

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6610

**Kinetik des Sauerstoffkontrollsystems (OCS)
für stagnierende Blei-Wismut Systeme**

C.H. Lefhalm, J.U. Knebel, K.J. Mack

Institut für Kern- und Energietechnik

Programm Nukleare Sicherheitsforschung

Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe

2001

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Im Rahmen des HGF Strategiefondprojekts 99/16 „Thermohydraulische und materialspezifische Untersuchungen zur Realisierung einer Beschleuniger getriebenen Anordnung (ADS)“ werden am Institut für Kern- und Energietechnik (IKET) Untersuchungen zur Kühlung von thermisch hoch belasteten Oberflächen mit flüssigem Blei-Wismut (Pb-Bi) durchgeführt. Zum sicheren Betrieb eines Pb-Bi Kreislaufs, z.B. zur Kühlung des Spallationstargets oder des Blankets eines Beschleuniger getriebenen Systems (Accelerator Driven System, ADS), ist die Kontrolle der Sauerstoffkonzentration im Flüssigmetall eine unabdingbare Voraussetzung, um eine Korrosion am Strukturmaterial zu verhindern oder zu minimieren.

In diesem Bericht wird das Zeitverhalten des im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelten Sauerstoffkontrollsystems (Oxygen Control System, OCS) untersucht, welches das chemische Potenzial von Sauerstoff im Flüssigmetall durch die Regelung des chemischen Potenzials von Sauerstoff in der über das Flüssigmetall strömenden Gasphase kontrolliert. In dieser Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen an der Anlage KOCOS (Kinetics of Oxygen Control System) im Karlsruher Flüssigmetalllabor KALLA (KARlsruhe Lead LABORatory) durchgeführt. Es wird ein physikalisches Diffusionsmodell zur Interpretation des Austauschvorgangs von Sauerstoff zwischen Gas und Flüssigmetall herangezogen und weiterentwickelt. Die Theorie stimmt mit den experimentellen Beobachtungen sehr gut überein.

Es zeigt sich, dass das OCS eine reversible Regelung der Sauerstoffkonzentration im Flüssigmetall ermöglicht. Die Geschwindigkeit des beobachteten Prozesses lässt auf die Kontrollierbarkeit großer Volumina, wie sie für den Betrieb eines ADS Demonstrators benötigt werden, schließen. Dazu werden weiterführende Experimente in Kreislaufsystemen vorgeschlagen.

Kinetic of the Oxygen Control System (OCS) for stagnant lead-bismuth systems

Abstract

Within the framework of the HGF strategy fund project 99/16 “ Thermalhydraulic and Material Specific Investigations into the Realization of an Accelerator Driven System (ADS) to Transmute Minor Actinides” at the Institute for Nuclear and Energy Technology (IKET) investigations on the cooling of thermally high-loaded surfaces with liquid lead bismuth (Pb-Bi) are carried out. To operate a Pb-Bi loop safely, for example in order to cool a spallation target or a blanket of an Accelerator Driven System (ADS), the control of the oxygen concentration within the liquid metal is an inalienable prerequisite to prevent or minimize corrosion at the structure material.

In this report the kinetic behaviour of the Oxygen Control System (OCS), which was developed at Forschungszentrum Karlsruhe, is examined. The OCS controls the chemical potential of oxygen in the liquid metal by regulating the oxygen content in the gas phase which flows over the free surface of the liquid metal. In this work the experimental facility KOCOS (Kinetics of Oxygen Control System) in the Karlsruhe Lead Laboratory (KALLA) was built. A physical diffusion model was utilised and extended to describe the exchange of oxygen between the gas and the liquid metal. The theoretical calculations are in very good agreement to the experimental findings. The OCS allows to control reversibly the oxygen concentration in the liquid metal. According to the observed kinetics of the process one can extrapolate that the control of large volumes, as they are necessary to operate an ADS demonstrator, is possible. Therefore, further experiments in liquid metal loop systems are suggested.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	V
Verzeichnis der verwendeten Symbole	VII
1. Einleitung	1
1.1. Beschleuniger getriebene Anlagen (ADS)	1
1.1.1. Historie	1
1.1.2. Prinzip eines ADS	2
1.1.3. Zielsetzung	3
1.1.4. HGF Strategiefond Projekt am Forschungszentrum Karlsruhe	4
1.2. Korrosion	4
1.2.1. Flüssigmetallkorrosion	4
1.2.2. Gegenmaßnahmen	6
1.3. Sauerstoffkontrolle	9
2. Theoretische Grundlagen	10
2.1. Prozessbeschreibung	10
2.2. Freie Enthalpie und Chemisches Potenzial	10
2.3. Freie Bildungsenthalpie bei hoher Temperatur	11
2.4. Gleichgewicht	12
2.5. Lösungen und Mischungen	13
2.5.1. Konzentrationsmaße	13
2.5.2. Ideale Lösung: Raoult'sches Gesetz	13
2.5.3. Ideal verdünnte Lösung: Henry-Dalton-Gesetz	14
2.5.4. Aktivität – Reale Lösungen	14
2.5.5. Sievert'sches Gesetz	15
2.6. Diffusion	16
2.6.1. Fick'sche Gesetze	16
2.6.2. Lösungen der Diffusionsgleichung	17
2.6.3. Verallgemeinerung durch Konvektion	22
3. Experimentelle Untersuchungen	24
3.1. Untersuchter Prozess	24
3.1.1. Sauerstoffpartialdruck und Konzentration	24

3.1.2. Arbeitsbereich.....	26
3.2. Versuchsaufbau	28
3.2.1. Testanlage KOCOS	28
3.2.2. Messtechnik.....	30
3.2.3. Datenerfassung	31
3.3. Durchführung der Experimente	35
3.4. Ergebnisse	38
3.4.1. Reversibilität	38
3.4.2. Adsorption und Desorption	39
3.4.3. Messpläne	39
3.4.4. Leermessung.....	40
4. Diskussion der Ergebnisse	42
4.1. Auswertungen.....	42
4.1.1. Berechnung der Sauerstoffkonzentration	42
4.1.2. Überprüfung des H_2/H_2O Verhältnisses	43
4.1.3. Berechnung der Diffusionskoeffizienten	45
4.1.4. Adsorption und Desorption	48
4.1.5. Konzentration im Inneren der Schmelze.....	49
4.1.6. Charakteristische Höhe	50
4.2. Zusammenfassung der Ergebnisse	55
4.3. Fehlerbetrachtung.....	58
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	60
6. Literaturverzeichnis	62
7. Anhang	65

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer ADS-Anordnung. [12]	3
Abbildung 2: Austenitischer Stahl (1.4970) nach 3000 h in stagnierendem Blei bei 550 °C [19].....	7
Abbildung 3: Austenitischer Stahl (1.4979), GESA Al legiert nach 1500 h in stagnierendem Blei 550°C [19].....	7
Abbildung 4: Korrosionsverhalten zweier Stähle in flüssigem Blei als Funktion der Sauerstoffkonzentration nach 3000h bei 550°C [16].	8
Abbildung 5 : Zeitverhalten von Adsorption und Desorption für exponentiell von der Konzentration abhängige Diffusionskoeffizienten $D=D_0\exp(kc/c_0)$. Zahlen an den Kurven sind Werte des gewählten Parameters e^k . [4].....	21
Abbildung 6: Verschiedene Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Konzentration. [4]	21
Abbildung 7: Adsorptions- und Desorptionskurven für Diffusionskoeffizienten aus Abbildung 6. [4].....	22
Abbildung 8: Schema des Prinzips des Sauerstoffkontrollsystems über die Gasphase.	24
Abbildung 9: Sauerstoffpotenzial-Diagramm von PbO, Fe ₃ O ₄ und anderen Oxiden mit Linien konstanten Sauerstoff-partialdrucks und H ₂ /H ₂ O-Verhältnisses. Typische Temperatur-bereiche für Pb-Loops (durchgezogen) und Pb-Bi-Loops (gestrichelt) sind angegeben. Geraden konstanter Konzentration für 10 ⁻³ , 10 ⁻⁵ und 10 ⁻⁷ at% sind im Bereich eines Pb-Loops eingezeichnet. [19,20,21].....	27
Abbildung 10: Versuchsanlage KOCOS	29
Abbildung 11: Schematischer Querschnitt durch den Ofen.	30
Abbildung 12: Automationsschema KALLA.	33
Abbildung 13: Reversibilität des Regelungsprozesses. Experiment mit 680g Pb-Bi bei 430°C.	38
Abbildung 14: Zeitlicher verlauf der Konzentrationsänderungen während der Durchführung von Messplan 1 mit 680g Pb-Bi bei 430°C.....	39

Abbildung 15: Gemessener Sauerstoffpartialdruck über H_2/H_2O Verhältnis. Messplan 1 mit 680g Pb-Bi bei 430°C.....	40
Abbildung 16: Zeitverhalten bei Messung ohne Pb-Bi.....	41
Abbildung 17: Sättigungskonzentration von Sauerstoff in flüssigem Blei. [17] ..	43
Abbildung 18: Sauerstoffpartialdruck über H_2/H_2O Verhältnis. Berechnet und gemessen nach Messplan 1 mit 680g Pb-Bi bei 430°C.	44
Abbildung 19 : Fit für Messung Punkt 1 von Messplan 1 (680g Pb-Bi, 430°C).	45
Abbildung 20 : Diffusionskoeffizient über Konzentrationsdifferenz für Ergebnisse des Messplans 1.	47
Abbildung 21: Einstellverhalten eines H_2/H_2O Verhältnisses in der leeren Anlage.....	48
Abbildung 22: Normale Diffusion und Diffusion bei variabler Oberflächenkonzentration.....	49
Abbildung 23: Konzentrationsverteilung innerhalb einer Schmelze der Höhe 1,5cm mit Oberflächenkonzentration c_0 zu verschiedenen Zeiten..	50
Abbildung 24: Konzentrationsverteilung innerhalb einer Schmelze der Höhe 1,5cm mit Oberflächenkonzentration c_0 zu verschiedenen Zeiten. Die dargestellten Flächen geben die Menge der mit Gasphase ausgetauschten Sauerstoffatome zu den jeweiligen Zeiten an.	51
Abbildung 25: Konzentrationsänderung von Sauerstoff in der Gasphase durch Teilchenaustausch an der Oberfläche der Schmelze (Höhe 1,5cm, $D=1.29 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).....	52
Abbildung 26: Desorption und Diffusion in der Grenzschicht charakteristischer Höhe. Diffusions bei konstanter und variabler Oberflächenkonzentration und Messwerte von Versuch D1 (680g Pb-Bi bei 428°C)	54
Abbildung 27: Diffusionskoeffizienten über Konzentrationsdifferenz für alle Experimente.....	55
Abbildung 28: Charakteristische Grenzschichtdicke bezogen auf das Schmelzevolumen in Abhängigkeit der Konzentrationsdifferenz....	57

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Die Einheiten werden in eckigen Klammer angegeben. Fehlen sie, ist die Größe dimensionslos.

Lateinische Symbole:

A	Fläche [cm ²]
a, b, k	Fitparameter
a_i	Aktivität des Stoffes i
c	Sauerstoffkonzentration im Flüssigmetall [at%]
c_0	Anfangskonzentration im Flüssigmetall [at%]
c_1	Konzentration an der Oberfläche des Flüssigmetalls [at%]
c_B	Konzentration an der Oberfläche vor Neueinstellung [at%]
c_p	Wärmekapazität [J/(kg·K)]
D	Diffusionskonstante [cm ² /s]
D_F	Aus den Messungen berechneter Diffusionskoeffizient [cm ² /s]
\bar{f}	Laplace-Transformation der Funktion f
F	Faraday Konstante $9,6485309 \cdot 10^4$ [C/mol]
G	Gibbssche freie Enthalpie [J]
ΔG_i^T	Freie Bildungsenthalpie des Stoffes i bei Temperatur T [J]
H	Enthalpie [J]
j	Diffusionsfluss, Diffusionsrate [at/s]
j_N	Konvektionsfluss [at/s]
K_i	Henry-Daltonsche Proportionalitätskonstante des Stoffes i [bar/at%]
L	Charakteristische Höhe der Grenzschicht [cm]
l	Höhe der Schmelze [cm]
M_∞	Menge des von der Schmelze aufgenommenen Diffusats nach unendlicher Zeit [at%]
M_t	Menge des zur Zeit t von der Schmelze aufgenommenen Diffusats [at%]
n_i	Teilchenzahl des Stoffes i
p	Druck [bar]
p_i	Partialdruck des Stoffes i [bar]
p_i^0	Partialdruck des Stoffes i im Bezugszustand 0 [bar]
R	Universelle Gaskonstante $8,314510$ [J/(mol K)]

S	Entropie
S_i	Löslichkeit des Stoffes i [at%/cm ³]
T	Temperatur [°C oder K]
t	Zeit [s]
U	Sondenspannung [V]
v	Geschwindigkeit [cm/s]
V	Volumen [cm ³]
x	Ortskoordinate [cm]
x_i	Molenbruch des Stoffes
x_i^0	Molenbruch des Stoffes i im Bezugszustand 0

Griechische Symbole:

Δx	Änderung der Größe x
β	Geschwindigkeitsbestimmender Parameter für zeitabhängige Oberflächenkonz.
γ_i	Aktivitätskoeffizient des Stoffes i [1/at%]
μ_i	Chemische Potential des Stoffes i [J/mol]
μ_i^0	Chemisches Potential des Stoffes i im Bezugszustand 0 [J/mol]
σ_i	Mittlerer quadratischer Fehler von c_i
ϕ	Zeitabhängige Oberflächenkonzentration
χ^2	Fehlerquadrat zur Optimierung eines Fits

Abkürzungen:

Für die Bezeichnung chemischer Elemente werden die üblichen Symbole des Periodensystems verwendet

ADS Accelerator Driven System (Beschleuniger getriebene Anlage)

OCS Oxygen Control System (Sauerstoffkontrollsystem)

Pb-Bi Eutektische Blei-Wismut Legierung

ppm Parts per Million Volume (Volumenanteil)

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit theoretischen und experimentellen Untersuchungen eines Systems, welches die Kontrolle der Konzentration von in flüssigem Metall gelösten Gasen ermöglicht. Im Speziellen wird hier auf die Lösung von Sauerstoff in flüssigem Blei-Wismut Eutektikum eingegangen. Blei-Wismut wird als Spallationsmaterial und als Kühlfluid für Beschleuniger getriebene Anlagen eingesetzt. [23] Die Kontrolle der Sauerstoffkonzentration in flüssigem Blei-Wismut ist notwendig, um Flüssigmetallkorrosion an Strukturmaterialien, die in Kontakt mit flüssigem Pb-Bi sind zu minimieren. [13]

Blei-Wismut Eutektikum (im Folgenden auch Pb-Bi genannt) ist eine Legierung aus 44,8% Blei (Pb) und 55,2% Wismut (Bi) mit einem Schmelzpunkt von etwa 125°C im Gegensatz zu etwa 328°C von reinem Blei. Da für Pb-Bi noch keine vollständige physikalische/thermodynamische Datenbasis besteht, wird teilweise auf Daten und Ergebnisse aus Untersuchungen mit reinem Pb zurückgegriffen. Aufgrund der Nachbarschaft von Pb und Bi im Periodensystem der Elemente ist zumindest eine Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften zu erwarten, die von der Atomgröße, dem Atomgewicht und anderen daraus resultierenden Größen abhängen. Für die in dieser Arbeit betrachteten Prozesse kann von einer guten Vergleichbarkeit eines reinen Pb-Systems und eines Pb-Bi-Systems ausgegangen werden. [9]

Zunächst wird die Arbeit in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet.

1.1. *Beschleuniger getriebene Anlagen (ADS)*

1.1.1. Historie

Bereits 1940 wurde die Herstellung von spaltbarem Material durch kontrollierte Kernreaktionen untersucht. Dazu wurde ein Target aus Uran mit hochenergetischen Protonen aus einem Beschleuniger beschossen und so Neutronen erzeugt, mit denen in Folgereaktionen z.B. Plutonium erbrütet werden konnte.

Von 1950 bis 1954 wurde mit dem MTA (Materials Testing Accelerator) Programm am Lawrence Livermore Research Laboratory, USA, die Produktion von spaltbarem Material an Beschleunigern genauer untersucht und als nicht praktikabel und wirtschaftlich eingestuft. Bis heute werden in den USA und Frankreich Programme

unterhalten, die die Produktion von Tritium in Beschleuniger getriebenen Anlagen zum Ziel haben (Accelerator Production of Tritium, APT). [15]

Das Accelerator Transmutation of Waste (ATW) Programm der USA wurde 1990 ins Leben gerufen und beschäftigt sich im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen mit der Vernichtung oder Transmutation von spaltbarem Material. Die Untersuchung eines *Accelerator Driven System (ADS)*, wie sie aktuell in Europa durchgeführt wird, gründet unter anderem auf dem Konzept des „Energy Amplifiers“, welcher von C. Rubbia und Mitarbeitern 1995 am CERN entwickelt wurde. [23,3] Im Rahmen des 5. Europäischen Rahmenprogramms sind die wesentlichen europäischen Forschungseinrichtungen und Industrien an dem ADS Programm beteiligt.

Seit 1999 werden am Forschungszentrum Karlsruhe im Rahmen eines HGF Strategiefond Projekts Arbeiten zum Themenkomplex „Thermohydraulische und Materialspezifische Untersuchungen zu einem ADS“ durchgeführt. [11,12] Im Bereich dieses Projekts wird das *KARlsruhe Lead LABORatory (KALLA)* aufgebaut, in das auch die Versuchseinrichtung KOCOS integriert ist. *KOCOS (Kinetics of Oxygen CONTROL System)* wurde als Teil dieser Arbeit aufgebaut.

1.1.2. Prinzip eines ADS

Eine ADS-Anordnung besteht aus drei Hauptkomponenten: einem *Beschleuniger* für Protonen, einem *Target*, in welchem die Protonen in einer Spallationsreaktion Neutronen erzeugen (externe Neutronenquelle) und einem *unterkritischen Blanket*, in dem die Spaltungsreaktion unter Freisetzung von Spaltungsneutronen (interne Neutronenquelle) und von Wärme stattfindet. Die Protonen werden durch ein evakuiertes Strahlrohr, das im Allgemeinen am Ende durch ein Strahlfenster abgeschlossen ist, in das Target eingebracht. Das Target besteht aus einem schweren Flüssigmetall, zum Beispiel *Blei* oder *eutektisches Blei-Wismut*. Die im Target erzeugten Spallationsneutronen dienen zur Transmutation und sind unabhängig vom unterkritischen Blanket. Eine Unterbrechung des Protonenstrahls führt zu einer Unterbrechung der Spaltungsreaktion im Blanket. Eine schematische Darstellung einer ADS-Anordnung gibt Abbildung 1. [12]

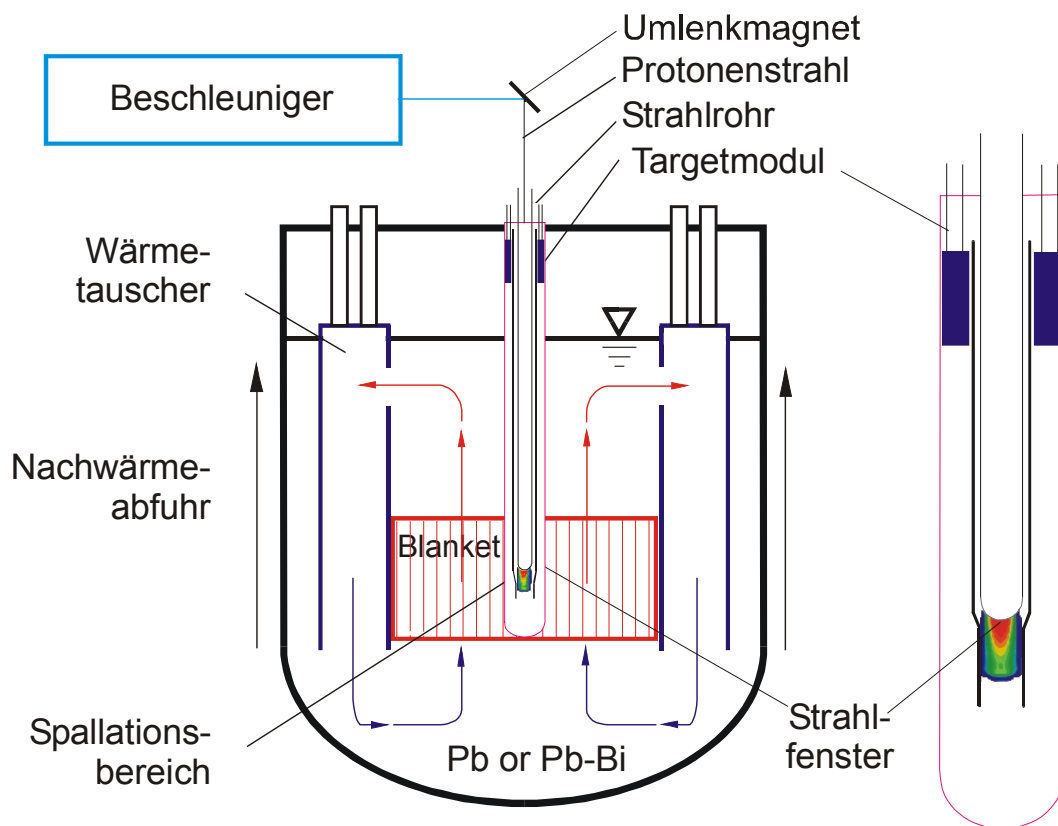


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer ADS-Anordnung. [12]

1.1.3. Zielsetzung

Die strategische Zielsetzung einer ADS-Anordnung ist die *Transmutation* von langlebigem, radioaktivem Abfall und somit die Schließung des Brennstoffkreislaufs. Der in einer ADS-Anordnung verwertbare radioaktive Abfall unterteilt sich in zwei Gruppen: Die minoren Aktiniden wie zum Beispiel Neptunium, Americium und Curium und einige langlebige Spaltprodukte wie zum Beispiel Technetium 99 und Jod 129. Letztere könnten langfristig in die Biosphäre diffundieren und dort selektiv von Organismen aufgenommen werden.

