

KfK 2664
September 1978

Experimentelle Untersuchungen zum Problem der Primärkreisaktivierung von Druckwasserreaktoren

I. Michael
Institut für Reaktorbauelemente
Projekt Nukleare Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH
ISSN 0303-4003

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

Institut für Reaktorbauelemente
Projekt Nukleare Sicherheit

KfK 2664

Experimentelle Untersuchungen zum Problem der
Primärkreisaktivierung von Druckwasserreaktoren

I. Michael

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe



Zusammenfassung:

Es wird über Arbeiten berichtet, die im Rahmen des Forschungsprogrammes Reaktorsicherheit der Analyse der durch den Betrieb von Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktoren bedingten Strahlenbelastung, sowie der Freisetzung, des Transports von radioaktiven Stoffen in Primärkreisläufen dienen. Dabei stehen die zugehörigen Reduktionsmaßnahmen im Vordergrund.

In zwei Autoklaven wurden die Metallabgabe und die Korrosion von Dampferzeugerrohrwerkstoffen in Druckwasser (340°C, 150 bar) in Abhängigkeit von den wasserchemischen Maßnahmen der Absenkung des Sauerstoffgehaltes und der zusätzlichen Alkalisierung des Speisewassers untersucht. Bei den Untersuchungen spielte die unterschiedliche mechanisch-thermische Vorbehandlung zweier ähnlich zusammengesetzter Werkstoffe eine bedeutende Rolle.

Zur wasserchemischen Analyse wurde die flammenlose Atomabsorptionsanalyse benutzt. Die Dünnschichtanalyse der Korrosionsschichten erfolgte mit der Sekundärionenmassen-, Augerelektronen-Spektroskopie und der Interferenzmikroskopie.

Experimental Investigation of the Activation of Primary Cycle in Pressure Water Reactors

Abstract:

The report describes work carried out within the framework of the reactor safety research program and concerned with the analysis of radiation exposures caused by the operation of nuclear power plants equipped with pressurized water reactors, and with problems of the release and transport of radioactive substances in primary circuits. The efforts are concentrated mainly on the respective reduction measures.

The metal release and the corrosion of steam generated tube materials in pressurized water (340 °C, 150 bar) were studied in two autoclaves as a function of water chemical measures taken to reduce the oxygen content and for additional alcalinization of the feed water. In these studies the different mechanical and thermal previous treatments of tube materials of similar compositions played an important role.

Flameless atomic absorption analysis was used for water chemical analysis. The thin film analysis of the corrosion layers was done by secondary ion mass, Augerelectron spectroscopy and by interference microscopy.

Inhalt:

	<u>Seite</u>
Einleitung	1
1. Primärkreisaktivierung	2
1.1 Grundlagen	2
1.2 Transportmodell	2
1.3 Druckwasserkorrosion an Chromnickel-Stählen	4
1.4 Löslichkeit und Partikelbildung	6
2. Experimentelle Durchführung	8
2.1 Autoklavenanlage	8
2.2 Untersuchungswerkstoff	10
2.3 Wasserqualität	11
2.4 Wassergeschwindigkeit	14
2.5 Alkalisierung	14
2.6 Wasseranalysetechnik	14
2.7 Filterung	16
2.8 Korrosionsuntersuchung	16
2.8.1 Physikalische Festkörper-Oberflächenanalyse	17
2.8.2 Interferenz-Oxidschichtbestimmung	19
3. Ergebnisse	20
3.1 Korrosionsuntersuchungen	20
3.2 Interferenzmikroskopie	22
3.3 Metallgehalte im Autoklavenwasser	24
3.4 Ablagerungsuntersuchungen	26
4. Diskussion der Ergebnisse	27
5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	33
Literatur	35

Formelzeichen

C_{O_2}	Sauerstoffkonzentration in Wasser
c_w	Strömungswiderstandbeiwert
d	Schichtdicke
HV_{10}	Vickers-Härte bei Prüfkraft 10 kg
K	Kraft
K_H	Haftkraft
K_{H0}	Haftkraft, Anfangswert
K_T	Trennkraft
m	Ordnungszahl der optischen Interferenzlinien
n	optischer Brechungsindex
r	Teilchendurchmesser
U	Strömungsgeschwindigkeit
U_{KV}	kritische Strömungsgeschwindigkeit
λ	Lichtwellenlänge
$\rho_{fl.}$	Flüssigkeitsdichte

Einleitung

In den mehrere Jahre in Betrieb befindlichen Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktoren tritt eine störende Primärkreisaktivierung auf. Sie ist überwiegend auf Entstehen, Transport und Ablagerung radioaktiver Korrosionsprodukte zurückzuführen. Der Transport dieser Aktivitätsträger durch das Primärkühlmittel und die Ablagerung führen zur Aktivierung der gesamten Systemwandung insbesondere aber der Dampferzeuger. Diese Systemaktivierung hat wegen der mit ihr verbundenen Strahlenbelastung die Einschränkung des Zugangs der Anlage vor allem für das Reparaturpersonal zur Folge. Um diese Aktivierung möglichst niedrig zu halten, sind optimale wasserchemische Maßnahmen und eine geeignete Werkstoffwahl zu treffen. Darüberhinaus muß versucht werden, den physikalisch-chemischen Mechanismus der Primärkreisaktivierung möglichst weitgehend aufzuklären.

Ein wesentlicher Parameter für die Primärkreiskontamination ist die Metallabgabe des Dampferzeugerrohrwerkstoffes. In diesem Bericht stehen die Metallabgabe und die Korrosion solcher hochlegierten, austenitischen Werkstoffe auf Eisenbasis nahe bei Temperatur und Druck des Betriebszustandes des Primärkreises von Druckwasserreaktoren im Vordergrund.

Diese Untersuchungen wurden auf Autoklavenexperimente beschränkt. Eine Einschränkung der Aussagemöglichkeit durch das Fehlen des Zwangsumlaufes eines dynamischen Kreislaufes wurde in Kauf genommen. Es waren zwar parallel zu den Autoklavenuntersuchungen auch dynamische Experimente geplant /1, 2/, später aber aufgegeben worden.

Wegen des Vorteils, bei Autoklavenuntersuchungen in einem überschaubareren System arbeiten zu können, wegen der praktischen Bedeutung der Aufgabenstellung und unter Berücksichtigung der internationalen Anstrengungen auf dieses Arbeitsgebiet; schlug der zeitweilige Berater in diesen Vorhaben, Prof. E. U. Franck, Karlsruhe, vor, mit etwa zehn Autoklaven über einen Zeitraum von etwa zehn Jahren intensiv zu arbeiten /3/.

Der Bericht gibt einen Überblick über die erzielten physikalisch-chemischen Ergebnisse. Es wird aber auch der technisch-physikalische Aufwand dargestellt, damit die inzwischen beendeten Arbeiten u. U. zu einem späteren Zeitpunkt wieder aufgenommen werden können.

Die Untersuchungen waren auf sogenannte 'neutrale Fahrweise' und die Alkalisierung durch den Zusatz von Lithiumhydroxid begrenzt. Die Zugabe von Borsäure blieb außer Betracht.

1. Primärkreisaktivierung

1.1 Grundlagen

Die Primärkreisaktivierung und die damit verbundene Kontamination kommen dadurch zustande, daß durch Metallauflösung und durch Ablösung von Korrosionsprodukten aus den Deckschichten des Wandsystems insbesondere des großflächigen Rohrsystems der Dampferzeuger dem Primärwärmeträger ein Fremdstoffgehalt zugeführt wird. Dieser Fremdstoffgehalt wird im Kühlmittelstrom beim Durchgang oder dem Verweilen in der Kernzone des Reaktors aktiviert, und er kommt bei Übersättigung in der Druckwasserlösung zum Partikelausfall und zur Ablagerung. Die Ablagerung erfolgt vorzugsweise in den temperaturabgesenkten Bereichen bei den Dampferzeugern. Die so entstandenen Aktivitäten können bereits nach einem Jahr Reaktorbetriebszeit zu Dosisleistungen an den Systemwandungen von $3 \cdot 10^{-3}$ J/kg·h (0,3 rem/h) und mehr führen. Im Kernkraftwerk Obrigheim hatte sich in den Primärkammern der Dampferzeuger nach zwei Jahren ein Strahlenpegel von etwa 0,2 J/kg·h (20 rem/h) aufgebaut, der in den Folgejahren leicht fallende bis konstante Tendenz zeigte /4/.

1.2 Transportmodell

Barlett hat den Versuch unternommen, in einem hochdifferenzierten Modell der vollen Komplexität der Primärkreisaktivierung von Druckwasserreaktoren gerecht zu werden /5/. Es sollte dem Ziele dienen, daraus Rechenmodelle abzuleiten, mit denen der Aktivitätsaufbau

vorausberechnet werden. Sein Modell teilt die Vorgänge in fünf Bereiche ein, in denen richtungsabhängige Teilprozesse ablaufen. Abb. 1 zeigt das Modell mit den Zonen [1] Oxidschicht auf der korrodierten Metallwand, [2] Flüssigkeitsgrenzschicht, [3] Hauptströmung, [4] Flüssigkeitsgrenzschicht, [5] Ablagerungsoberfläche.

Im einzelnen enthält der Prozess der Korrosionschichterzeugung, der Freisetzung, des Transports und schließlich der Ablagerung folgende Teilschritte in den fünf Bereichen:

Bereich [1] - Korrosionsschicht

1. Bildung der Oxidschicht
2. Zurückhaltung in der Oberflächenzone
3. Metall- und Metalloxidabgabe an die Strömungsgrenzschicht.

Bereich [2] - Strömungsgrenzschicht

4. Rückablagerung auf die Oberfläche
- 4a. wie 4, jedoch zeitverzögert
5. verzögerter Transport (z.B. infolge Migration in der Flüssigkeit)
6. Transport von der Grenzschicht in den Hauptstrom
- 6a. wie 6, jedoch durch Änderung der Teilchenform und -größe verzögert.

Bereich [3] - Hauptstrom

7. Verlust beim Durchgang durch den Ionenaustauscher
8. Transportverzögerung (Massenschlupf)
9. Transport aus dem Hauptstrom in die Grenzschicht der Ablagerungszone.

Bereich [4] - Grenzschicht vor der Ablagerungswand

10. Transport zur Ablagerung
- 10a. wie 10, jedoch durch Strömung verzögert
11. verzögerter Transport in der Grenzschicht
12. Rücktransport zum Hauptstrom
13. Rückablösung aus der Ablagerungsschicht
14. Rückstrom von abgelagertem Material in den Hauptstrom
- 14a. wie 14, jedoch verzögert
16. und 16a. Rückablagerung von Material gemäß 14 und 14a.

Bereich 5 - Ablagerungszone

15. Permanente Ablagerung

Für die Autoklavenversuche zur experimentellen Untersuchung der Metallabgabe und des Transports genügt ein vereinfachtes Modell, das Abb. 2 zeigt.

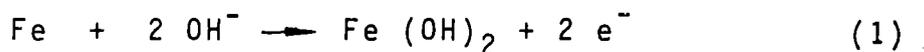
Die Dampferzeugerrohrwerkstoffproben INCOLOY alloy 800 oder NICROFER 3220 geben als anfänglich unbedeckte Proben Metallionen, später mit dem Entstehen von Korrosionsdeckschichten auf den Proben überwiegend Metalloxide im Druckwasser in Lösung. Mit dem Überschreiten der Löslichkeit kommt es zur Bildung von Partikeln und Ablagerungen auf der Autoklavenwand. Neben diesem Haupttransportprozess existiert ein Rücktransport, der aber wesentlich kleiner bleibt.

1.3 Druckwasserkorrosion an Chromnickel-Stählen

Die Korrosion von Cr-Ni-Stählen in Druckwasser hat ähnliche Charakteristika mit der Korrosion von niedrig legierten Stählen, die bisher gründlicher untersucht worden sind. Für die Korrosion von Eisen in Wasser gilt bekanntlich ganz allgemein eine Aufspaltung in einen anodischen und einen kathodischen Teilvorgang.

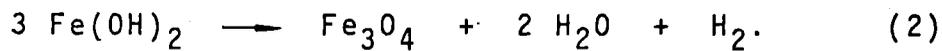
Die anodische Reaktion ist mit einer topochemischen Ausbildung fester Korrosionsprodukte auf der Metalloberfläche und mit einem Lösungsprozeß anfangs von Metallionen und nachfolgend von Korrosionsprodukten verbunden.

Im System Eisen-Wasser wird bei nicht zu hohen Temperaturen und sehr geringem Sauerstoffgehalt in Wasser überwiegend mit der Reaktion

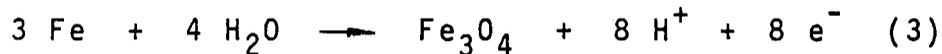


zu rechnen sein.

Im Bereich von 150° C und darüber tritt die SCHIKORR-Reaktion /6/ ein, über die Magnetit $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ gebildet wird:

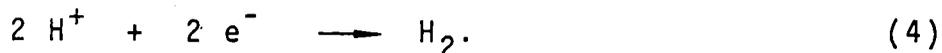


Ist der Sauerstoffgehalt im Wasser im Bereich des Sättigungswertes (8 mg/kg bei Raumtemperatur), so kann die direkte Bildung von Magnetit über die Reaktion

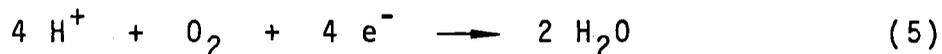


überwiegen.

Über die kathodische Reaktion erfolgt im wesentlichen die Protonenentladung nach



In sauerstoffhaltigem Wasser kann die Reaktion

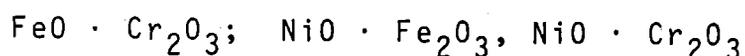


hinzutreten.

Es kann als gesichert angesehen werden, daß die Magnetitbildung auf Kohlenstoffstahl bei Wasser- oder Wasserdampfkorrosion in zwei Richtungen abläuft. Einmal diffundiert Sauerstoff in die Stahloberfläche ein und bildet eine topotaktische, poröse Magnetitschicht. Zum anderen treten Eisenionen durch die auf der ursprünglichen Metalloberfläche anfänglich gebildete Deckschicht hindurch und erzeugen eine epitaktische Magnetitschicht /7/. Die Porosität der inneren Oxidschicht wird mit etwa 10 bis 15 % angenommen.

Gegenüber Kohlenstoffstählen ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Korrosionsschichten auf Cr-Ni-Stählen bei gleichen wasserchemischen Bedingungen erheblich geringer, wengleich auch hier die beiden Teilprozesse einer inneren und einer äußeren Schichtentwicklung mit verschiedenartiger Morphologie beobachtet werden. An den Diffusionsvorgängen sind jedoch die Legierungselemente entsprechend den verschiedenen Beweglichkeiten mit unterschied-

licher Reichweite beteiligt. Bei den Chromnickelstählen kann sowohl das zweiwertige Eisenion durch Nickel und das dreiwertige Eisen durch Chrom substituiert werden. Auf diese Art können an Stelle von Magnetit Fe_3O_4 teilweise die Doppeloxide mit Spinellstruktur



entstehen. Dabei kann von einer stöchiometrischen Bildung nicht ausgegangen werden. Vielmehr können FeO , NiO oder Fe_2O_3 , Cr_2O_3 im Überschuß vorliegen. Die freien Bildungsenthalpien ΔG für diese Verbindungen einschließlich der zwischengebildeten Hydroxide gibt bei 600 K (327°C) die nachfolgende Tabelle 1 wieder /8/:

Tabelle 1:

ΔG	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	=	-1225,9 kJ/Mol
ΔG	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	=	-1512,3 kJ/Mol
ΔG	$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	=	-1180,3 kJ/Mol
ΔG	$\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	=	-1470,6 kJ/Mol
ΔG	FeO	=	- 314,6 kJ/Mol
ΔG	NiO	=	- 269,4 kJ/Mol
ΔG	Fe_2O_3	=	- 891,8 kJ/Mol
ΔG	Cr_2O_3	=	-1191,5 kJ/Mol
ΔG	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	=	- 638,9 kJ/Mol
ΔG	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	=	- 909,0 kJ/Mol

1.4 Löslichkeit und Partikelbildung

Für die Löslichkeit von Magnetit als dem Hauptprodukt der Druckwasserkorrosion haben Sweeton und Baes /9/ die in Abb. 3 wiedergegebene Abhängigkeit im sauer-alkalischen System HCl-KOH angegeben. Dabei zeigte sich im sauren Bereich eine von sehr hohen Werten kommende, im alkalischen Gebiet überwiegend niedrige Löslichkeit von Magnetit in Wasser bei 300°C. Niedrige Löslichkeit bedeutet aber geringe Auflösung der auf den Proben gebildeten protektiven Deckschichten. Alaklisierung hat den teilweisen substitutiven Einbau des Hydroxids als Oxid in der Magnetitschicht zur Folge wie Bloom u. a. /10/ für Lithiumhydroxid gezeigt haben.

Nach Winkler u. a. /11/ bestehen die Korrosionsprodukte im Primärkühlmittel eines Druckwasserreaktors etwa

- zu ~25 % aus grobdispersen Teilchen
- zu ~75 % aus koloidalen Teilchen und
- zu <1 % aus ionalen und Schwebstoffgehalten.

Danach ergibt sich, daß der Transport des Trägers der Radioaktivität im Primärkreis durch Feststoffteilchen und nicht durch gelöste Bestandteile erfolgt.

Eine Voraussetzung für die Ablösung oder die Ablagerung von Feststoffteilchen im Grenzbereich Flüssigkeit und Wand ist das Verhältnis von Haftkraft K_h des Einzelteilchens an der Wand und der auf das Teilchen wirkenden Trennkraft K_t . Die Haftkräfte sind vor allem Van der Waals-Kräfte und Coulomb-Kräfte. Die Haftkraft steigt mit dem Durchmesser des Teilchens und mit seiner Auftreffgeschwindigkeit auf die Wand. Die Trennkraft dagegen ergibt sich aus

$$K_t = c_w \pi r^2 u^2 \rho_{f1} / 2 \quad (6)$$

mit c_w dem Widerstandsbeiwert, r dem Teilchendurchmesser, ρ_{f1} der Flüssigkeitsdichte und u der Strömungsgeschwindigkeit. Rumpf /12/ zeigte symbolisch den funktionalen Zusammenhang zwischen Haft-, Trennkraft und Strömungsgeschwindigkeit, wie in Abb. 4 wiedergegeben.

Bei der Geschwindigkeit $u = 0$ hat die Haftkraft einen Anfangswert K_{ho} . Infolge der Komponente der Strömungsgeschwindigkeit, die auf die Wand gerichtet ist, steigt die Haftkraft mit der Geschwindigkeit linear an. Die Trennkraft steigt mit der Strömungsgeschwindigkeit stärker - nämlich quadratisch - an, so daß es einen Schnittpunkt der beiden Kräfte gibt. Dies ist der Punkt, in dem zwischen beiden Kräften Gleichgewicht herrscht. Unterhalb dieser Geschwindigkeit überwiegt die Haftkraft, und es findet Ablagerung statt, während oberhalb der Abtrag anhaftender Teilchen ansteigt.

2. Experimentelle Durchführung

2.1 Autoklavenanlage

Für die Untersuchung der Metall- und Metalloxidabgabe an Druckwasser dienen zwei 4-Liter-Autoklaven /13/. Der Druckkörper dieser Autoklaven (Abb. 5) war bei Raumtemperatur auf Sicherheit bis 290 bar abgedrückt worden. Die maximalen Betriebsbedingungen reichen in der Temperatur bis 480⁰ C und im Druck bis 230 bar. Die Autoklaven sind aus dem 18/10 CrNi-Stahl, Werkstoff-Nr. 1.4541, gefertigt.

Zunächst war die Innenwand der Autoklaven selbst auf ihre eigene Metallabgabe an Druckwasser zu untersuchen. Danach mußte die Eigenmetallabgabe durch eine Schutzschicht unterbunden werden. Für diese Schutzschicht war ein Werkstoff zu wählen, der selbst keine Metallkomponenten des INCOLOY 800 enthält und dessen Korrosionsanfälligkeit und die Sauerstoff- und Wasserstoffaufnahme-fähigkeit als gering angenommen werden konnten. Für die inerte Schutzbeschichtung wurde schließlich Gold gewählt.

Für die Aufbringung der Goldbeschichtung wurden Vorversuche mit Explosionsverschweißung von Goldfolien der Metalldicke von 50, 100 und 150 Mikrometer auf ebenen Streifen innen auf Abschnitten aus V2A-Rohr durchgeführt. Dies erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Institut für Treib- und Explosionsstoffe (ICT) der Fraunhofergesellschaft, Berghausen. Über diese Versuche ist an anderer Stelle bereits berichtet worden /14/. Es zeigte sich, daß bezüglich der Bindung zwischen Wirts- und Gastschicht und der Ebenheit der Gastschicht Gold bei einer Folienstärke von 100 Mikrometer und der Plattierungsgeschwindigkeit von etwa 200 m/sec gute Plattierungsergebnisse erzielt wurden.

Die innere Geometrie des Autoklaven mit seinen zahlreichen radialen Durchbrüchen nach außen legten es nahe, auch die galvanische Goldbeschichtung auf CrNi-Stahl zu prüfen. Es zeigte sich dabei, daß die Firma DEGUSSA, Schwäbisch Gmünd, die Technik der Goldbeschichtung auf Chrom-Nickel-Stahl bis zu Schichtdicken von

20 Mikrometern technisch recht gut beherrscht, so daß dieser Art der Schutzbeschichtung schließlich der Vorzug gegeben wurde.

Nach mehr als 5000 Stunden Autoklavenbetrieb, über etwa mehr als einem Jahr verteilt, konnte festgestellt werden, daß sich die galvanische Goldbeschichtung im großen und ganzen gut bewährt hatte.

