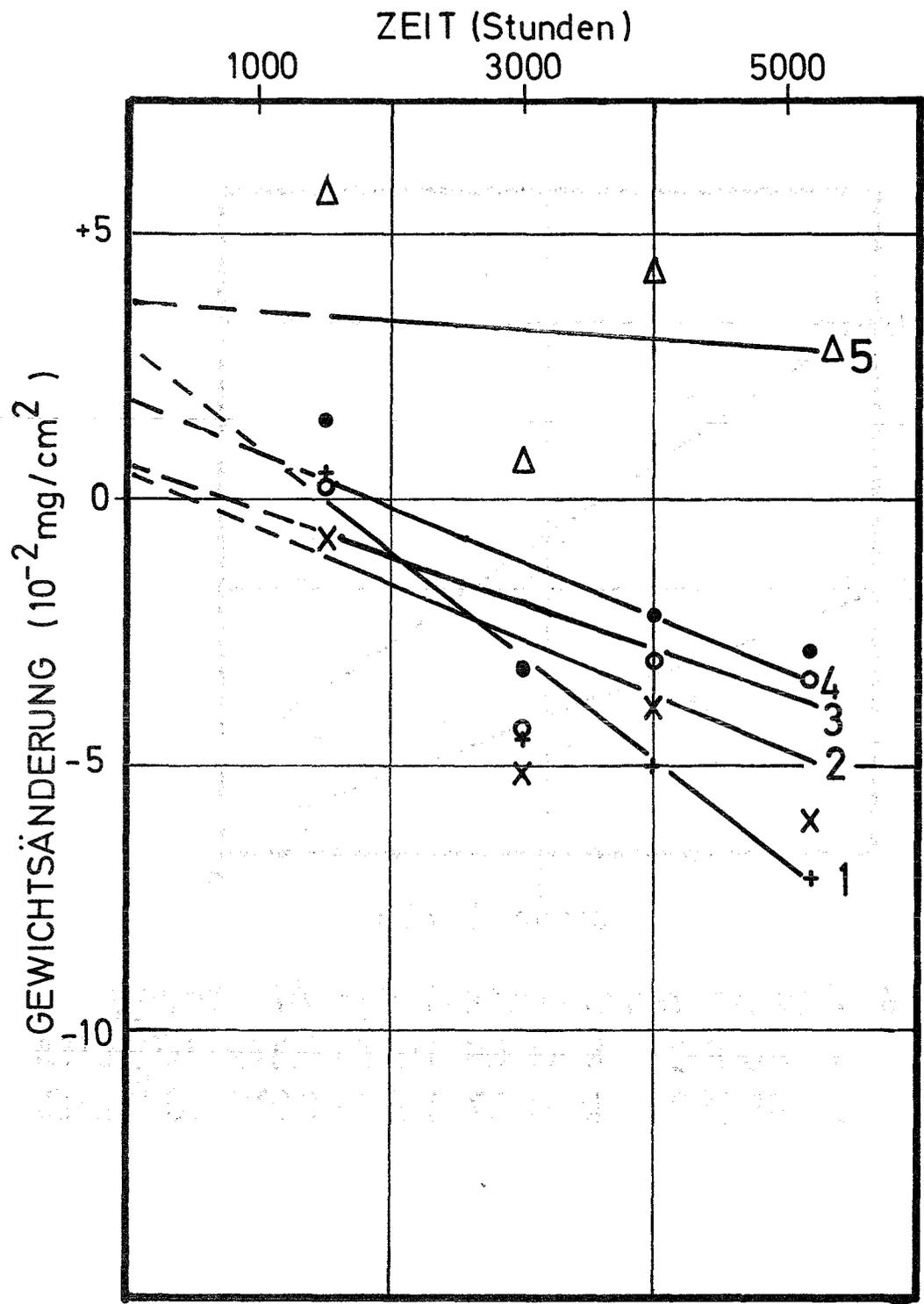


Abb.3: Gewichtsänderungen in den L/D-Positionen bei 550°C

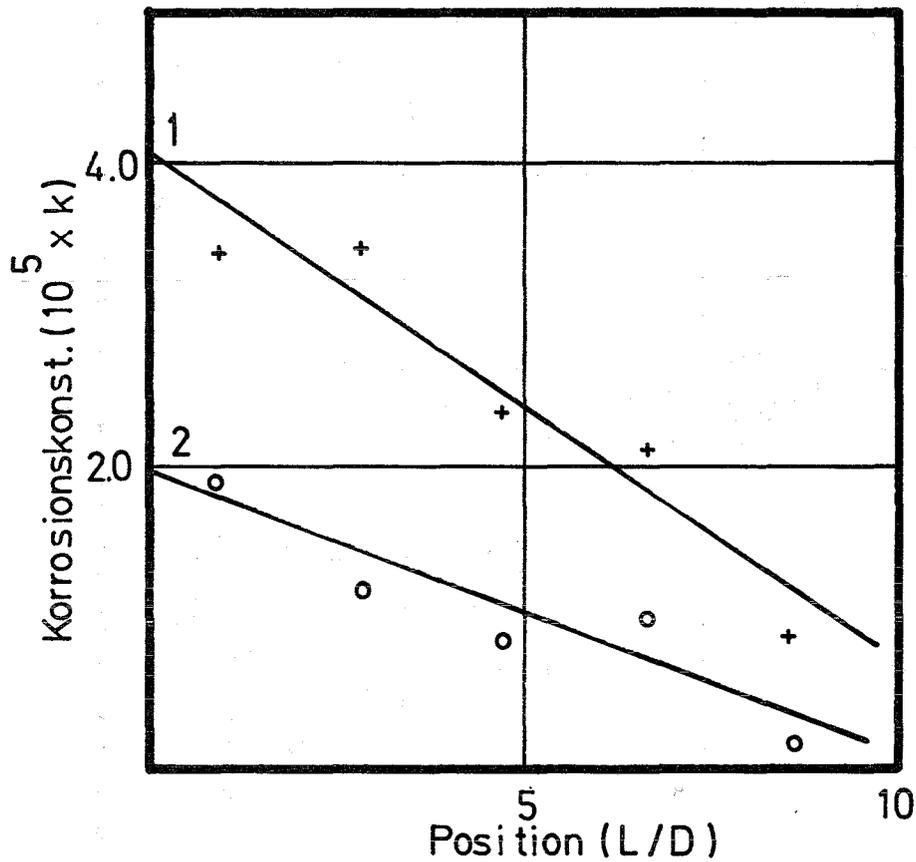
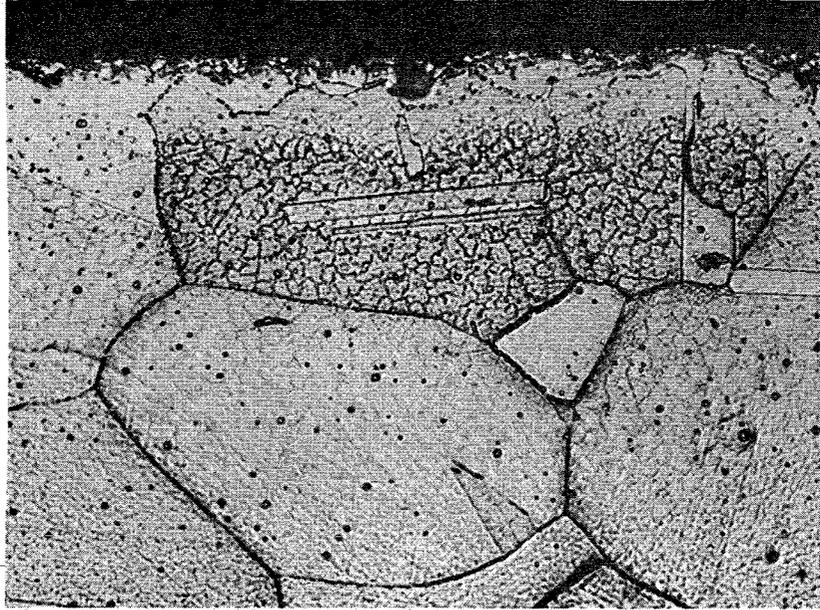