Die ADS-Anordnung ist eine natürliche Ergänzung zu dem bestehenden Park an Leichtwasserreaktoren. Der Einsatz von ADS-Anordnungen verringert die Menge und die Radiotoxizität an radioaktivem Abfall, der in Endlager eingebracht werden muss. [12]

1.1.4. HGF Strategiefond Projekt am Forschungszentrum Karlsruhe

Seit Juli 1999 wird am Institut für Kern- und Energietechnik des Forschungszentrums Karlsruhe ein HGF Strategiefond Projekt mit dem Titel „Thermohydraulische und Materialspezifische Untersuchungen zu einem ADS“ durchgeführt. [11]

Das Gesamtprojekt gliedert sich in drei Teilprojekte:

Teilprojekt 1: Im Bereich der *Thermohydraulik* werden für das Fluid Blei-Wismut physikalische Gesetzmäßigkeiten zum konduktiven und konvektiven Wärmeübergang für die turbulente Umströmung einer thermisch hochbelasteten Oberfläche entwickelt und ein für Blei-Wismut validiertes thermohydraulisches Rechenprogramm zur Verfügung gestellt.

Teilprojekt 2: Im Bereich der *Materialforschung* werden physikalische Methoden zur Beschreibung der Korrosionsmechanismen und zur Lösung der Korrosionsproblematik für potentielle Struktur- und Fensterwerkstoffe, mit und ohne Schutzschichten, in flüssigem Blei-Wismut entwickelt.

Teilprojekt 3: Im Bereich der *Reaktionskinetik* wird auf der Basis von physikalisch / chemischen Überlegungen ein Verfahren zur Messung und Regelung des Sauerstoffpotenzials in Blei-Wismut und somit zur Kontrolle der Korrosion der eingesetzten Werkstoffe entwickelt.

Diese Arbeit gliedert sich in das Teilprojekt 3 ein und soll grundlegende Gesetzmäßigkeiten eines Verfahrens zur Messung und zur Regelung des Sauerstoffpotenzials in flüssigem Blei-Wismut theoretisch erarbeiten und experimentell bestätigen.

1.2. Korrosion

1.2.1. Flüssigmetallkorrosion

Flüssige Blei-Wismut Legierungen werden weltweit als ein geeignetes Spallationstarget für eine ADS-Anordnung angesehen. [3,23] Neben den Vorteilen im Bereich der Neutronenphysik besitzt Blei-Wismut jedoch ein hohes Korrosionspotenzial gegenüber metallischen Werkstoffen. Der prinzipielle Mechanismus dieser als *Flüssigmetallkorrosion* bezeichneten physikalisch-

chemischen Wechselwirkung basiert auf der Löslichkeit einzelner Legierungselemente der Strukturmaterialien im Flüssigmetall. [19,21]

Tabelle 1 : Löslichkeiten typischer Legierungselemente. [17]

Material	Löslichkeit in Pb	Temperatur
Ni	ca. 2 at%	550 °C
Cr	ca. 0.2 at%	600 °C
Fe	ca. 10^{-3} at%	600 °C

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich wird, ist die Löslichkeit der Legierungskomponenten von der Temperatur abhängig, was zu einem Massentransport bedingt durch einen Temperaturgradienten innerhalb eines Flüssigmetallkreislaufs führt: das heißt Auflösung in heißen Bereichen und Abscheidung in kälteren Bereichen des Kreislaufs. Darüber hinaus hat die Flüssigmetallkorrosion Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Strukturmaterials, die Kompatibilität der Instrumentierung und der Erhalt der Langzeitfunktionalität. Das gilt vor allem für das Strahlfenster, durch das der Protonenstrahl in das Target fällt. Damit die Protonen möglichst wenig Energie im Strahlfenster deponieren, kann dieses nicht beliebig dick ausgelegt werden. Bei einer Dicke von 1-3 mm, wie im aktuellen Design geplant [12], muss eine Materialschädigung durch Korrosion auf jeden Fall vermieden werden. Darüber hinaus ist das Strahlfenster der Bereich höchster Energiedichte und somit höchster thermischer Belastung in einem ADS, wodurch das Korrosionsproblem verschärft wird und besonderer Beachtung bedarf.

Spezifisch für eine Spallationsreaktion ist die Bildung neuer Isotope durch hochenergetische Protonen und Neutronen. Dadurch können die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Flüssigmetalls und damit seine Korrosivität deutlich beeinflusst werden. Die Untersuchung der damit verbundenen Effekte ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

1.2.2. Gegenmaßnahmen

Eine mögliche Lösung des Korrosionsproblems ist die Verwendung von schwer löslichen Werkstoffen. Hier wird vor allem Wolfram untersucht, das eine sehr geringe Löslichkeit von weniger als 0.0056 at% bei 1200°C in flüssigem Pb-Bi hat. Der Einsatz von Wolfram als Strukturmaterial ist aus technischen und Kostengründen im großtechnischen Maßstab nicht realisierbar, der Einsatz als Strahlfenstermaterial ist dagegen interessant. [11]

Technisch leichter zu realisieren ist das Aufbringen oxidischer Schutzschichten auf dem als Strukturmaterial eingesetzten Stahl. Das kann sowohl durch Aufbringen von oxidischen Schichten auf die Stahloberfläche, als auch durch Oxidschichtbildung an der Oberfläche mit im Stahl vorhandenen Oxidbildnern geschehen. Auch das Einlegieren von stabilen Oxidbildnern wie Aluminium Al oder Silicium Si in die Oberflächenschicht des Stahls ist eine Möglichkeit.

Hier ist das GESA-Verfahren zu nennen, welches am Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM) des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelt wurde. [20] Dabei wird die Oberfläche des Strukturmaterials mit Hilfe eines hochenergetischen Elektronstrahlimpulses einige Mikrometer tief aufgeschmolzen. Während der sehr schnellen Abkühlung ($\sim 10^7 \text{K/s}$) dieser Schicht, kommt es zu einer regelmäßigen Anordnung der Atome, so dass eine gleichmäßige, korngrenzenfreie Kristallstruktur entsteht, die gegen die genannten Lösungsangriffe resistenter ist. Wird zusätzlich eine dünne Aluminiumfolie in die Oberfläche eingeschmolzen, so werden deren Atome regelmäßig in das entstehende Kristallgitter einlegiert, was zu einem noch effektiveren Schutz führt. Es bildet sich eine Aluminiumoxidschicht, die eine Diffusionsbarriere gegen Sauerstoff und Legierungsbestandteile bildet. [10]

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen am Beispiel zweier Schliffbilder das Korrosionsverhalten von unbehandeltem und GESA behandeltem austenitisch Stahl 1.4970 nach Auslagerung in flüssigem Blei über 3000h bzw. 1500h bei 550°C. In Abbildung 2 ist deutlich der Korrosionsangriff an den Korngrenzen zu erkennen. Der GESA behandelte Stahl in Abbildung 3 weist keinerlei Korrosion auf. [19] Dies gilt für stagnierendes Blei. Der entsprechende Nachweis für strömendes Blei und der Einfluss der Erosion muss noch untersucht werden.

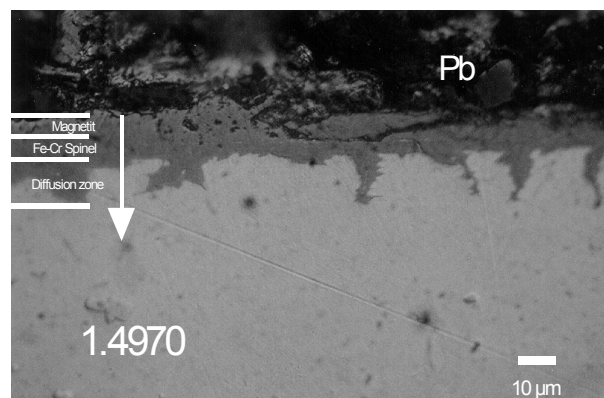


Abbildung 2: Austenitischer Stahl (1.4970) nach 3000 h in stagnierendem Blei bei 550 °C [19]

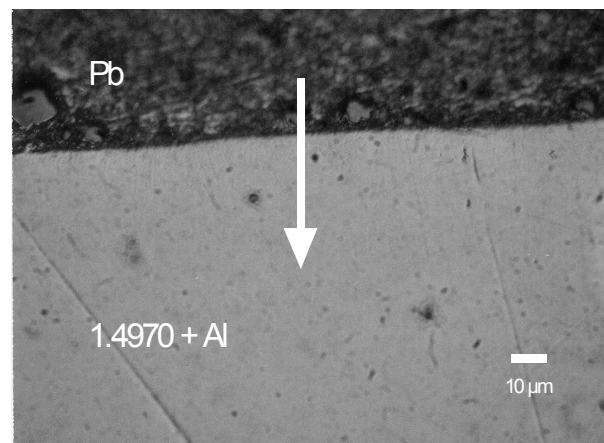


Abbildung 3: Austenitischer Stahl (1.4979), GESA Al legiert nach 1500 h in stagnierendem Blei 550°C [19]

Oxidische Schutzschichten können den Lösungsangriff auf den Stahl so weit verlangsamen, dass die Korrosion auf ein Maß zurück geht, das eine ausreichend lange Lebensdauer der Strukturen gewährleistet.

Eine Langzeitstabilität der Oxidschichten ist aber nur dann gegeben, wenn im flüssigen Pb-Bi das Sauerstoffpotenzial zum einen so hoch ist, dass sich die Oxide

auf der Stahloberfläche nicht zersetzen, und zum anderen so niedrig gewählt ist, dass kein Bleioxid oder Blei-Wismutoxid ausfällt. Diese oxidischen Bestandteile können einen Kühlkreislauf durch Anlagerung in kalten Bereichen (z.B. Wärmetauscher) verstopfen. [13]

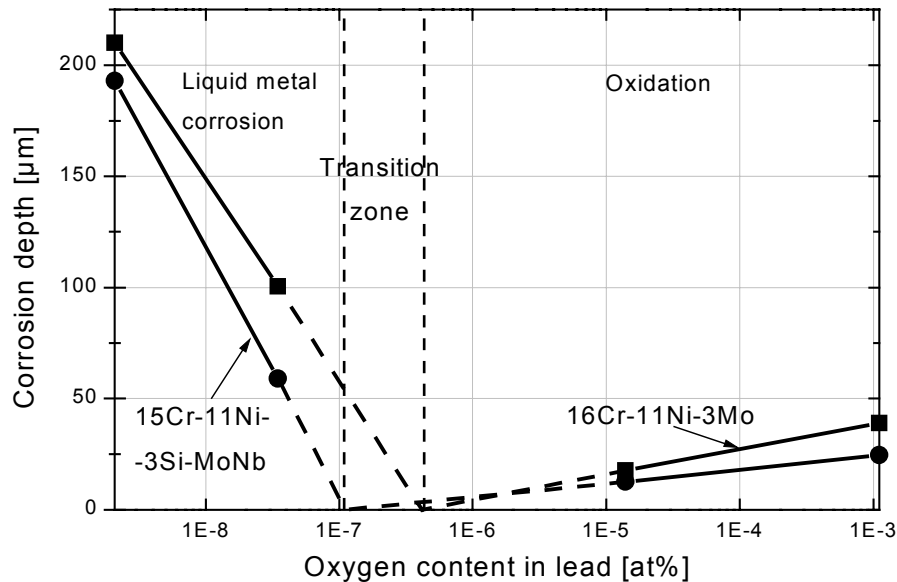


Abbildung 4: Korrosionsverhalten zweier Stähle in flüssigem Blei als Funktion der Sauerstoffkonzentration nach 3000h bei 550°C [16].

In Abbildung 4 ist die Tiefe der Flüssigmetallkorrosion im linken Bereich des Diagramms und die Dicke von Oxidschichten auf dem Strukturmaterial auf der rechten Seite des Diagramms gegen die Sauerstoffkonzentration aufgetragen. [16]

Im interpolierten Bereich zwischen den Messpunkten von $1 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ at% Sauerstoff ist nur eine geringe Schädigung des Materials durch einen der beiden Prozesse zu erwarten. Eine etwas höhere Konzentration sorgt für die Entstehung der gewünschten oxidischen Schutzschichten. Soll ein mit Blei gekühlter Kreislauf sicher betrieben werden, so ist die Sauerstoffkonzentration im Flüssigmetall in einem Bereich von z.B. $1 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ at% bei 550°C einzuregeln. Diese Regelung erfordert die kontinuierliche Messung und Kontrolle der Sauerstoffkonzentration im Pb-Bi.

Der Aufbau und die Inbetriebnahme eines solchen Sauerstoffkontrollsystems ist Bestandteil dieser Arbeit.

1.3. Sauerstoffkontrolle

Sogenannte elektrochemische Sauerstoffsonden sind für Flüssigmetalle wie Natrium und Natrium-Kalium zur Sauerstoffkontrolle im Einsatz. Durch Eintauchen einer sauerstoffionenleitenden Keramik (z. B. Y_2O_3 , ZrO_2 oder ThO_2) in das flüssige Metall können bei bekanntem Referenzpotenzial Sauerstoffaktivitäten in Form einer elektromotorischen Kraft (EMK) bestimmt werden. [5] Durch Anlegen einer Spannung kann Sauerstoff in das Flüssigmetall eingeleitet werden. Außerhalb von Russland sind bislang noch keine Sauerstoffsonden zur Messung des Sauerstoffpotenzials in Pb oder Pb-Bi eingesetzt worden. Daher werden am Institut für Materialforschung (IMF) im Forschungszentrum Karlsruhe im Rahmen des o.g. HGF Strategiefonds Projekts Sauerstoffsonden für den Einsatz in Pb-Bi entwickelt. [27] Diese Sonden sollen später in der Versuchsanlage KOCOS eingesetzt werden.

Eine andere Möglichkeit stellt das Einbringen eines festen Oxids, z.B. Bleioxid, in einen Teil eines Kreislaufs bei einer bestimmten Temperatur dar. Oxide haben ein definiertes chemisches Sauerstoffpotenzial bei gegebener Temperatur, so dass über die Temperatur auch das Potenzial und damit die Konzentration des Sauerstoffs im Flüssigmetall eingestellt werden kann. Dieses Verfahren wird in den Flüssigmetallkreisläufen in Russland am IPPE in Obninsk und PROMETHEY in St. Petersburg eingesetzt. [16]

In dieser Arbeit wird das *Sauerstoffkontrollsystem (Oxygen Control System, OCS)* untersucht. Das OCS stellt das chemische Potenzial von Sauerstoff im Flüssigmetall über die Regelung des chemischen Potenzials von Sauerstoff in der Gasphase über dem Flüssigmetall ein. Dazu wird ein inertes Trägergas, hier Argon, mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Wasserdampf in einem definierten Verhältnis über die Oberfläche des flüssigen Blei-Wismut geleitet. Unter der Annahme, dass sich zwischen der Gasphase und dem Flüssigmetall ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt, kann durch die Regelung des Verhältnisses von Wasserstoff zu Wasserdampf in der Gasphase das chemische Potenzial und damit die Konzentration von Sauerstoff im Pb-Bi geregelt werden. [13]

Von besonderem Interesse ist die Geschwindigkeit, mit der diese Regelungsprozesse ablaufen. In dieser Arbeit werden Aussagen über den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess des OCS gemacht und diese so weit als möglich experimentell bestätigt. Die gefundenen Ergebnisse werden mit Befunden aus der Literatur verglichen und diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen

Die in dieser Arbeit untersuchten Prozesse sind dem Gebiet der Physikalischen Chemie zuzuordnen. Grundlage bilden die Hauptsätze der Thermodynamik und die damit zusammenhängenden und als bekannt vorausgesetzten Gesetzmäßigkeiten. In den folgenden Kapiteln werden die benötigten theoretischen Grundlagen zusammengestellt.

2.1. Prozessbeschreibung

Die Sauerstoffkonzentration in flüssigem Blei-Wismut wird durch die Kontrolle des chemischen Potentials des Sauerstoffs in dem über das Flüssigmetall strömenden Gas gesteuert. Für die theoretische Betrachtung werden folgende Begriffe im Folgenden zusammengestellt:

1. chemisches Potential von Gasen (Sauerstoff in der Gasphase),
2. thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Gas und Flüssigkeit,
3. Lösung von Gasen in Flüssigkeiten (Sauerstoff in flüssigem Blei-Wismut),
4. Transport von Gasteilchen in einer Flüssigkeit (Sauerstoff im Flüssigmetall) durch Diffusion.

Es wird betont, dass hier keine chemischen Reaktionen untersucht werden. Im Arbeitsbereich der Sauerstoffkontrolle soll es zu keiner Oxidbildung oder Reduktion von vorhandenen Oxiden kommen. Betrachtet werden ausschließlich der physikalische Lösungs- und der Diffusionsprozess. Wenn im Folgenden chemische Reaktionen behandelt werden, so wird explizit darauf hingewiesen.

2.2. Freie Enthalpie und Chemisches Potential

Da alle Vorgänge bei konstanter Temperatur (isotherm) und konstantem Druck (isobar) ablaufen, findet die Gibbsche *freie Enthalpie* G als charakteristische Funktion Verwendung:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (1)$$

Hier als eine der Fundamentalgleichungen in Form des totalen Differentials.

Darin sind S die Entropie, T die Temperatur, V das Volumen, p der Druck und n_i die Teilchenzahl des Stoffes i .

Die Ableitung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \equiv \mu_i. \quad (2)$$

bezeichnet man als das *chemische Potenzial* des Stoffes i . Anschaulich kann μ_i als die partielle molare freie Enthalpie des Stoffes i in einer Mischphase bei konstantem p und T aufgefasst werden. [14]

Zwischen μ_i und den übrigen partiellen molaren Größen bestehen die gleichen Beziehungen wie zwischen den Zustandsfunktionen selbst, z.B.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V_i. \quad (3)$$

Aus Gleichung (3) folgt unter Verwendung des idealen Gasgesetzes für das chemische Potenzial μ_i eines idealen Gases

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_0}. \quad (4)$$

im Bezug auf einen Standarddruck p_0 . Die Drücke p_i der einzelnen Komponenten bezeichnet man als Partialdrücke.

2.3. Freie Bildungsenthalpie bei hoher Temperatur

Die Änderung der freien Enthalpie durch eine chemische Reaktion wird in der Literatur bezogen auf Normalbedingungen (101.3 kPa Druck bei 298 K) angegeben, ΔG_{298} . Für höhere Temperaturen muss die freie Bildungsenthalpie ΔG_T aus der Änderung der Bildungsenthalpie ΔH_{298} , der Bildungsentropie ΔS_{298} und der Wärmekapazität c_p bei Normalbedingungen bestimmt werden:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (5)$$

In der Literatur [14] findet man diverse Näherungsgleichungen zur Berechnung von freien Bildungsenthalpien bei hohen Temperaturen. Für die Berechnung in denen die freie Bildungsenthalpie von Wasser bei hoher Temperatur eine Rolle spielt, wurde aus [26] die Näherung $\Delta G_T [J] = -246438 + 54.81 \cdot T [K]$ verwendet.