Nach etwa eineinhalb Jahren, entsprechend 6000 Stunden, Autoklavenbetriebszeit begann sich die Goldschicht von der Autoklaveninnenwand teilweise abzulösen, so daß nach Erreichen einer unbedeckten Oberfläche von $\sim 10\%$ die Goldbeschichtung erneuert werden mußte.

Zur Höhenstandskontrolle des Druckwassers in den Autoklaven und zur Blasenauftiegs geschwindigkeit waren die Autoklaven mit Saphirfenster ausgerüstet.

Die Anlage enthielt eine Dosierpumpe zum Nachdosieren des Verlustwassers, eine Hochtemperatur-Hochdruck-Leitfähigkeitszelle und zwei Probenentnahmestellen, von denen eine über einen Kühler geführt wurde.

Die Dauer der einzelnen Versuchsläufe lag bei etwa 500, teilweise bei 1000 Stunden. Allen Versuchsläufen schloß sich jeweils ein Reinigungslauf zur Beseitigung der an die Autoklaveninnenwand abgelagerten Oxide an. Die Reinigung bestand aus zwei Teilschritten mit je einer Reinigungslösung, die aufeinanderfolgend in den Autoklaven dosiert wurden. Die Lösung I bestand aus 0,25 % Oxalsäure und 0,25 % Zitronensäure; die Lösung II aus 0,2 % Natriumhydroxid und 0,2 % Kaliumpermanganat. Die Reinigungsschritte sind: Lösung I - 3 Std. — Lösung II - 2 Std. — Lösung I - 3 Std. jeweils bei 95°C /15/. durch eine mechanische Reinigung mit Filterpapier wurden letzte Reste von anhaftenden Ablagerungen entfernt.

Nach dem Reinigungslauf erfolgte eine "Nullfahrt", d. h. der Autoklav wurde, wie bei jeder Testfahrt, jedoch ohne Metallab-

gabeuntersuchungsproben betrieben. Die Nullfahrten dienten auch zur Kontrolle über eventuelle Beschädigungen der Autoklavenschuttschicht und somit zur Berücksichtigung des Eigenmetallabgabepegels an das Druckwasser.

2.2 Untersuchungswerkstoff

Für die Dampferzeugerberohrung findet als typischer Werkstoff die austenitische NiCr-Legierung auf der Eisenbasis /16, 17, 18/ Verwendung. Es wurden deshalb für die Untersuchung der Metallabgabe an Druckwasser in Autoklaven die sehr ähnlich zusammengesetzten Werkstoffe (DIN-Bez. X10 NiCr ALTI 3220, Werkstoff-Nr. 1.4876)

INCOLOY alloy 800 von HENRY WIGGINS, HEREFORD, ENGLAND
und

NICROFER 3220, Werkstoff Nr. 1.4876, der VEREINIGTEN
DEUTSCHEN METALLWERKE (VDM), DUISBURG
ausgewählt. Die chemische Zusammensetzung beider Legierungen ist sehr ähnlich. Sie beträgt in Gewichts-Prozenten:

Werkstoffe	C	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Al	Ti	Mo	Fe
INCOLOY alloy 800	0,05	20,5	31,6	0,72	0,5	0,10	0,37	0,4	0,2	Rest
NICROFER 3220	0,08	20	32	0,8	0,3	0,20	0,55	0,5	-	Rest

Das Probenmaterial wurde in Blechstreifenform mit der Gesamtoberfläche von 30 dm² im Anlieferungszustand verwendet.

Wird das Probenoberflächen- zu Volumenverhältnis einmal für das Autoklavenexperiment und zum anderen die Dampferzeugerrohroberfläche zum Primärkreislaufvolumen z.B. eines 660 MWd Druckwasserreaktors miteinander verglichen, so ergibt sich:

$$\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}} \text{ } \left. \begin{array}{l} \text{Autoklav} \\ \text{Primärkreis DWR} \end{array} \right\} = \frac{1}{3}$$

Zur Erzielung einer definierten Oberflächenqualität wurden die Proben der elektrochemischen Politur auf der Basis eines Elektrolyten mit Phosphor- und Schwefelsäure unterzogen. Schon Warzee u.a. /19/ hatten gezeigt, daß gerade das Elektropolieren von Chrom-Nickelstählen (Abb.6) zu niedrigen Druckwasser-Korrosionsraten führte. Sie fanden, daß die Gewichtsverluste normal zusammengesetzter 188-CrNi-Stähle in Druckwasser bei 300°C nach 1000 h bei elektropolierten Proben nur ein Viertel des Wertes annehmen, wie wenn die Proben mit 600-Schleifpapier poliert worden waren. Den Vergleich der beiden Werkstoffe in der mechanisch-thermischen Vorbehandlung des Anlieferungszustandes im mittleren Korndurchmesser, in der Härte HV₁₀ und in der Rauigkeit nach dem Elektropolieren zeigt Tab. 2.

Werkstoff	mechanisch-thermische Vorbehandlung	mittlerer Korndurchmesser (mm)	Härte HV ₁₀	Rauigkeit (µm)
INCOLOY 800	weichgeglüht lösungsgeglüht kaltgewalzt	0,02	238	15
NICROFER 3220	weichgeglüht lösungsgeglüht warmgewalzt	0,10	155	25

Tabelle 2

Abb. 7 zeigt das Mikrogefüge im oberen Teilbild der INCOLOY alloy 800- und unten von NICROFER 3220-Proben. Die Bilder wurden nach Endschleifen der Proben mit Aluminiumoxid, Korngröße 1 µm und dem elektrolytischen Ätzen in 10 %-iger Oxalsäure über etwa 30 Sekunden erhalten. Trotz ähnlicher chemischer Zusammensetzung zeigen die Proben nach verschiedenartiger mechanisch-thermischer Vorbehandlung deutlich unterschiedliche Korngröße, Härte und Rauigkeit. Mit dem Kaltwalzen sind kleinere Korngröße, größere Vickershärte (HV) und geringere Rauigkeit verbunden. Es wird sich später zeigen, daß damit auch unterschiedliche Metallabgabe- und Korrosionseigenschaften verbunden sind.

2.3 Wasserqualität

Aus einer eigens für diese Untersuchungen verfügbaren Vollentsalzungsanlage wird nach Angabe des Lieferanten dieser Anlage

(ELGASTAT B 104 HR) der folgende Restgehalt (in mg/l) bzw. die Spezifikation gewährleistet:

CO ₂	nicht meßbar
Cu, Pb, Spurenelemente	0,0006
Fe	0,0005
Na, NH ₃ , SO ₄ , Karbonate	0,02
Cl	0,01
SiO ₂	0,1
Gesamtrückstand gelöster Fremdstoffe	<1,0
pH-Wert	6,8 - 7,0
spez. elektr. Widerstand	>10 ⁷ Ohm cm

TABELLE 3

Für die interessierenden Elemente Eisen, Chrom und Nickel konnte bestätigt werden, daß die Restgehalte die erforderliche Nachweisgrenze der AAS⁺ nicht beeinträchtigte. Das erhaltene Deionat erfüllte die Anforderungen der VTB-Speisewasser-Richtlinien für Druckwasserreaktoren /20/.

In der Wasserchemie der Kraftwerkstechnik ist es üblich, die Sauerstoffabsenkung im Speisewasser mittels Zugabe von Hydrazin N₂H₄ durchzuführen /21, 22/.

Brandel hat dazu ausgeführt /23/: "... es gibt keinen evidenten Zusammenhang zwischen dem Abbau von Hydrazin und der verschwundenen Menge Sauerstoff". Kallfaß /23a/ konnte zeigen, daß die Sauerstoffbindung durch Levoxin, einem aktivierten Hydrazin, erst mit zunehmender Alkalisierung des Wassers beschleunigt wird.

Wir legten Wert darauf, den Einfluß der Sauerstoffabsenkung und der Alkalisierung auf die Metallabgabe getrennt zu untersuchen.

Die O₂-Absenkung allein mit 150 ppm Levoxin im Überschuß zeigt Abb. 8. Erst nach zwei Stunden wurde ein O₂-Gehalt von 0,01 ppm erreicht.

+) Atomabsorptions-Spektrometrie

Um eine wirksamere Sauerstoffabsenkung zu erreichen, wurde das Speisewasser mit hochreinem Argon (99,997 %) gespült.

Die Absenkung des Sauerstoffgehaltes im Deionat (Speisewasser) mittels Argonspülung wurde in direkter Verbindung mit der Autoklavenanlage entwickelt. Abb. 9 zeigt das Schema. Zunächst wird das Leitungswasser in einem Partikelfilter ① von 0,2 Mikrometer Porenweite vorgereinigt. Danach durchläuft es den Ionentauscher mit Leitfähigkeitskontrolle ②. Zur Einspeisung in den Autoklaven ④ tritt bereits die Argonspülung hinzu, die auch innerhalb des Autoklaven wirksam ist. Danach wird das Speisewasser einer Sauerstoffmeßsonde ⑤ zugeführt. Das Sauerstoffmeßverfahren enthält eine Meßzelle mit dem Elektrodensystem Silberanode-KCl-Gel-Goldkathode, das durch eine sauerstoffdurchlässige Membranfolie vom zu untersuchenden Wasser abgetrennt ist. Der durch eine Vorpolarisation bestimmte Strom wird in Gegenwart von Sauerstoff geändert, und es ist die Stromänderung ein Maß für den Sauerstoffgehalt im Wasser. Das digitalanzeigende Gerät OXI 610E ⑥, hatte eine untere Nachweisgrenze von 0,01 mg O₂/Liter Wasser.

Nach der Sauerstoffmessung des physikalisch chemisch abgegrenzten O₂-Gehaltes treibt eine Schlauchpumpe das Wasser zum Einlauf in die Reinigungskette zurück, so daß durch mehrmaligen Durchlauf dieses Reinigungskreislaufes im umlaufenden Wasser von etwa 5 Litern ein extrem niedriger Restsauerstoffgehalt erreicht wird.

Zur Absenkung des Sauerstoffgehaltes des Speisewassers für den Ersatz des Verlustwassers wurde die Argonbespülung in einem Vorratsbehälter von 21,2 cm² Querschnitt und der Spülhöhe im Behälter von 20 cm durchgeführt. Bei den Durchflüssen von Argon zwischen 33 und 192 Normallitern pro Stunde ergaben sich die in Abb. 10 dargestellten zeitlichen Absenkraten für den Sauerstoffgehalt im Speisewasser. Die Größe der Argonblasen lag dabei bei etwa 4 mm. Es konnte die Spezifikation des O₂-Gehaltes für Zusatzwasser bei Druckwasserreaktoren (< 0,05 O₂/l) relativ schnell unterschritten werden.

2.4 Wassergeschwindigkeit

Anfangs waren die Autoklaven mit einer Röhreinrichtung ausgerüstet. Es zeigte sich jedoch, daß die Wasserbewegung zu einer ungleichen Umströmung des Streifenprobenbündels führte. Es blieb deshalb allein die durch Blasenauftstieg verursachte und die natürliche Konvektion wirksam, die zu einer Wassergeschwindigkeit von etwa 1 cm/s führte.

2.5 Alkalisierung

Die Alkalisierung des Speisewassers erfolgte mit Lithiumhydroxid bis zu den pH-Werten 9 und 10,5 bei Raumtemperatur gemessen. Sie entsprechen einem pH des Druckwassers bei 300^o C von 6,6 bzw. 8,1, wobei der Neutralpunkt von Deionat bei dieser Temperatur bei 5,9 liegt /24/.

Abb. 11 zeigt die Abhängigkeit des pH-Wertes von der LiOH- und davon abgeleitet der Li-Konzentration in Wasser. Diese Meßwerte stehen in guter Übereinstimmung mit den von Kittel und Schlizio veröffentlichten Werten /25/.

2.6 Wasseranalysetechnik

Bekanntlich ist die Probennahme aus dem Druckwassersystem von Kraftwerken problematisch /26/. Dies liegt daran, daß bei der Entnahme der Wasserproben mit Abkühlung und Druckentspannung Phasenänderungen des Probengutes eintreten können. Der Feststoffanteil kann sich erhöhen und/oder im Entnahmekanal abgelagert werden.

Es wurden deshalb anfangs sowohl über Kühler, wie auch direkt aus dem Autoklaven Wasserproben entnommen. Dabei zeigte sich, daß die Probennahme über den Kühler bis zu 40 % niedrigere Analysewerte bringen kann. Die Wasserproben von jeweils etwa 20 ml/Tag wurden deshalb direkt bei Betriebstemperatur entnommen.

Obwohl die Wasseranalyse mittels des Atomabsorptions-Spektrometers (Gerät 303 von Perkin Elmer) allgemein gute Reproduzierbarkeit zeigt, weist die Probenanalyse mit Feststoffgehalten größere Streuungen auf. Dies gilt insbesondere bei Atomisierung der Wasserproben in der Graphitrohrküvette. Diese thermische Anregung bis ca. 2700°C vermag offenbar kolloidale und gröber disperse Teilchen aufzuschließen und zu atomisieren. Die Verweilzeit im Strahlengang des Spektrometers ist ungefähr 1000 mal länger als mit der früher gebräuchlichen Flammenanregung und somit um den Faktor 100 besser in der Nachweisgrenze. Deshalb schied die Flammenanregung für diese Analyse der wässrigen Metallabgabeproben aus.

Das für die anorganisch-chemische Ultra-Mikro-Analyse zur Bestimmung des Metallgehaltes der von den Werkstoffen INCOLOY alloy 800 und NICROFER 3220 abgegebenen Hauptlegierungskomponenten Eisen, Chrom und Nickel im Autoklavenwasser /27/ zur Verfügung stehende AAS-Spektrometer von Perkin-Elmer, Typ 303, entsprach einem älteren Entwicklungsstand und enthielt deshalb noch keinerlei Rechnerauswertung. Der dadurch bedingte verhältnismäßig hohe Arbeitsaufwand und das Fehlen von Fachpersonal für allgemeine chemische Routineanalytik machten es notwendig, die Atomabsorptions-Spektroskopie zu automatisieren /28/. Die so geschaffene AAS-Laborautomatisierung ist schematisch in Abb. 12 dargestellt. Der mit der Probeneingabe verbundene Spannungsimpuls am Photomultiplier des Spektrometers ist ein Maß für die Transmission, die das monochromatische, elementspezifische Hohlkathodenlicht im Dampfvolumen der Probe erfährt. Dieser Impuls wird von einem Speicher-Voltmeter übernommen, digitalisiert dem Recheninterface zugeleitet und im programmierbaren Rechner verarbeitet. In diese Verarbeitung sind vor allem einbezogen:

1. Umwandlung von Transmission in Extinktion über das Beer'sche Gesetz.
2. Mittelung und Fehlerrechnung.
3. Berechnung der Ultraspuren-Konzentration.

Die Datenverarbeitung der Atomabsorptionswerte wurde im on-line-Betrieb mit dem Speicher-Voltmeter VID (Gay-Milano), dem Interface HP 11203 A und dem programmierbaren Rechner HP 9821 ver-

wirklicht. Das digitale Speicher-Voltmeter war entsprechend dem Impulssignal aus dem Spektrometer mit einem potentialfreien Eingang ausgerüstet. Die zur Datenverarbeitung mit dieser Anordnung notwendige soft-ware wurde erstellt.

Mit der auf diese Weise verbesserten Auswertung der Atomabsorptionsspektrometrie im Ultra-Mikrobereich (ng - μ g) konnte die Auswertzeit auf etwa ein Drittel vermindert und die AAS-Genauigkeit, die allgemein mit 1 ... 10 % angegeben wird, deutlich in den unteren Bereich gelegt werden. Eine weitergehende Automatisierung der AAS-Analytik erfolgt unter Verwendung des Probenwechslers, Typ AS1 (PE).

2.7 Filterung

Die Erfassung des Partikelgehaltes im Druckwasser mittels laufender Probennahme und Abscheidung auf Filtern war nicht möglich, weil die notwendige Probennahmequanten den Wasserspiegel im Autoklaven zu sehr absenkt und nach Wiederauffüllung die chemisch-analytische Nachweisgrenze unterschritten hätte.

2.8 Korrosionsuntersuchung

Metallabgabe und Korrosion stehen in einem engen Zusammenhang. Existiert nur eine dünne, nicht geschlossene Oxidschicht, so ist die Metallabgabe von Stählen über Metallauflösung ional. Wegen der relativ hohen Löslichkeit der Metalle in Druckwasser ist auch die Metallabgabe hoch.

Liegt eine weitgehend geschlossene Deckschicht auf der Metalloberfläche, so ist die Metallabgabe von Stählen als Metalloxidabgabe entsprechend der relativ viel geringeren Löslichkeit dieser Metalloxide niedrig.

Es ist deshalb mit der Metallabgabe notwendigerweise auch die Korrosion mitzuuntersuchen.

2.8.1 Physikalische Festkörper-Oberflächenanalyse

Die Dicke der Korrosionsschichten bei Druckwasserkorrosion von INCOLOY alloy 800 in entionisiertem Wasser bei 342° C und 150 bar betrug nach ca. 500 Stunden etwa 50 nm. Die Probe hat eine Stärke von 1,5 mm (= $1,5 \times 10^6$ nm), d. h. es ergibt sich ein Schichtdickenverhältnis von Oxidschicht zu Metallprobe von $1:3,3 \times 10^5$. Bei einem solchen Schichtdickenverhältnis ist die quantitative Entzunderung zur Bestimmung des Metallverlustes und die chemische Analyse dieser Oxidschicht als das allgemein übliche Verfahren zur Bestimmung der Korrosionsrate notwendig mit großen Fehlern behaftet. Es mußten daher andere Verfahren eingesetzt werden, die die Dicke und die chemische Zusammensetzung solcher dünner Korrosionsschichten zu bestimmen erlauben.

Die Dickenbestimmung und die chemische Analyse im Festkörperzustand weit unterhalb von 1 Mikrometer leisten die Verfahren der Festkörperoberflächenanalyse mit den Kurzbezeichnungen SIMS und AES /29/.

SIMS = Sekundärionen-Massenspektroskopie. Dieses Verfahren benutzt den Beschuß der Festkörperoberfläche mit Edelgasionen, Abb. 13 meist mit Argonionen im Energiebereich von 3 bis 15 keV /30/. Die dabei von der Oberfläche abgestäubten Sekundärionen werden der Massenspektroskopie unterworfen. Dabei entstehen Massenspektren von positiven und von negativ geladenen Massen. Durch den Sputterabtrag können diese Massenspektren aus verschiedenen Tiefen erhalten werden. Die unmittelbare Informationstiefe, die erreicht wird, beträgt etwa eine Monolage ($\approx 0,4$ nm), der Strahlquerschnitt 10^5 nm². Die Tiefe, die durch Abtrag mittels Sputtering von der ursprünglichen Oberfläche erreicht wird, ist eine Funktion der Primärionenenergie, d. h. der Abtragrates pro Zeiteinheit. Diese Sputterrate ist jedoch nur für eine begrenzte Anzahl von Festkörpern, insbesondere von den Metallen und wichtigen Metalllegierungen bekannt. Weniger gesicherte Kenntnis liegt für keramische Substanzen, also auch für Metalloxide vor, weshalb für diese Stoffe besondere Eichverfahren, z. B. vorheriges Bedampfen

der Keramikoberfläche mit Metallen bekannter Sputterraten angewandt werden müssen.

Mit der SIMS-Methode allein ist es möglich, Hydride und Hydroxide im Festkörperverband nachzuweisen.

Die Sekundärionenspektren liefern aufgrund des Stoßmechanismus jeweils nur Bruchstücke der im Festkörper vorliegenden charakteristischen Verbindung in der Elementarzelle. Nach einem von Plog und anderen entwickelten statischen Verfahren /31/ ist es möglich geworden, aus den Fragmenten auf die Verbindungen zu schließen.

AES = Auger-Elektronen-Spektroskopie. Trifft ein Primärelektron ein Hüllenelektron im Festkörperverband, so kann auf einem niedrigen Energieniveau eine Leerstelle entstehen. Ein weiteres Hüllenelektron aus einem höheren Niveau vermag das freigewordene Niedrigniveau auszufüllen. Bei der dabei freigegebenen Energiedifferenz kann ein Photon als Röntgenfluoreszenz emittiert, es kann aber auch diese Differenz energetisch auf ein Hüllenelektron übertragen werden, das dann mit der dem Atom charakteristischen Energie als sogenanntes Auger-Elektron aus der Festkörperoberfläche zu entweichen vermag, Abb. 14. Da die Effekte der Auger-Elektronen-Emission in Abhängigkeit von der Elektronenenergie $N(E)$ verhältnismäßig gering sind, wird zur Analyse die Größe $dN(E)/dE$ benutzt, die wesentlich bessere Detektionsmöglichkeiten bietet.

Die Informationstiefe beträgt bei der AES etwa 1,5 nm. Um in tieferen Schichten des Festkörpers AES-Analyse betreiben zu können, wird diese Methode - gleich der SIMS-Methode - mit dem Sputter-Abtrag gekoppelt. Sowohl SIMS als auch AES werden meist in derselben Apparatur nacheinander betrieben.

2.8.2 Interferenz-Oxidschichtbestimmung

Die Korrosionsgeschwindigkeit von hochlegierten vollaustenitischen Chromnickel-Legierungen auf Eisenbasis in Druckwasser kann als relativ niedrig angenommen werden. Schichtdicken von 1 μm , werden bei 350⁰ C nach 1000 Stunden bei weitem nicht erreicht. Die Schichtdickenbestimmung durch chemische Ablösung der Oxidschicht von der metallischen Matrix und die Bestimmung der Gewichtsabnahme führt bei so dünnen Schichten meist auf Schwierigkeiten, so daß andere Verfahren dazu herangezogen werden müssen.