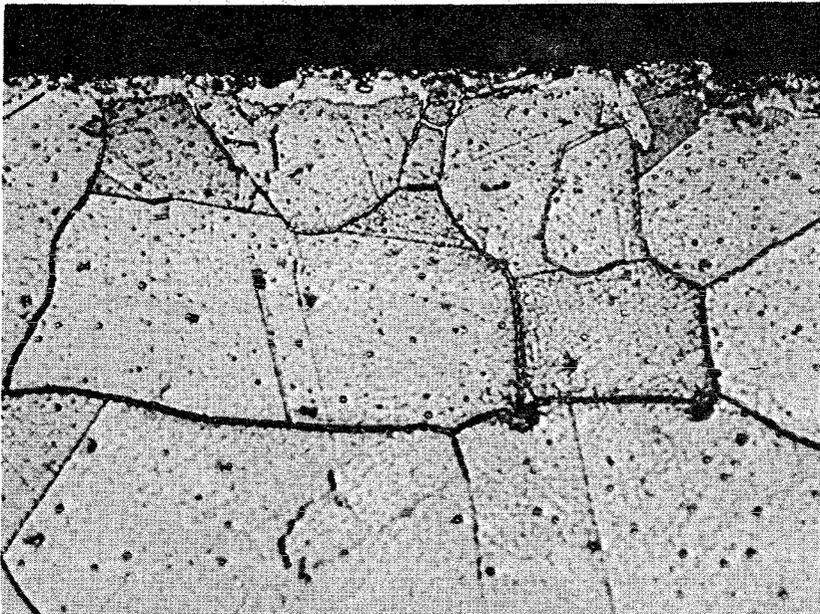


Abb.4: Downstream - Effekt der Abtragung

1	600°C	$k = 4.05 \cdot 10^{-5} - 0.342 \cdot 10^{-5} (L/D)$
2	550°C	$k = 1.97 \cdot 10^{-5} - 0.190 \cdot 10^{-5} (L/D)$