2.4. Gleichgewicht

Ein System ist im Gleichgewicht, wenn sich zeitlich nichts an ihm ändert, obwohl einer solchen Verschiebung kein äußeres Hemmnis im Weg steht. [8] In mechanischen Systemen entspricht dies einem Minimum der potentiellen Energie. Für isotherme und isobare Zustandsänderungen ist die thermodynamische Entsprechung das Minimum der freien Enthalpie, wofür

$$(dG)_{T,p} = 0 \quad (6)$$

gelten muss. Mit Gleichung (1) führt das zu

$$\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0. \quad (7)$$

Für den einfachen Fall eines Einstoffsystems aus zwei Phasen folgt daraus die Bedingung für das Phasengleichgewicht zu

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0 \quad (8)$$

Für den Übergang des Stoffes aus der einen in die andere Phase gilt $dn_1 = -dn_2$, und es ergibt sich aus Gleichung (7)

$$(\mu_1 - \mu_2)dn_2 = 0 \rightarrow \mu_1 = \mu_2 \quad (9)$$

Das Gleichgewicht ist zwischen den beiden Phasen nur dann vorhanden, wenn das chemische Potenzial für beide Phasen des Stoffe gleich groß ist. [14]

Idealisiert kann der Sauerstoff im untersuchten Prozess als Einstoffsystem mit der Gasphase als der einen und der im Flüssigmetall gelösten als der anderen Phase betrachtet werden. Ein Gleichgewicht ist dann vorhanden, wenn das chemische Potenzial in der Gasphase gleich dem in der gelösten Phase ist. Durch die Änderung des chemischen Potenzials in der Gasphase wird das System aus dem Gleichgewicht gebracht. Das Bestreben des Systems dieses wieder herzustellen führt zu einem Teilchentransport in die jeweils andere Phase, was einer Konzentrationsänderung des Sauerstoffs im Flüssigmetall entspricht. Somit ist eine Kontrolle der Sauerstoffkonzentration in flüssigem Blei-Wismut theoretisch möglich, wenn es gelingt, das „richtige“ chemische Potenzial in der Gasphase einzustellen. Auf diesen Sachverhalt wird in Zusammenhang mit den Experimenten in Kapitel 3.1 eingegangen.

2.5. Lösungen und Mischungen

Unter einer Lösung versteht man eine beliebige Phase, die mehr als eine Komponente enthält. Charakteristisch für Lösungen von Gasen in Flüssigmetallen ist die starke Verdünnung, denn selbst bei Sättigungskonzentration ist die Zahl der gelösten Gasteilchen gering im Vergleich zur Zahl der Metallteilchen. [24]

2.5.1. Konzentrationsmaße

Das in theoretischen Diskussionen am häufigsten verwendete Maß für die Zusammensetzung eines Systems sind die *Molenbrüche* x_A der einzelnen Komponenten. Wenn eine Lösung n_A Mole der Komponente A, n_B Mole der Komponente B, n_C Mole der Komponente C usw. enthält, dann gilt für den Molenbruch der Komponente A:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots} \quad (13)$$

In der Metallurgie hingegen ist es üblich, Konzentrationen entweder in Gewichtsprozent (wt%) oder in Atomprozent (at%) anzugeben. Sind a_A , a_B , a_C usw. die Zahl der Gasatome der einzelnen Komponenten, dann gilt

$$\text{at}\%A = \frac{a_A}{a_A + a_B + a_C + \dots} \times 100 \quad (14)$$

2.5.2. Ideale Lösung: Raoult'sches Gesetz

Das Raoult'sche Gesetz beschreibt die Dampfdruckerniedrigung eines Lösungsmittels bei Lösung eines schwer flüchtigen Stoffes. Über einer idealen Lösung ist dann die relative Absenkung des Dampfdruckes des Lösungsmittels A gleich dem Molenbruch des Solventen B. [26] Mathematisch ausgedrückt:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = x_B, \quad (15)$$

wobei p_A^0 der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels A ist. Mit $(x_A + x_B) = 1$ folgt aus den Gleichungen (4) und (15) für das chemische Potenzial der Substanz i in einer idealen Lösung

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i. \quad (16)$$

2.5.3. Ideal verdünnte Lösung: Henry-Dalton-Gesetz

Der Zusammenhang zwischen dem Druck eines Gases über einem schwerflüchtigen Lösungsmittel und der Konzentration des gelösten Gases im Lösungsmittel ist durch das Henry-Daltonsche Gesetz gegeben. Es besagt, dass sich ein Gas in einer Flüssigkeit proportional zu seinem Druck p_i über der Flüssigkeit löst. [14]

$$p_i = K_i \cdot x_i, \quad (17)$$

wobei K_i bei gegebener Temperatur eine Konstante ist. Bezogen auf einen beliebigen, bekannten Referenzzustand p_i^0, x_i^0 gilt:

$$\frac{x_i}{x_i^0} = \frac{p_i}{p_i^0} \rightarrow K_i = \frac{p_i^0}{x_i^0}. \quad (18)$$

Für das chemische Potenzial erhält man hieraus

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{x_i}{x_i^0}. \quad (19),$$

Für in flüssigem Blei-Wismut gelösten Sauerstoff ist das Henry-Daltonsche Gesetz erfüllt. [1] Es kann für die Berechnung der Konzentration des Sauerstoffs im Flüssigmetall verwendet werden.

2.5.4. Aktivität – Reale Lösungen

Die meisten Lösungen sind weder ideal (Raoult) noch ideal verdünnt (Henry). Um eine einheitliche Notation zu erhalten, kann man die Aktivität a_i einer Substanz i definieren durch

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (20)$$

2.5.4.1. Aktivität einer idealen Lösung

Für eine Komponente i einer idealen Lösung ist aus Gleichung (16) ersichtlich, dass die Aktivität über

$$a_i = x_i \text{ und } \mu_i^0 = \mu_i^* \quad (21)$$

definiert ist. Dabei ist μ_i^* das chemische Potenzial des reinen Lösungsmittels.

2.5.4.2. Aktivität in realen Lösungen

Komponente A sei als schwer flüchtiges Lösungsmittel ausgezeichnet. Aus Gleichung (18) erhält man bezogen auf den Referenzzustand p_B^0, x_B^0 für die Aktivität des gelösten Stoffes B :

$$a_B = \frac{x_B}{x_B^0}. \quad (22)$$

Für den Aktivitätskoeffizienten γ_B folgt damit

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{1}{x_B^0}. \quad (23)$$

und für das chemische Potenzial

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln(\gamma_B \cdot x_B). \quad (24)$$

Da μ_B und μ_B^0 nur von Druck und Temperatur abhängen, bedeutet dies, dass die Aktivität des gelösten Gases bei gegebenem p und T eindeutig festgelegt, also konstant ist. Chemisch nicht reaktive Zusätze zu der Lösung haben keinen Einfluss auf die Sättigungsaktivität des Gases, wohl aber auf den Sättigungsmolenbruch und die Sättigungskonzentration. [14] Im Allgemeinen ist die Konzentration von Druck und Temperatur abhängig. Der Aktivitätskoeffizient ist nicht konstant, wenn sich Druck oder Temperatur des Referenzzustands ändern.

2.5.5. Sievertsches Gesetz

Zweiatomige Gase, z.B. H_2, O_2 , werden in atomar dissoziierter Form in Metallen gelöst. Das Henry-Daltonsche Gesetz nimmt in diesem Fall folgende Form an

$$p_A = const. \cdot x_A^2. \quad (25)$$

Wie in [24] bestätigt, genügt die Löslichkeit S zweiatomiger Gase in Metallen dieser Beziehung und man kann das Sievertsche Gesetz schreiben: [26]

$$S_A = const. \cdot \sqrt{p_A}. \quad (26)$$

2.6. Diffusion

Ist das System Gas/Flüssigmetall aus dem Gleichgewicht, so muss es zu einem Teilchenaustausch kommen. Wie in [10] gezeigt ist, wird die Geschwindigkeit der Gasaufnahme von metallischen Schmelzen durch Diffusion kontrolliert. Dies gilt, solange die Durchtrittsfläche des Gases in das Innere der Schmelze nicht durch oberflächenaktive Substanzen verunreinigt ist. Der in dieser Arbeit behandelte Fall wird dadurch komplizierter, dass keine Daten über die Konzentrationsverteilung im Inneren des Flüssigmetalls vorliegen. Alle Aussagen müssen aus den Informationen über den Partialdruck von Sauerstoff in der Gasphase gewonnen werden.

2.6.1. Ficksche Gesetze

Die Fickschen Gesetze beschreiben den Transport von Materie aufgrund eines lokalen Konzentrationsunterschieds dc . Im eindimensionalen Fall lauten sie

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (27)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (28)$$

Darin sind j der Konzentrationsfluss, D die Diffusionskonstante, c die Konzentration, x die Längenkoordinate in Richtung der Diffusion und t die Zeit. Das zweite Ficksche Gesetz ist eine Folge aus dem Ersten unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung. Der Diffusionskoeffizient beschreibt die Bereitschaft eines Systems dem Konzentrationsgradienten zu folgen und wird in der Einheit cm^2/s angegeben. Im einfachsten Fall ist D eine Konstante. Für Fälle, in denen das nicht gilt, kann der Diffusionskoeffizient als Funktion der Konzentration $D(c)$ angegeben werden. Auch andere Abhängigkeiten sind bekannt: zum Beispiel von der Zeit oder in anisotropen Medien von der Ausbreitungsrichtung. [4,10]

2.6.2. Lösungen der Diffusionsgleichung

2.6.2.1. Methoden

Es existiert eine Vielzahl von Lösungen der Diffusionsgleichung für verschiedene Rand- und Anfangsbedingungen. Die einfachsten dieser Lösungen gelten für konstante Diffusionskoeffizienten.

In dieser Arbeit interessiert die Diffusion eines Gases in einer „ebenen Scheibe“ aus flüssigem Metall, wobei die Oberflächenkonzentration durch den Partialdruck des Gases gegeben ist. Zur Lösung dieses Problems soll die Laplace-Transformation herangezogen werden: [4] Sei $f(t)$ eine bekannte Funktion von t für positive Werte von t . Dann ist die Laplace-Transformation $\bar{f}(p)$ von $f(t)$ definiert als

$$\bar{f}(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} f(t) dt, \quad (29)$$

wobei p so groß sein muss, dass das Integral konvergiert. p kann komplex sein, mit einem genügend großen Realteil, hier reicht jedoch eine Behandlung reeller Zahlen aus. Es existieren umfangreiche Tabellen von Funktionen und ihren Laplace-Transformationen.

2.6.2.2. Lösung für eine ebene Scheibe

Es soll eine ebene Scheibe der Dicke $2l$ betrachtet werden, deren Oberflächenkonzentration konstant auf c_1 gehalten werde. Innerhalb der Scheibe sei die Konzentration des diffundierenden Stoffes Null. Um Symmetrie zu erhalten, wird die Scheibe zwischen $-l \leq x \leq l$ angenommen. Damit können die Randbedingungen geschrieben werden:

$$\begin{aligned} c &= c_1, & x &= l, & t &\geq 0, \\ \frac{\partial c}{\partial x} &= 0, & x &= 0, & t &\geq 0. \end{aligned} \quad (30)$$

Die untere Zeile drückt aus, dass keine Diffusion durch die Mitte der Scheibe erfolgt. Es ist einfacher, nur die Hälfte der Scheibe $0 \leq x \leq l$ mit dieser Randbedingung zu betrachten, als die ganze Scheibe mit $c = c_1$ für $x = -l$.

Für die Laplace-Transformation des 2. Fickschen Gesetzes (28) ergibt sich

$$\frac{d^2\bar{c}}{dx^2} - q^2\bar{c} = 0 \quad \text{für } 0 < x < l, \quad (31)$$

mit

$$\frac{d\bar{c}}{dx} = 0 \quad \text{für } x = 0, \quad (32)$$

und

$$\bar{c} = \frac{c_1}{p} \quad \text{für } x = l,$$

wobei $q^2 = p/D$ gilt. Die durch die Transformation aus einer partiellen in eine normale Differentialgleichung überführte Diffusionsgleichung kann somit gelöst werden. Es ergibt sich [4]

$$\bar{c} = \frac{c_1 \cosh qx}{p \cosh ql}. \quad (33)$$

Die Rücktransformation erfolgt durch einen Ausdruck in Partialbrüchen. Es kann gezeigt werden: Wenn eine Transformation durch die Funktion

$$\bar{y}(p) = \frac{f(p)}{g(p)} \quad (34)$$

gegeben ist, wobei $f(p)$ und $g(p)$ Polynome in p ohne gemeinsame Faktoren sind, der Grad von $f(p)$ kleiner als der von $g(p)$ ist, und wenn

$$g(p) = (p - a_1)(p - a_2) \cdots (p - a_n), \quad (35)$$

wobei a_1, a_2, \dots, a_n verschieden sind, dann ist die Funktion $y(t)$ deren Transformation $\bar{y}(p)$ ist, gegeben durch

$$y(t) = \sum_{r=1}^n \frac{f(a_r)}{g'(a_r)} e^{a_r t}. \quad (36)$$

Dabei ist $g'(a_r)$ die Ableitung $dg(p)/dp$ an der Stelle $p = a_r$. Gleichung (33) erfüllt diese Voraussetzungen, da sich die hyperbolischen Funktionen in entsprechende unendliche Reihen entwickeln lassen.

Führt man diese Rechnung wie in [4] aus, so folgt für die Konzentrationsverteilung in der ebenen Scheibe in Abhängigkeit von Ort und Zeit:

$$c = c_1 - \frac{4c_1}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right\} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l}. \quad (37)$$

Diese trigonometrische Folge konvergiert schnell für große Zeiten.

Werden die Randbedingungen verändert zu Gunsten einer endlichen Startkonzentration c_0 für $t = 0$ in der ebenen Scheibe $-l \leq x \leq l$, so wird aus Gleichung (37)

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right\} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l}. \quad (38)$$

Bezeichnet man mit M_t die gesamte Menge der diffundierenden Substanz, die zum Zeitpunkt t von der Scheibe aufgenommen wurde und mit M_∞ die entsprechende Menge nach unendlicher Dauer, so erhält man durch Integration von Gleichung (38)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n-1)^2 \pi^2} \exp\left\{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right\}. \quad (39)$$

Diese Gleichung beschreibt den durch die Messung zugänglichen Vorgang der Aufnahme (Adsorption) oder Abgabe (Desorption) des diffundierenden Stoffes durch die ebene Scheibe. Gleichung (39) bildet die Grundlage für die Auswertung.

2.6.2.3. Variable Oberflächenkonzentration

Es wird wiederum eine ebene Scheibe betrachtet, deren Startkonzentration im Inneren Null ist und deren Oberflächenkonzentrationen sich einer Gleichgewichtskonzentration c_1 exponentiell nähert wie [4]

$$\phi(t) = c_1 (1 - e^{-\beta t}). \quad (40)$$

Dieses Verhalten ist bei den Experimenten in dieser Arbeit durch die Änderung des H_2/H_2O Verhältnisses in der Gasphase an der Oberfläche der Metallschmelze anzunehmen. Nach oben beschriebener Methode kann die Diffusionsgleichung mit dieser neuen Randbedingung gelöst werden, und es folgt für die Konzentrationsverteilung in der Scheibe: [4]

$$\frac{c}{c_1} = 1 - \frac{\cos x \sqrt{\beta/D}}{\cos l \sqrt{\beta/D}} e^{-\beta t} - \frac{16\beta l^2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \exp\left(-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2\right)}{(2n+1)[4\beta l^2 - D\pi^2(2n+1)^2]} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l}. \quad (41)$$

Um wiederum die Gesamtmenge M_t der diffundierenden Substanz zu erhalten, die von der Scheibe zu Zeit t auf genommen wurde, wird Gleichung (37) über $-l \leq x \leq l$ integriert und man erhält

$$\frac{M_t}{2lc_1} = 1 - \sqrt{\frac{D}{\beta l^2}} \tan \sqrt{\frac{\beta l^2}{D}} e^{-\beta x} - \frac{8}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2\right)}{(2n+1)^2 \left[1 - (2n+1)^2 \left(D\pi^2 / 4\beta l^2\right)\right]}. \quad (42)$$

In der Auswertung in Kapitel 4.1.4 werden Beispiele für diese Verhalten gegeben.

2.6.2.4. Adsorption und Desorption – konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient

Als Adsorption soll hier die Aufnahme von diffundierender Substanz durch ein Medium bezeichnet werden, entsprechend als Desorption die Abgabe. Dabei sollen keine Reaktionen an der Grenzfläche die Substanz am Übergang in das Medium hinein oder aus dem Medium heraus behindern.

In bestimmten Systemen werden unterschiedliche Geschwindigkeiten für die Adsorption und Desorption von diffundierender Substanz in homogene Medien beobachtet. Im Zusammenhang damit kommt es zu einer nicht linearen Konzentrationsverteilung im Medium selbst. Eine Erklärung für solche Gegebenheiten kann ein konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient $D(c)$ liefern, wodurch das zweite Ficksche Gesetz Gleichung (28) zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (43)$$

wird. Hierfür finden sich in der Literatur [4,10] viele Ansätze und Lösungsmethoden. Eine allgemeine Betrachtung ist jedoch schwierig, da jedes System durch seine charakteristische Funktion $D(c)$ beschrieben wird.

Abbildung 5 gibt ein Beispiel für Adsorption und Desorption für einen exponentiell von der Konzentration abhängigen Diffusionskoeffizienten. Immer gilt: Steigt $D(c)$ mit steigender Konzentration an, so ist die Desorption langsamer als die Adsorption (und umgekehrt).

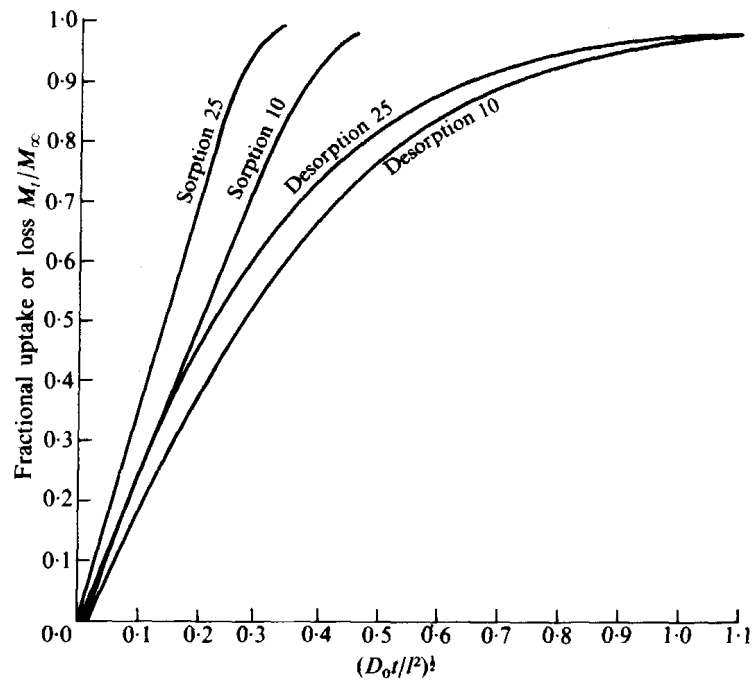


Abbildung 5 : Zeitverhalten von Adsorption und Desorption für exponentiell von der Konzentration abhängige Diffusionskoeffizienten $D=D_0 \exp(kc/c_0)$. Zahlen an den Kurven sind Werte des gewählten Parameters e^k . [4]

In der Praxis trifft man auf wesentlich kompliziertere Abhängigkeiten, die in vielen Fällen keine analytische Untersuchung gestatten. Für diese Arbeit von Interesse sind Diffusionskoeffizienten, die ein Maximum bei einer mittleren Konzentration durchlaufen. In [4] wurde dieses Problem theoretisch untersucht, und es sollen hier zwei Abbildungen zur Verdeutlichung gezeigt werden.

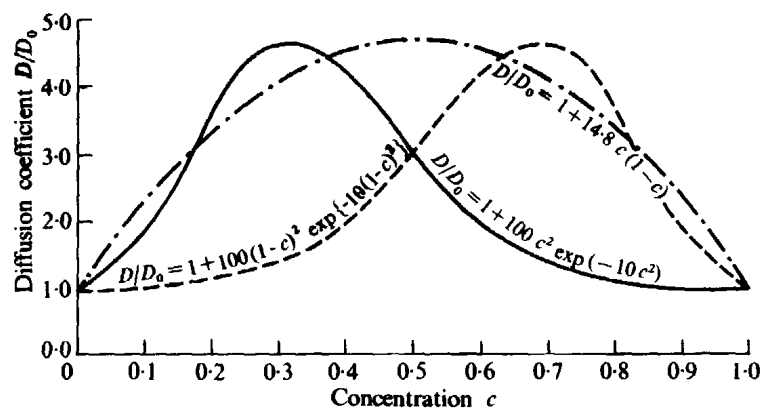


Abbildung 6: Verschiedene Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Konzentration. [4]

Abbildung 6 zeigt drei Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration, wobei jeweils ein Maximum durchlaufen wird.

In Abbildung 7 sind die dazu gehörigen Adsorptions- und Desorptionskurven über der Zeit aufgetragen.