Die rein visuelle Betrachtung der druckwasserkorrodierten INCOLOY alloy 800- und NICROFER 3220-Proben ließ vermuten, daß die Oxidschichten im optisch interferenzfähigen Dickenbereich lagen.

Die interferenzoptische Bestimmung von Anlaufschichten auf Metallen geht auf die klassischen Arbeiten von Tammann /32/ aus den zwanziger Jahren zurück.

Die Dickenbestimmung von lichtdurchlässigen, dünnen Schichten auf reflektierenden, metallischen Oberflächen beruht bekanntlich darauf, daß einfallende Strahlen nach Reflexion an der Oberfläche der dünnen Schicht mit kohärenten in der dünnen Schicht gebrochenen und reflektierenden Strahlen interferieren, Abb. 15. Bei monochromatischem einfallenden Licht tritt so, je nach Phasenbeziehung Lichtverstärkung oder Auslöschung ein. Für maximale Absorption des reflektierenden Lichtes gilt für die Dicke der Schicht d

$$d = m\lambda/4n \quad (7)$$

wo λ die Wellenlänge des einfallenden Lichtes, m die Ordnungszahl und n der Brechungsindex sind.

Bei einfallendem, weißem Licht wird durch selektive, interferierende Absorption die spektrale Zusammensetzung des Lichtes geändert und es erscheinen entsprechend der Dicke die Schichtelemente farbig. Constable /33/ gibt für die nullte Interferenzordnung von Oxidfilmen auf Eisen folgende Beziehung zwischen den Interferenzfarben und den Schichtdicken an:

gelbrot	52 nm	purpur	63 nm
braunrot	58 nm	violett	68 nm
		blau	72 nm

3. Ergebnisse

3.1 Korrosionsuntersuchungen

Die Abb. 16 zeigt ein Augerspektrum, das von der ursprünglichen Oberfläche der Legierung INCOLOY alloy 800 (Probe 1 mit einem Ausgangssauerstoffgehalt von 5 mg/kg im Druckwasser) gewonnen worden war. Neben den Legierungshauptbestandteilen Fe, Cr und Ni werden Sauerstoff und eine Reihe von Kontaminationselementen wie C, Cl, S und N nachgewiesen. Die Augerelektronen-Spektroskopie vermag den Wasserstoff aus prinzipiellen Gründen nicht zu erfassen.

Das Auftreten einer Kontaminationsschicht, die hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen besteht, ist bei technischen Proben eine allgemeine Erscheinung. Sie ist für das spezielle System untypisch und wird deshalb nicht näher betrachtet. Vor Aufnahme der Sekundärionenspektren wurde diese Kontaminationsschicht durch Absputtern von wenigen Atomlagen entfernt. Die Abbn. 17 und 18 zeigen die entsprechenden positiven und negativen Sekundärionenspektren. Während AES - abgesehen von dem sogenannten "chemical shift" /35/ - nur die Elemente nachweist, zeigt SIMS an, in welchen Verbindungen sie an der Oberfläche vorliegen.

Neben Kohlenwasserstoffen (CH_n^- , C_2H_n^- , mit $n = 0, 1 \dots$), Hydroxiden (OH^- , O_2H^-), Zyaniden (CN^- , CNO^-) liegen an der Oberfläche Phosphate (PO_2^- , PO_3^- vom Atzmittel her stammend) vor. Die Hauptlegierungsbestandteile des INCOLOY alloy 800 werden teilweise in Form von Hydrid-, von Oxid- und Hydroxid-Bruchstücken wie FeH^+ , FeO^+ , CrO^+ , CrOH^+ , FeOH^- , FeO_2H^- , usw. emittiert.

Die Abb. 19 zeigt ein Augerspektrum der Legierung INCOLOY alloy 800 (Probe 2, Sauerstoffgehalt im Druckwasser auf 0,5 mg/kg abgesenkt), nachdem die normale Kontaminationsschicht abgesputtert worden war. Neben den Hauptlegierungsbestandteilen Fe, Cr und Ni werden Sauerstoff und einige Restverunreinigungen nachgewiesen.

Die Abbn. 20 und 21 ergeben das positive und das negative Sekundärionen-Spektrum derselben Probe in derselben Schichttiefe wieder.

Wie bei der Referenzprobe, so liegen auch hier an der Oberfläche Kohlenwasserstoffe, Hydroxide, Zyanide und Phosphate vor. Hier werden ebenfalls die Hauptlegierungsbestandteile teilweise in Form von Hydriden, Oxiden und Hydroxiden emittiert.

Aus den AES-Spektren der beiden Proben (Abbn. 16 und 19) läßt sich in der Oxidschicht der Sauerstoffanteil bezogen auf Eisen abschätzen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß diese AES-Spektren unter den gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden, wie sie Palmberg /36/ benutzt hat; nämlich: 3 keV Elektronenanregungsenergie, Elektroneneinfallrichtung und Augerelektronen-Nachweisrichtung senkrecht zur Probenoberfläche. Nur wenn gleiche experimentelle Bedingungen gewährleistet sind, ist die von Palmberg angegebene Empfindlichkeit für die verschiedenen Elemente verwendbar. Berücksichtigt man den Eisenanteil in der Matrix der INCOLOY-Proben mit etwa 42 Atom-%, so kommt man für beide Proben trotz unterschiedlicher Absenkung des Sauerstoffanteils im Druckwasser auf ein Verhältnis von O/Fe = 1,14. Mit der Genauigkeit dieser Abschätzung bedeutet dieses Ergebnis, daß das Sauerstoff/Eisen-Verhältnis etwa dem des Magnetits $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (O/Fe-1,33) mit einem Überschuß an FeO entspricht. Dieser Überschuß an FeO läßt sich auch durch die Existenz einer zweiten Spinellphase der Zusammensetzung $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ erklären. Für diese zweite, chromhaltige Spinellphase sprechen die hohen Chromgehalte sowohl in den positiven Sekundärionenspektren und in den Augerspektren, wie auch die Feststellung von Francis /37/, daß der Austausch des dreiwertigen Fe durch das gleichwertige Cr beim Übergang vom inversen in den normalen Spinelltyp durch die nahe beieinanderliegenden Gitterparameter energetisch günstig erfolgen kann. Ein Austausch in eine andere Fe-Cr-Ni-Spinellphase ist dagegen mit mindestens einer dreifach größeren Änderung des Gitterparameters verbunden.

Die Abbn. 22 und 24 zeigen die AES-Tiefenprofile für die Elemente Fe, Ni und O der druckwasserkorrodierten INCOLOY 800-Proben 1, 2 und 4 mit den Sauerstoffgehalten im Speisewasser

Probe	O ₂ -Gehalt (mg/l H ₂ O)
1	5,0
2	0,5
4	0,05

Die Argonstromdichten für den Sputterabtrag waren bei diesen AES-Analysen gleichgroß gewählt worden. Die Bilder zeigen links die Oberflächen der Oxidzonen. Das Tiefenprofil, Abb. 22, für Probe 1 läßt die am weitesten in die Probentiefe hineinsteckenden Oxidschicht erkennen. Das gleiche gilt für die sich an die Oxidschicht anschließende Sauerstoffdiffusionszone. Im Tiefenprofil, Abb. 23, der Probe 2 sind die Oxidzone und die Diffusionszone sehr flach ausgebildet; für Probe 4 zeigt Abb. 24 wiederum stärkere Oxid- und Diffusionszonen, die aber die Dicke von Probe 1 nicht erreichen. Die Verläufe der Tiefenprofile aller drei Proben erlauben es nicht, die exakten Grenzen der Oxidschichtdicken anzugeben. Dies ist einmal im Verfahren und zum anderen in den sehr dünnen Schichtdicken begründet. Erfahrungsgemäß können ungefähr folgende Oxidzonendicken angenommen werden:

Probe 1	60 nm
Probe 2	10 nm
Probe 4	20 nm

3.2 Interferenzmikroskopie

Zunächst werden die Korrosionsergebnisse und danach die Metallgehalte bei verschiedenen Sauerstoffgehalten im Druckwasser dargestellt. Abb. 25 zeigt die optischen Interferenzbilder, der nach 500 Stunden im Druckwasser entstandenen Oxidschichten auf INCOLOY alloy 800, im oberen Teilbild bei einem O_2 -Gehalt von 5 ppm, im unteren bei 0,5 ppm. Beide Bilder lassen erkennen, daß offenbar verschiedene Oxidschichtdicken nebeneinander existieren. Beim hohen Gehalt an freiem Sauerstoff im Wasser sind es rotbraune Gebiete, die einer Dicke von etwa 60 nm und blau erscheinende Bereiche, die einer Schichtdicke von 70 nm entsprechen.

Plog hat ebenfalls auf die Existenz lateral unterschiedlicher Oxidgehalte in unseren druckwasserkorrodierten austenitischen Proben hingewiesen /29/.

Im unteren Teilbild ist die bei 0,5 ppm O_2 -Gehalt entstandene Oxidschicht so dünn (kleiner als 50 nm), daß die untere Grenze der optischen Interferenzauflösung erreicht ist.

Für den O_2 -Gehalt von 0,05 ppm nach 1000 Stunden Korrosionszeit zeigt Abb. 26 oben eine Fülle lateral angeordneter Interferenzgebiete. Dabei kann im Mittel von einer dickeren Schicht ausgegangen werden. Das untere Teilbild gibt die Veränderung der Gesamtstruktur der Deckschicht wieder, wenn dem Ausgangswasser eine LiOH-Alkalisierung beim pH-Wert 9 zugegeben wird.

Sowohl die Bestimmung der Oxidschicht auf den INCOLOY alloy 800-Proben mit Hilfe der optischen Interferenzmethode als auch mit der Augerelektronen-Spektroskopie zeigen, daß nicht der niedrigste Sauerstoffgehalt im Druckwasser entsprechend 0,05 ppm im Speisewasser zur dünnsten Oxidschicht führt, sondern der Sauerstoffgehalt von 0,5 ppm.

Im Gegensatz zu den kaltgewalzten INCOLOY alloy 800-Proben bringen die warmgewalzten NICROFER 3220-Proben durch das Elektropolieren ein viel grobkörnigeres Oberflächenrelief hervor.

Abb. 27 gibt die optischen Interferenzbilder der im Druckwasser gebildeten Deckschichten auf den NICROFER 3220-Proben bei einem O_2 -Gehalt im Ausgangswasser von 0,05 ppm nach 150, 300, 450 und 600 Stunden Korrosionszeit wieder. Dabei müssen die sehr dunklen bis schwarzen Konturen, die infolge der Rauigkeit den Schräglagen in der Metalloberfläche zuzuordnen sind, außer Betracht bleiben. Die nach 150 Stunden durch weiß unterbrochenen Gelbtöne schließen sich nach 300 Stunden weitgehend. Nach 450 Stunden zeigt das Interferenzbild der Korrosionsschicht rotbraune Anteile, und nach 600 Stunden treten vereinzelt blaue Gebiete hinzu.

Die zusätzliche Alkalisierung mit LiOH entsprechend dem pH 9 des Speisewassers bringt optische Interferenzbilder, wie Abb. 28 hervor. Dabei wurde das 600-Stunden-Experiment nur zweimal unterbrochen. Hierzu sind die Farbtöne intensiver, was auf etwas dickere Oxidschichten schließen läßt.

Abb. 29 zeigt die aus den Abbn. 27 und 28 entnommenen zeitlichen Verläufe des Korrosionsschichtwachstums.

3.3 Metallgehalte im Autoklavenwasser

Einen typischen zeitlichen Verlauf des Metallgehaltes im Autoklavenwasser zeigt die analysierte Eisenkonzentration in Abb. 30. Dieses Ergebnis wurde durch etwa tägliche Probennahme direkt aus dem Autoklaven ohne Zwischenkühlung und durch chemisch-physikalische Analyse mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorptions-Spektrometrie gewonnen.

Das anfängliche Durchlaufen eines hohen Maximums entspricht den von Freier /38/ gefundenen hohen Werten von gelöstem Eisen im Heizkraftwerksbetrieb bei Temperaturen zwischen 100° und 230°C . Bohnsack /6/ hat dieses Maximum bei der Untersuchung der Metallabgabe von Stahlwolle bestätigt. Es entspricht im Eisen-Wasser-System unterhalb von 200°C der Eisenhydroxidbildung, das gegenüber von Magnetit eine viel höhere Löslichkeit besitzt⁺⁾ . Oberhalb von 250°C , dies ist hier nach etwa 35 Stunden, läuft die Eisenkonzentration bis zur Dauer von 500 Stunden in einen nahezu konstanten Wert ein, der durch einige diskontinuierliche Metalloxidabgaben überlagert wird. Dieser etwa konstante Verlauf, der einem Gleichgewicht von kontinuierlicher Metall- und Metalloxidabgabe und einem kontinuierlichen Verschwinden des Fremdstoffgehaltes an die Autoklavenwand oder als grobdisperser Bodenkörper entspricht, wird durch einige diskontinuierliche Substanzabgaben durchbrochen.

Die Abbn. 31 und 32 zeigen die Chrom- und Nickelgehalte im Druckwasser bei Bedingungen wie oben für Eisen beschrieben. Während der

⁺⁾ Das Löslichkeitsprodukt bei Raumtemperatur für Eisenhydroxid liegt bei 10^{-16} , das vom Magnetit bei 10^{-38} (MOL/Liter)²,
Ch. Ribon, J. Ph. Berge /39/

Chromverlauf am Anfang ein ähnlich hohes Konzentrationsmaximum zeigt, ist dieser Verlauf für den Nickelgehalt relativ niedrig.

Der zeitliche Verlauf eines fast konstanten Wertes des Fremdstoffgehaltes ist vom Sauerstoffgehalt und von alkalisierenden Zusätzen abhängig.

In Abb. 33 sind die von INCOLOY alloy 800-Proben an Wasser abgegebenen Eisen-, Chrom- und Nickelgehalte in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt nach 300 Stunden dargestellt. Die Eisenkonzentration fällt mit der Sauerstoffkonzentration geringfügig, steigt dann aber oberhalb von 0,5 ppm O_2 wieder auffällig an. Dagegen verlaufen der Chrom- und der Nickelgehalt mit fallender Tendenz entsprechend der Abnahme der Sauerstoffkonzentration im Wasser.

Tabelle 2 zeigt das Verhältnis der Metallgehalte von Eisen, Chrom und Nickel einmal im Wasser und zum anderen in der Legierung INCOLOY alloy 800. Die Metallgehalte in Wasser werden dabei jeweils bei den verschiedenen Sauerstoffgehalten im Wasser betrachtet.

C_{O_2} (mg/l)	Fe	Cr	Ni
5,0	1,4	0,6	0,70
0,5	1,5	0,33	0,48
0,05	2,0	0,13	0,17

TABELLE 4

Es ergibt sich daraus, daß der relative Eisengehalt im Wasser beim O_2 -Gehalt 0,05 ppm doppelt so hoch ist, wie in der Legierung. Bei den gleichen Sauerstoffgehalten sind die Chrom- und die Nickelgehalte im Wasser extrem niedrig. Ganz allgemein ist feststellbar, daß die Eisenauflösung relativ hoch, die Auflösung von Chrom und Nickel dagegen niedrig ist.

Der Einfluß der Alkalisierung mit Lithiumhydroxid auf die von den INCOLOY alloy 800-Proben an das Druckwasser abgegebenen Fremdstoffgehalte ist in Abb. 34 zu erkennen. Beim Übergang von pH 7 (Deionat) nach pH 9 ist für alle drei Elemente eine deutliche Konzentrationsabnahme festzustellen.

Schließlich zeigt Abb. 35 den Vergleich der einmal von INCOLOY alloy 800- und zum anderen NICROFER 3220-Proben an das bis zum pH 9 alkalisierte Wasser abgegebenen Metallgehalte. Dabei wird deutlich, daß die Alkalisierung mit LiOH merkliche Unterschiede nur noch für den Eisengehalt erkennen läßt/40/.

Neben INCOLOY alloy 800 wurde auch die ähnlich zusammengesetzte Legierung NICROFER 3220 auf den an das Druckwasser abgegebenen Metallgehalt untersucht. Dabei ist die Alkalisierung zwischen pH 7, 9 und 10,5 variiert worden. Dies zeigt für Eisen, Chrom und Nickel Abb. 36. Dabei ist zu erkennen, daß die Alkalisierung eine wesentliche Absenkung des Metallgehaltes kaum mehr erkennen läßt.

3.4 Ablagerungsuntersuchungen

Um die auf der Autoklavenwand abgelagerten Oxidschichten der Untersuchung zugänglich zu machen, wurden 20 µm dick vergoldete V2A-Proben mit in die Autoklaven eingebracht. Die aus den Metallkonzentrationen im Druckwasser, die meist Sättigungskonzentrationen sind, bewirkten Ablagerungen zeigt Abb. 37. Diese dicke Ablagerung war auf die Metallabgabe von INCOLOY 800-Proben an Druckwasser (340° C, 150 bar) nach 1000 Stunden bei dem nichtalkalisierten Ausgangswasser und dem Sauerstoffgehalt von 0,05 ppm. Im unteren Teilbild ist bei gleichem Spenderwerkstoff und dem gleichen Sauerstoffgehalt aber einer zusätzlichen LiOH-Alkalisierung bis zum pH-Wert 9 zu erkennen, daß eine wesentlich dünnere Ablagerungsschicht entstanden ist. Im oberen Teilbild entspricht die Flächenbelegung 2,1 mg/cm², im unteren Bild 0,4 mg/cm².

Bei der Untersuchung der Ablagerungen, die von der Metallabgabe von NICROFER 3220 hervorgebracht wurden, sind die Autoklavenläufe mehrmals unterbrochen worden. Während der Unterbrechung waren Teilabschnitte der Empfängerproben entnommen worden, die den zeitlichen Ablagerungszustand repräsentieren. Abb. 38 zeigt das Wachstum der Ablagerungen nach 150, 300, 450 und 600 Stunden. Dies sind keine Interferenz- sondern Absorptionsbilder.

Abbn. 39 und 40 zeigen die Zunahme der Ablagerungsschichten, wenn das Ausgangswasser (Deionat) zusätzlich mit Lithiumhydroxid bis zum pH-Wert 9 und 10,5 alkalisiert worden war.

Einmal ist zu erkennen, daß die Ablagerungen deutlich in körniger Struktur aufgewachsen sind. Andererseits ist aus dem Schwärzungsgrad sichtbar, daß mit zunehmender Alkalisierung der Ausgangswasser die Ablagerungsdicke geringfügig abnimmt. Die Ablagerungsschichten sind nicht interferenzfähig, weil die Transparenz der Ablagerungen gering, die Absorption dagegen hoch ist. Eine Schichtdickenbestimmung auf interferenzoptischem Wege war daher nicht möglich.

Plog hat die bei Alkalisierung des Ausgangswassers bis zum pH 10,5 erhaltenen Ablagerungsproben mit Hilfe der SIMS- und AES-Methoden untersucht und gefunden, daß die auf die Spenderproben NICROFER 3220 zurückzuführenden Ablagerungen relativ sehr dünn sind /41/. Er bestimmte die mittlere Schichtdicke der Ablagerungen nach der Versuchszeit von

200 Stunden zu	10 nm
600 Stunden zu	25 nm.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die an sich bei der Wasserkorrosion von niedrig legierten Stählen bekannte Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffgehalt im Deionat zeigt sich auch bei der Druckwasserkorrosion der hochlegierten austenitischen Nickelchrom-Legierung INCOLOY 800.

Diese Abhängigkeit ist nicht nur aus den interferenzoptischen Bildern zu entnehmen, sie erhält ihre Bestätigung durch die AES-Tiefenprofile und sie erscheint wieder bei der Betrachtung der an das Druckwasser abgegebenen Metallgehalte für die Hauptlegierungs-komponente Eisen. Mit dem O_2 -Gehalt von 5 ppm im Druckwasser ist eine relativ hohe Korrosionsgeschwindigkeit verbunden; bei 0,5 ppm O_2 hat sie ihren niedrigsten Wert, und sie steigt bei 0,05 ppm wieder deutlich an. Auf einen ähnlichen Sachverhalt hat Resch /42/ hingewiesen. Er zeigte, daß die Korrosionsgeschwindigkeit des niedrig legierten Stahls St 35.8 bei einem Sauerstoffgehalt unter 0,2 ppm im salzfreien Wasser bei $75^{\circ} C$ um etwa den Faktor 10 ansteigt. Es wurde dies so gedeutet, daß zur Ausbildung einer geschlossenen Schutzschicht eine bestimmte Sauerstoffkonzentration im Wasser nicht unterschritten werden darf. Das Fehlen einer solchen protektiven Oxidschicht bei niedrigsten Gehalten an freiem Sauerstoff im Druckwasser bewirkt eine höhere Eisenauflösung und damit stärkere Eisenabgabe an das Druckwasser. Die Chrom- und die Nickelkonzentrationen im Druckwasser zeigten diesen Effekt nicht. Sie nahmen mit Absenkung des Anteils an freiem Sauerstoff ebenfalls monoton ab.

Bei den INCOLOY 800-Proben muß dagegen davon ausgegangen werden, daß dieses Material stärkere mechanische Spannung in der Oberflächenzone, u. U. eine oberflächennahe Zerrüttungszone aufwies, sicher aber einen höheren Festkörper-Fehlorderungsgrad besaß. Dies führte zu einer deutlichen Abhängigkeit der Korrosion und der Metallabgabe in Druckwasser vom Sauerstoffgehalt und von der Alkalisierung des Speisewassers. Bei dem weichen Werkstoff NICROFER 3220 im Druckwasser sind das Deionat pH 7 und die Alkalisierung mit LiOH über pH 9 bis pH 10,5 auf den Metallgehalt im Druckwasser nicht mehr sehr wirksam.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die geringe, wenn auch vorhandene Abweichung in der chemischen Zusammensetzung der NICROFER 3220- gegenüber den INCOLOY 800-Proben das günstigere Verhalten von NICROFER bezüglich der Metallabgabe und der Korrosion in Druckwasser mitbestimmt.