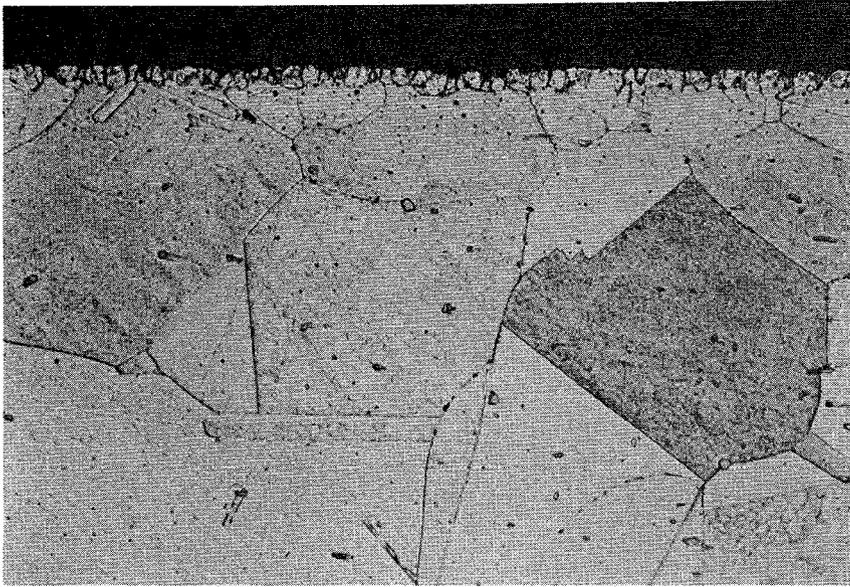
A



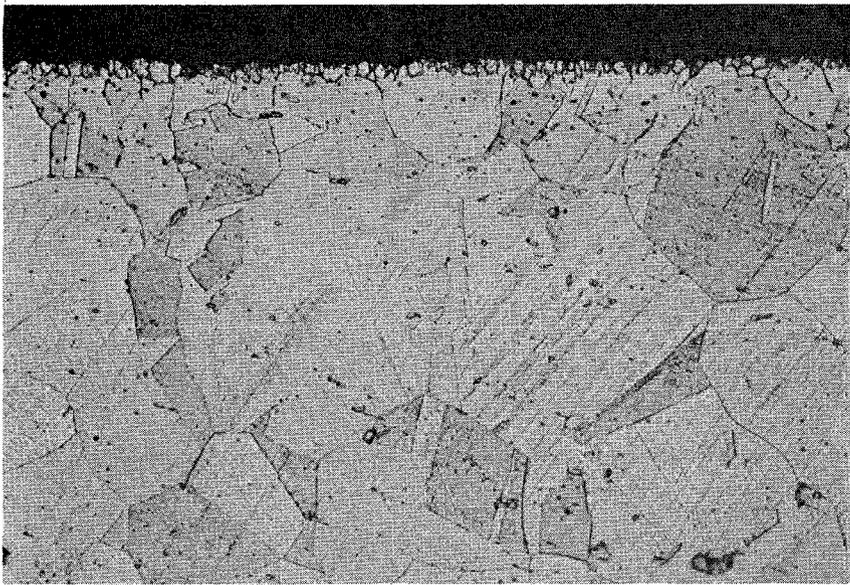
B

Abb. 5: Korrosionserscheinungen nach 3000 Stunden in Na bei 600°C. Ausscheidungen in der Oberflächenzone von 10 μm sind verschwunden (A); Korngrenzeneffekte dringen tiefer in das Material ein (B).

A



B



C

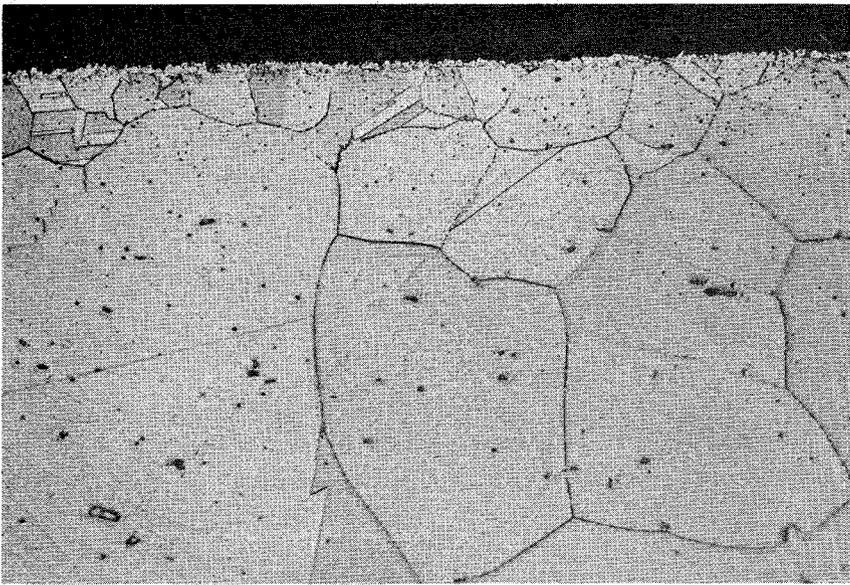
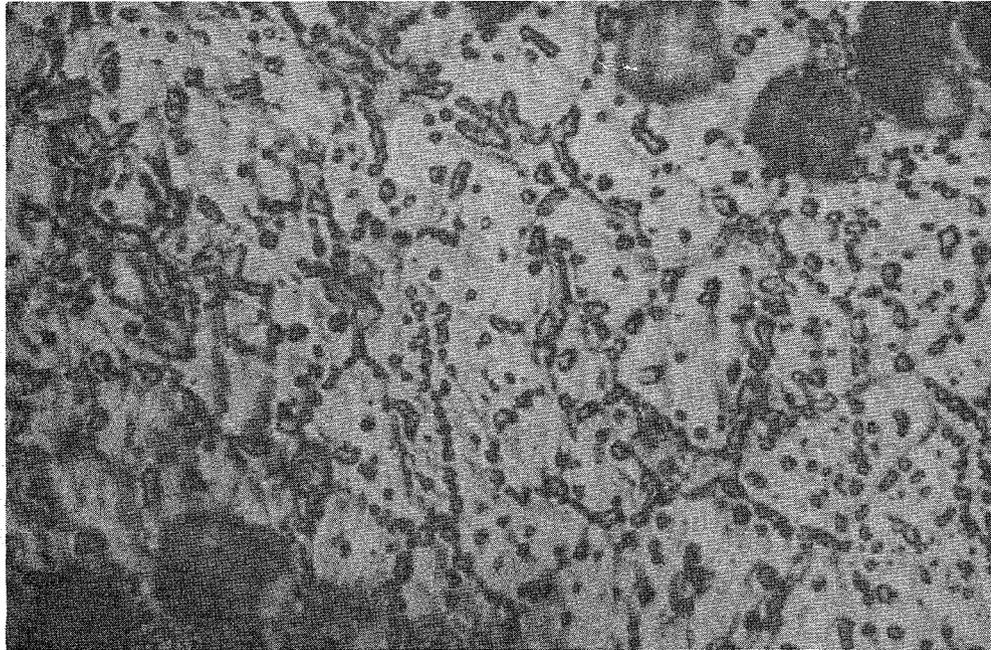
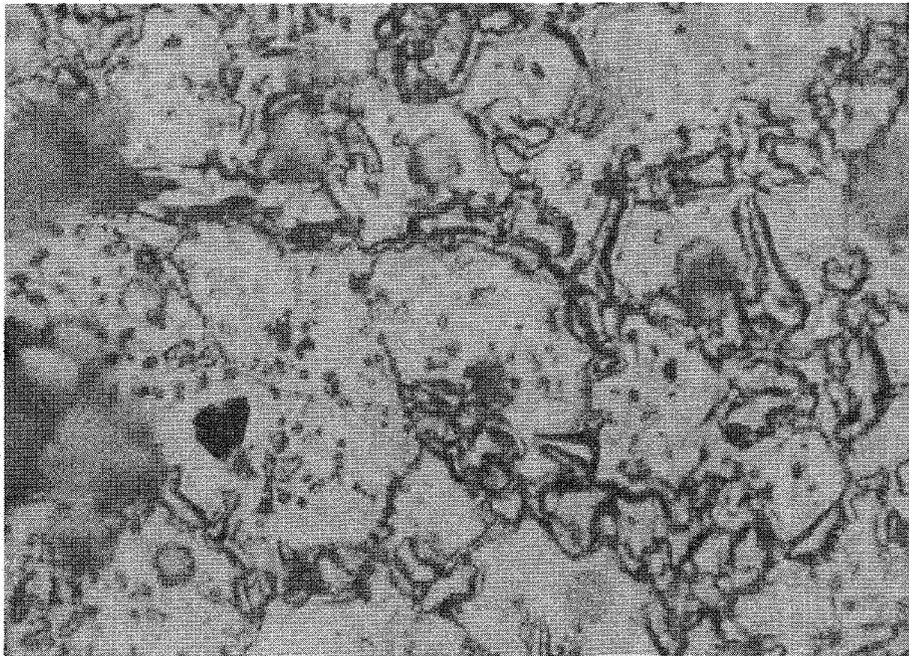