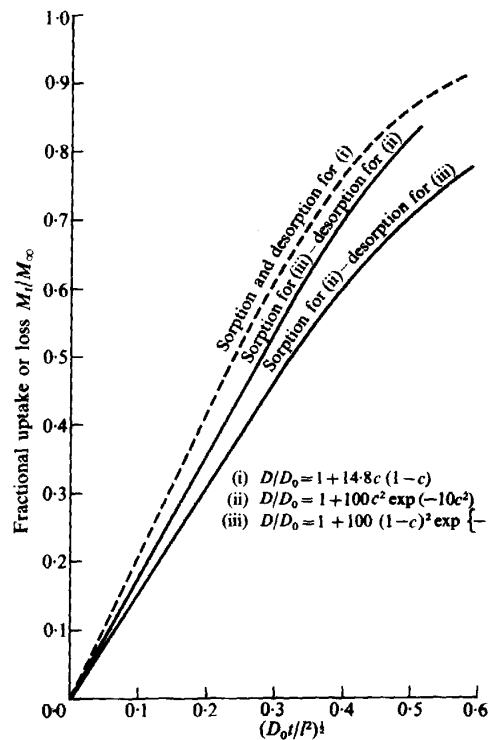


Abbildung 7: Adsorptions- und Desorptionskurven für Diffusionskoeffizienten aus Abbildung 6.

[4]

Hauptmerkmal eines Prozesses mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten ist die Abweichung vom Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten von der linearen Proportionalität zu der Quadratwurzel aus der Zeit. Ist die Konzentrationsabhängigkeit außerdem asymmetrisch, so zeigen Adsorption und Desorption unterschiedliche Zeitverläufe. [4,10] Ein solches Verhalten wird bei der Auswertung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente gefunden.

2.6.3. Verallgemeinerung durch Konvektion

Der Transport von Teilchen durch eine strömende Flüssigkeit wird als Konvektion bezeichnet. Ohne Diffusion kann der Teilchenfluss durch eine Fläche A im Zeitintervall Δt aufgrund einer Strömung der Geschwindigkeit v berechnet werden.

[7]

Man erhält für den Konvektionsfluss j_N

$$j_N = \frac{c \cdot V}{A \cdot \Delta t} = \frac{c \cdot A \cdot v \cdot \Delta t}{A \cdot \Delta t} = c \cdot v \quad (44)$$

Für eine Konzentrationsänderung in einem Quader mit der Länge dx und dem Querschnitt A erhält man somit

$$\frac{dc}{dt} = \frac{j(x) - j(x+dx)}{dx} = \frac{\left\{ c - \left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) dx \right] \right\} \cdot v}{dx} = -v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (45)$$

Dabei wurde angenommen, dass die Geschwindigkeit der Teilchen nicht vom Ort abhängt. Wenn Diffusion und Konvektion von gleicher Größenordnung sind, so ist die Gesamtänderung der Konzentration in einem Gebiet die Summe beider Beiträge. Die verallgemeinerte Diffusionsgleichung lautet daher

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (46)$$

Dies wird in den Applikationen des Sauerstoffkontrollsystems in Blei-Wismut Kühlkreisläufen von Bedeutung sein. Eine deutlich schnellere Aufnahme von Sauerstoff durch die strömende Flüssigmetallphase ist zu erwarten.

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1. Untersucher Prozess

3.1.1. Sauerstoffpartialdruck und Konzentration

Abbildung 8 zeigt ein Schema des Sauerstoffkontrollsystems über die Gasphase (Oxygen Control System, OCS). Die einzelnen Schritte des Prozesses werden im Folgenden unter Benutzung der Gleichungen aus dem Kapitel 3 Theoretische Grundlagen erläutert.

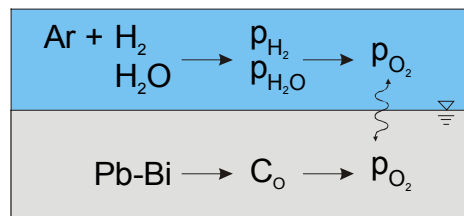


Abbildung 8: Schema des Prinzips des Sauerstoffkontrollsystems über die Gasphase.

Um das chemische Potenzial in der Gasphase einzustellen, wird dem Trägergas Argon ein Gemisch aus Wasserstoff und Wasserdampf beigemischt.

Aus der mit der chemischen Reaktion



verbundenen Änderung der freien Enthalpie

$$2\Delta G_{H_2O} = 2G_{H_2O} - 2G_{H_2} - G_{O_2} \quad (48)$$

kann unter Verwendung von Gleichung (1) und (4) bei konstantem Druck und konstanter Temperatur der Partialdruck des Sauerstoffs aus dem Verhältnis von Wasserstoff zu Wasser(dampf) bei gegebener Temperatur berechnet werden: [19]

$$p_{O_2} = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right)^{-2} \cdot \exp\left(\frac{2\Delta G_{H_2O}^T}{RT} \right). \quad (49)$$

Das Gasgemisch wird über die Oberfläche des flüssigen Blei-Wismut geleitet. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich zwischen Gas und Flüssigmetall ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Der Teilchenaustausch durch Diffusion wird in Kapitel 4 in der Auswertung betrachtet. Hier kommt es nur darauf an, dass sich ein Gleichgewicht einstellt.

Als Bezugszustand für die weiteren Betrachtungen wird der Zustand der Sättigung des Pb-Bi mit Sauerstoff gewählt. Dieser ist dann erreicht, wenn bei gegebener Temperatur so viel Sauerstoff gelöst ist, dass dessen chemisches Potenzial in der Schmelze gerade ausreicht, um Bleioxid zu bilden. Unter Benutzung der folgenden Größen soll die Konzentration berechnet werden: [21]

$\mu_{p_{O_2}}$	chemisches Potenzial von O_2 in der Gasphase
$\mu_{p_{O_2}}^s$	chemisches Potenzial von O_2 in der Gasphase, wenn Pb-Bi mit Sauerstoff gesättigt ist: Bezugszustand.
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck über Pb-Bi mit gelöstem Sauerstoff
$p_{O_2}^s$	Sauerstoffpartialdruck über mit Sauerstoff gesättigtem Pb-Bi
μ_O	chemisches Potenzial von O in Pb-Bi
μ_O^s	chemisches Potenzial von O in Pb-Bi im Sättigungszustand
x_O	Konzentration von O in Pb-Bi
x_O^s	Konzentration von O in Pb-Bi im Sättigungszustand

Aus Gleichung (4) ergibt sich für das chemische Potenzial des Sauerstoffs in der Gasphase

$$\mu_{p_{O_2}} - \mu_{p_{O_2}}^s = RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^s} \quad (50)$$

und wegen der Gültigkeit des Henry-Daltonschen Gesetzes (19) im Flüssigmetall

$$\mu_O - \mu_O^s = RT \ln \frac{x_O}{x_O^s} \quad (51)$$

bei konstantem Druck und Temperatur, also konstantem Aktivitätskoeffizienten.

Für die Gleichgewichtsbedingung folgt nach Gleichung (6) und (9) damit

$$\mu_{p_{O_2}} - \mu_{p_{O_2}}^s = 2(\mu_O - \mu_O^s). \quad (52)$$

Die Zwei auf der Rechten Seite ist die Ausprägung des Sievertschen Gesetzes (25), da Sauerstoff atomar dissoziiert im Flüssigmetall gelöst wird.

Eingesetzt erhält man

$$\left(\frac{x_{O_2}}{x_{O_2}^s}\right)^2 = \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^s}. \quad (53)$$

Der Sättigungspartialdruck von Sauerstoff bei gegebener Temperatur kann mit

$$RT \ln p_{O_2}^s = 2\Delta G_{PbO}^0(T) \quad (54)$$

berechnet werden, wobei auf der rechten Seite die freie Bildungsenthalpie von Bleioxid bei der Temperatur T steht. $x_{O_2}^s$ erhält man aus z.B. [17] (siehe auch Kapitel 3.1.1). Berücksichtigt man in der Herleitung die Definition der Aktivität a , so schreibt sich Gleichung (53)

$$\left(\frac{a_{O_2}}{a_{O_2}^s}\right)^2 = \left(\frac{\gamma_{O_2}}{\gamma_{O_2}^s}\right)^2 = \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^s}. \quad (55)$$

Die Aktivität des Sauerstoffs im Sättigungszustand ist per Definition (Bezugszustand) Eins $a_{O_2}^s = 1$. Der Aktivitätskoeffizient γ ist im Allgemeinen nicht konstant. In diesem Fall hängt er über die Sättigungskonzentration von der Temperatur ab. Es gilt Gleichung (23) und damit

$$a_{O_2} = \gamma_{O_2} \cdot x_{O_2} = \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^s}}. \quad (56)$$

Somit kann aus den Messwerten des Sauerstoffpartialdrucks die Aktivität und damit die Konzentration des Sauerstoffs in der Flüssigmetallphase berechnet werden.

3.1.2. Arbeitsbereich

Mit den über Kapitel 3.1.1 zugänglich Parametern, die zur Kontrolle notwendig sind, wird jetzt der Arbeitsbereich festgelegt, in dem ein Flüssigmetallkreislauf betrieben werden kann. Wie aus der Einleitung (1.2.2) hervorgeht, ist zum einen die Bildung einer oxidischen Schutzschicht erwünscht, zum anderen soll die Bildung von Bleioxid verhindert werden. Drückt man diese Aussage in Form von Bildungsethalpien aus, so kann geschrieben werden [19]

$$2\Delta G_{PbO}^0 > RT \ln p_{O_2} > 0.5\Delta G_{Fe_3O_4}^0. \quad (57)$$

Die Vorfaktoren stammen aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichungen.

Einen vollständigen Überblick bietet das Sauerstoffpotenzial-Diagramm Abbildung 9, in dem das chemische Potenzial von Sauerstoff gegen die Temperatur aufgetragen ist.

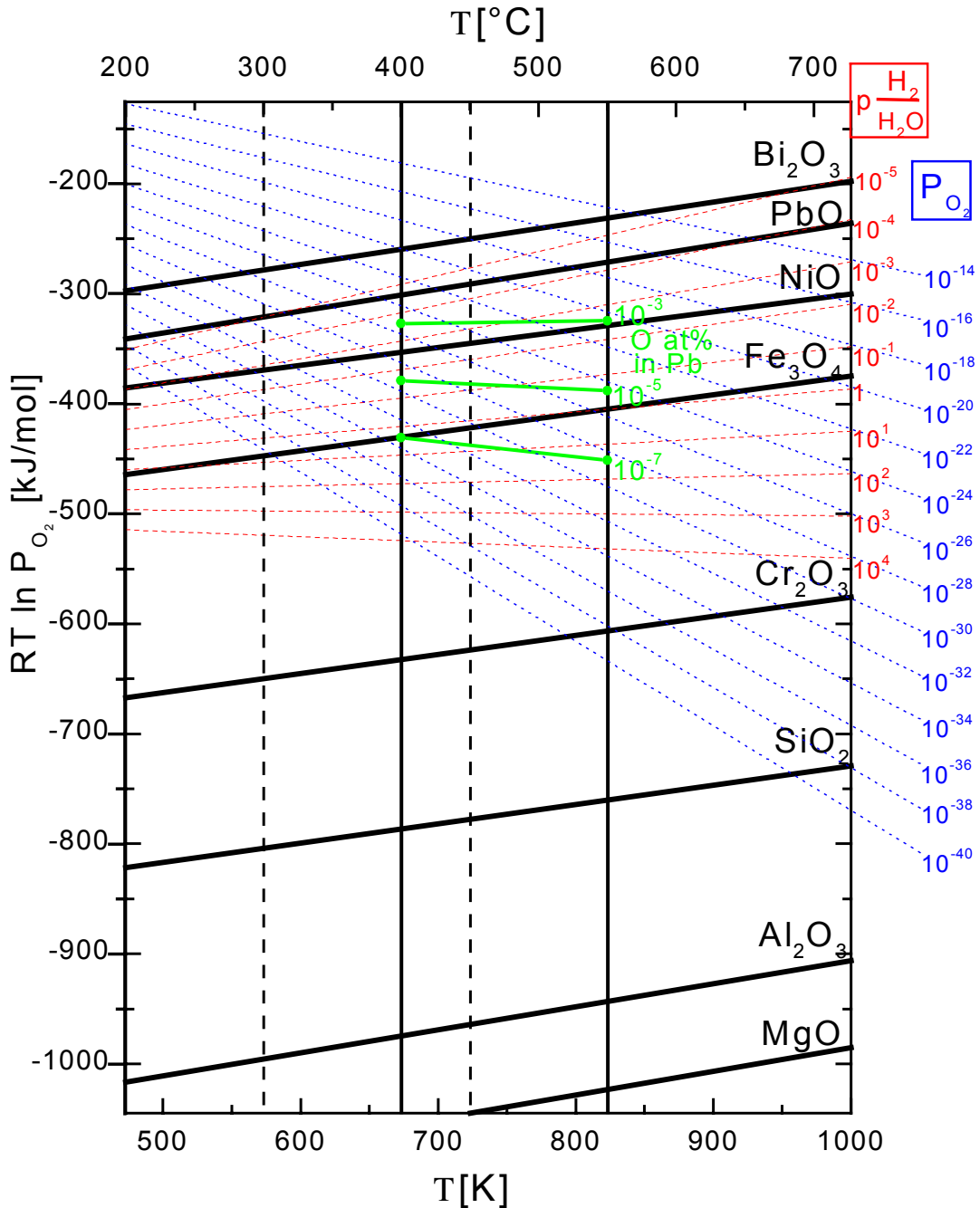


Abbildung 9: Sauerstoffpotenzial-Diagramm von PbO , Fe_3O_4 und anderen Oxiden mit Linien konstanten Sauerstoff-partialdrucks und H_2/H_2O -Verhältnisses. Typische Temperatur-bereiche für Pb-Loops (durchgezogen) und Pb-Bi-Loops (gestrichelt) sind angegeben. Geraden konstanter Konzentration für 10^{-3} , 10^{-5} und 10^{-7} at% sind im Bereich eines Pb-Loops eingezeichnet. [19,20,21]

Die gestrichelten Linien zeigen die Isobaren des Sauerstoffpartialdrucks und die Geraden mit konstantem H_2/H_2O -Verhältnis in der Gasatmosphäre. Der wichtige Bereich im Diagramm liegt nach Gleichung (57) zwischen den Linien des

Sauerstoffpotenzials von PbO und Fe₃O₄ im Temperaturbereich von 300-450°C für Pb-Bi Kreisläufe und 400-550°C für Kreisläufe mit reinem Pb. Um in einem Arbeitsbereich mit reduzierter Korrosion zu bleiben, dürfen die Linien konstanten Sauerstoffpartialdrucks die PbO- und Fe₃O₄-Linien im gewählten Temperaturbereich nicht kreuzen. Die Linien konstanten H₂/H₂O-Verhältnisses in diesem Arbeitsbereich geben die einzustellenden Werte an, um die passenden Sauerstoffpartialdrücke zu erhalten.

Für ein H₂/H₂O-Verhältnis von 0.4 erhält man z.B. $p_{O_2} = 10^{-29}$ bar bei 400°C und $p_{O_2} = 10^{-25}$ bar bei 550°C. Bei beiden Temperaturen wird in stagnierendem Blei Eisenoxid gebildet, jedoch kein PbO.

In Kreisläufen mit Temperaturunterschieden wird das H₂/H₂O-Verhältnis nicht konstant bleiben (eine Änderung der Temperatur des Metalls entspricht einer horizontalen Bewegung im Diagramm). Statt dessen wird die Sauerstoffkonzentration im Flüssigmetall konstant gehalten und das Sauerstoffpotenzial variiert. Geraden konstanter Sauerstoffkonzentration sind nach Gleichung (56) berechnet und im Temperaturbereich eines Pb-Loop eingezeichnet.

3.2. Versuchsaufbau

3.2.1. Testanlage KOCOS

Für die experimentellen Untersuchungen wurde im Rahmen dieser Arbeit am Institut für Kern- und Energietechnik (IKET) am Forschungszentrum Karlsruhe im Flüssigmetalllabor KALLA (KARlsruhe Lead LABORator) die Versuchsanlage KOCOS (Kinetics of Oxygen COntrol System) aufgebaut.

Die Anlage besteht aus folgenden Komponenten:

1. Die Gasversorgung mit dem Trägergas Argon der Reinheit 6.0 und einem Basisgemisch Argon mit 5% Wasserstoff. Der Durchfluss wird mit Regelventilen der Firma Tylon General von 0-500 cm³/min für Argon und 0-100 cm³/min für Ar+5%H₂ geregelt,
2. Ein Thermostat, in dem das Gasgemisch bei einer Temperatur von 7,4°C durch eine Waschflasche geleitet und bis zum Sättigungsdampfdruck befeuchtet wird,

3. Dem Ofen; ein Stahlrohr mit Heizmanschette, in dem die Blei-Wismut-Schmelze in einem Aluminiumoxid-Tiegel auf konstanter Temperatur (max. 550°C) gehalten wird,
 4. Taupunktspiegeln der Firma General Eastern zur Kontrolle des Wasserdampfanteils im Gasstrom,
 5. Einem Schutzgasmessgerät zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks am Gasaustritt,
 6. Dem Kontrollrechner, der die Messdaten kontinuierlich aufnimmt und abspeichert.
- Abbildung 10 zeigt ein Foto der Versuchsanlage KOCOS.

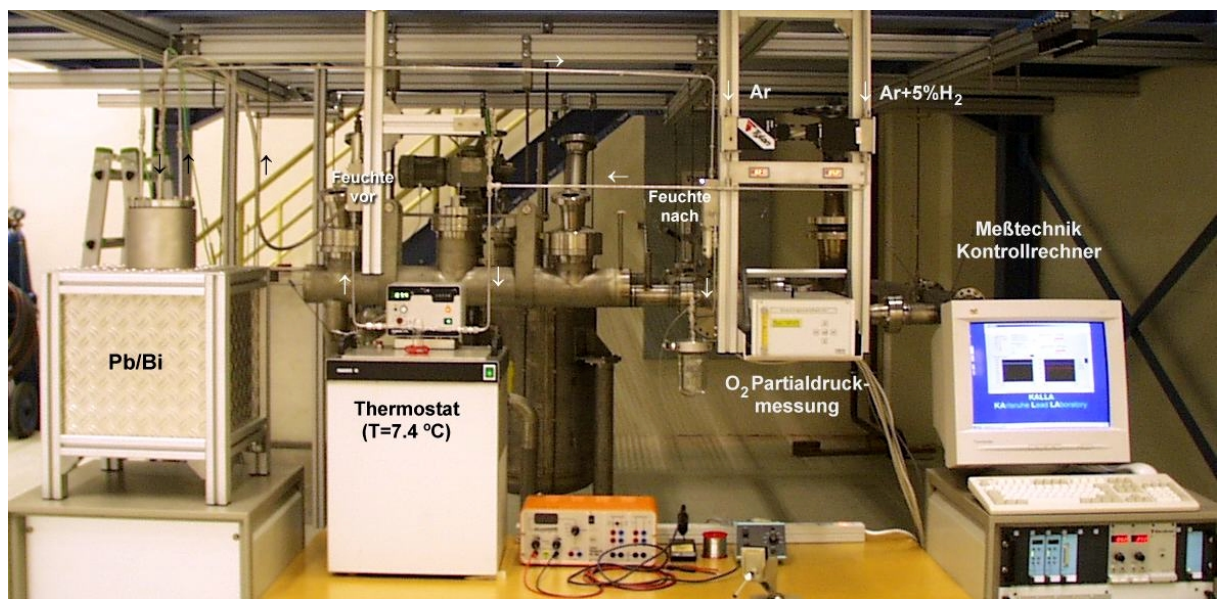


Abbildung 10: Versuchsanlage KOCOS

Die gesamte Verrohrung des Gasstroms wurde in Edelstahl ausgeführt, um eine ungewollte Sauerstoffdiffusion aus der Umgebung, wie sie sich bei der Verwendung von PVC-Schläuchen einstellt, zu verhindern. Nach der Installation wurden alle Rohre mit einer Heißluftpistole bei ca. 200°C ausgeheizt, um Oberflächenfeuchtigkeit zu beseitigen. Somit ist die Messung niedrigster Sauerstoffpartialdrücke möglich. Zudem wurden die Gase vor dem Eintritt in die Regelventile durch Oxisorb-Patronen der Firma Messer-Griesheim von Sauerstoff (< 0.02 ppm) und Wasser (< 1ppm) gereinigt.

Abbildung 11 zeigt einen schematischen Querschnitt durch den Ofen. Das flüssige Blei-Wismut wird in einem Aluminiumoxid-Tiegel aufgeschmolzen, um Wechselwirkungen zwischen der Metallschmelze und den Stahlwänden des Ofens zu verhindern. Insbesondere die Oxidation der Ofeninnenwände durch im Pb-Bi

gelösten Sauerstoff wurde damit verhindert. Um eine gleichmäßige Beheizung der Schmelze zu gewährleisten, wurde ein Kupferring zwischen dem Tiegel und dem Stahlzylinder eingebracht. So werden Schwankungen der Ofentemperatur ausgeglichen und eine homogene Temperatur im gesamten Blei-Wismut über einen langen Zeitraum erreicht. Der Ofen ist durch eine Klingerit-Dichtung gasdicht gegen die Umgebung abgeschlossen.