Bei der AAS-Analyse der im Druckwasser gebildeten Fremstoffgehalte durch Atomisierung mittels Hochtemperatur-Graphitrohrküvette muß davon ausgegangen werden, daß nur der ionale, der kolloidale und der disperse, gleichverteilte Schwebstoffgehalt sicher erfaßt werden. Der grobdisperse Fremstoffgehalt, soweit er ungleich über den Autoklavenraum teils als Bodenkörper, teils in toten Ecken lagert, wird entweder zufällig oder er wird nicht erfaßt. Diese Tatsache schließt eine Bilanzierung zwischen Entstehung, Freisetzung, Transport und Ablagerung aus. Es können nur Trends angegeben werden.

Die hohen Peaks am Anfang für die Fe- und Cr-Gehalte im Wasser, in den Abbn. 30 und 31 wiedergegeben, sind auf das Überwiegen von ionaler Metallabgabe mit hoher Löslichkeit des Metalls oder des Metallhydroxids zurückzuführen.

Gegenüber den Untersuchungsbedingungen für die Metallabgabe bei der Wasserqualität Deionat mit verschiedenen Sauerstoffgehalten sollten sich bei zusätzlicher Alkalisierung mit Lithiumhydroxid wesentlich andere Verhältnisse einstellen. Es sollte die Menge des Eisen II, die für den Ablauf der Schikorr-Reaktion (2) notwendig ist, mit zunehmendem pH-Wert deutlich abnehmen und zwar bis zu dem Punkt, an dem dann $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entsteht. Über die nachstehende Reaktion wird aus Lithiumhydroxid und Magnetit das Mischoxid LiFe_5O_8 gebildet.



Es zeigt sich nun aus den Abbn. 37 bis 40, daß die Alkalisierung mit LiOH beim Metallgehalt im Druckwasser, abgegeben von den Incoloy-800-Proben sehr wirksam, abgegeben von NICROFER aber fast unwirksam ist. Es war in Kap. 2.2 bereits gezeigt worden, daß die INCOLOY-Proben vom Hersteller kaltgewalzt, die NICROFER-Proben hingegen warmgewalzt waren. Diese unterschiedliche thermisch-mechanische Vorbehandlung führte bei den NICROFER-Proben zu 1,67-facher Rauigkeit, 5-fachem mittlerem Korndurchmesser und nur 2/3 der Härtewerte gegenüber den INCOLOY-Proben. Es wurden die NICROFER-Proben damit als das deutlich weichere Material ausge-

wiesen und diese Materialeigenschaft als die dominierende Einflußgröße für die Niedrighaltung der Fremdstoffgehalte in Druckwasser erkannt.

Die Eisengehalte im Druckwasser der Autoklaven liegen in der Größenordnung von $100 \text{ ug Fe/l H}_2\text{O}$. Der im Rohkondensat des schwedischen Siedewasserreaktors Oskarshamm - 1 /43/ beobachtete Eisengehalt von $120 \text{ ug Fe/l H}_2\text{O}$ steht damit in guter Übereinstimmung. Es werden dort auch die überhohen Werte der Eisengehalte beim Anfahren und beim Abstellen der Reaktoranlage gefunden und als 'typisch' bezeichnet. Diese hohen Eisengehalte, die wir auch beobachteten, sind teilweise auf das Auftreten von Eisenhydroxid mit höherer Löslichkeit, teils auf das Abplatzen von Oxidteilchen aus den Deckschichten beim Durchlaufen thermischer Gradienten zurückzuführen.

Für die Bildung von Ablagerungen auf der Innenwandvergoldung der Autoklaven kann das elektrochemische Potential dieser Schicht einen spezifischen Beitrag leisten. Nach Eggert /44/ besitzen einige Hydroxide z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Cr}(\text{OH})_3$, wie auch einige Metalloxide ein positives Potential gegenüber Wasser. Die elektrostatischen Kräfte eines kugelförmigen Isolierteilchens von $10 \mu\text{m}$ Durchmesser hat im Kugelhalbraum gegenüber einer viel größeren, ebenen Wand die weitgehend abstandsunabhängige Anziehungskraft von $5 \cdot 10^{-9} \text{ N}$ ($\cong 5 \cdot 10^{-4} \text{ dyn.}$) /45/. Das hohe positive Potential von Gold in der Spannungsreihe der Elemente in wässriger Lösung mindert die Anziehungskraft von kolloidalen Hydroxiden und Oxiden mit positiver Ladung. Von den Van der Waals-Kräfte ist dagegen wegen deren geringer Reichweite kein wesentlicher Beitrag zu erwarten.

Die Abbn. 38 bis 40 zeigen die ganz überwiegend schwarzen körnigen Ablagerungen auf den vergoldeten V2A-Empfängerproben, die die Autoklavenwand repräsentieren. Teilweise ist die galvanische Dick-schichtvergoldung verfahrensbedingt verhältnismäßig rauh ausgefallen. Die mit dieser Rauigkeit verbundenen Spitzenwirkungen können die Anziehungskräfte lokal erhöhen, damit aber die Reichweite mindern. Ein wesentlicher Beitrag durch die goldbeschichteten Autoklaven auf das Wachstum der Ablagerungsschichten auf dieser Wand kann nach dieser Betrachtung weitgehend ausgeschlossen werden.

Bei den Tiefenprofilen, die mit der Augerelektronen-Spektroskopie erhalten worden waren, zeigt sich bei den Proben von INCOLOY alloy 800 Nr. 1, 2 und 4 Konzentrationsprofile für Eisen, Chrom und Nickel ein nicht monotoner Verlauf in der Oberflächennähe. Hier deutet sich an, daß auch die in so dünnen Schichten korrodierte 2032-Chromnickel-Stahlproben bei Druckwasserkorrosion den allgemein bekannten, anfangs beschriebenen zweiteiligen Effekt der Ausbildung einer äußeren epitaktischen und einer inneren an die Matrix angrenzenden topotaktischen Oxidschicht zeigen. Dies bedarf jedoch ausgedehnterer Untersuchungen.

Eine Bilanzierung des Transports zwischen Spender und Empfängerproben und dem Übertragungsmittel Druckwasser würde die Erfassung der Änderung der Schichtdicken auf den Spenderproben während des gesamten Versuchslaufes erfordern. Dabei wären Schichtdickenzunahme des Oxids in das Metall hinein und Oxidschichtdickenabnahme aufgrund der Metalloxidabgabe an das Druckwasser getrennt zu erfassen. Es kommt hinzu, daß auch das kontinuierliche Anwachsen der Ablagerungsschicht (Empfängerprobe) fortlaufend bestimmbar sein müßte. Dies ist meßtechnisch zur Zeit in einem Dünnschichtbereich unterhalb von 500 nm nicht möglich. Vielleicht kann die Ellipsometrie, als ein hochentwickeltes, interferenzoptisches Dickenmeßverfahren /46/ bis in die Größenordnung der monomolekularen Schichtdicken hinab dazu weiterentwickelt werden. Dieses Verfahren, durch Saphir-Hochdruck-Schaufenster hindurch angewendet, verlangte einen größeren technischen Aufwand dadurch, daß insbesondere bei alkalisiertem Druckwasser Al_2O_3 in Lösung geht, und die Fenster nach einigen Tagen eine deutliche Mattierung zeigen.

Für eine kontinuierliche in-line-Meßtechnik wäre auch zu prüfen, inwieweit eine Hochtemperatur-Hochdruck-Potensiostaten-Meßtechnik entwickelt werden müßte, für die es im Schrifttum schon Hinweise gibt /47/.

Für eine Bilanzierung müßte auch die tatsächliche Metallabgabe fortlaufend meßbar sein. Dies ist jedoch nur bis zum ersten Erreichen der Sättigungskonzentration der Fremdstoffkomponente im Druck-

wasser möglich. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze bleibt wegen der Verzweigung des Stofftransports einmal zur Ablagerung auf der Autoklavenwand, wie auch zur teilweisen Rückablagerung auf den Spenderproben und andererseits zur Bildung eines großdispersen Fremdstoffgehaltes die exakte Bestimmung der Abgabe pro Zeiteinheit der Spenderproben verwehrt.

Die Frage nach der Übertragbarkeit der Ergebnisse der Autoklavenuntersuchungen von Metallabgabe und Korrosion von Dampferzeugerrohrwerkstoffen in Druckwasser auf Verhältnisse des Primärkreises von Druckwasserreaktoren ist nur mittels Betrachtung unterschiedlicher Bestimmungsgrößen durchführbar. Berge /48/ hat gezeigt, daß die Korrosionsgeschwindigkeit von Edelstählen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten höher liegt, als bei Autoklavenversuchen. Die Unterschiede liegen einmal im Erosionseffekt, der bei hohen Geschwindigkeiten hinzutritt und die Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit wird nochmals zusätzlich durch eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt im Speisewasser überlagert.

Bohnsack /6/ hat darauf hingewiesen, daß die Schikorr-Reaktion, die zur Bildung von Magnetit führt, in sehr starkem Maße auf katalytischem Wege die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst werden kann. Als wirkungsvolle Katalysatoren sind vor allem Gold und Platin bekannt geworden. Beide Effekte sind gegenläufig. Die fehlende, hohe Mediengeschwindigkeit führt zu geringer Korrosionsgeschwindigkeit, die Anwesenheit der Goldbeschichtung der Autoklaveninnenwand begünstigt eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Durch die Wirksamkeit beider Effekte nimmt die Übertragbarkeit von Autoklavenversuchen auf die Bedingungen von Druckwasserreaktoren zu.

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Autoklavenversuche zur Untersuchung von Metallabgabe und Korrosion austenitischer Dampferzeugerrohrwerkstoffe haben trotz ihrer Begrenzung auf niedrige Wasserbewegung in den Autoklaven bestimmte Trends aufgezeigt. Bei einer Druckwasserbewegung von etwa 1 cm/s war die Abhängigkeit der an das Wasser abgegebenen Metallgehalte von der Konzentration des Sauerstoffs und von der Alkalisierung des Speisewassers über die Versuchszeit bis 1000 Stunden deutlich zu erkennen. Darüberhinaus wurde das unterschiedliche Metallabgabe- und Korrosionsverhalten der beiden chemisch sehr ähnlich zusammengesetzten aber sehr unterschiedlich thermisch-mechanisch vorbehandelten Werkstoffproben aus INCOLOY alloy 800 und NICROFER 3220 sichtbar.

Das Problem der Minderung der Primärkreisaktivierung bedarf der weiteren Bearbeitung. Wie sind offenbar noch weit davon entfernt, Modelle angeben zu können, mit denen das zeitliche Ansteigen der Primärkreisaktivierung zufriedenstellend vorausberechnet werden kann. Aus den Arbeiten, über die hier berichtet wird, ergibt sich, daß zur Absenkung der Systemaktivierung im Bereich des Primärkreises von Kernreaktoren mit Druckwasserreaktoren bei der derzeitigen Wahl der 2032 CrNi-Legierung auf Eisenbasis als Dampferzeugerrohrwerkstoff

1. die thermisch-mechanische Vorbehandlung
2. die chemisch-elektromechanische Vorbehandlung

weiter untersucht werden müssen.

Darüberhinaus sollte eine elektrochemische in-line-Meßtechnik für die Überwachung der Druckwasser-Qualität auf der Basis einer bei uns entwickelten Leitfähigkeits- und DK-Meßsonde für hohe Temperaturen und hohe Drücke (über die an anderer Stelle berichtet werden wird) fortentwickelt werden.

Sollten die Trends zur Absenkung von Metallabgabe und Korrosion der Dampferzeugerrohrwerkstoffe in Druckwasser, die bei den hier berichteten Arbeiten sichtbar wurden, für eine ausreichende Minderung der Primärkreisaktivierung nicht zufrieden stellen, so wird der Versuch unternommen werden müssen, die grobdispersen Korrosionsprodukte aus dem Primärkreiswärmeträger mittels Magnetscheidung zu entfernen.

An der Durchführung der wasserchemischen Analyse mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektrometrie und der Schaffung des apparativen Aufbaus der experimentellen Anlagen hatten

G. Bechthold, W. Götzmann, H. Kroboth, W. Melcher
und I. Rastetter

wesentlichen Anteil.

Die physikalischen Dünnschicht-Oberflächenuntersuchungen an den druckwasserkorrodierten 2032-CrNi-Stählen und den Ablagerungen auf den vergoldeten V2A-Proben mit den Methoden SIMS und AES wurden von Dr. rer. nat. C. Plog, DORNIER System, Friedrichshafen, im Rahmen von Applikationsaufträgen durchgeführt.

Literatur:

- /1/ Köster, R.: Zum Problem der Schutzschichtbildung in LWR-Primärkreisläufen; (1974), unveröffentlicht.
- /2/ John, H., Weber, H.: Kreislauf für die Untersuchung des Transport- und Ablagerungsverhaltens radioaktiver Stoffe in dampf- und wassergekühlten Kernreaktoren; (1975), unveröffentlicht.
- /3/ Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. E.U. Franck, Physikalisch-Chemisches Institut I der Universität Karlsruhe.
- /4/ Schenk, H.: Problemlösungen im Kernkraftwerk Obrigheim. VGB-KRAFTWERKSTECHNIK 57 (1977), H.4, 221.
- /5/ Barlett, J.W.: Theory of Corrosion Product Generation, Dispersion, and Activation Processes; Report BNWL-676, May 1968.
- /6/ Bohnsack, G.: Das Verhalten des Eisens (II)-hydroxids bei hohen Temperaturen; Mitt. VGB-KRAFTWERKSTECHNIK 51 (1971), S.328-338.
- /7/ Potter, E.C., Mann, G.M.W.: Oxidation of Mild Steel in High-Temperature Aqueous Systems; First International Congress on Metallic Corrosion, London 1961, S. 417-426.
- /8/ Barin, I., Knacke, O.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances; Heidelberg, New York, 1973, Supplement 1977.
- /9/ Sweeton, F.H., Baes, jr. C.F.: The Solubility of Magnetite and Hydrolysis of Ferrous Ion in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures; Journ. Chem. Thermodynamics 2 (1970), S.479-500.
- /10/ Bloom, M.C., Fracer, W.A., Krulfeld, M.: Corrosion of Steel in Concentrated Lithium Hydroxide Solution at 316⁰C; Corrosion 18 (1962), S. 401t - 405t.
- /11/ Winkler, E., Mittag, I., Sachse, G.: Korrosionsprodukte im Primärkreis von Druckwasserreaktoren; Kernenergie 2 (1969), S.347.

- /12/ Rumpf, H.: Über das Ansetzen von Teilchen an festen Wandungen; VDI-Berichte 6 (1955), 17-28.
- /13/ Schmidt, H.: Beobachtungsfenster aus synthetischem Saphir (Leukosaphir) in Hochdruckgefäßen; KfK-Bericht 1211 (1970).
- /14/ Bechthold, G., Michael, I., Prümmer, R.: Zur Gold-Innenbeschichtung von Autoklaven durch Explosivplattieren; METALL, 29 (1975), S. 685-687.
- /15/ Ayres, J.A., Derrigo, L.D., Weed, R.D.: Decontamination of a PWR; Nucleonics, 25 (1967)4, S. 58 - 63, 72.
- /16/ Frewer, H., Keller, W.: Baulinie der SIEMENS-Druckwasser-Reaktoren; SIEMENS-Zeitschrift 42 (1968), S. 13-27.
- /17/ Rieß, R.: Chemische Konditionierung des Primär- und Sekundär-Kreislaufes von Druckwasserreaktoren, VGB-Speisewassertagung 1972, Essen, S. 14-21.
- /18/ Brunner, R.: Chemische Betriebserfahrungen im Kernkraftwerk Stade während der ersten drei Betriebszyklen; VGB-KRAFTWERKSTECHNIK 56 (1976) S. 90-100.
- /19/ Warzee, H., Hennaut, J., Maurice, H., Sonnen, C., Waty, J., Berge, Ph.: Effects of Surface Treatment on the Corrosion of Stainless Steels in High-Temperature Water and Steam; Journ. Electrochem. Soc. 112, (1965), S. 670.
- /20/ VGB-Richtlinien für das Wasser in Kernkraftwerken mit Leichtwasserreaktoren, 1. Aug. 1973, VGB-KRAFTWERKSTECHNIK 53, (1973), H.4, S. 207.
- /21/ Gebauhr, W., Grämer, G., Olijve, J.G., Rieß, R., Schröder, H.J.: Chemische Maßnahmen beim Anfahren von Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktoren; VGB-KRAFTWERKSTECHNIK 55 (1975) H.1, S.48-53.

- /22/ Dengler, N., Grämer, G., Heitmann, H.G.: Chemie in Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktoren; VGB-Speisewassertagung 1970, Essen, S. 44-51.
- /23/ Brandel, A.: Versuche über die chemische Entgasung von Speisewasser für Dampferzeuger; VGB-Speisewassertagung 1970, Essen, S. 6-8.
- /23a/ Kallfaß, H.: Erfahrungen mit aktiviertem Hydrazin bei der chemischen Entgasung; VGB-Speisewassertagung 1970, Essen, S.2-5.
- /24/ Wright, J.M., Lindsay, W.T., Druga, T.R.: The Behavior of Electrolytic Solutions at Elevated Temperatures as Derived from Conductance Measurements; Report WAPD-TM-204, June 1961.
- /25/ Kittel, H., Schlizio, H.: Neuere Untersuchungsergebnisse aus Wasseraufbereitungsanlagen und Wasserdampfkreisläufen; VGB-KRAFTWERKSTECHNIK 57 (1977), H.10, S. 684-696.
- /26/ Schlizio, H.: Die Probennahme als Fehlerquelle bei Untersuchungen der Wasserproben auf suspendierte Eisenoxide; VGB-KRAFTWERKSTECHNIK 52 (1972), S. 162.
- /27/ Bechthold, G., Michael, I.: Zur Metallabgabe von Dampferzeugerwerkstoffen an Druckwasser I; (1975), unveröffentlicht.
- /28/ Michael, I., Bechthold, G., Melcher, R.: Fremdstoffe in Leichtwasserreaktor-Kühlmitteln, in PNS-Halbjahresbericht 2/1976, KfK-Bericht 2345, Februar 1977.
- /29/ Plog, C.: Einsatz grenzflächen-physikalischer Verfahren bei der Dünnschichtanalyse; VGB-KRAFTWERKSTECHNIK 58 (1978), H.1, S.41-45.
- /30/ Beske, H.E.: Physikalische Effekte und prinzipielle Anwendungsmöglichkeiten der Sekundärionen-Massenspektroskopie SIMS. Quantitative Analysis with Electron Microprobe and Secondary Ion Mass Spectroscopy Meeting Oct. 1972, Jül. Conf. 8, März 1973.

- /31/ Plog, C., Wiedemann, L., Benninghoven, A.: Empirical Formula for the Calculation of Secondary Ion Yields from Oxidized Metal Surfaces and Metal Oxides; Surface Science 67, (1977), S. 565-580.
- /32/ Tammann, G.: Über Anlauffarben von Metallen; Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 11, (1920), S. 78-89.
- /33/ Constable, F.H.: Spectrophotometric Observations on Growth of Oxide Films on Iron, Nickel, and Copper; Proc. Roy. Soc. of London (A) 117 (1928), P. 376-387.
- /34/ Michael, I., Plog, C.: Dünnschichtanalyse von Druckkorrosionsschichten auf Incoloy 800-Proben, Metall, 31, (1977), H.3, S. 252-256.
- /35/ Grant, J.T., Haas, T.W.: Identification of the Form of Carbon at a Si (100) Surface Using Auger Electron Spectroscopy; Physics Letters 33A (1970), No. 6, p. 386.
- /36/ Palmberg, P.W., Riach, G.E., Weber, R.E., Mac Donald, N.C.: Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronic Industries Inc., Edina, 1972.
- /37/ Francis, J.M.: The Relationship between Lattice Parameter and Chemical Constitution of Spinel Oxide Phases Formed During the Oxidation of Austenitic Steels; Journ. Appl. Chem. 16, (1966), p. 264-265.
- /38/ Freier, R.K.: Deckschichtbildung auf Stahl und Sauerstoff in neutralem, salzfreiem Wasser; VGB-Speisewassertagung 1969, Essen, S. 11-17
- /39/ Ribon, C., Berge, Ph.: Magnetite Deposits in Boilers from Iron Solution; Proc. Amer. Power Conf. 32 (1970), P. 721.
- /40/ Michael, I.: Experimentelle Untersuchungen zum Stofftransport in Druckwasser, VGB-KRAFTWERKSTECHNIK 58, 1978, H.1, S.46-52.

- /41/ Plog, C.: SIMS/AES/REM-Untersuchungen an druckwasserkorrodier-
ten Spender- (Nicrofer 3220, Incoloy 800, Inconel 600) und
Empfängerproben (Goldschicht auf V2A) in oberflächennahen
Bereichen; (1977), unveröffentlicht.

- /42/ Resch, G.: Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Bestän-
digkeit von Stahl in wäßrigen Lösungen; VGB-Speisewassertagung
1969, Essen, S. 17-22.

- /43/ Fejes, P.: Wasserchemie in schwedischen Siedewasserreaktoren -
Betriebserfahrungen; VGB-KRAFTWERKSTECHNIK 57 (1977), S. 112-116.

- /44/ Eggert, J., Hock, L., Schwab, G.-M.: Lehrbuch der physikalischen
Chemie, Stuttgart 1968.

- /45/ Rumpf, H.: Die Wissenschaft des Agglomerierens; Chemie-Inge-
nieur-Technik, 46 (1974), Nr. 1, S. 1-11.

- /46/ Beckmann, K.H.: Optische Untersuchungen an Halbleiterober-
flächen; Phillips Technische Rundschau, 29 (1968), Nr.5/6,
S. 141-155.