Abb. 6: Korrosionszonen nach 5200 Stunden in Na bei 600°C in verschiedenen Downstreampositionen (L/D 3 (A), 5(B), 7(C))



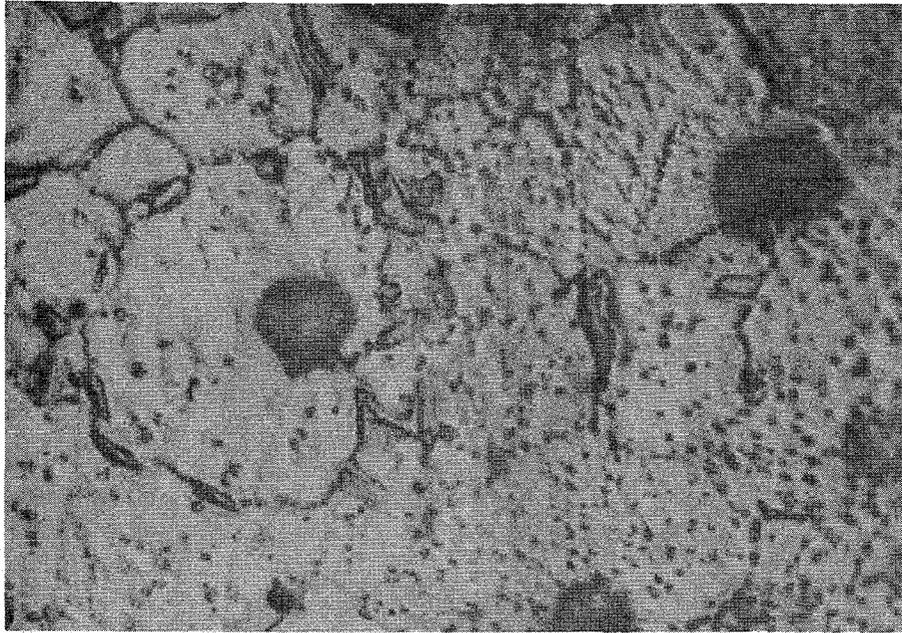
3000 h



5200 h

Abb. 7: Oberflächenveränderungen der Proben in der L/D-Position
0,85 nach längerem Einsatz im Natriumkreislauf

3000 h



5200 h

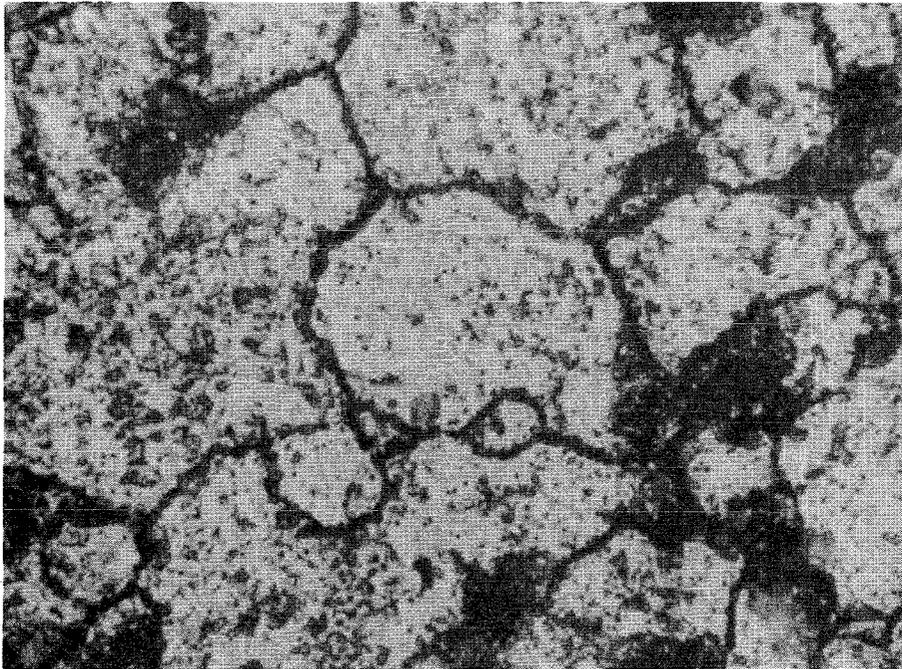


Abb. 8: Oberflächenveränderungen der Proben in der L/D-Position
6,65 nach längerem Einsatz im Natriumkreislauf