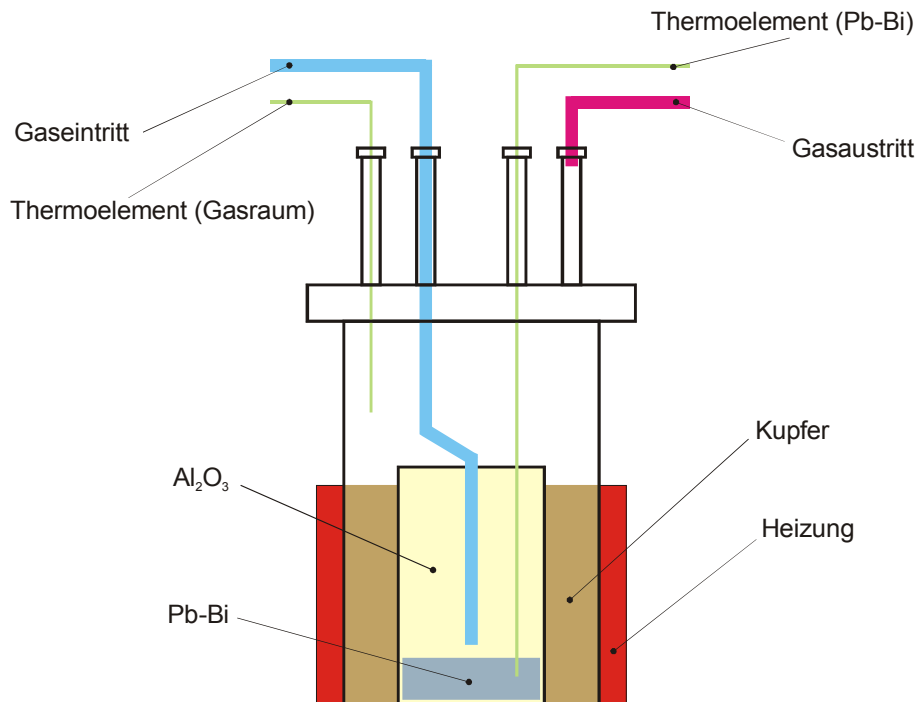


Abbildung 11: Schematischer Querschnitt durch den Ofen.

3.2.2. Messtechnik

Der Volumenstrom der Gase Ar und Ar+5% H_2 wird in den Regelventilen unter Ausnutzung der spezifischen molaren Wärmekapazität des entsprechenden Gases gemessen und ist in Form einer Spannung abzunehmen.

Die Temperaturen des Ofens, der Pb-Bi-Schmelze, des Gasraums über der Schmelze und des Thermostaten werden mit NiCr-Ni Thermoelementen gemessen und durch IMPs der Firma Schlumberger aufgenommen. Diese ermöglichen eine Messfrequenz von 1 Hz je Messstelle bei direkter Ausgabe der Temperatur in $^{\circ}C$ auf dem Messrechner bei einem Messfehler von $\pm 0,2^{\circ}C$.

Der Wasserdampfgehalt des Gasstroms wird mit Taupunktspiegeln der Firma General Eastern gemessen, die eine Genauigkeit von $\pm 0,2^{\circ}C$ des Taupunkts aufweisen. Ihr Prinzip basiert auf der Messung der Intensität der Reflexion eines Diodenlaser an einem Spiegel. Der Spiegel kann gekühlt oder geheizt werden, bis

der im Messgas enthaltene Wasserdampf auf diesem kondensiert und die Intensität des reflektierten Lichts dadurch absinkt. Durch genaue Regelung und Messung der Spiegeltemperatur ist so eine genaue Messung des Taupunkts möglich. Aus dem Taupunkt kann der Dampfdruck des Wasserdampfes im Gasgemisch mit der von General Eastern angegebenen Näherungsgleichung

$$p_{H_2O} = 6,1121 \cdot \exp\left(\frac{17,502 \cdot T}{240,97 + T}\right) \quad (58)$$

berechnet werden.

Das Hauptinteresse gilt dem Schutzgasmessgerät, welches den Sauerstoffpartialdruck am Gasaustritt misst. Der Messbereich dieses Gerätes der Firma Zirox reicht bei der Messung von reduzierenden Gasgemischen wie H_2/H_2O bis $1 \cdot 10^{-15}$ ppm = $1 \cdot 10^{-21}$ bar Sauerstoffpartialdruck hinab. Der theoretische Messfehler liegt dann bei etwa 5% des Messwertes. Das Gerät enthält einen Sensor, der die Oxidionenleitfähigkeit einer stabilisierten Zirkoniumoxid-Keramik bei einer Temperaturen von 750°C ausnutzt. Das Prinzip ist dasselbe, wie das der Sauerstoffsonden in Kapitel 1, die direkt im Flüssigmetall messen sollen. Der Sensor des Schutzgasmessgeräts liefert eine Spannung, die mit Hilfe der Nernst-Gleichung

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2, Luft}}{p_{O_2, Meßgas}} \quad (59)$$

in einen Partialdruck umgerechnet werden kann. Dabei sind U die SONDENSPIGUNG und F die Faraday-Konstante. Die Anzeige des Geräts erfolgt in Vol.-ppm, was ausgehend von Normaldruck (1,013 bar) direkt proportional zum Partialdruck in bar ist, $1 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{-6}$ bar.

3.2.3. Datenerfassung

Die Datenerfassung erfolgt auf zwei Messrechnern, die über das interne Netzwerk des KALLA Labors miteinander verbunden sind. In einem der beiden Rechner ist eine S-Net Karte der Firma Schlumberger eingebaut, die für die Kommunikation mit den IMPs zuständig ist. Die aufgenommenen Daten werden über das Netzwerk an den anderen Rechner zur weiteren Verarbeitung gesandt. Der zweite Rechner ist über serielle Schnittstellen mit den Taupunktspiegeln und dem Schutzgasmessgerät verbunden. Sämtliche Daten werden in der Schaltwarte angezeigt und bei Bedarf abgespeichert. Die Messung erfolgt kontinuierlich.

Als Software wird BridgeVIEW und LabVIEW der Firma National Instruments verwendet. Diese Systeme stellen eine Entwicklungsumgebung zur Messdatenerfassung zur Verfügung, in der das Programm für KOCOS speziell erstellt wurde. Vor allem die Messdatenerfassung auf mehreren Rechnern im Netzwerk ist ein neues Verfahren und für den weiteren Aufbau des Labors KALLA von großer Wichtigkeit. Die gesamte Infrastruktur zum Messen/Steuern/Regeln in KALLA ist in Abbildung 12 gegeben. Die gesamte Infrastruktur erlaubt die voll automatisierte und ortsunabhängige Durchführung und Kontrolle von Messungen über bestehende Netzwerke (LAN, Internet).



Software:
 Debian GNU/Linux (Server)
 Windows NT/2000 (Control PCs)
 National Instruments LabVIEW 6.0i DSC
 Beckhoff TwinCAT System 2.7
 IBM DB2 Enterprise Edition V7 for Linux

Failsafe dual server configuration
 with Level 5 RAID storage
 running Debian GNU/Linux
 Central Database System
 IBM DB2 for Linux
 Application Server for data access,
 analysis and presentation

Wireless LAN
 (11MBit)



100 Base-TX gateway into Intranet and Internet
 Apache webserver: <http://www.kalla.fzk.de>

100 Base-TX
 switched Ethernet

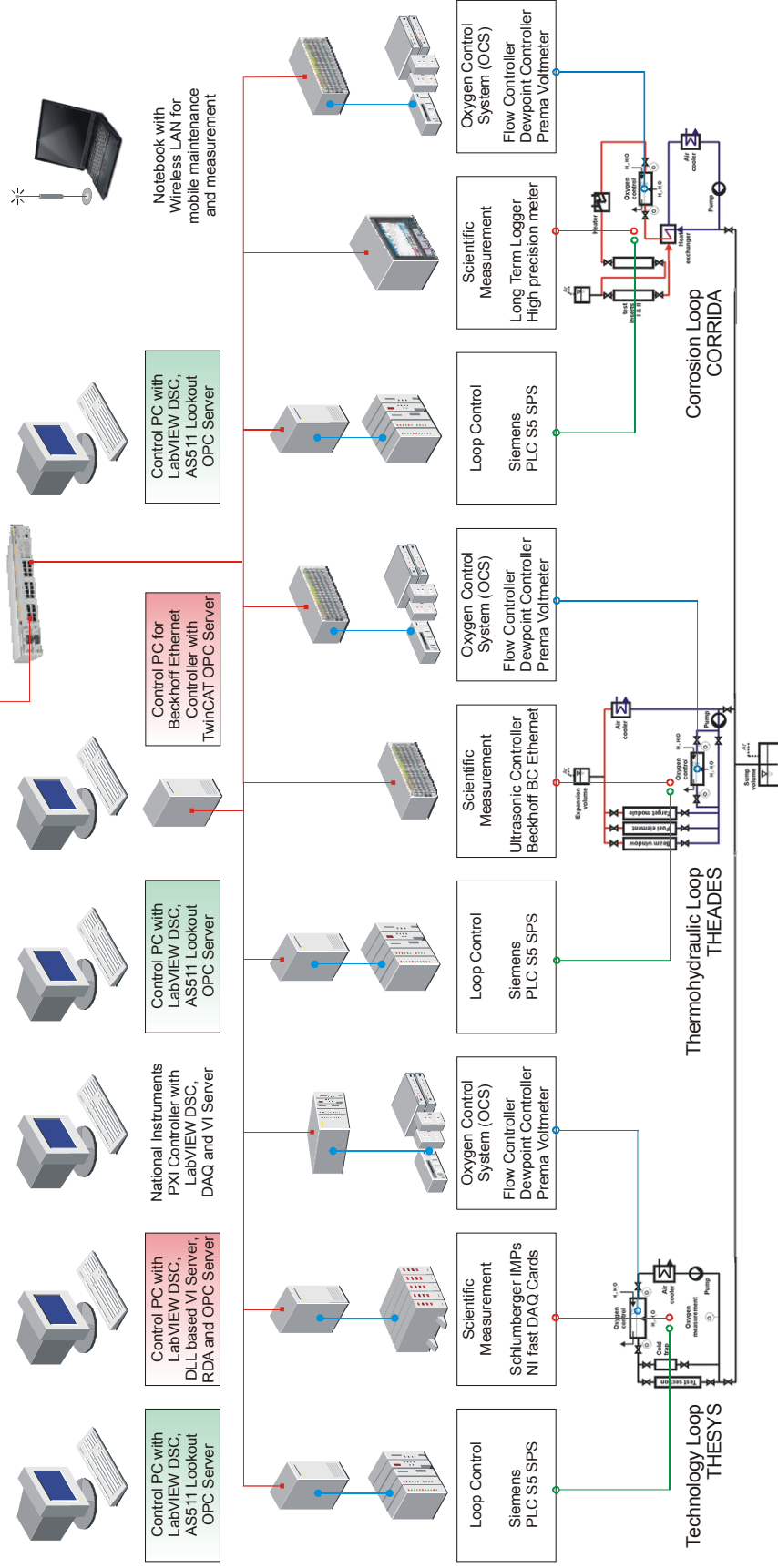


Abbildung 12: Automationschema KALLA.

3.3. Durchführung der Experimente

Die Experimente sollen Aufschluss über das zeitliche Verhalten des Regelungsprozesses des Oxygen Control Systems (OCS) geben. Dazu wird die Reaktion des Systems auf die Änderung des H_2/H_2O Verhältnisses beobachtet. Der Ablauf eines Experiments ist durch folgende drei Schritte gekennzeichnet:

1. Die Gasphase befindet sich für ein gegebenes H_2/H_2O Verhältnis mit dem Flüssigmetall in einem Gleichgewicht, welches über einen genügend langen Zeitraum beobachtet wurde und als stabil angenommen werden kann,
2. Die Volumenströme der Gase werden so schnell wie möglich auf die neuen Werte eingestellt, die das gewünschte neue H_2/H_2O Verhältnis bestimmen,
3. Die Messdaten werden kontinuierlich aufgezeichnet, bis sich wiederum ein Gleichgewicht eingestellt hat. Danach folgt wieder Schritt 1.

Die Einstellung des H_2/H_2O Verhältnis erfolgt über die Regelung des Volumenstroms der Gase. Bei den Volumenströmen von $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ Argon und $26 \text{ cm}^3/\text{min}$ Argonwasserstoff erhält man nach Befeuchtung bei 7.4°C ein H_2/H_2O Verhältnis von etwa 1.0. Berechnet wird dieses Verhältnis aus dem Partialdruck von Wasserstoff, der aus den Volumenströmen der beiden Gase bestimmt wird, und dem Dampfdruck von Wasser bei 7.4°C der sich aus Gleichung (55) ergibt. Der Taupunkt wird nach der Befeuchtung durch die Taupunktspiegel gemessen, um das H_2/H_2O Verhältnis, am Eingang exakt zu bestimmen, ebenfalls nach Gleichung (55). Da der Arbeitsbereich der Sauerstoffkontrolle unterhalb des chemischen Potentials von PbO liegt (s. Kapitel 3.1.1), ist es wünschenswert, bereits beim Einschmelzvorgang die Anwesenheit oder die Bildung von Bleioxid zu verhindern. Obwohl das Blei-Wismut in Barren zu je 300g unter Argonatmosphäre in Plastik eingeschweißt geliefert wurde, ist die Oberfläche der Barren vor dem Beladen des Ofens mechanisch von Oxidschichten gereinigt worden. Durch das Einschmelzen mit einer Wasserstoffflamme wurde eine höchstmögliche Reduktion erreicht.

Nach dem Zusammenbau und Aufheizen des Ofens wurde zunächst mit reinem Ar gespült. Nach einigen Stunden wurde ein Gasgemisch mit einem H_2/H_2O Verhältnis eingestellt, welches in etwa in der Mitte des Arbeitsbereichs liegt ($H_2/H_2O \cong 0.05$ bei etwa 400°C).

Über etwa eine Woche hinweg wurden Unregelmäßigkeiten in den Messdaten beobachtet. Dies waren hauptsächlich starke Schwankungen der Taupunkte und

damit auch des Sauerstoffpartialdrucks, was auf Wechselwirkungen der Gasphase mit den Oberflächen der Verrohrung und des Ofens zurückzuführen war. Da das Sauerstoffpotenzial im Gasgemisch bei dem eingestellten H_2/H_2O Verhältnis ausreicht, um Fe_3O_4 über den ganzen Temperaturbereich zu bilden, werden zunächst die Wände des Ofens und auch die Verrohrung oxidiert. Erst wenn kein Sauerstoff mehr für solche Wechselwirkungen verloren geht, sind konstante Messwerte zu erhalten, die auf einen Gleichgewichtszustand zwischen Gasphase und Flüssigmetall schließen lassen.

Es wurden folgende Arten von Experimenten durchgeführt:

Zunächst wurde der Regelungsprozess auf Reversibilität untersucht. Dazu wurde die Volumenkonzentration von Sauerstoff in der Gasphase für die H_2/H_2O Verhältnisse 0.19 und 0.60 gemessen, sowie der zeitliche Verlauf beim Wechsel zwischen den Gleichgewichtszuständen aufgenommen.

1. Es folgten Einzelversuche zum Zeitverhalten von Desorption (D1 bis D3) und Adsorption (A1 und A2) von Sauerstoff durch das Flüssigmetall. Hier wurde der Partialdruck nach Änderung des H_2/H_2O Verhältnisses über einen längeren Zeitraum (bis zu einer Woche) beobachtet.
2. Zuletzt wurden Messplänen zur Untersuchung der Abhängigkeit der Konzentration vom H_2/H_2O Verhältnis ausgeführt. Mit Plan 1 wurden acht verschiedene H_2/H_2O Verhältnisse für eine Schmelze von 680g bei $430^\circ C$ untersucht. Mit Plan 2 bei gleicher Temperatur 5 Verhältnisse für eine Schmelze von 1400g.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Parameter der durchgeführten Experimente.

Tabelle 2 : Überblick Paramtervariationen KOCOS.

Experiment	H ₂ /H ₂ O ratio (Start)	H ₂ /H ₂ O ratio (Ziel)	Masse PbBi [g]	Temp. [°C]
Reversibel	0,19	0,60	680	433
D1	0,24	0,53	680	428
D2	0,81	1,04	680	435
D3	0,52	0,96	680	433
A1	1,03	0,20	680	433
A2	1,59	0,8	680	435
Plan 1	0,048 - 1,502	0,097 - 1,647	680	430
Plan 2	0,048 – 0,743	0,097 – 1,001	1400	430

Vor den eigentlichen Messungen wurde eine sogenannte Leermessung durchgeführt: Ziel dieser Messung ist es die Zeit zu ermitteln, die benötigt wird, bis sich ein neu eingestelltes H₂/H₂O Verhältnis im gesamten Gasvolumen der Anlage eingestellt hat (s. Kapitel 2.6.2.3). Für die Leermessung wurde die Blei-Wismut Schmelze aus dem Ofen entfernt.

Die Variation der Temperatur der Schmelze ist für den Versuchsaufbau nicht sinnvoll, da das Schutzgasmessgerät immer bei einer Temperatur von 750°C misst (Kapitel 3.2.2). Eine Änderung der Temperatur bewirkt damit keine Änderung des Messwertes. Lediglich bei der Berechnung der Sauerstoffkonzentration muss eine andere Temperatur eingesetzt werden. Erst bei direkten Messungen mit Sauerstoffsonden in der Schmelze ist ihre Temperatur für den Messwert ausschlaggebend.

3.4. Ergebnisse

In den im Folgenden dargestellten Diagrammen wird die aus den Messdaten berechnete Konzentration gegen die Zeit aufgetragen. Gemessen wurde die Volumenkonzentration des Sauerstoffs im Messgas. Die Umrechnung erfolgte mit den in Kapitel 3.1.1 angegebenen Gleichungen und wird in der Auswertung Kapitel 4.1.1 genau beschrieben.

3.4.1. Reversibilität

Die Reversibilität des Regelungsprozesses bei einer Änderung des H_2/H_2O Verhältnisses wurde durch das Experiment bestätigt. Es konnten keine Hinweise auf Prozesse gefunden werden, die das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes beeinflussen oder verhindern können. Abbildung 13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffkonzentration durch Änderung des H_2/H_2O Verhältnisses von 0.19 auf 0.60 bei $t=2500s$ und von 0.60 auf 0.19 zurück bei $t=11000s$. Der Gleichgewichtszustand für $H_2/H_2O = 0.19$ wird wieder erreicht.

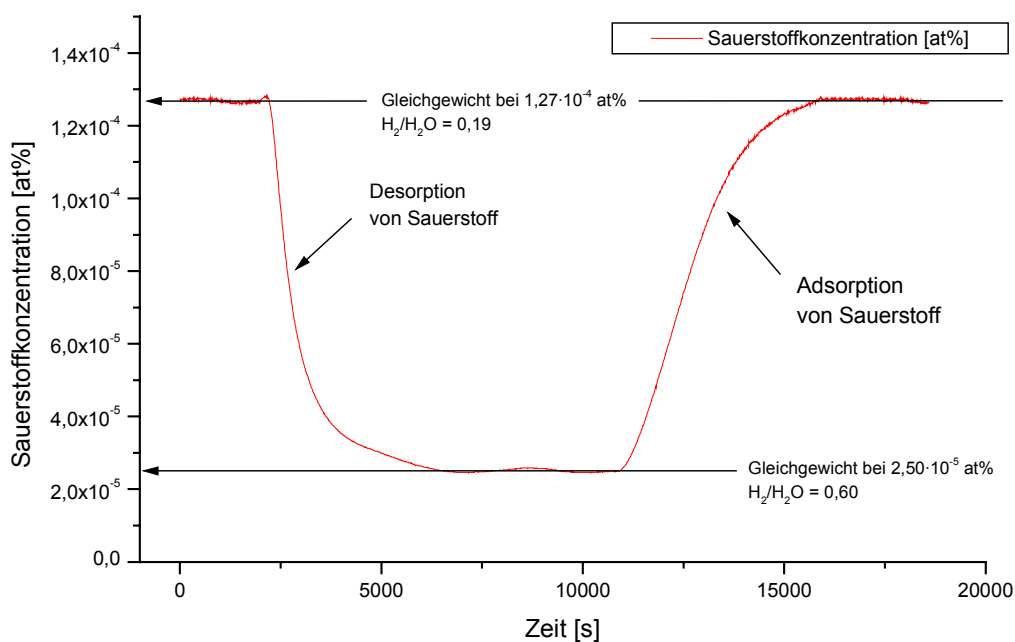


Abbildung 13: Reversibilität des Regelungsprozesses. Experiment mit 680g Pb-Bi bei 430°C.