- /47/ Huijbregts, W.M.M., Snel, A.: Anwendung von elektrochemischen
Messungen bei der Erforschung von Korrosion in Hochdruckwasser;
Allianz-Berichte Nr. 16, April 1971, S. 16-21.

- /48/ Berge, Ph.: Mecanisme d'Oxydation des Aciers dans l'EAU a Haute
Temperature et de la Formation des Depôts d'Oxydes; E.D.F.,
Direction des Etudes et Recherches, Evmenonville, 13.-17.9.1972.

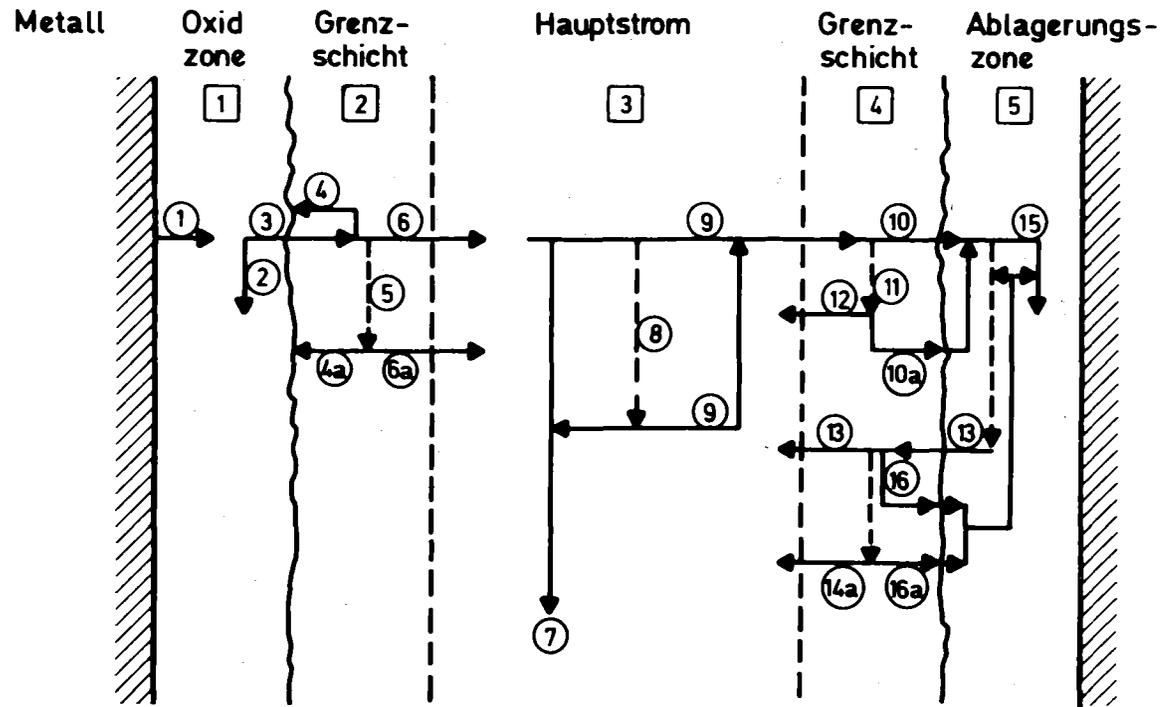
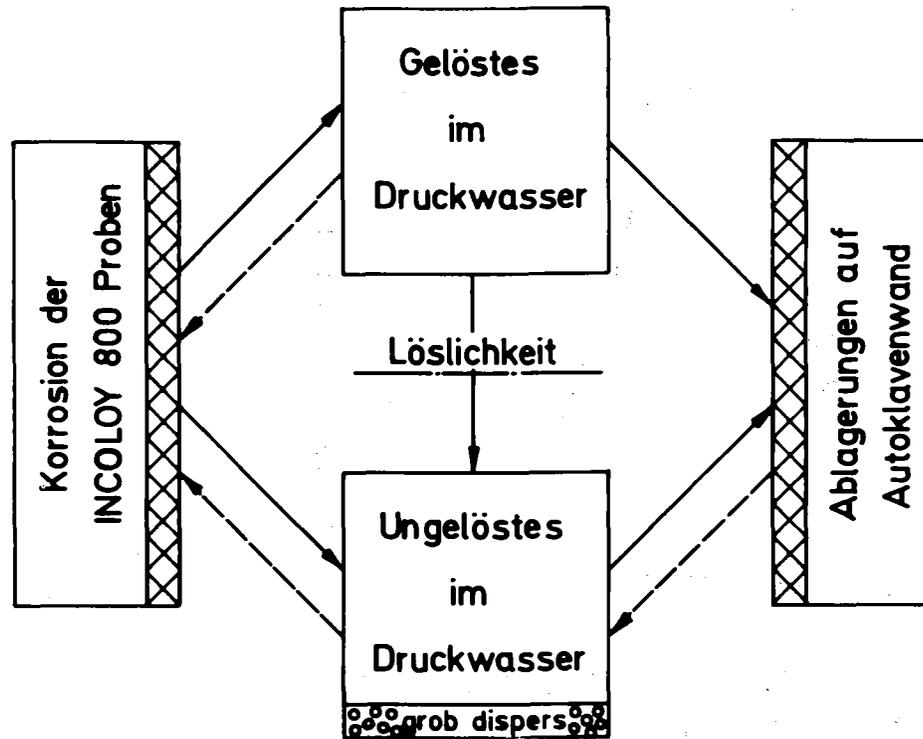


Abb. 1 Modell zum Transport von Korrosionsprodukten
(nach Barlett [5])



KIK IRB 0042.77

Abb. 2

Flußdiagramm für den Substanztransport im Druckwasser
 ——— Haupttransport - - - - Rücktransport

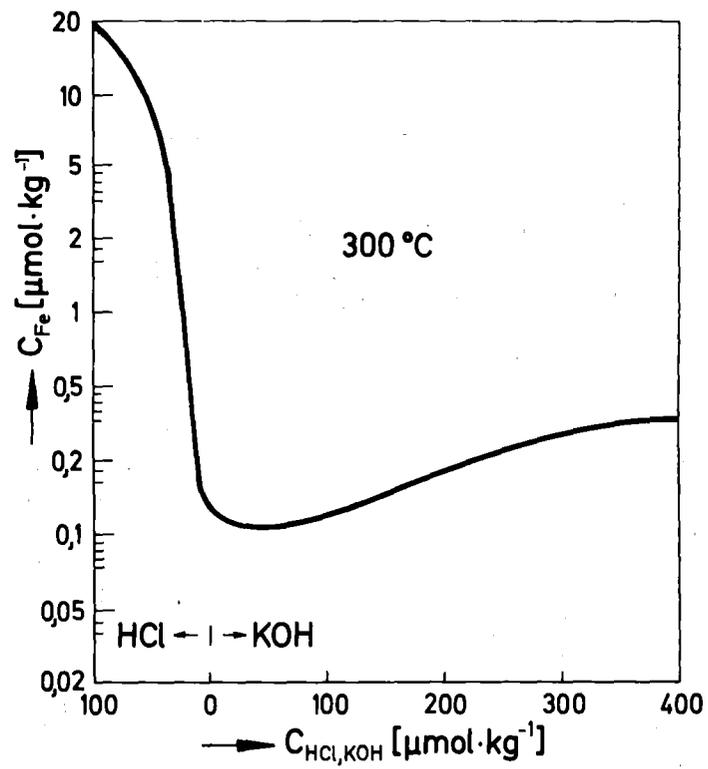


Abb. 3 **Löslichkeit von Magnetit im System HCl-KOH**
(n. Sweeton u. Baes 1970)

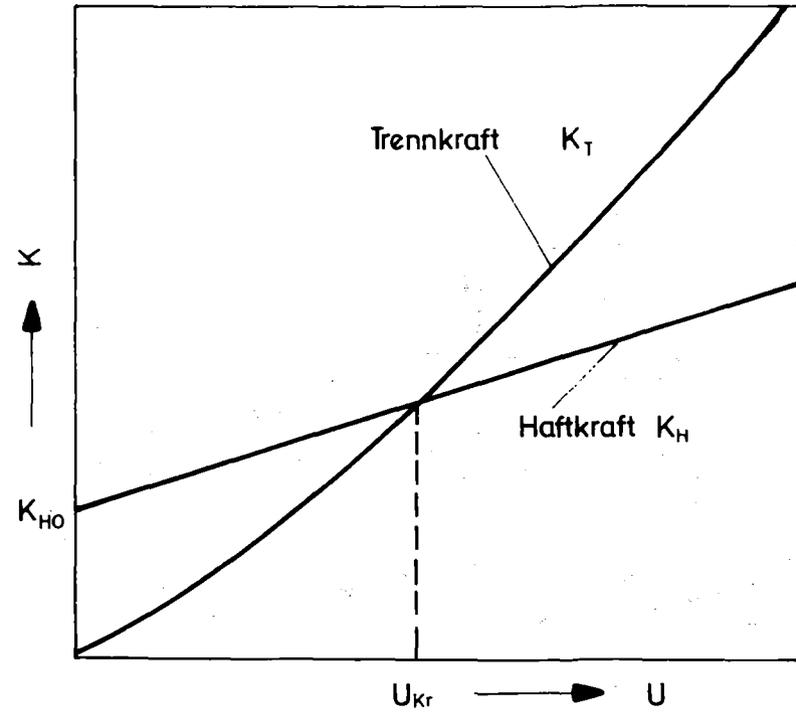


Abb. 4

Haft- und Trennkraften als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit n. Rumpf

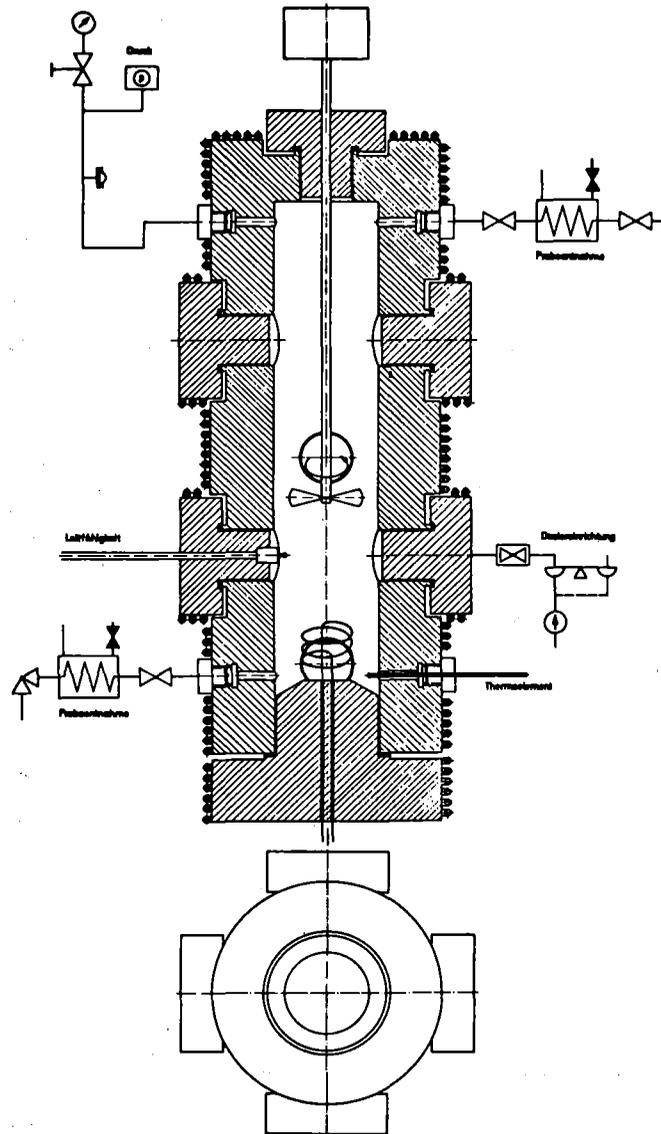


Abb. 5 Autoklav für phys.-chem Unters. von Leichtwasser-Reaktor-Kühlmitteln

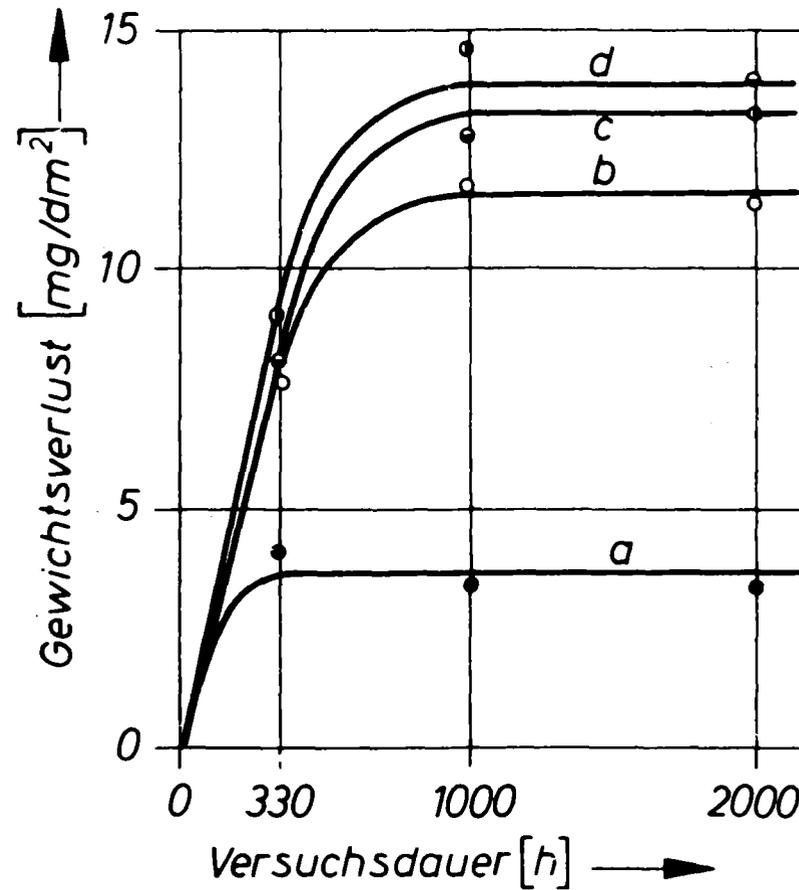


Abb. 6

Einfluß der Oberflächenvorbehandlung auf die Korrosion eines 18/11 CrNi-Stahles in Wasser von 300°C (Autoklaverversuch).

Oberflächenbehandlung: a) elektropoliert; b) geschliffen mit Carborund (Korngröße 80); c) gewalzt; d) poliert mit Schleifpapier 600.

Nach H. Warzee et al.

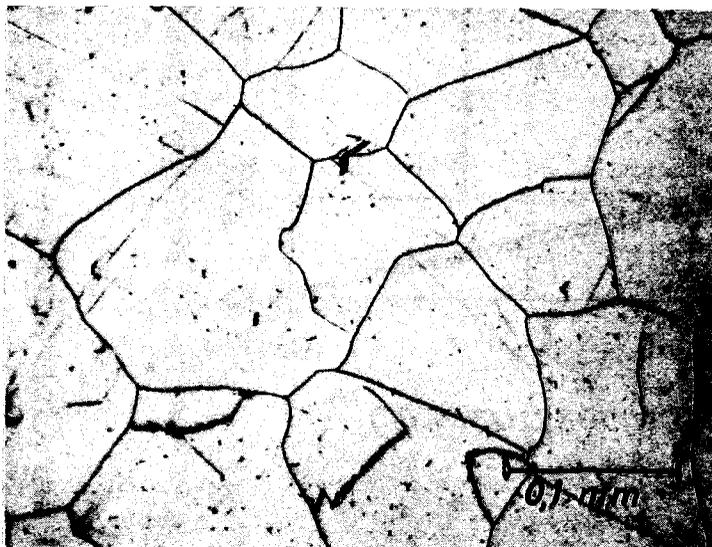
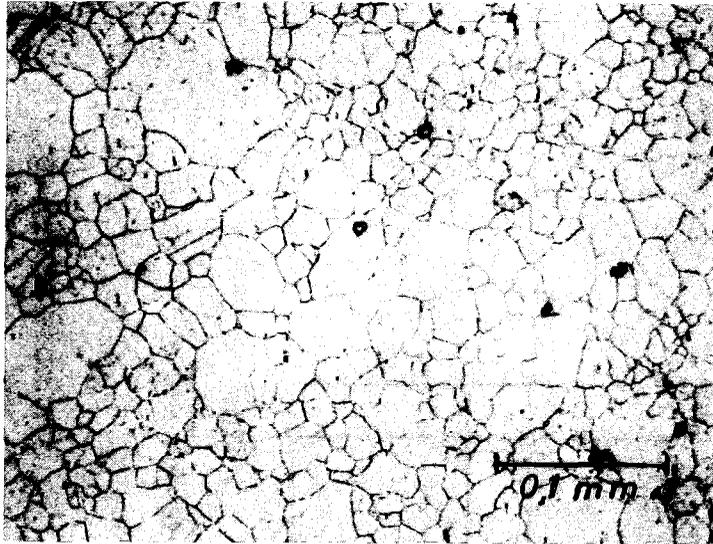


Abb. 7

Mikrogefüge von INCOLOY 800 -(oben) und
Nicrofer 3220 Proben (unten)

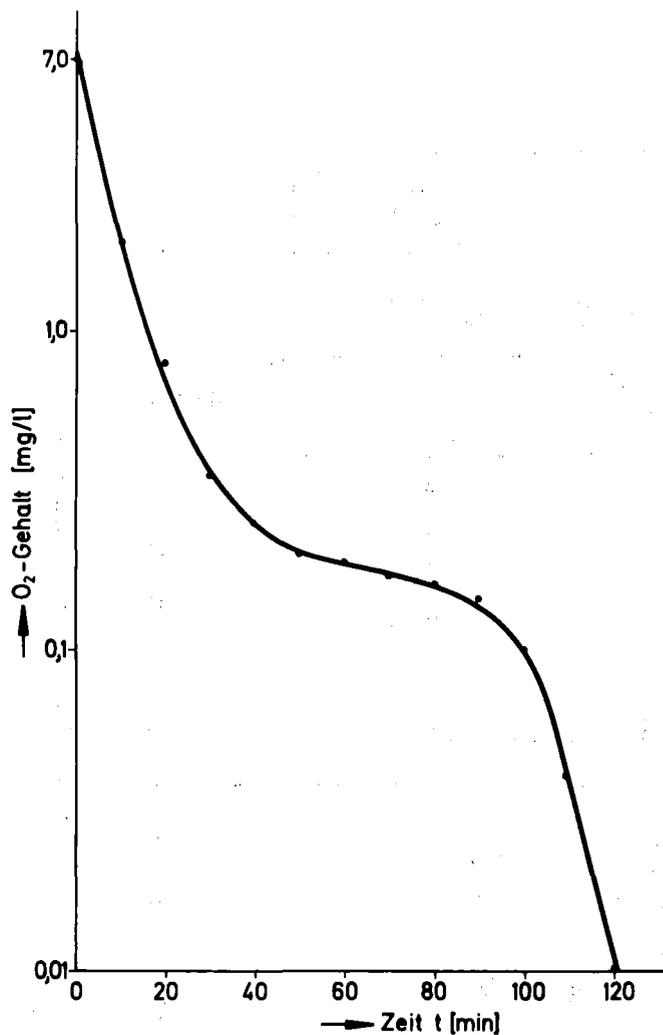


Abb. 3



O₂-Absenkung mit LEVOXIN

Konz.=150ppm LEVOXIN; pH=9.9; T=22°C

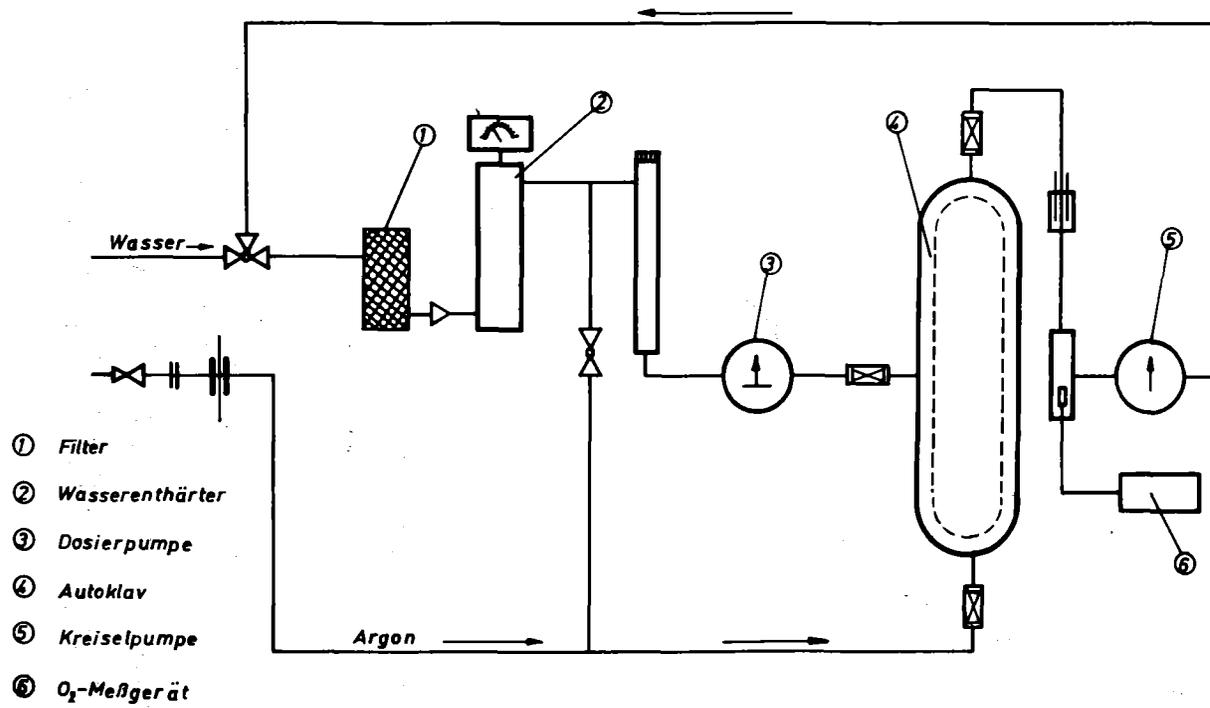


Abb. 9

Anordnung zur O_2 -Absenkung im Speisewasser der Autoklaven
Abb. 4123/2

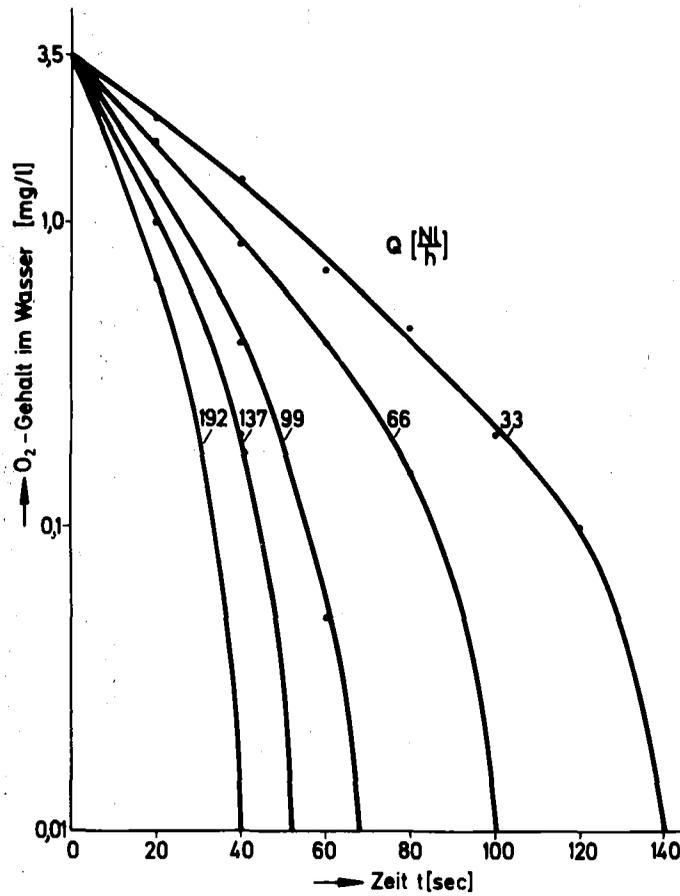


Abb. 10 O_2 -Absenkung im Wasser durch Argonspü-
lung $Q(t)$; $T=23^\circ C$; $F=21,2cm^2$; $H=20cm$