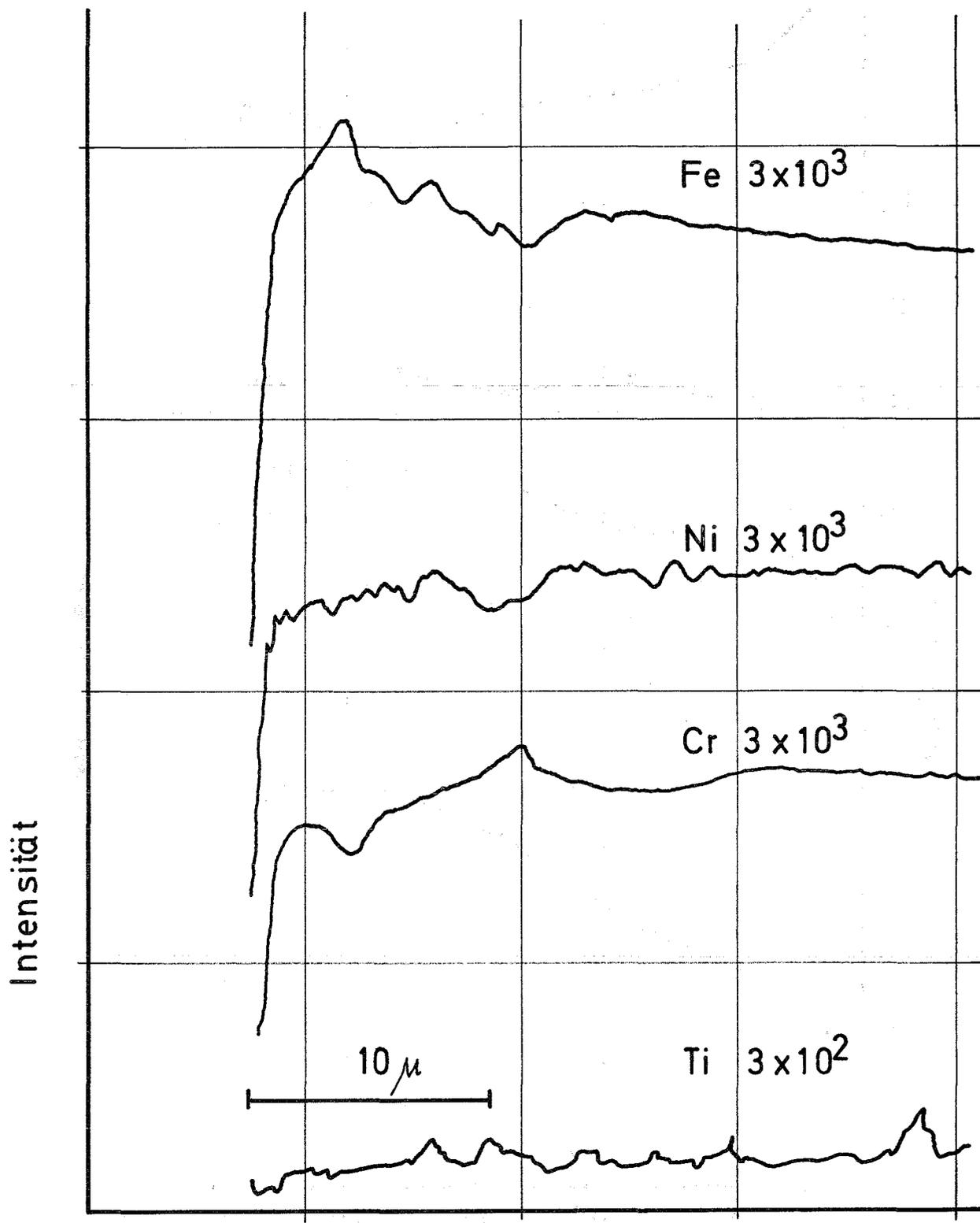


ABB.9: Mikrosondenmessungen der Konzentrationsänderungen in den Randzonen. Probe R 102, L/D= 3, 600°C