Die Formen der Desorptions- ($2500s < t < 10000s$) und Adsorptionskurve ($11000s < t < 18000s$) lassen auf eine exponentielle Gesetzmäßigkeit schließen, wie sie durch die Lösung der Diffusionsgleichung (39) gegeben ist. Auffällig ist hier jedoch die

unterschiedliche Steigung: die Desorption verläuft schneller als die Adsorption. In der Auswertung Kapitel 4.1.4 wird darauf eingegangen.

3.4.2. Adsorption und Desorption

In den Einzelexperimenten wurden Adsorptions- und Desorptionskurven über einen längeren Zeitraum für größere Konzentrationsunterschiede beobachtet. Es ergeben sich Kurven der gleichen Form wie in Abbildung 13. Die Diagramme aller Messungen sind im Anhang zusammengestellt.

3.4.3. Messpläne

Die Messpläne 1 und 2 wurden durchgeführt, um die Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration vom H_2/H_2O Verhältnis und der Pb-Bi Masse zu untersuchen. Abbildung 14 zeigt den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffkonzentration während der Änderung der H_2/H_2O Verhältnisse gemäß Messplan 1. Dabei wurde der in Kapitel 3.3 beschriebene Versuchsablauf eingehalten. Vor der Einstellung eines neuen H_2/H_2O Wertes wurde so lange gewartet, bis die Messdaten auf einen Gleichgewichtszustand hinwiesen.

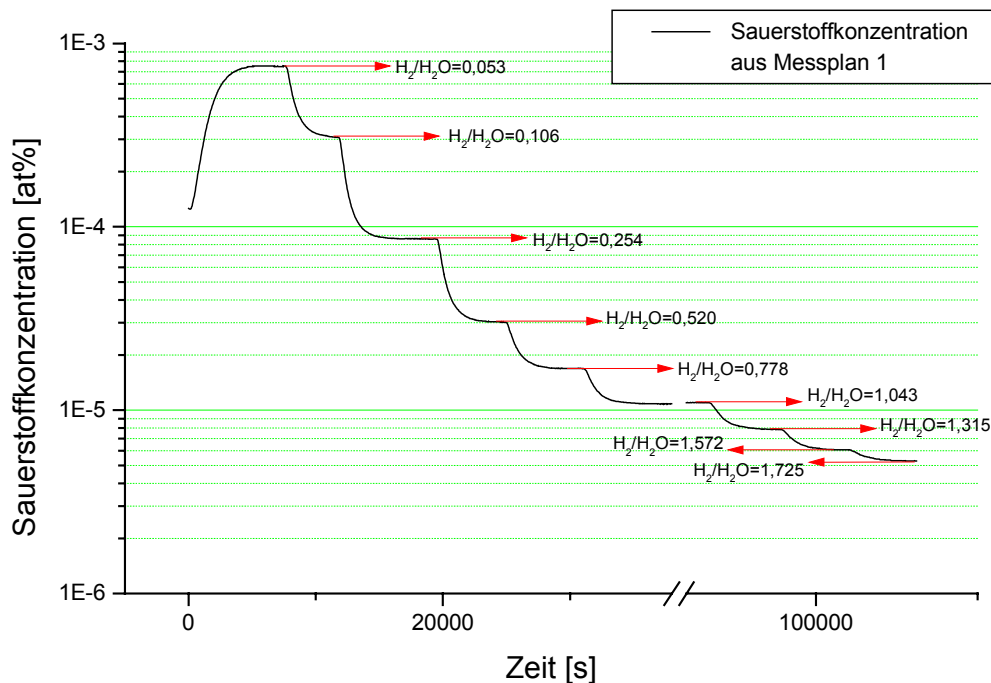


Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsänderungen während der Durchführung von Messplan 1 mit 680g Pb-Bi bei 430°C.

Für jeden erreichten Gleichgewichtszustand wurde der Sauerstoffpartialdruck gegen das H_2/H_2O Verhältnis aufgetragen und mit der Theorie entsprechend Gleichung (49) verglichen. Abbildung 15 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie.

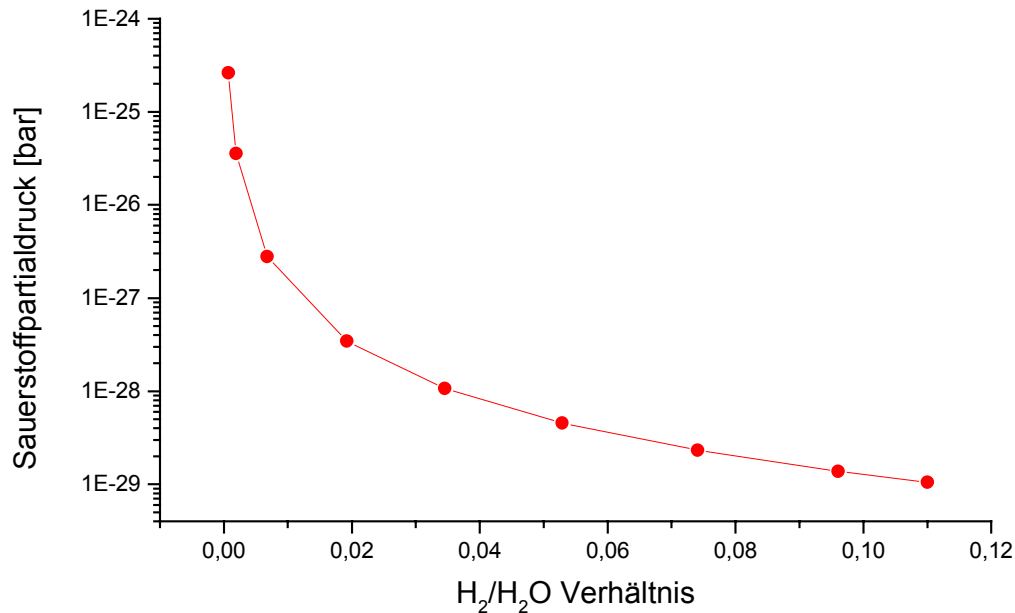


Abbildung 15: Gemessener Sauerstoffpartialdruck über H_2/H_2O Verhältnis. Messplan 1 mit 680g Pb-Bi bei 430°C.

3.4.4. Leermessung

Abschließend soll noch auf die Effekte eingegangen werden, die sich aufgrund der endlichen Zeit ergeben, die das Gas benötigt, um sich gleichmäßig in der leeren Anlage (kein Pb-Bi im Ofen) zu verteilen. Die Messung dieses Zeitverhaltens der leeren Anlage ergaben erwartungsgemäß eine sehr schnelle Änderung der Messwerte am Austritt aus dem Ofen. Dennoch zeigt sich keine sprunghafte Änderung des Sauerstoffanteils am Anlagenaustritt, was auf Mischvorgänge im Gasvolumen des Versuchsaufbaus zurückzuführen ist.

Abbildung 16 zeigt die Desorptionskurve der Gasphase durch einen exponentiellen Fit entsprechend Gleichung (40) angenähert. Es wird davon ausgegangen, dass sich für diese Kurve sämtliche Wände inert gegenüber dem Gas verhalten.

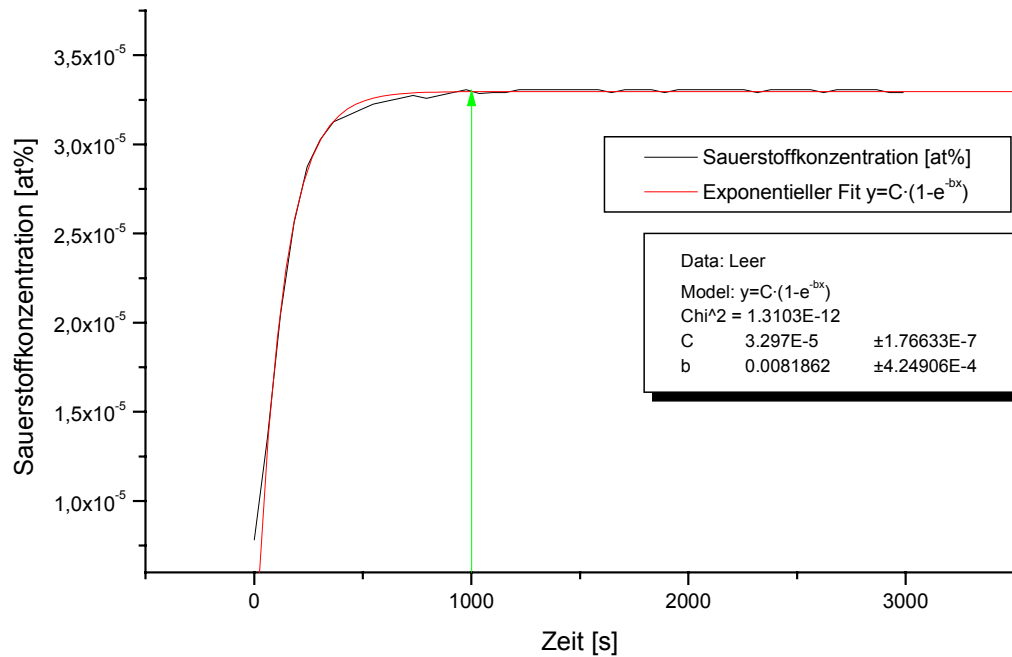


Abbildung 16: Zeitverhalten bei Messung ohne Pb-Bi.

Das bedeutet, dass bei einer Änderung des H_2/H_2O Verhältnisses sich das neue H_2/H_2O Verhältnis und damit eine neue Oberflächenkonzentration über der Metallschmelze in dieser Anlage in einer endlichen Zeit einstellt. Diese Zeit beträgt in Abbildung 16 für einen Volumenstrom von $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ etwa 1000 Sekunden. Diese Abhängigkeit der Anfangskonzentration von der Zeit wird bei der Auswertung der Ergebnisse in Kapitel 4.1.4 berücksichtigt.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Auswertungen

4.1.1. Berechnung der Sauerstoffkonzentration

Zur Berechnung der Sauerstoffkonzentration aus dem gemessenen Volumenanteil des Sauerstoffs in ppm werden die Gleichungen () bis () herangezogen.

Da der Druck in der Messzelle des Schutzgasmessgeräts gleich dem Umgebungsdruck ist, wird der Sauerstoffpartialdruck in bar durch Multiplizieren mit $1 \cdot 10^{-6}$ aus dem Messwert in ppm berechnet (Kapitel 3.2.2). Da das Schutzgasmessgerät bei einer konstanten Temperatur von 750°C misst, muss der Sauerstoffpartialdruck auf die Temperatur der Flüssigmetallschmelze umgerechnet werden. Dazu wird die Gleichung für das chemische Potenzial verwendet, welches über den ganzen Temperaturbereich gleich sein muss. Aus

$$RT_1 \ln p_{\text{O}_2}(T_1) = RT_2 \ln p_{\text{O}_2}(T_2) \quad (60)$$

folgt mit $T_1=750^\circ\text{C}=1023\text{K}$ als der Messtemperatur des Schutzgasmessgeräts und T_S als der Temperatur der Schmelze

$$p_{\text{O}_2}(T_S) = p_{\text{O}_2}(1023\text{K})^{\frac{1023\text{K}}{T_S}}. \quad (61)$$

Um daraus mit Gleichung (53) die Sauerstoffkonzentration im Pb-Bi zu berechnen, wird die Sättigungskonzentration von Sauerstoff bei der Temperatur der Schmelze benötigt. Dazu wurde aus [17] das Diagramm der Sättigungskonzentration in Abhängigkeit der Temperatur für flüssiges Blei eingescannt und mit der Analysesoftware Origin der Firma Microcal aufbereitet.

Abbildung 17 zeigt das Ergebnis des Fits mit einem Polynom 5. Grades, welches als Näherungsgleichung für die Berechnung der Sättigungskonzentration dient.

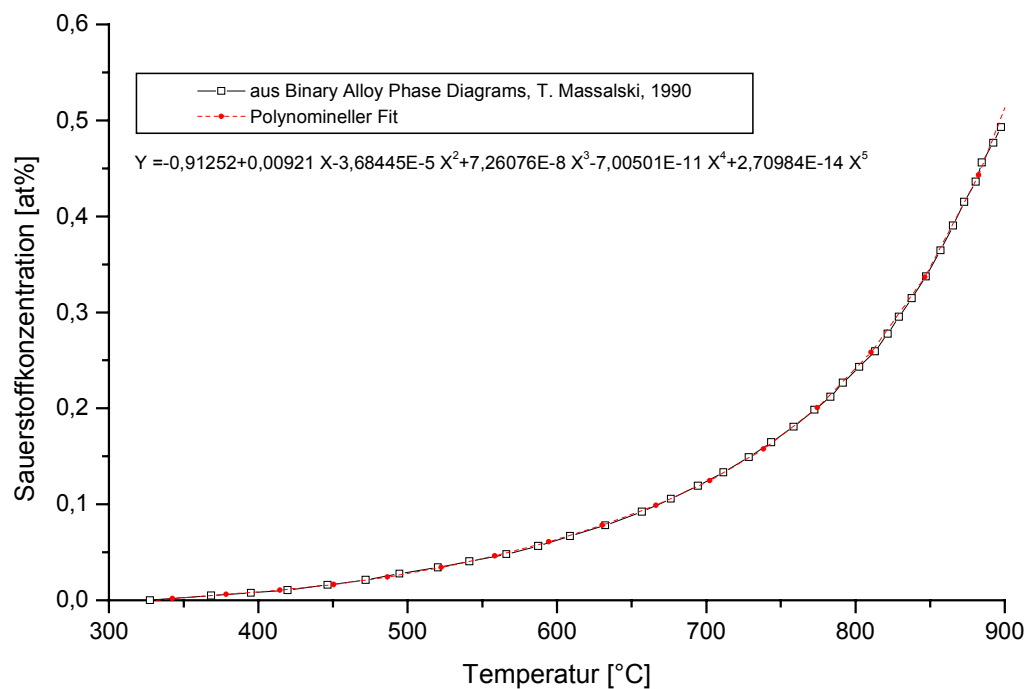


Abbildung 17: Sättigungskonzentration von Sauerstoff in flüssigem Blei. [17]

Mit Gleichung (56) kann die Konzentration des Sauerstoffs an der Oberfläche des Flüssigmetalls berechnet werden. Das jedoch gilt nur dann, wenn die Oberfläche nicht durch oberflächenaktive Substanzen verunreinigt ist und sich ein Gleichgewicht mit der Gasphase ungehindert einstellen kann. Über die Konzentrationsverteilung innerhalb der Metallschmelze können mit dieser Versuchsanordnung keine Aussagen gemacht werden. Betrachtet man die Oberflächenkonzentration über die Zeit, wie in den Experimenten geschehen, können aus deren zeitlicher Änderung unter Zuhilfenahme der Diffusionstheorie Rückschlüsse auf die Konzentrationsverteilung im Inneren der Schmelze gezogen werden.

Alle Messwerte des Sauerstoffanteils in ppm Volumen wurden auf diese Weise in Oberflächenkonzentrationen in at% umgerechnet.

4.1.2. Überprüfung des H_2/H_2O Verhältnisses

Aus dem gemessenen Sauerstoffpartialdruck bei 750°C kann mit Gleichung (49) das erreichte H_2/H_2O Verhältnis bei 750°C berechnet und mit den Einstellungen verglichen werden.

Um das H_2/H_2O Verhältnis bei der Temperatur der Schmelze zu berechnen werden die Gleichungen (49) und (57) kombiniert zu

$$\left(\frac{H_2}{H_2O}\right)_{T_S} = \left[\left(\frac{H_2}{H_2O}\right)_{T_M}^{-2} \cdot \exp\left(\frac{2\Delta G_{T_M}}{RT_M}\right)\right]^{\frac{T_M}{2T_S}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_{T_S}}{RT_S}\right), \quad (62)$$

wobei T_S die Temperatur der Schmelze und T_M die Messtemperatur ist. Die Bildungsenthalpien ΔG_T von Wasser(dampf) müssen mit Gleichung (5) für die entsprechenden hohen Temperaturen berechnet werden. Gegen die daraus resultierenden H_2/H_2O Verhältnisse wurden in Abbildung 18 die gemessenen Partialdrücke aufgetragen.

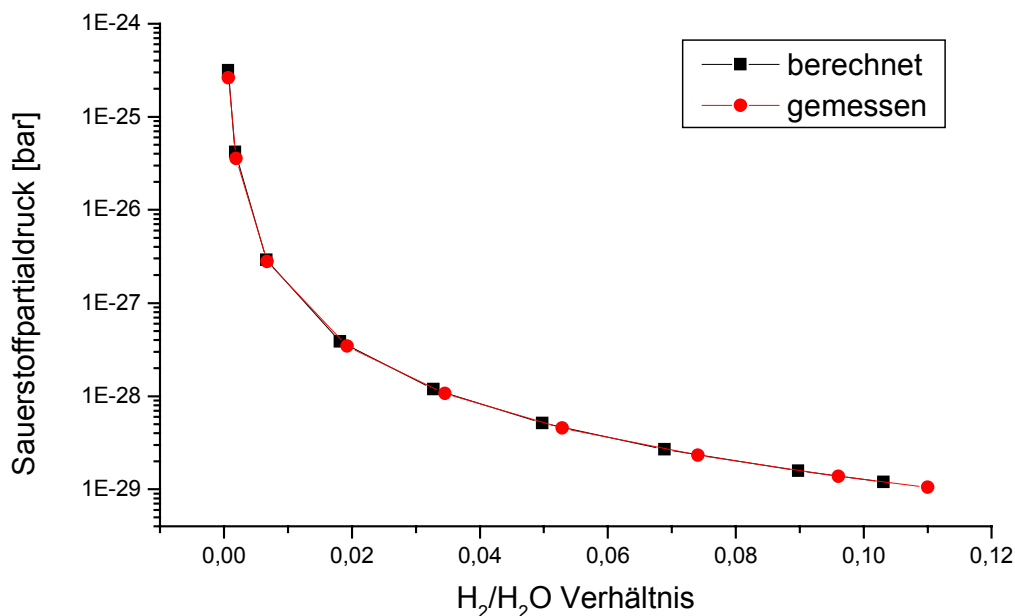


Abbildung 18: Sauerstoffpartialdruck über H_2/H_2O Verhältnis. Berechnet und gemessen nach Messplan 1 mit 680g Pb-Bi bei 430°C.

Zu niedrigen Partialdrücken hin weichen die gemessenen H_2/H_2O Verhältnisse von den Werten ab, die für die gewählten Einstellungen theoretisch ermittelt werden können. Der gemessene Partialdruck liegt trotzdem auf der berechneten Kurve.

Das H_2/H_2O Verhältnis reagiert sehr empfindlich auf die Regelung des Volumenstroms von Argonwasserstoff, besonders im Bereich hoher Verhältnisse, respektive kleiner Partialdrücke. Bei allen Experimenten wurde das eingestellte Verhältnis jedoch mit einem Fehler von max. 2% erreicht.

4.1.3. Berechnung der Diffusionskoeffizienten

Die aus den Messwerten des Sauerstoffpartialdrucks berechneten Konzentrationen werden in Diagrammen gegen die Zeit aufgetragen und in der Analysesoftware Origin einem Fit unterzogen. Dazu wird ein exponentielles Modell verwendet, welches aus der Lösung der Diffusionsgleichung (38) in erster Näherung hervorgeht:

$$y = a + b \cdot e^{-kx} \quad (63)$$

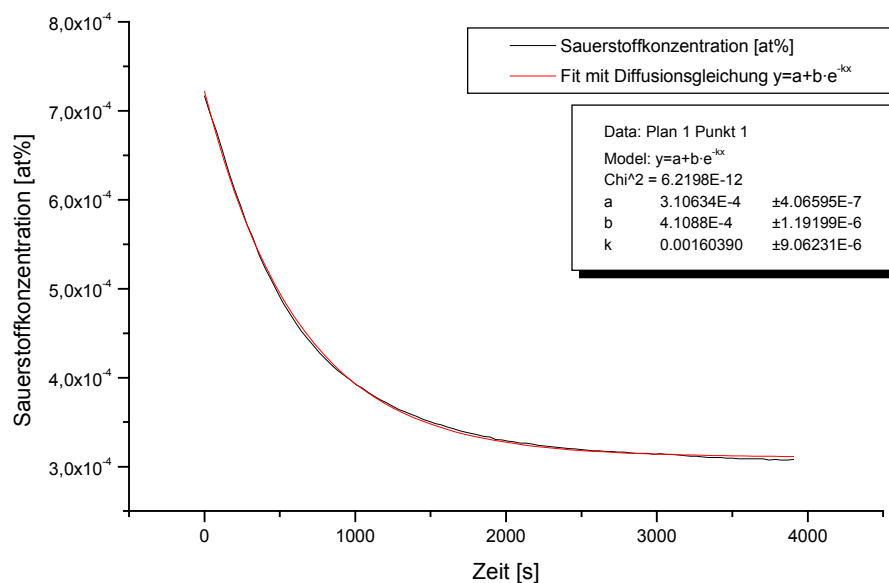
Durch Koeffizientenvergleich erhält man

$$a = c_1 \quad b = (c_0 - c_1) \quad k = -\frac{D\pi^2}{4l^2} \quad (64)$$

wobei c_0 die Anfangskonzentration in der Schmelze, c_1 die Oberflächenkonzentration, D der Diffusionskoeffizient und l die Höhe der Schmelze ist. Der Fit wird durch Anwendung einer Levenberg-Marquart Iteration nach der Methode der kleinsten Quadrate χ^2 optimiert:

$$\chi^2[c(t)] = \sum_{i=1}^n \frac{(c_i - c(t_i))^2}{\sigma_i^2} = \text{Minimum} \quad (65)$$

wobei $c(t)$ die Fitfunktion, i der jeweilige Stützpunkt, $c(t_i)$ der Messwert zur Zeit t_i und σ_i der mittlere quadratische Fehler von c_i ist. Für alle Fits ergeben sich sehr gute Übereinstimmungen. Ein Beispiel zeigt Abbildung 19 für den ersten Messpunkt des Plans 1. Alle Diagramme sind im Anhang zusammengestellt.