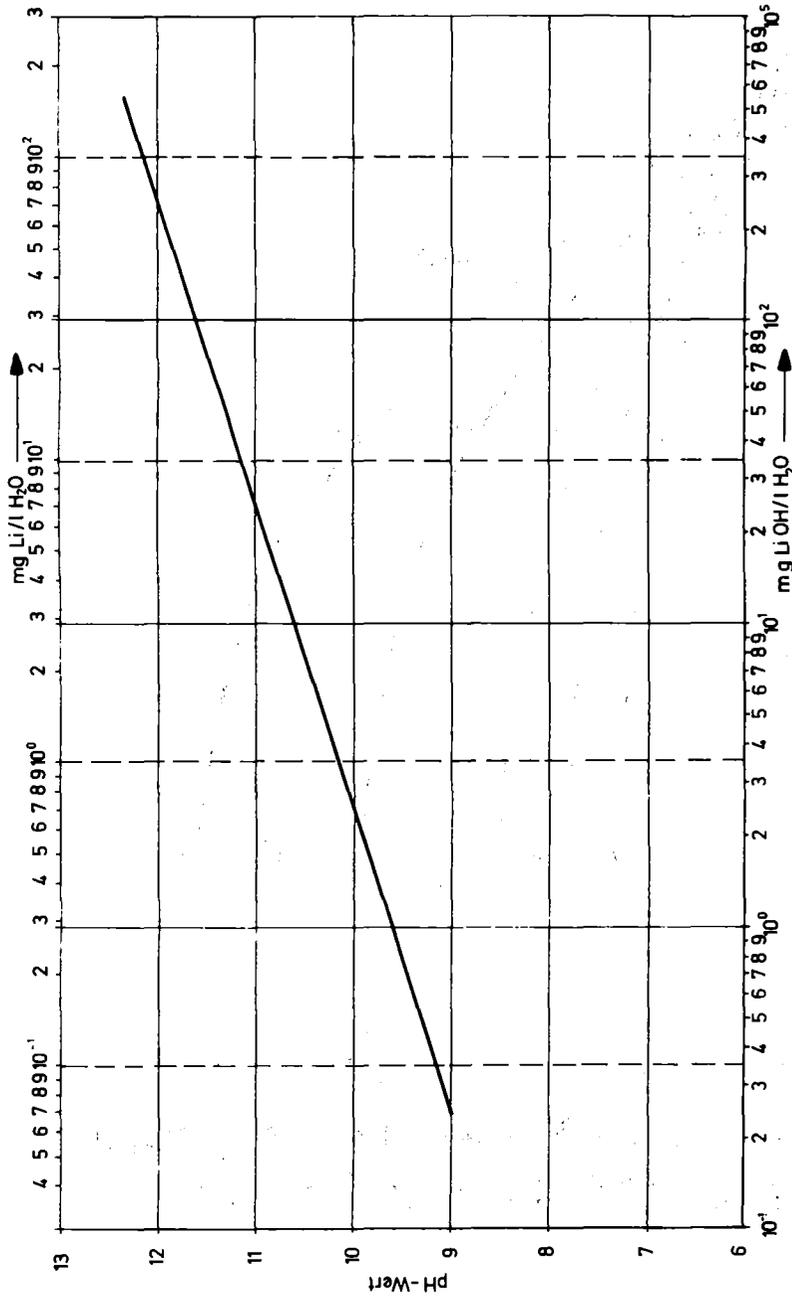


Abb. 11 pH-Wert vom LiOH-H₂O-Lösungen [25 °C]

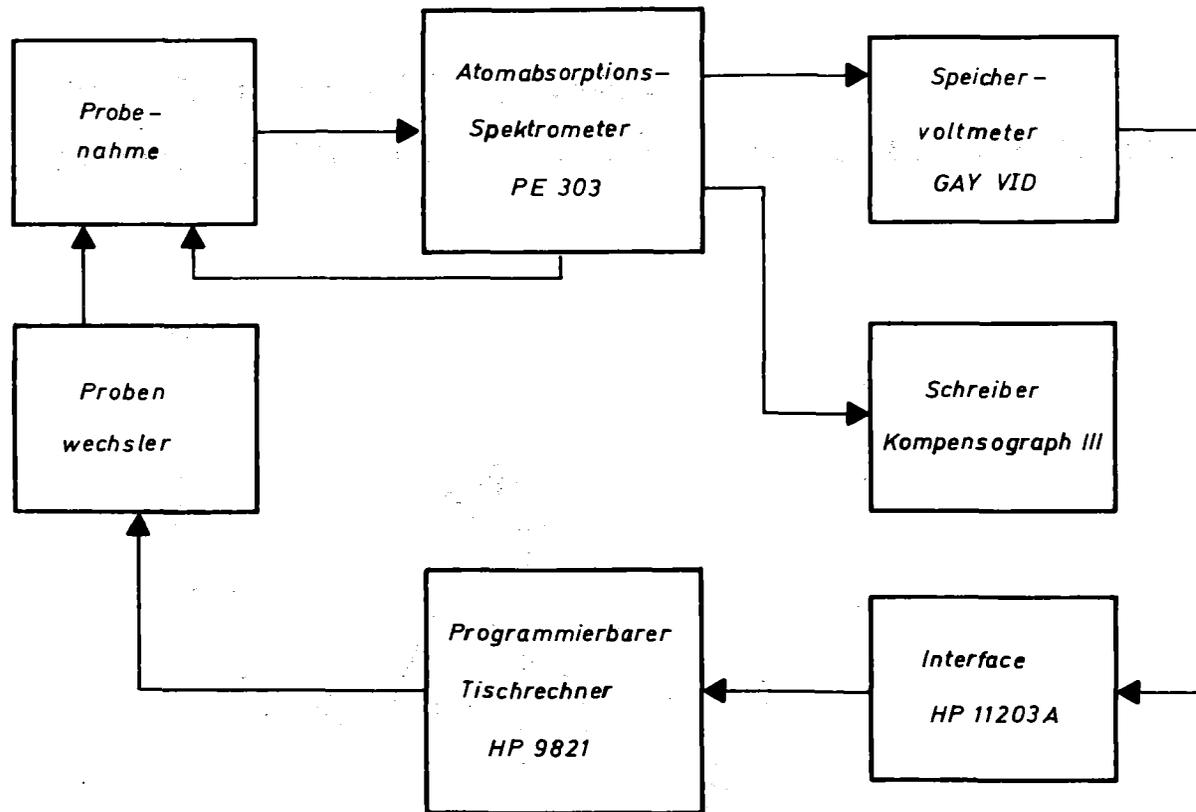


Abb. 12 *Arbeitsprinzip der AAS-Meßwertverarbeitung*

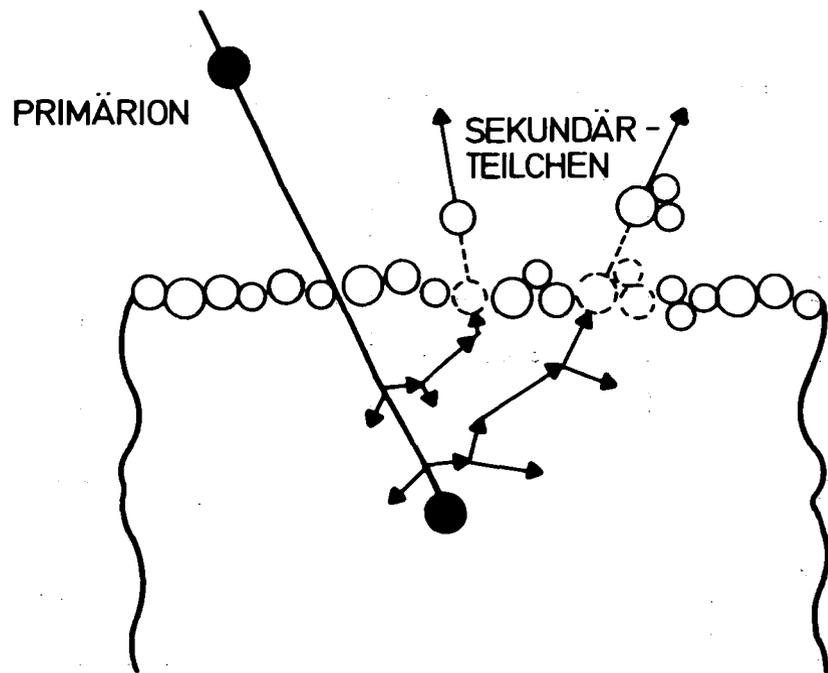


Abb. 13 Vorstellung zur Energieübertragung von einem Primärteilchen auf Sekundärteilchen (n.Beske)