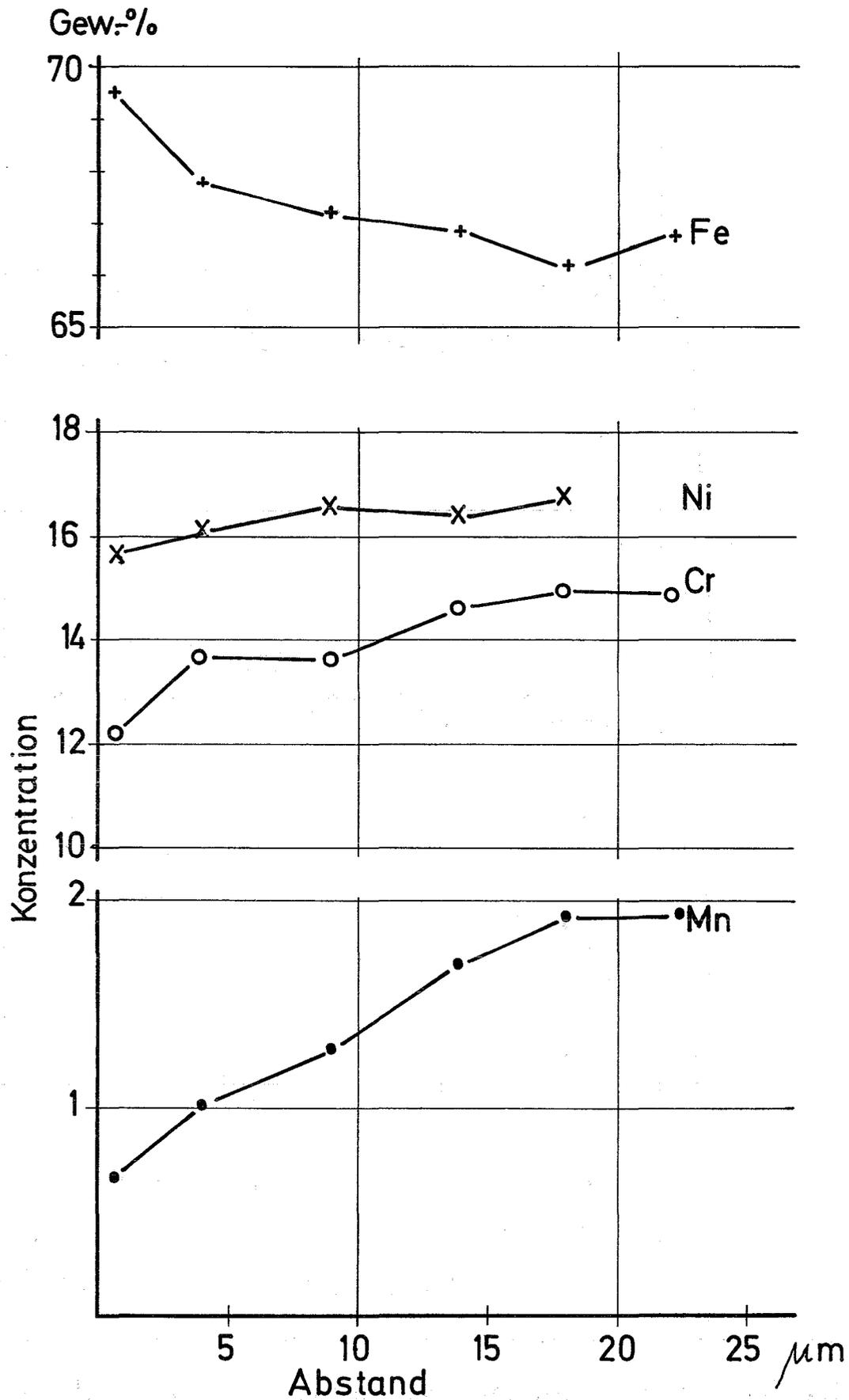


ABB.10: Ergebnisse der Analysen der Randzonen nach chemischem Abtrag dünner Schichten. Probe R 105, L/D ~ 3, 600°C.

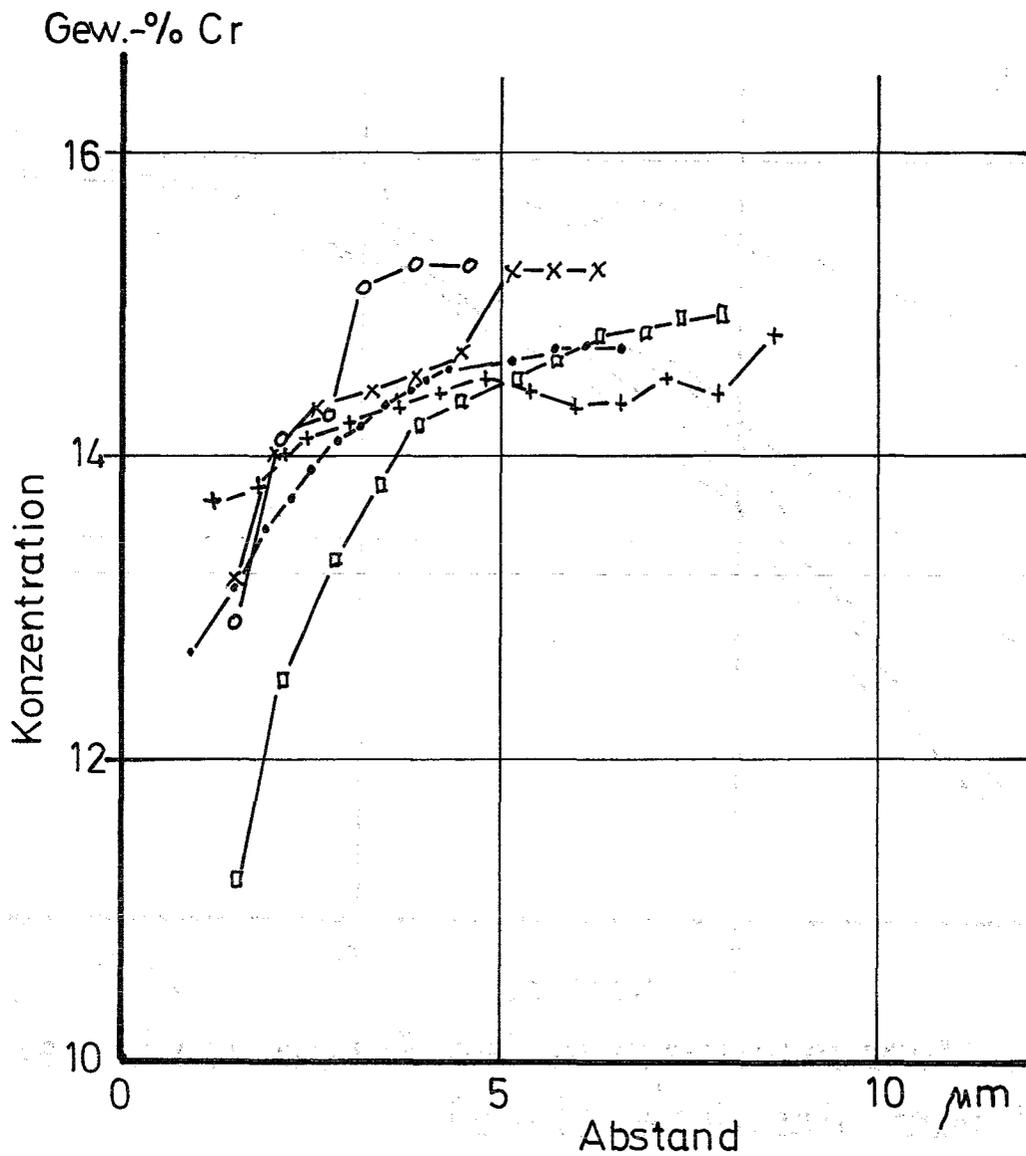


ABB.11: Chromverluste in den Randzonen in den Downstream-Positionen.