Fit-Ergebnis: $c_0 = 7,22 \cdot 10^{-4}$ at%, $c_1 = 3,11 \cdot 10^{-4}$ at%, $D_F = 0,00146$ cm²/s

Abbildung 19 : Fit für Messung Punkt 1 von Messplan 1 (680g Pb-Bi, 430°C).

Aus den Ergebnissen der Fits lassen sich für jede Kurve die Anfangs- und Endkonzentration, sowie der Diffusionskoeffizient berechnen. Dies dient zur ersten Beurteilung der Qualität der Fits. Es werden sehr gute Übereinstimmungen mit den Messwerten gefunden.

Aus den Fit-Parametern wird nach Gleichung (61) der Diffusionskoeffizient für die entsprechende Schmelzenhöhe von etwa 1,5cm für 680g und etwa 3cm für 1400g Pb-Bi bestimmt.

Tabelle 3 : Fit Ergebnisse Messplan 1.

Punkt	a	b	k	c ₀ [at%]	c ₁ [at%]	D _F [cm ² /s]
1	3,11E-04	4,11E-04	0,0016039	7,22E-04	3,11E-04	0,001462581
2	8,67E-05	2,12E-04	0,00178377	2,98E-04	8,67E-05	0,001626603
3	3,05E-05	5,49E-05	0,00160907	8,54E-05	3,05E-05	0,001467296
4	1,69E-05	1,23E-05	0,00130999	2,92E-05	1,69E-05	0,001194568
5	1,09E-05	5,58E-06	0,0012569	1,65E-05	1,09E-05	0,001146155
6	7,85E-06	2,83E-06	0,00131593	1,07E-05	7,85E-06	0,001199984
7	6,06E-06	1,52E-06	0,001242	7,58E-06	6,06E-06	0,001132568
8	5,28E-06	5,52E-07	0,00110405	5,83E-06	5,28E-06	0,001006773

Tabelle 4 : Fit Ergebnisse Messplan 2.

Punkt	a	b	k	c ₀ [at%]	c ₁ [at%]	D _F [cm ² /s]
1	2,76E-04	4,04E-04	0,00287998	6,80E-04	2,76E-04	0,00262623
2	7,84E-05	1,43E-04	0,0042001	2,22E-04	7,84E-05	0,00383003
3	2,82E-05	3,81E-05	0,0040802	6,63E-05	2,82E-05	0,0037207
4	1,62E-05	7,92E-06	0,0036693	2,41E-05	1,62E-05	0,003346
5	1,03E-05	2,66E-06	0,00266093	1,29E-05	1,03E-05	0,00242648

Tabelle 3 zeigt die Zusammenfassung der Fit-Ergebnisse von Messplan 1 (680g Pb-Bi, 430°C), Tabelle 4 von Messplan 2 (1440g Pb-Bi, 430°C). Hier wird vorerst angenommen, dass der Diffusionskoeffizient konstant ist. Damit ergibt sich aus den Ergebnissen von Messplan 1 ein Mittelwert von etwa $D_F = 0,00128 \pm 0,0002$ cm²/s für diese Anordnung. Der Fehler entspricht etwa 16%. Dies ist kein befriedigendes Ergebnis, da die Qualität der Fits (s. auch Abbildung 19) deutlich besser ist. Es muss nach einer anderen Interpretation gesucht werden.

Abbildung 20 zeigt die berechneten Diffusionskoeffizienten für Messplan 1 gegen die jeweilige zu überbrückende Konzentrationsdifferenz aufgetragen, die nach Gleichung (64) durch den Parameter b gegeben ist. Hier lässt sich deutlich eine Konzentrationsabhängigkeit erkennen, wie sie in den Theoretischen Grundlagen in Kapitel 2.6.2.4 in Abbildung 6 gezeigt ist. Es muss also davon ausgegangen werden, dass der Diffusionskoeffizient für den beobachteten Prozess nicht konstant sondern abhängig von der Konzentration ist.

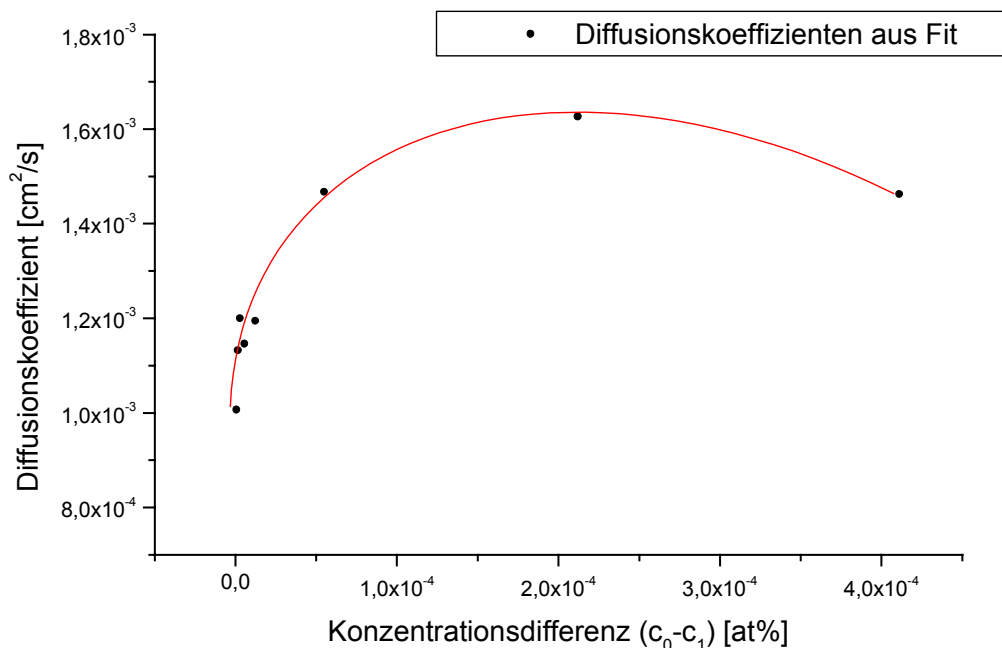


Abbildung 20 : Diffusionskoeffizient über Konzentrationsdifferenz für Ergebnisse des Messplans 1.

Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration führt zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten von Adsorption und Desorption. Aus dem Vergleich von Abbildung 20 mit Abbildung 6 aus Kapitel 2.6.2.4 kann eine schnellere Desorption als Adsorption von Sauerstoff durch das Flüssigmetall erwartet werden. Das wurde in den Experimenten beobachtet.

Ein Vergleich mit dem Literaturwert für den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in flüssigem Blei aus [1], der als konstant mit $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben wird, ergibt eine Abweichung um den Faktor 100. Es muss somit davon ausgegangen werden, dass durch das in der Gasphase beobachtete zeitliche Verhalten der Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche der Schmelze nicht auf die Diffusion von Sauerstoff im Inneren der Schmelze geschlossen werden kann.

4.1.4. Adsorption und Desorption

Wie in Kapitel 2.6.2.3 bereits angedeutet, stellt sich bei einer Änderung des H_2/H_2O Verhältnisses die neue Oberflächenkonzentration nicht sprunghaft ein, sondern in einer endlichen Zeit nach einem exponentiellen Gesetz wie Gleichung (40).

Um die Parameter für diesen Einstellvorgang zu gewinnen, wird das Experiment der Leermessung, also ohne Beladung des Ofens mit Pb-Bi, herangezogen. Abbildung 21 zeigt die Zeitabhängigkeit des Einstellverhaltens nach Änderung des H_2/H_2O Verhältnisses in der leeren Anlage. Der gemessene Volumenanteil Sauerstoff wurde in eine fiktive Oberflächenkonzentration umgerechnet, so als wäre eine unendlich dünne Schicht Pb-Bi vorhanden.

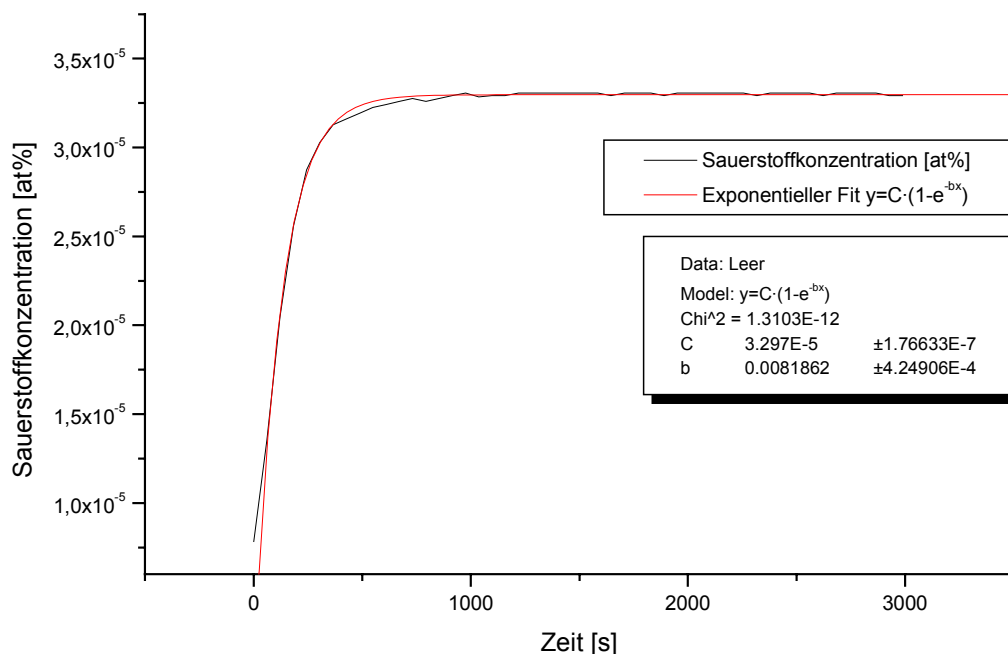


Abbildung 21: Einstellverhalten eines H_2/H_2O Verhältnisses in der leeren Anlage.

Aus dem Fit ergibt sich

$$c_1(t) = c_B \left(1 - e^{-0,0082 \cdot t} \right), \quad (66)$$

wobei c_B die Konzentration vor der Änderung des H_2/H_2O Verhältnisses ist, also die Gleichgewichtskonzentration zu Beginn eines Experiments.

Eine variable Oberflächenkonzentration macht sich vor allem zu Beginn des Diffusionsprozesses bemerkbar. Berechnet man unter Verwendung der erhaltenen Gesetzmäßigkeit mit Gleichung (42) einen Desorptionsvorgang und trägt die Ergebnisse gegen die Zeit auf, so erhält man das Diagramm in Abbildung 22.

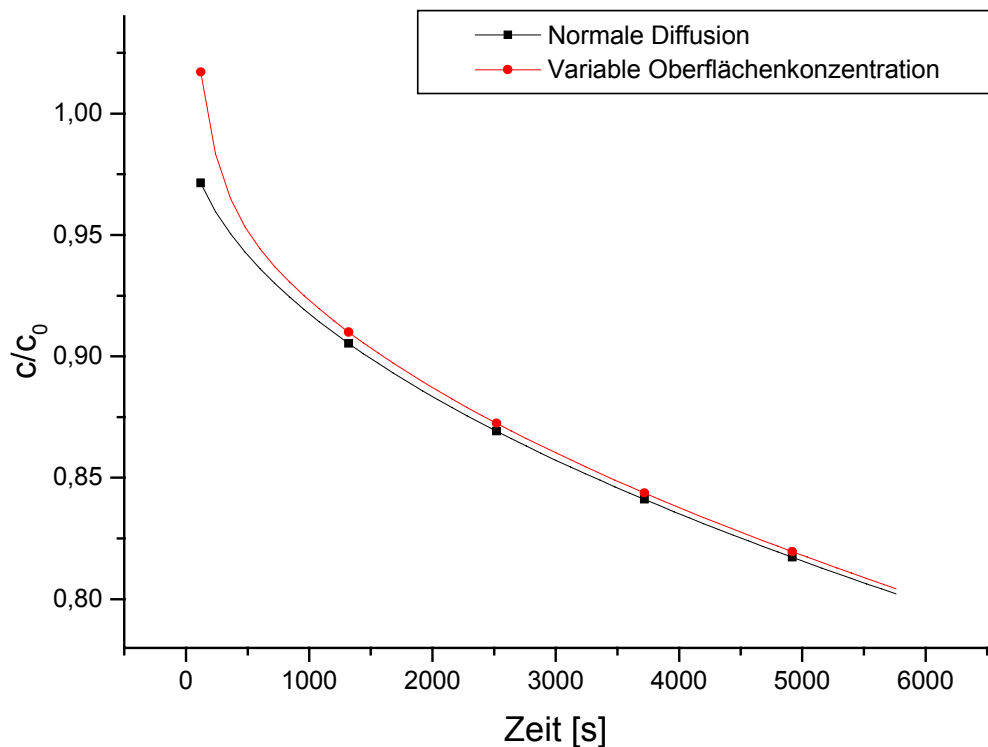


Abbildung 22: Normale Diffusion und Diffusion bei variabler Oberflächenkonzentration.

Die Abweichung von der normalen Diffusion zeigt sich deutlich. Die Desorption beginnt bei einer höheren Konzentration, der Gradient für kleine Zeiten ist größer als bei Diffusion mit konstanter Oberflächenkonzentration. Zu langen Zeiten hin nähern sich die beiden Kurven einander an. Die Diffusion wird also von der zeitlichen Änderung der Oberflächenkonzentration überlagert.

4.1.5. Konzentration im Inneren der Schmelze

Bei einer Masse von 680g Pb-Bi beträgt die Höhe der Schmelze etwa 1,5cm. Mit dem Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in flüssigem Blei von $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ aus [1], kann mit Gleichung (37) die Konzentrationsverteilung innerhalb der Schmelze zu jeder Zeit berechnet werden. Das gilt unter der Voraussetzung, dass die Schmelze in Ruhe ist und die Diffusion nicht durch Konvektion gestört wird. Abbildung 23 zeigt diese Verteilungen für einige Zeiten in einer 1,5 cm hohen Schmelze bei einer Oberflächenkonzentration von c_0 und einer Konzentration von Null innerhalb der Schmelze zu Beginn des Diffusionsvorgangs.

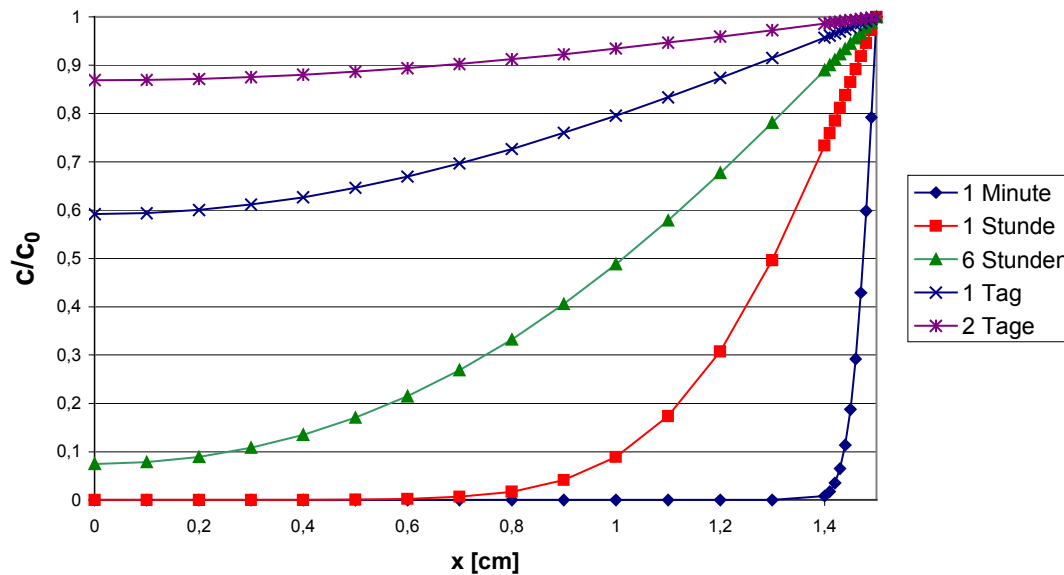


Abbildung 23: Konzentrationsverteilung innerhalb einer Schmelze der Höhe 1,5cm mit Oberflächenkonzentration c_0 zu verschiedenen Zeiten.

Man sieht, dass für das Erreichen einer nahezu homogenen Verteilung der Konzentration c_0 durch Diffusion innerhalb des Flüssigmetalls ein Zeitraum von mehr als 2 Tagen nötig ist. Erst nach etwa 6 Stunden erreichen Sauerstoffatome den Boden der Schmelze, nach einem Tag ist dort eine Konzentration von 60% der Oberflächenkonzentration erreicht. Für höhere Schmelzen benötigt der Konzentrationsausgleich mehr Zeit.

Im Gegensatz zu den theoretischen Überlegungen stellt sich im Experiment dem Anschein nach ein Gleichgewicht bereits nach wenigen Stunden ein. Für die Diffusionskoeffizienten gilt: $D_{exp} \gg D_{theo}$. Dies lässt vermuten, dass durch Messungen in der Gasphase der Diffusionsprozess innerhalb des Flüssigmetalls nicht beobachtet werden kann. Die in Kapitel 4.1.3 berechneten Diffusionskoeffizienten können daher nicht die Diffusion innerhalb der Schmelze beschreiben.

4.1.6. Charakteristische Höhe

Es stellt sich die Frage, welche Kombination von Prozessen durch den zeitlichen Verlauf der Adsorptions- und Desorptionskurven beschrieben wird. Die Kombination der Beschreibungen von variablen Oberflächenkonzentration mit der normaler Diffusion bei konstanter Oberflächenkonzentration innerhalb des Flüssigmetalls erklärt noch nicht das schnelle Erreichen eines Gleichgewichtszustands in der Gasphase. Daher wurde ein anderer Ansatz gewählt.

Ausgehend von der in der Literatur gegebenen Diffusionskonstanten von Sauerstoff in flüssigem Blei [1] von $D = 1.29 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ wurde aus den Fit-Ergebnissen mit Gleichung (64) statt des Diffusionskoeffizienten eine charakteristische Höhe L ermittelt. Diese beschreibt die Dicke der Grenzschicht, in der die stattfindende Diffusion durch eine Messung in der Gasphase detektierbar ist. Die untere Grenze der Detektierbarkeit ergibt sich aus dem Messbereich des Schutzgasmessgeräts, der bis $1.00 \cdot 10^{-21} \text{ bar}$ herab reicht. Das entspricht einer detektierbaren Konzentrationsänderung von etwa $\pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ at\%}$ Sauerstoff in der Gasphase.

Die Konzentrationsänderung in der Gasphase aufgrund des Teilchenaustausch mit der Schmelze durch Diffusion soll ermittelt werden. Mit dem ersten Fickschen Gesetz Gleichung (27) kann der Fluss der Sauerstoffatome durch die Oberfläche der Schmelze berechnet werden. Dazu wird die Lösung (38) der Diffusionsgleichung an der Stelle $x = l$ differenziert und man erhält

$$j = (c_0 - c_1) \frac{2D}{l} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(\frac{D(2n+1)^2 \pi^2}{4l^2} t\right). \quad (67)$$

Anschaulich kann der Fluss oder die Menge der mit dem Flüssigmetall ausgetauschten Sauerstoffatome als Differenz der Flächen unter den Kurven der Konzentrationsverteilung innerhalb des Flüssigmetalls zu zwei Zeiten t_1 und t_2 dargestellt werden. Das ist in Abbildung 24 gezeigt.