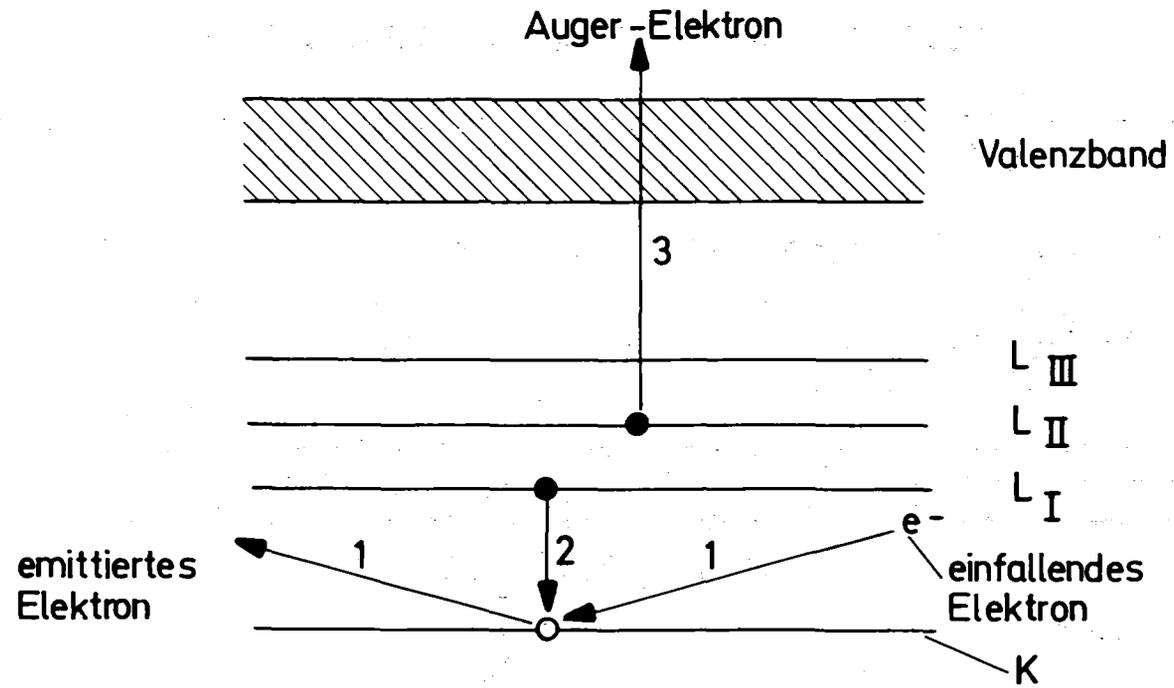


Abb. 14 Schematische Darstellung der Auger-Spektroskopie

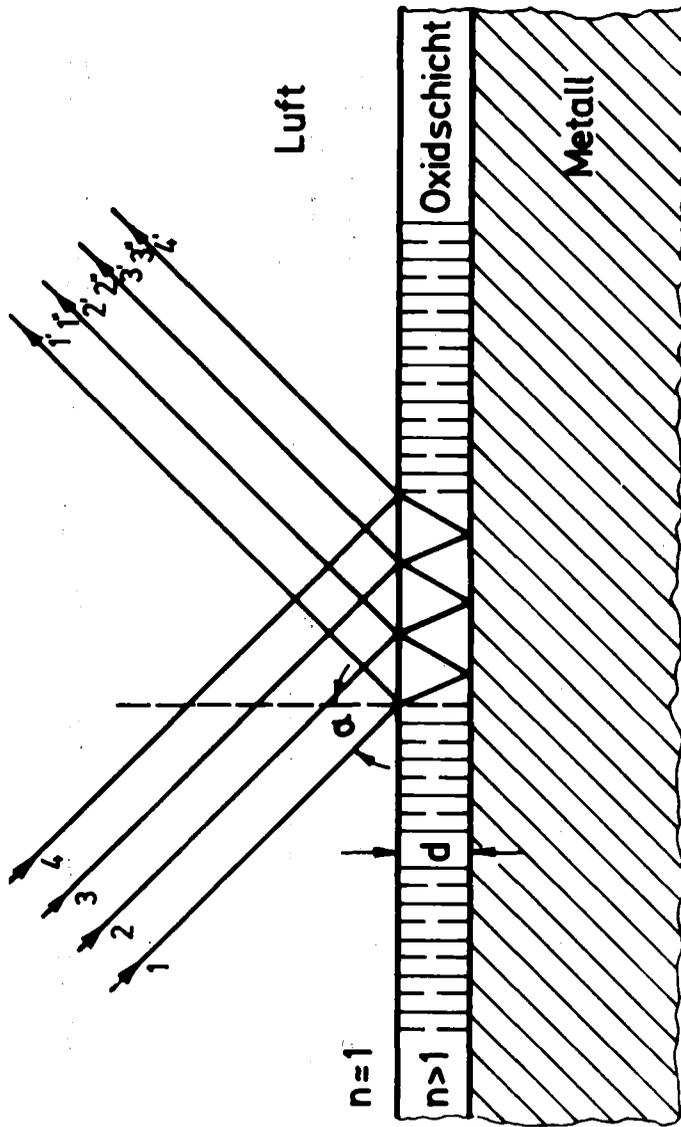


Abb. 15 Interferenz an dünnen Oxidschichten

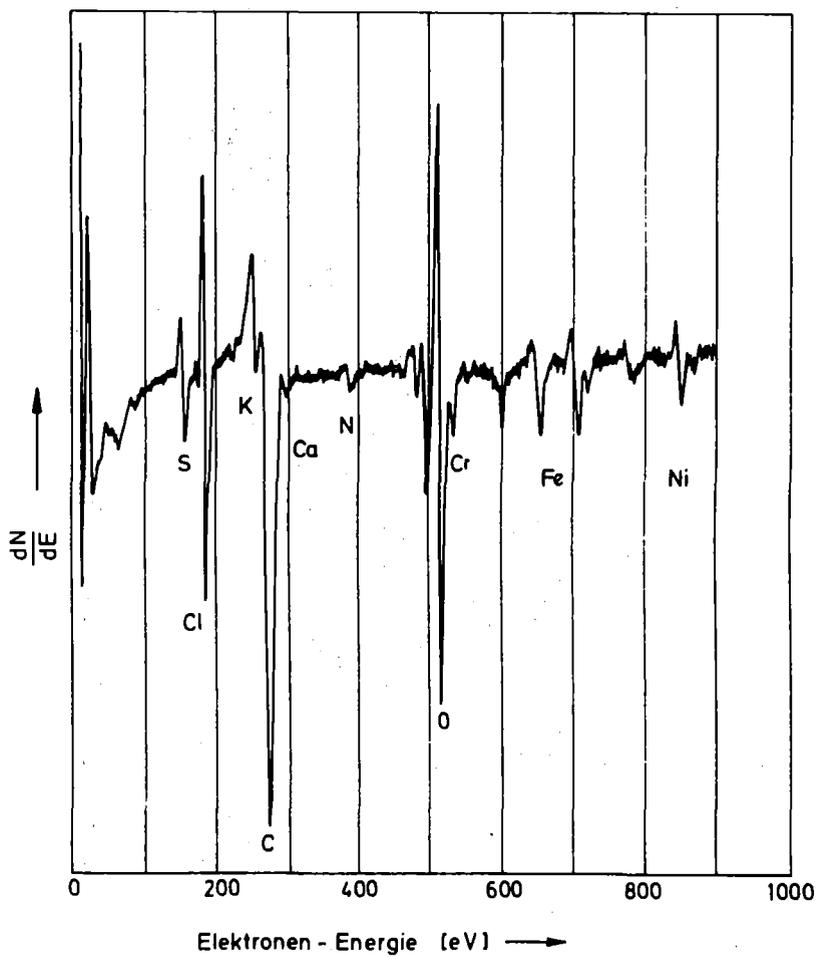


Abb. 16 Auger - Spektrum der Probe 1

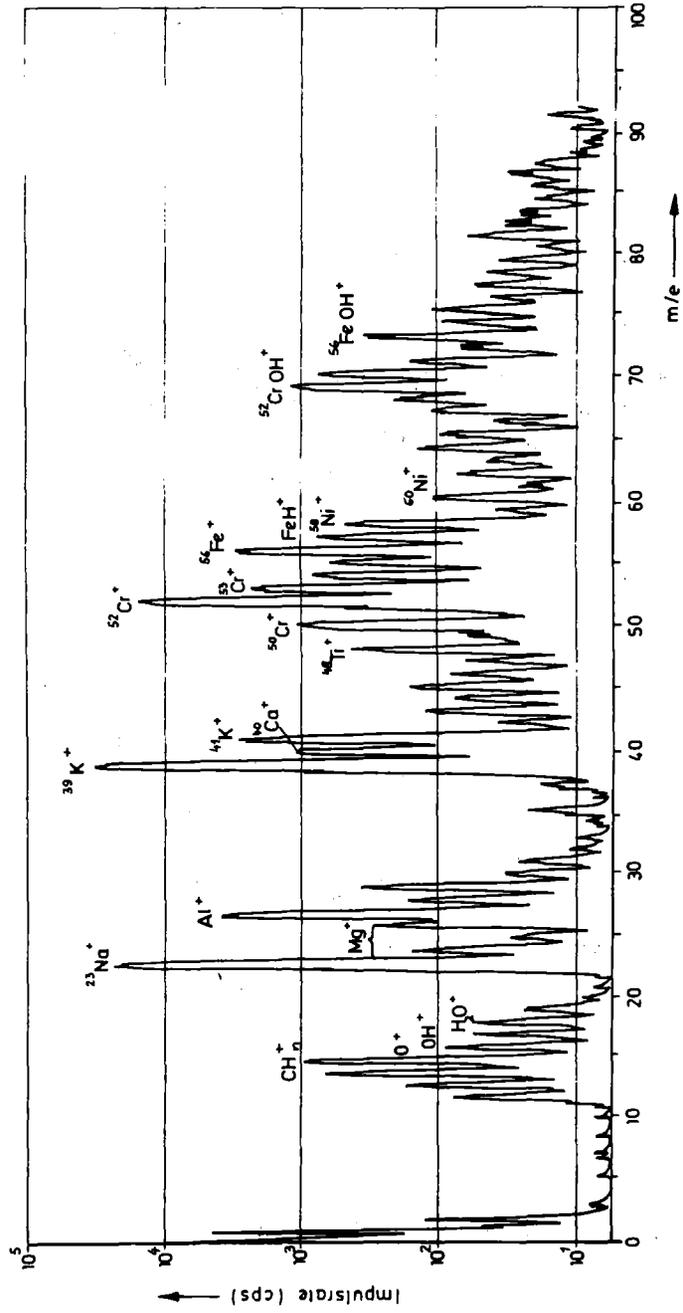


Abb. 17 Positives Sekundärionenspektrum der Probe 1

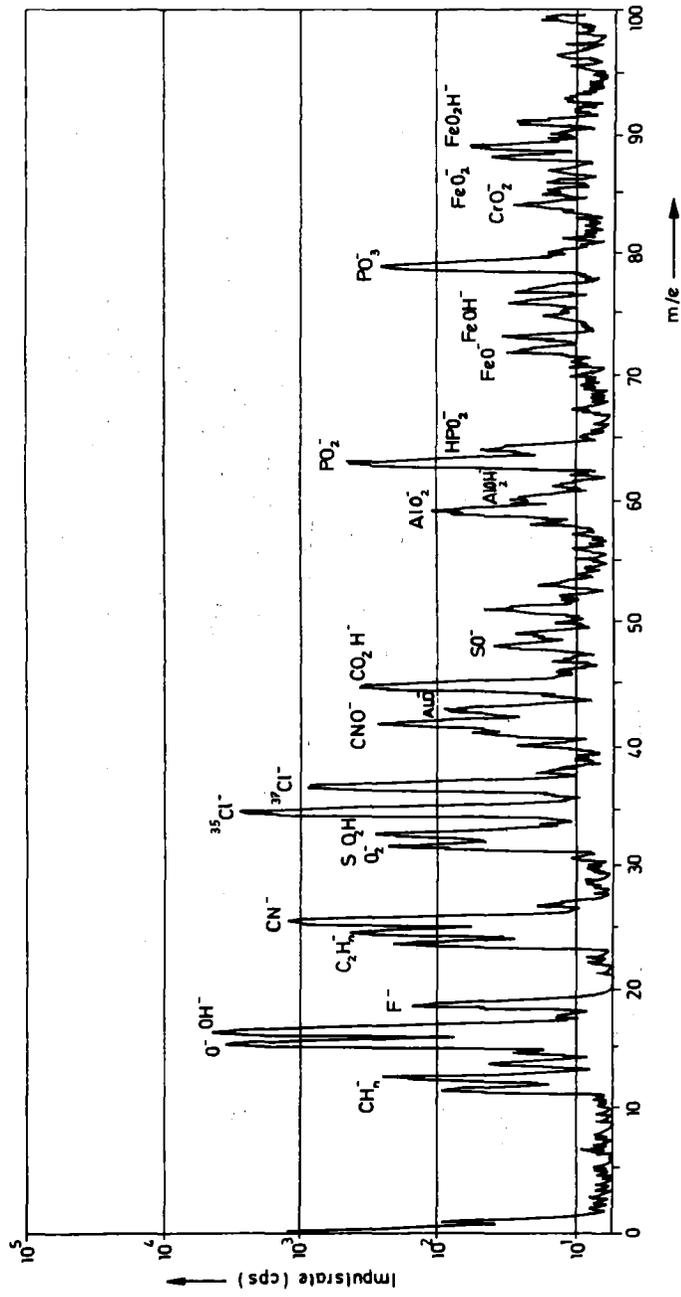


Abb. 18 Negatives Sekundärionenspektrum der Probe 1

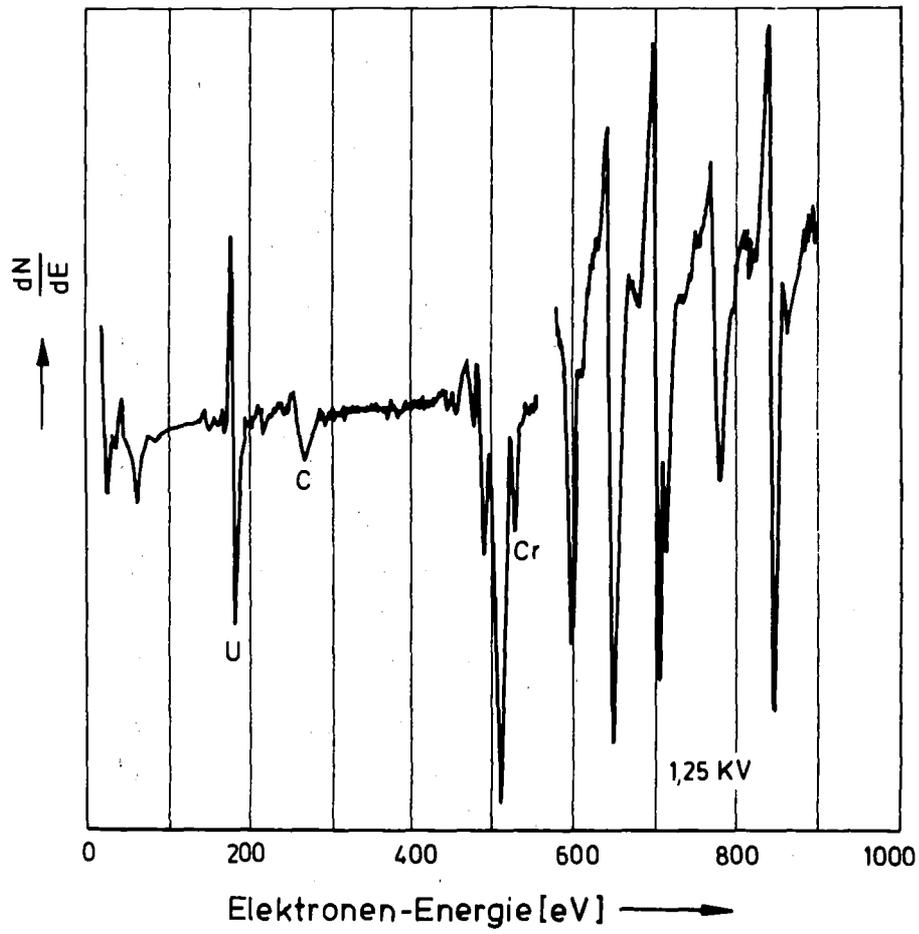


Abb. 19 Auger - Spektrum der Probe 2

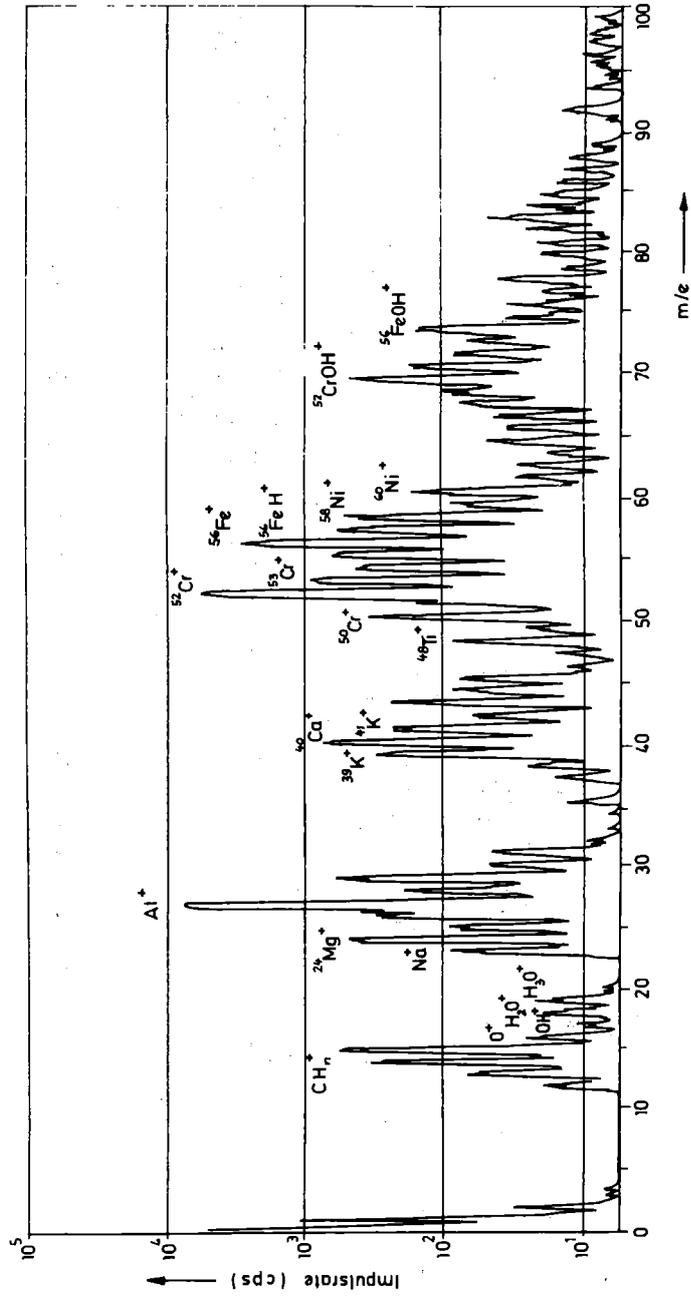


Abb. 20 Positives Sekundärionenspektrum der Probe 2

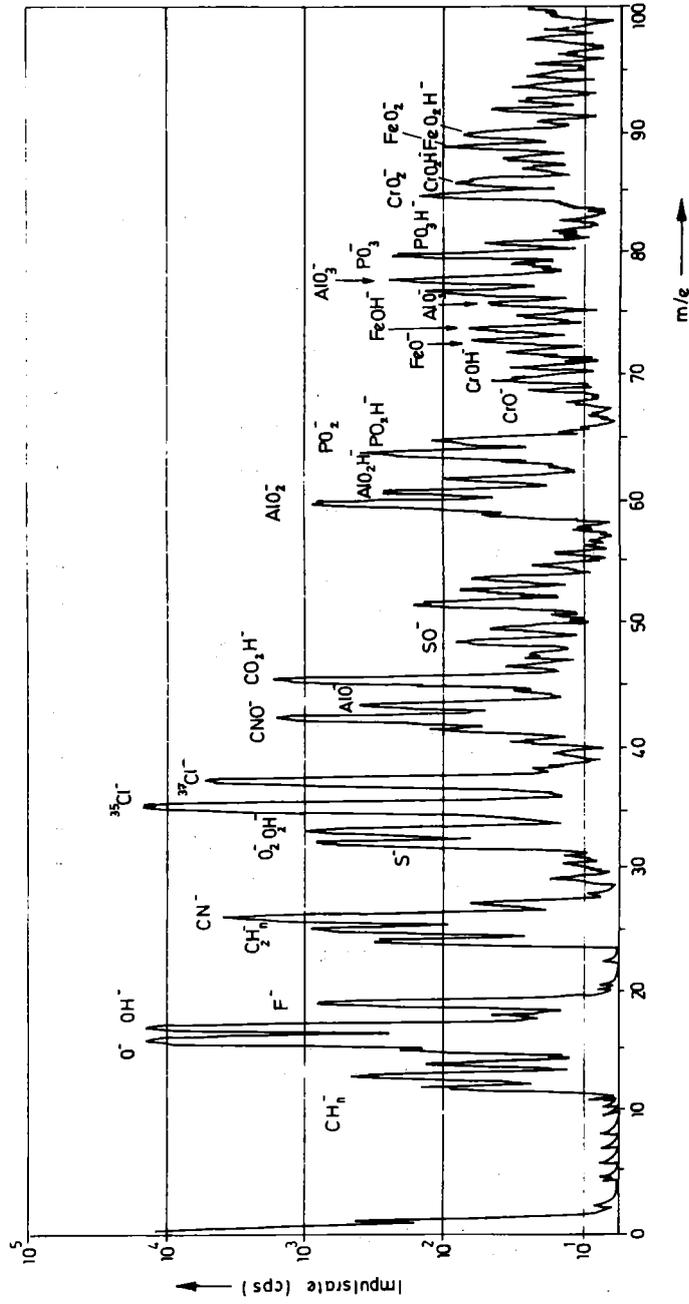


Abb. 21 Negatives Sekundärionenspektrum der Probe 2

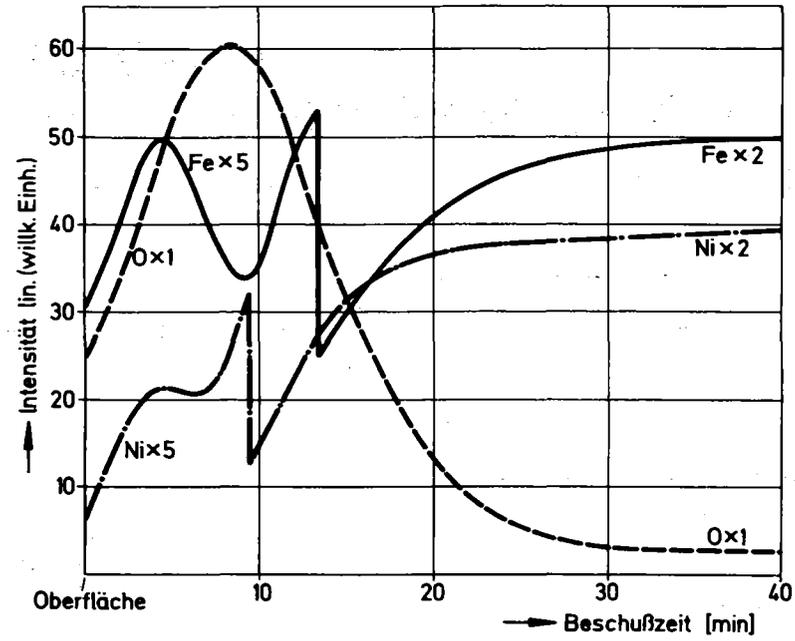


Abb. 22 AES-Tiefenprofile der druckwasserkorrodierenen INCOLOY-800-Probe 1



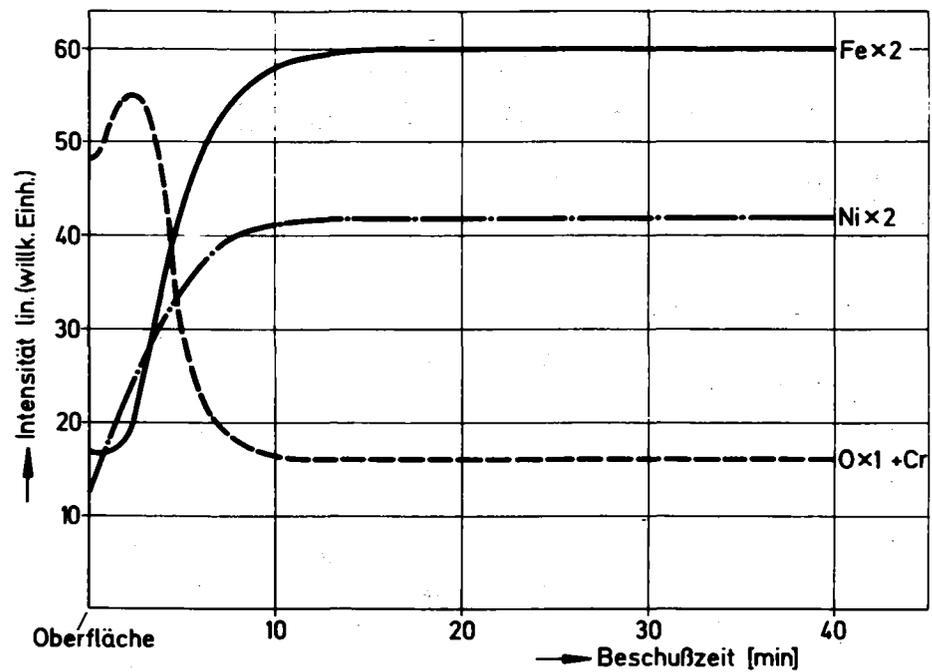


Abb. 23

AES-Tiefenprofile der druckwasserkorrodierenen INCOLOY-800-Probe 2



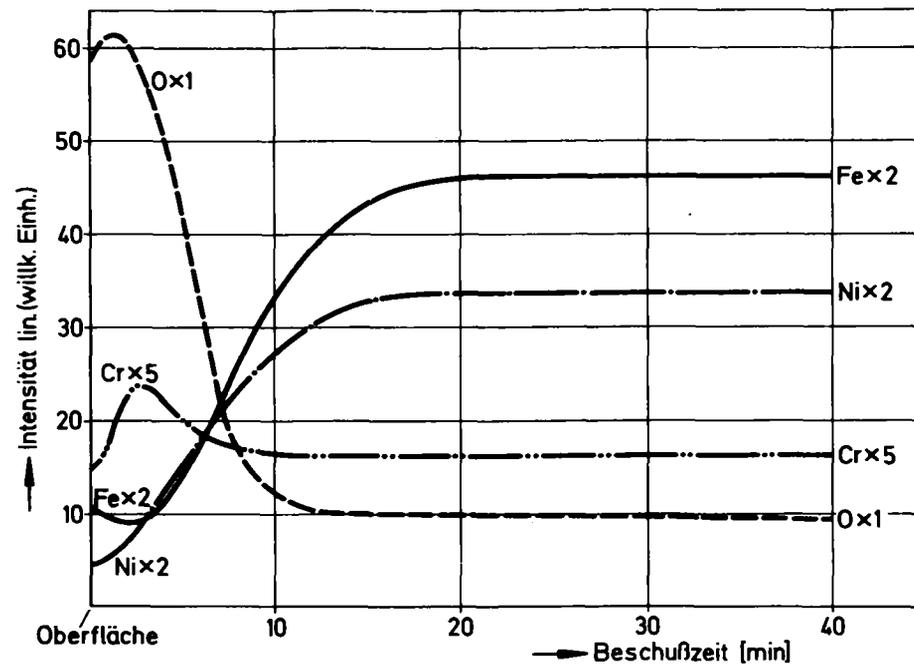
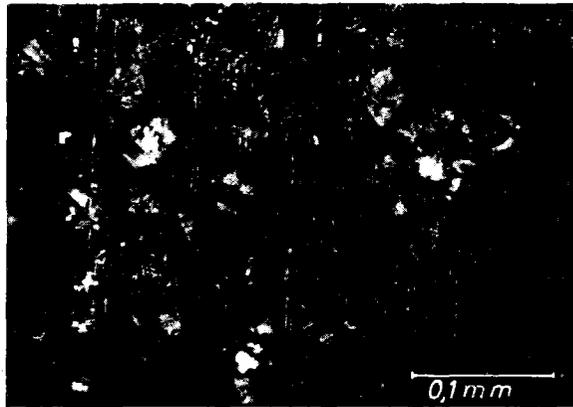


Abb. 24

AES-Tiefenprofile der druckwasserkorrodierenen INCOLOY-800-Probe 4





INCOLOY 800, 500 h, 5 ppm O₂

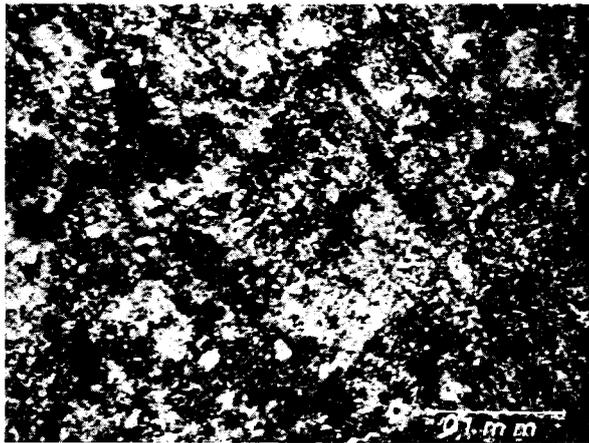


INCOLOY 800, 500 h, 0,5 ppm O₂

Abb. 25 Korrosion in Druckwasser, 340⁰C, 150 bar

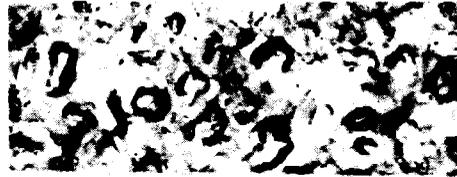


INCOLOY 800, 1000 h, 0,05 ppm O₂

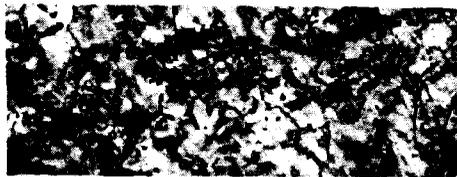


INCOLOY 800, 1000 h, 0,05 ppm O₂
Li OH pH 9

Abb. 26 Korrosion in Druckwasser, 340^oC, 150 bar



nach 150 Std.



nach 300 Std.



nach 450 Std.



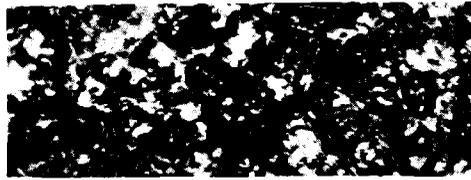
nach 600 Std.

100 μ m

GfK

Abb. 27

Opt. Interf. an Korrosionsschichten auf NICRO-FER 3220; DW: 340°C; 150 bar; 50 μ g O₂/l



nach 200 Std.



nach 400 Std.



nach 600 Std.