Positionen 1(+), 2(x), 3(o), 4(•) und 5(□).

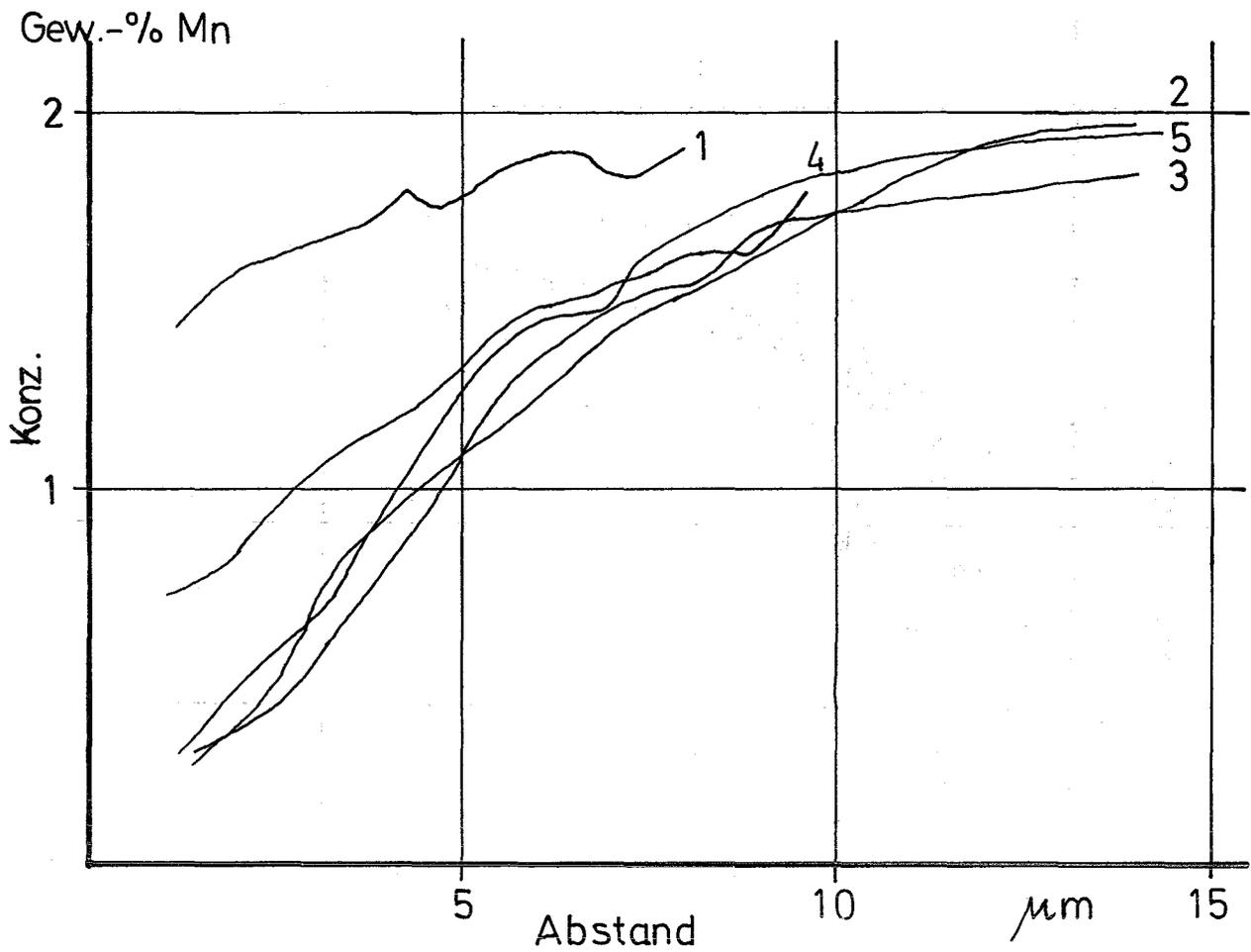


ABB.12: Manganverluste in den Randzonen in den Downstream - Positionen (1 - 5).