100 μ m

GfK

Abb. 23 Opt. Interf. an Korrosionsschichten auf NICRO-FER 3220; DW: 340°C; 150 bar; 50 μ g O₂/l; LiOH

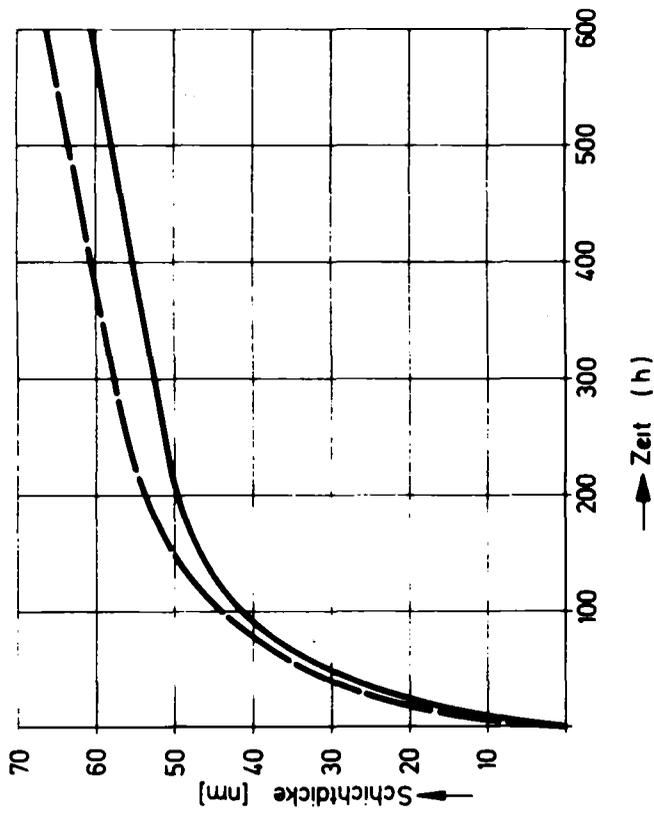


Abb. 29 Wachstum der DW-Korrosionsschichten auf MICROFER 3220
DW: 340°C, 150 bar, 50 µg O₂/l (—), + LiOH pH9 (---)

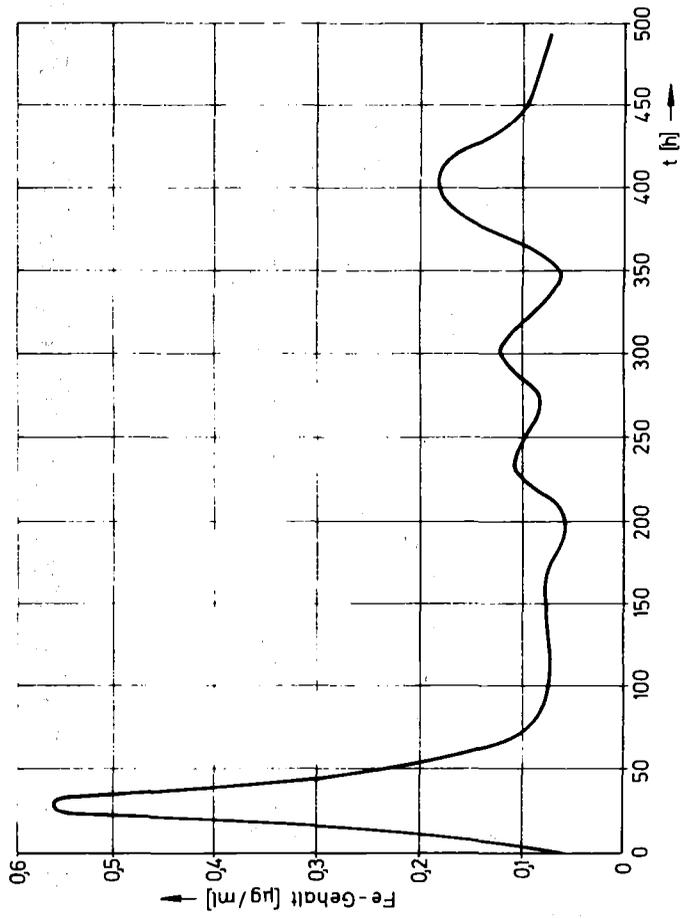
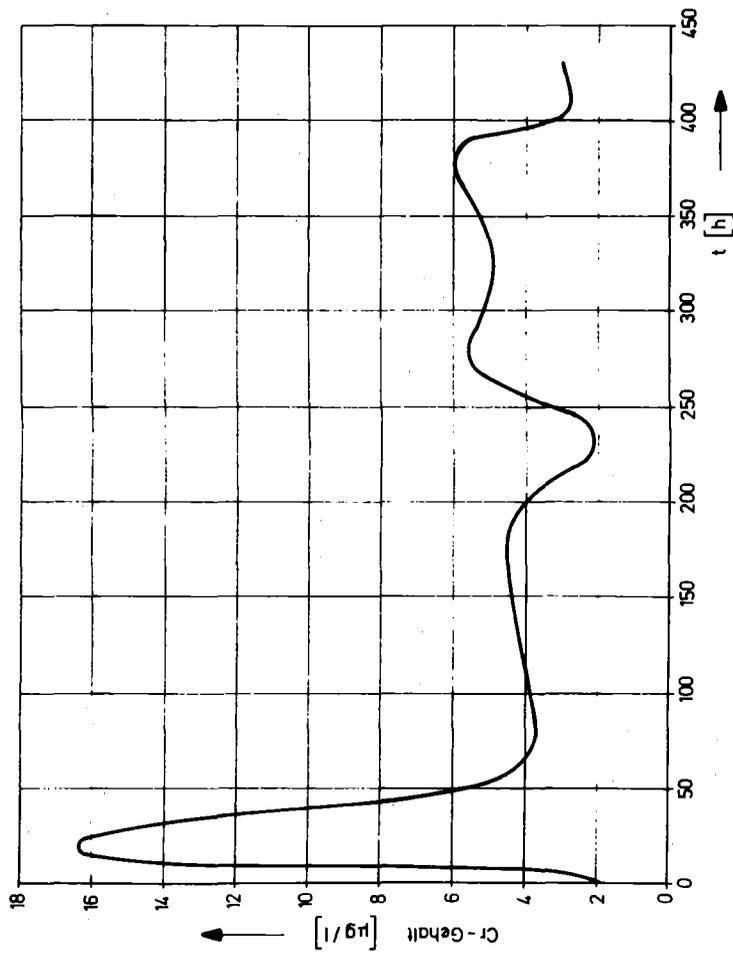


Abb. 30 **Eisengehalt im Druckwasser: 340°C, 150 bar, 50 µgO₂ /
lH₂O+LiOH, pH 9**



Abh. 31 Chromgehalt im Druckwasser: 340 °C, 150 bar; 50 $\mu\text{gO}_2/\text{lH}_2\text{O} + \text{LiOH}$, pH9

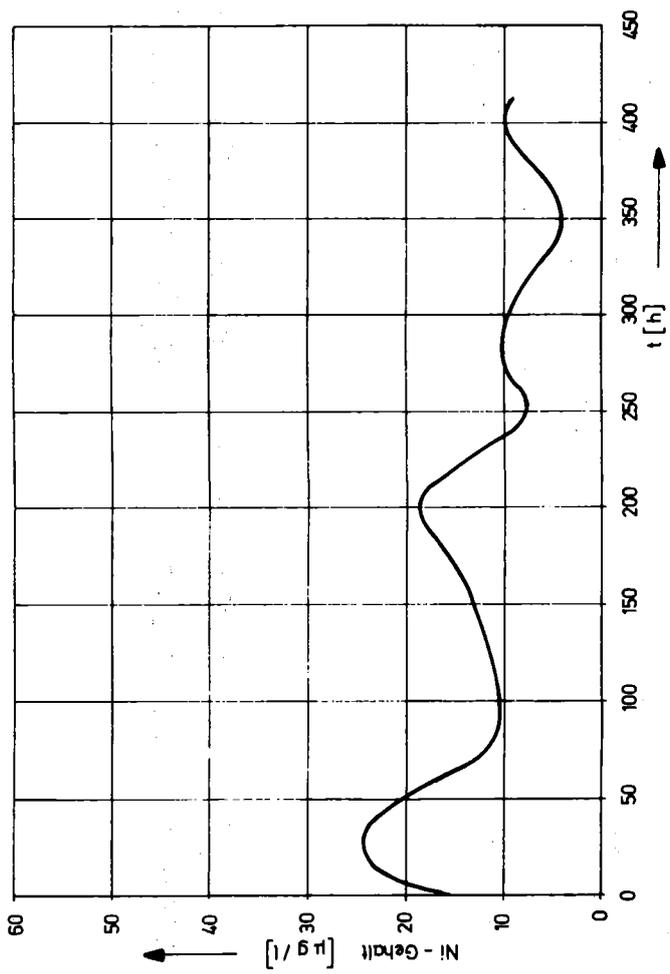


Abb. 32 Nickelgehalt im Druckwasser: 340°C, 150 bar; 50 µg O₂/l H₂O + LiOH, pH 9

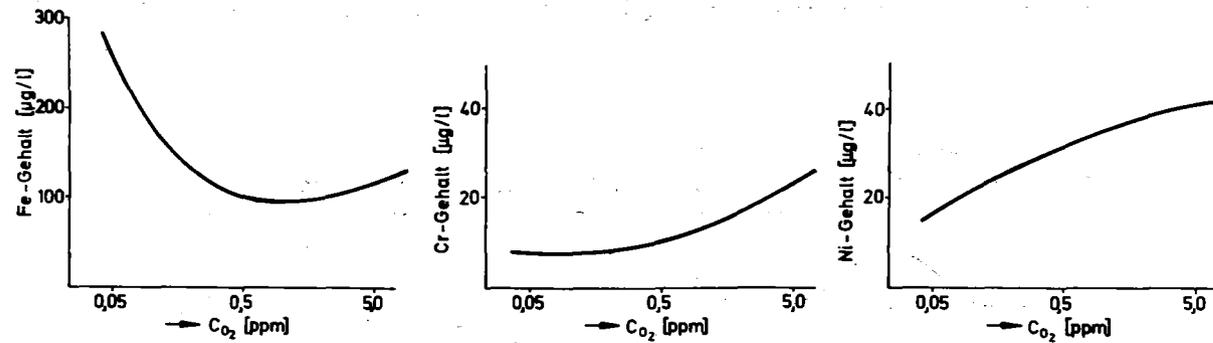


Abb. 33 Fe-,Cr- u. Ni-Gehalte von INCOLOY-alloy 800 im Druckwasser (340°C, 150bar) nach 300 Std., (O₂-Gehalte bei 25°C gem.)

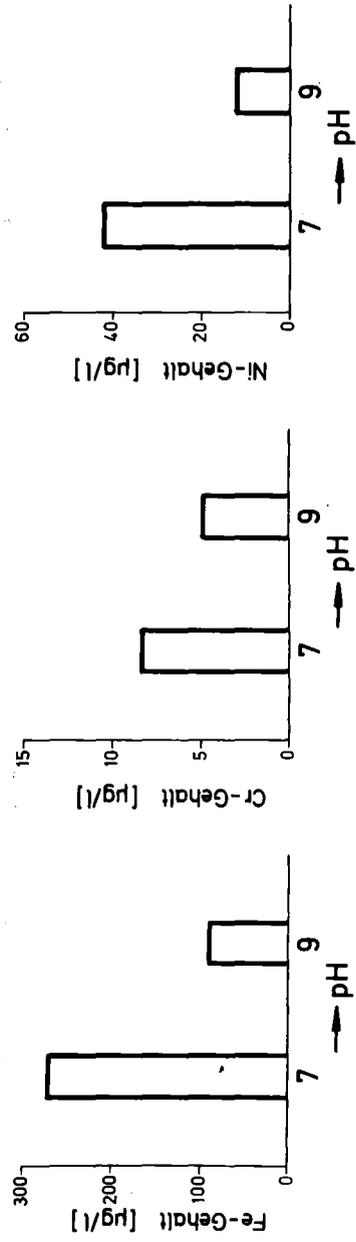


Abb. 34 Fe-, Cr- u. Ni-Gehalte in Druckwasser von INCOLOY 800-Proben
n. 300 Std., 340°C, 50ppb O₂, LiOH, pH 7 u. 9

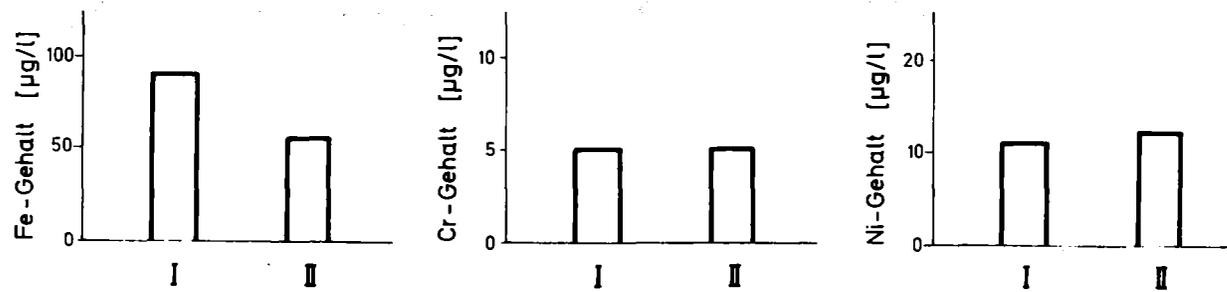


Abb. 35. Fe-,Cr- u.Ni-Gehalte in Druckwasser von INCOLOY 800-(I) u. NICROFER 3220-Proben(II) n. 300 Std., 340°C, 50ppb O₂, LiOH, pH 9

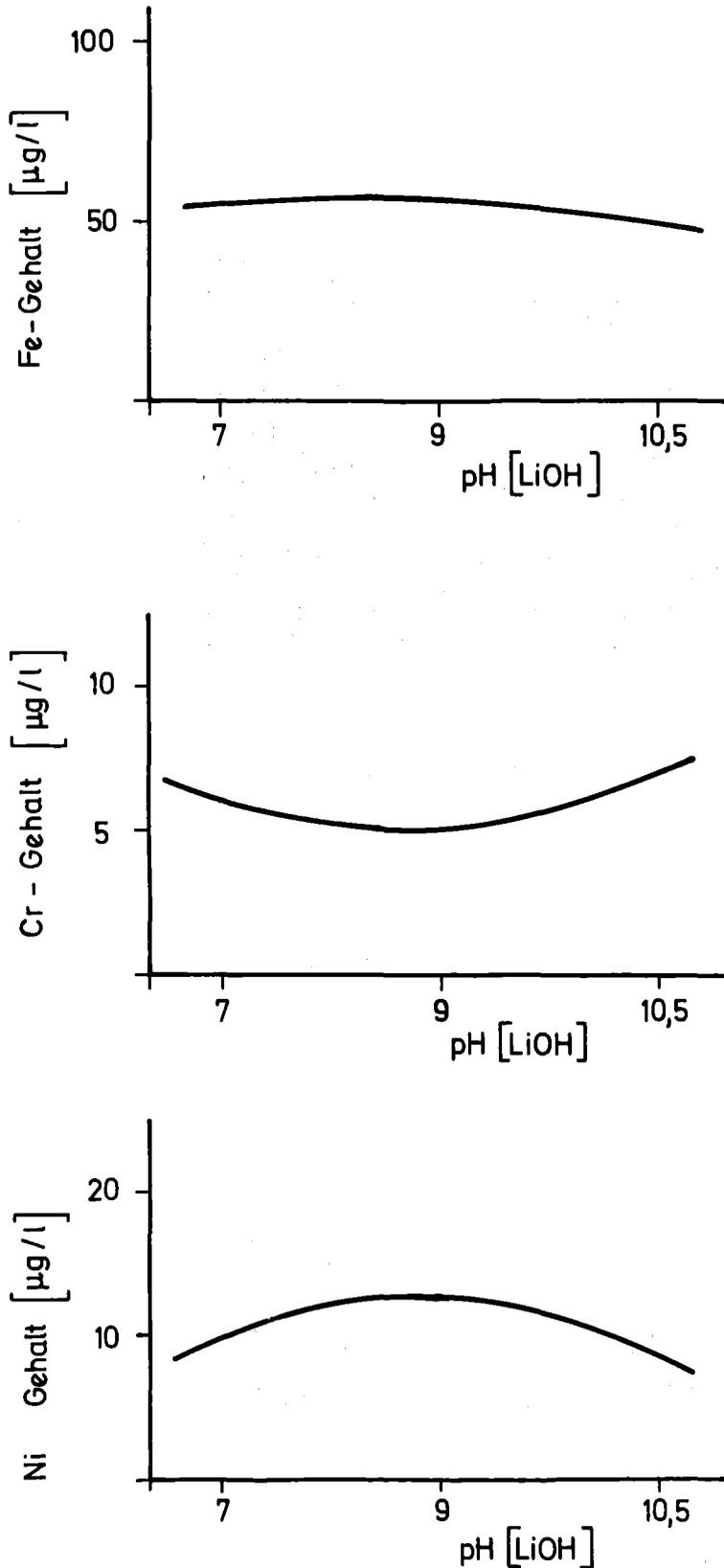
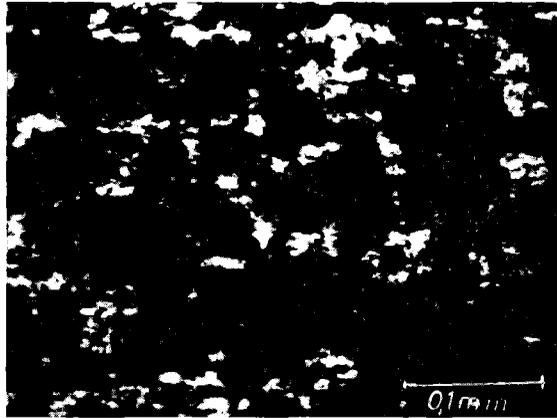
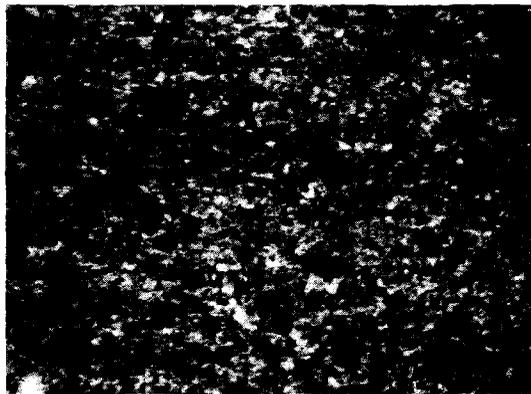


Abb. 36:

Fe-, Cr- u. Ni -Gehalte von NICROFER 3220 in Druckwasser (340 °C 150 bar) nach 300 Std. in Abhängigkeit vom pH Wert von LiOH (25 °C)

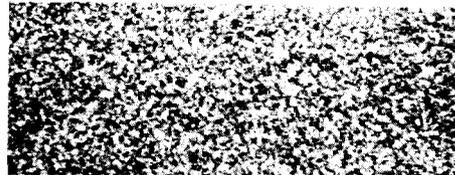


Oxidbelag auf vergoldeter Probe
1000 h, 0,05 ppm O₂

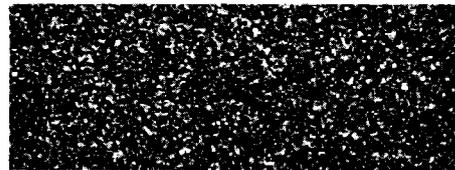


Oxidbelag auf vergoldeter Probe
1000 h, 0,05 ppm O₂, LiOH pH 9

Abb. 37 Ablagerungen aus Druckwasser mit
Korrosionsprodukten, 340°C, 150 bar



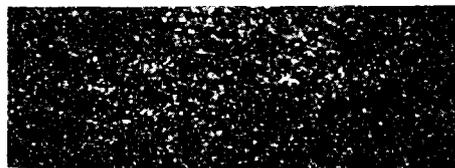
nach 150 Std.



nach 300 Std.



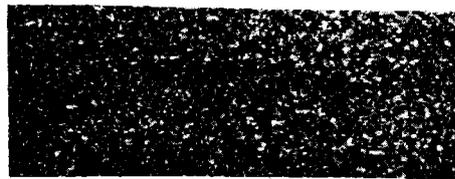
nach 450 Std.



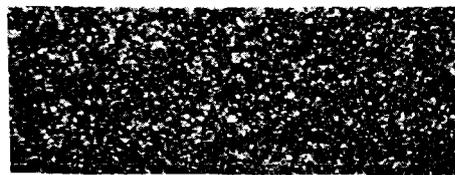
nach 600 Std.

100µm

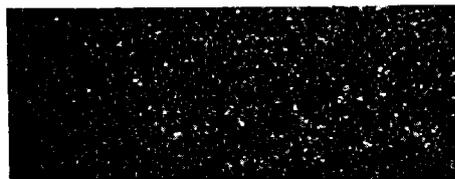
Abb. 38 Ablagerungen auf vergoldeter V2A Probe
DW:340°C;150bar;50µg O₂/l



nach 200 Std.



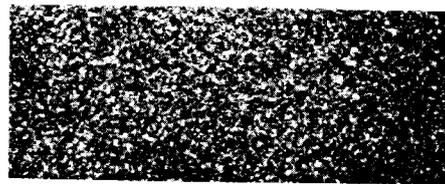
nach 400 Std.



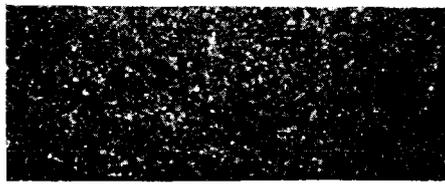
nach 600 Std.

100 μm

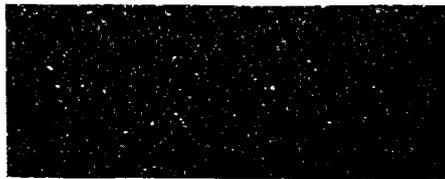
Abb. 39 Ablagerungen auf vergoldeter V2A Probe
DW: 340°C; 150 bar; 50 $\mu\text{g O}_2/\text{l}$; LiOH; pH 9



nach 200 Std.



nach 400 Std.



nach 600 Std.

100 μm
┌───┐

Abb. 40

**Ablagerungen auf vergoldeter V2A Probe
DW: 340 °C, 150 bar; 50 μg O₂ /l; LiOH, pH 10, 5**