Gew.-ppm B

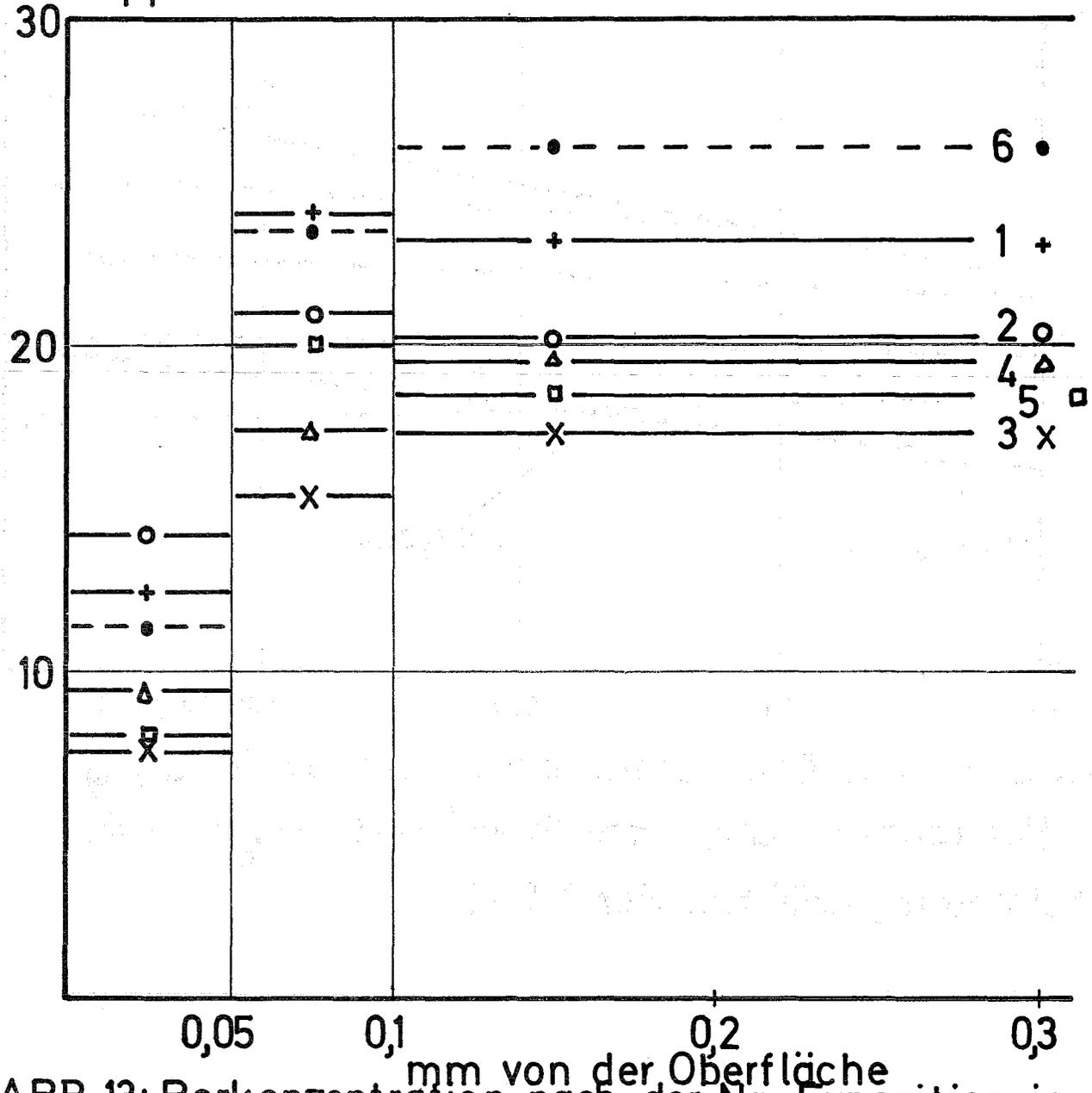


ABB.13: Borkonzentration nach der Na-Exposition in verschiedenen Positionen.(1-5 bei 600°C Pos.1-5, 6 bei 550°C Pos.1)

ΔG kcal/g-Atom O

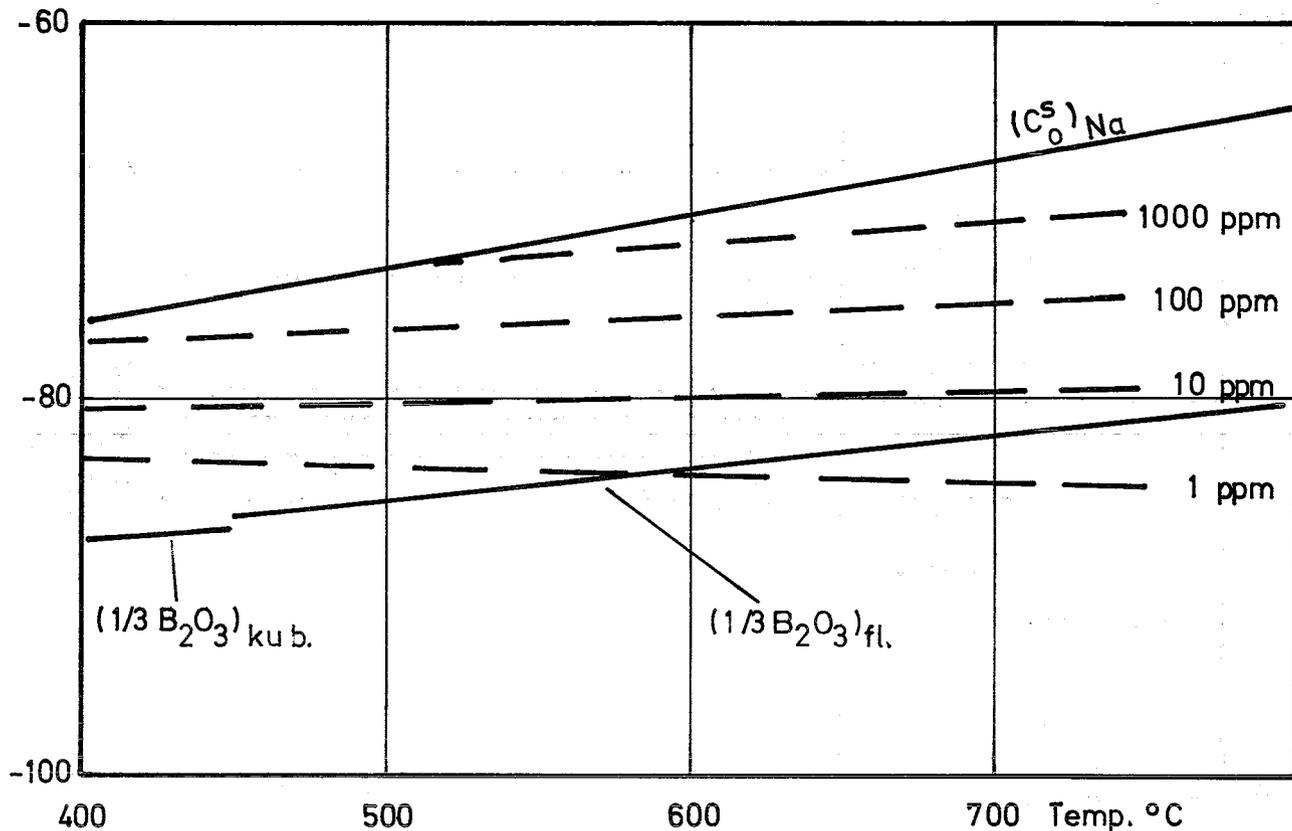


ABB.14: Freie Bildungsenthalpien der Oxide B_2O_3 (n. Handbook of Chem. and Phys.) und Na_2O (n. R. Riethmüller, KFK Ext. Ber.8/71-5).