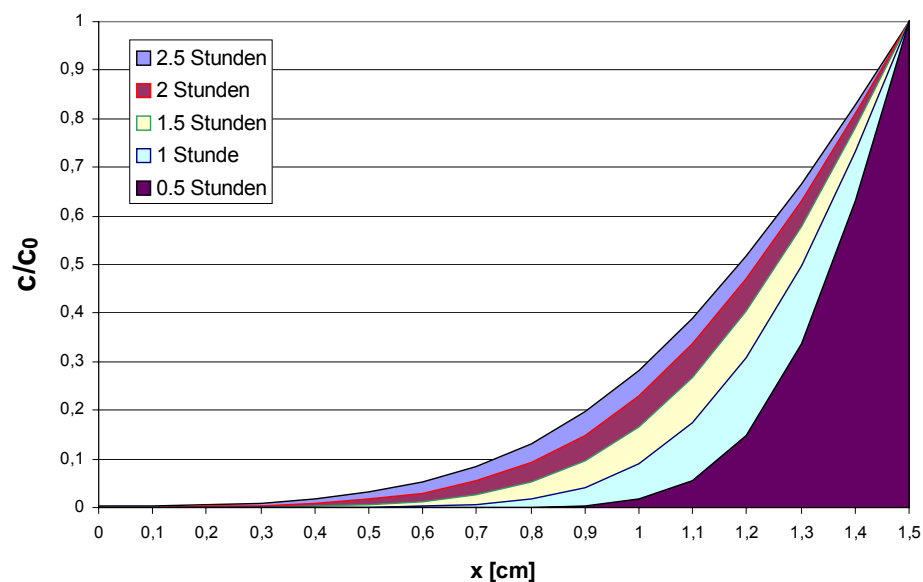


Abbildung 24: Konzentrationsverteilung innerhalb einer Schmelze der Höhe 1,5cm mit Oberflächenkonzentration c_0 zu verschiedenen Zeiten. Die dargestellten Flächen geben die Menge der mit Gasphase ausgetauschten Sauerstoffatome zu den jeweiligen Zeiten an.

Man sieht sofort, dass bei gleichen Zeitabständen, hier jeweils eine halbe Stunde, die Fläche und damit die Anzahl der zwischen Flüssigmetall und Gasphase ausgetauschten Atome schnell kleiner wird. Um die damit verbundene Konzentrationsänderung von Sauerstoff zu ermitteln, wird der Fluss mit Gleichung (67) berechnet und gegen die Zeit aufgetragen. Man erhält das Diagramm in Abbildung 25.

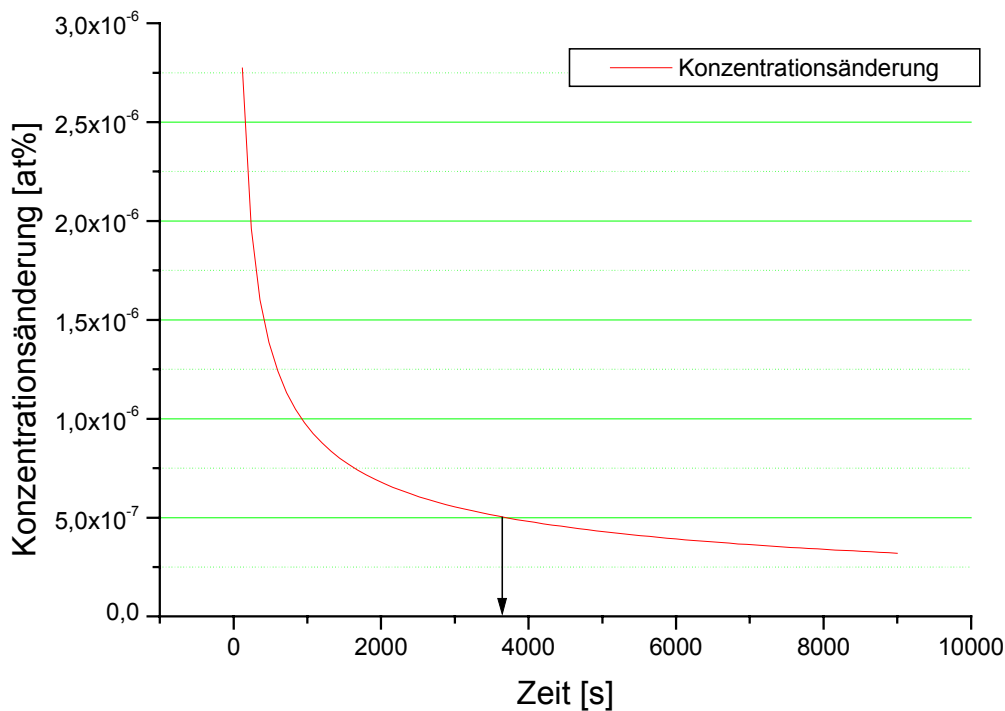


Abbildung 25: Konzentrationsänderung von Sauerstoff in der Gasphase durch Teilchenaustausch an der Oberfläche der Schmelze (Höhe 1,5cm, $D=1.29 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Bereits nach etwa einer Stunde (3600 Sekunden) sinkt die Zahl der zwischen Gasphase und Flüssigmetall ausgetauschten Sauerstoffatome so weit ab, dass die damit verbundene Konzentrationsänderung von weniger als $5 \cdot 10^{-7} \text{ at\%}$ in der Gasphase durch das Messgerät nicht mehr detektiert werden kann.

In Zeiten dieser Größenordnung stellt sich in den Experimenten ein Gleichgewicht ein. Daraus folgt, dass nur ein geringer Teil des Diffusionsprozesses innerhalb des Flüssigmetalls beobachtet werden kann und zwar derjenige innerhalb der Grenzschicht mit der charakteristischen Höhe.

Tabelle 5 : Charakteristische Höhen für Ergebnisse aus Messplan 1 (680g Pb-Bi bei 430°C).

Punkt	k	L [cm]
1	0,0016039	0,14087246
2	0,00178377	0,13358119
3	0,00160907	0,14064596
4	0,00130999	0,15587653
5	0,0012569	0,15913451
6	0,00131593	0,15552433
7	0,001242	0,16008621
8	0,00110405	0,16979323

Tabelle 5 listet beispielhaft die Ergebnisse der Berechnung der charakteristischen Höhen für den Messplan 1 auf. Daraus folgt, dass für eine Flüssigmetallschmelze der Höhe 1,5cm nur die Diffusion innerhalb der Oberflächengrenzschicht von etwa 1,5mm durch Messung des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase detektierbar ist. Aus der berechneten Konzentrationsverteilung innerhalb der Schmelze in Abbildung 23 geht hervor, dass nach einer Stunde in der Grenzschicht von 1,5mm bereits über 70% der Oberflächenkonzentration erreicht ist.

Die charakteristische Höhe ist, ebenso wie der Diffusionskoeffizient, von der auszugleichenden Konzentrationsdifferenz und der Gesamthöhe der Schmelze abhängig. Eine Auftragung aller berechneten Höhen wird in der Zusammenfassung der Ergebnisse dargestellt.

Zur Prüfung des Ansatzes werden die Messdaten von Versuch D1 gewählt. Die berechnete charakteristische Höhe beträgt hier 0,14 cm. Ermittelt man die Desorptionskurve für eine Schmelze dieser charakteristischen Höhe unter Verwendung der Diffusionskonstanten aus der Literatur [1] und trägt sie zusammen mit den Messwerten auf, erhält man Abbildung 26.

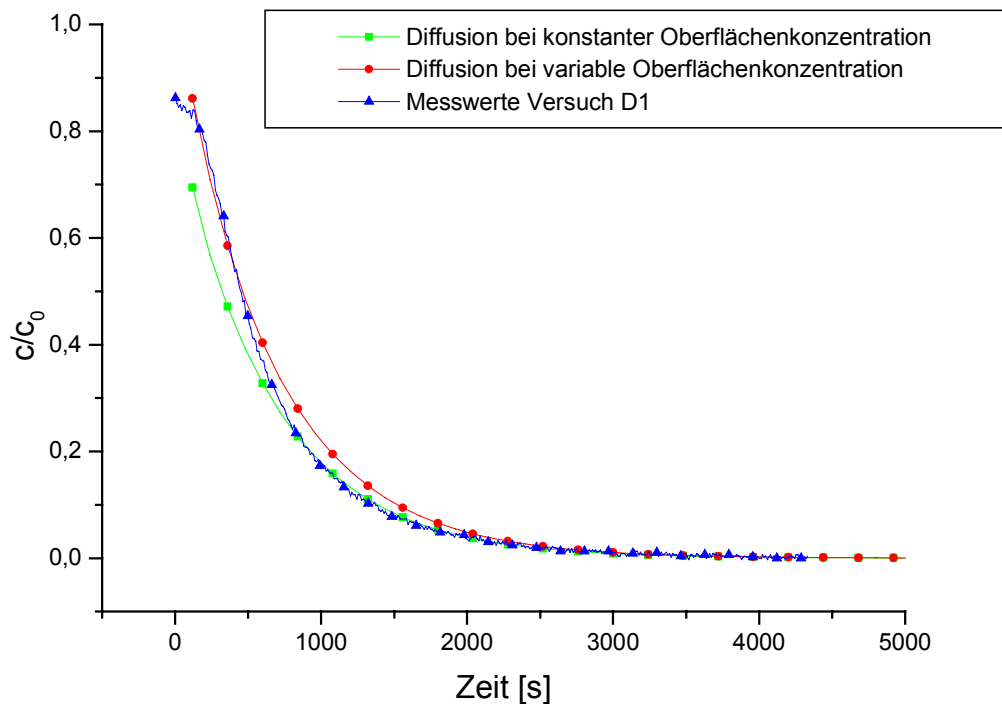


Abbildung 26: Desorption und Diffusion in der Grenzschicht charakteristischer Höhe. Diffusions bei konstanter und variabler Oberflächenkonzentration und Messwerte von Versuch D1 (680g Pb-Bi bei 428°C)

Zu Beginn des Diffusionsprozesses kann das System mit einer variablen Oberflächenkonzentration beschrieben werden, die mit Gleichung (66) berechnet wurde. Mit fortschreitender Zeit nähert sich das System dem Verhalten bei Diffusion mit konstanter Oberflächenkonzentration an. Die Überlagerung der beiden Diffusionsmodelle lässt eine gute Beschreibung des Diffusionsprozesses in der Grenzschicht charakteristischer Höhe zu.

Damit ist gezeigt, dass die gemessenen Adsorptions- und Desorptionskurven das Diffusionsverhalten in einer Grenzschicht der charakteristischen Höhe für gegebene Konzentrationsdifferenz und Gesamthöhe der Schmelze wiedergeben.

Es wird betont, dass bei den Berechnungen für die vorangegangenen Darstellungen der konstante Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in flüssigem Blei aus der Literatur [1] verwendet wurde. Die gute Übereinstimmung der Messdaten mit den Modellbeschreibungen lässt den Schluss zu, dass der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in Blei-Wismut in der gleichen Größenordnung liegt. Das muss durch weitere Experimente in Kombination mit einer Sauerstoffsonde (Kapitel 1.3) überprüft werden.

4.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Messungen und Auswertungen haben folgende Ergebnisse erbracht:

1. Die Adsorption und Desorption von Sauerstoff durch eine Flüssigmetallschmelze ist durch das Sauerstoffkontrollsystem OCS steuerbar,
2. Der Prozess ist reversibel,
3. Wird das H_2/H_2O Verhältnis geändert, stellt sich die neue Oberflächekonzentration nach einem exponentiellen Zeitgesetz ein, welches die Form von Gleichung (40) mit anlagentypischen Parametern hat,
4. Der den zeitlichen Ablauf des Prozesses bestimmende Diffusionskoeffizient ist u.a. von der auszugleichenden Konzentrationsdifferenz abhängig,
5. Wegen 4. erfolgt die Desorption von Sauerstoff schneller, als die Adsorption,
6. Durch eine Messung des Volumenanteils von Sauerstoff in der Gasphase kann nur auf die Diffusion von Sauerstoff in einer Oberflächenschicht der charakteristischen Höhe geschlossen werden,
7. Über die Konzentrationsverteilung innerhalb der Schmelze können keine Aussagen gemacht werden.

In Abbildung 27 sind die aus den Messungen berechneten Diffusionskoeffizienten über der Konzentrationsdifferenz aufgetragen.

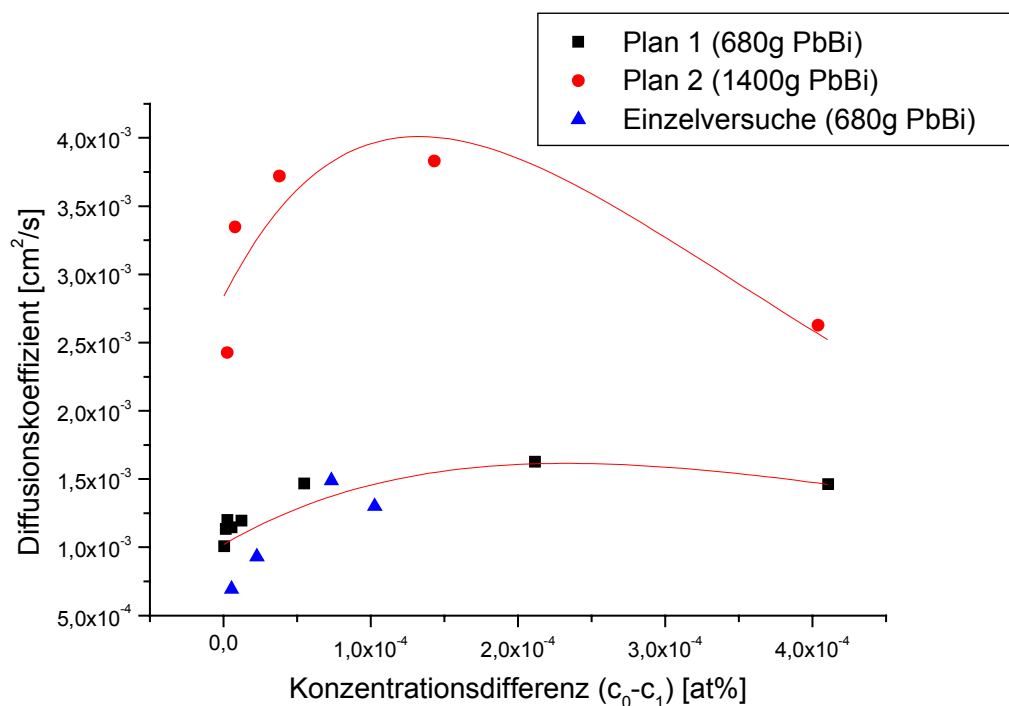


Abbildung 27: Diffusionskoeffizienten über Konzentrationsdifferenz für alle Experimente.

Bei den Experimenten mit 1400g Pb-Bi werden aus den Daten deutlich höhere Koeffizienten berechnet. Das ist nicht darauf zurückzuführen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit ansteigt, wenn die Masse und damit die Höhe der Schmelze zunimmt.

Betrachtet man zwei Systeme, von denen das zweite das doppelte Volumen des ersten besitzt, so müssen zum Ausgleich gleicher Konzentrationsdifferenzen beim zweiten Volumen doppelt so viele Teilchen ausgetauscht werden wie beim ersten. Das führt zu einer höheren Austauschrate zu Beginn des Prozesses im zweiten System, die jedoch schneller absinkt als die Rate im ersten.

Da die Koeffizienten aus den Zeitverläufen der Adsorptions- und Desorptionsvorgänge gewonnen wurden, müssen sie dieses Verhalten wiedergeben. Dies ist der Fall, denn eine höhere Austauschrate bedingt höhere Diffusionskoeffizienten. Die stärkere Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz, die sich in der Krümmung der Kurve zeigt, ist durch den schnelleren Abfall der Austauschrate bedingt. Die ermittelten Koeffizienten beschreiben den durch Diffusion gesteuerten Austausch von Atomen an der Grenzschicht und dürfen nicht mit der Diffusionskonstanten innerhalb der Schmelze verwechselt werden.

Um die beobachteten Prozesse mit der Diffusion innerhalb des Flüssigmetalls in Verbindung zu bringen, wurde die Beschreibung durch die charakteristische Höhe gewählt. Dazu wurde die Diffusionskonstante festgehalten (aus der Literatur [1]) und eine Länge berechnet, die charakteristisch für das zeitliche Verhalten des Prozesses bei gegebener Konzentrationsdifferenz ist. Die aus den Experimenten ermittelten charakteristischen Höhen wurden mit dem Verhältnis von Schmelzenhöhe zu Oberfläche multipliziert und in Abbildung 28 gegen die Konzentrationsdifferenz aufgetragen.

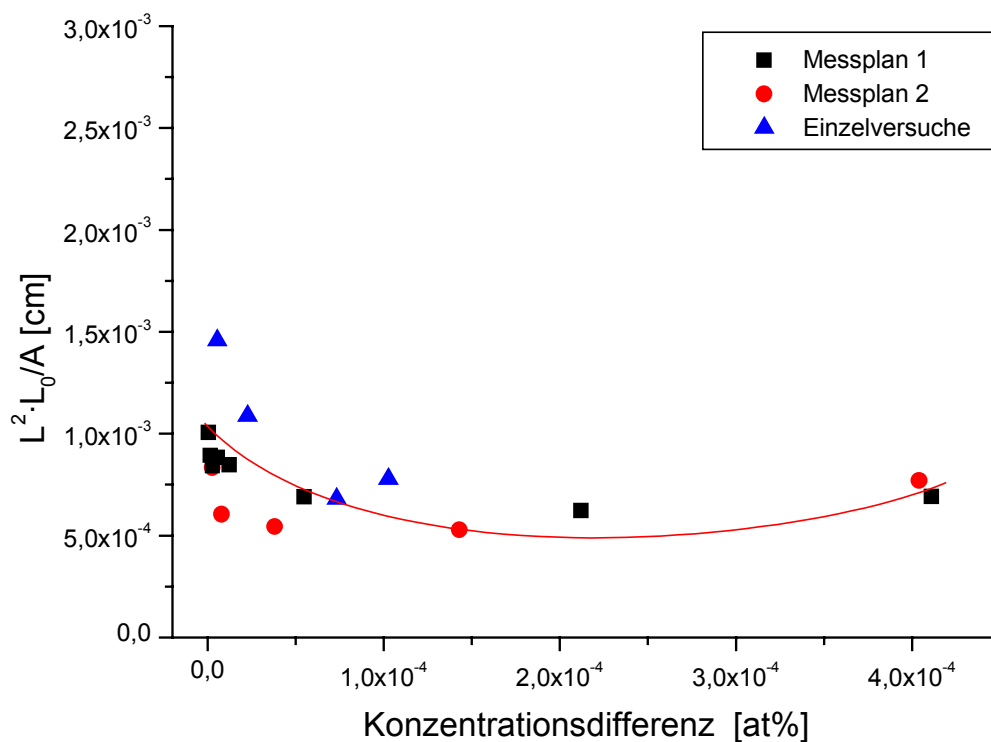


Abbildung 28: Charakteristische Grenzschichtdicke bezogen auf das Schmelzevolumen in Abhängigkeit der Konzentrationsdifferenz.

Je geringer die Konzentrationsdifferenz, desto schneller erfolgt nach Gleichung (39) ein Ausgleich. Bis der Teilchenfluss durch die Oberfläche die Messbarkeitsgrenze erreicht, hat sich schon im Großteil Schmelze eine homogene Konzentration durch Diffusion eingestellt. Die ermittelte Grenzschicht ist entsprechend dick.

Den Anstieg zu hohen Konzentrationsgradienten hin ist auf die große Menge an Teilchen zurückzuführen, die ausgetauscht werden müssen bis ein Ausgleich erreicht ist. Dadurch sinkt die Rate langsamer unter die Messbarkeitsgrenze, wodurch ebenfalls eine größere Grenzschichtdicke berechnet wird.

Damit ist die Interpretation der Messergebnisse abgeschlossen. Es bleibt die Frage offen nach der Zeit, die benötigt wird, bis sich eine homogene Konzentrationsverteilung in einer Schmelze bei gegebenen Randbedingungen einstellt. Da keine Aussagen über die Verteilung im Inneren der Schmelze gemacht werden können, kann die Dauer für die Diffusion im Flüssigmetall nur aus der nach der Zeit aufgelösten Gleichung (39) berechnet werden. In einer Schmelze der Höhe 1,5cm mit einer Anfangskonzentration von Null werden z.B. 95% der Oberflächenkonzentration in etwa 55 Stunden erreicht. Voraussetzung dafür ist eine konstant gehaltene Oberflächenkonzentration, was für das OCS durch den

kontinuierlichen Strom des Ar/H₂/H₂O Gasgemisches über die Flüssigmetalloberfläche gewährleistet ist. Die untersuchten Austauschprozesse an der Grenzfläche stellen also nicht den geschwindigkeitsbegrenzenden Faktor für ein stagnierendes System dar, sondern der Prozess der Verteilung innerhalb der Schmelze.

Betrachtet man einen Kreislauf, oder allgemeiner eine konvektiv stark gemischte Flüssigmetallphase, so hängt die Geschwindigkeit mit der sich in einem solchen System eine homogene Verteilung einstellt davon ab, mit welcher Austauschrate Sauerstoffatome von der Gasphase in die Schmelze übergehen. Diese Rate hängt von der Konzentrationsdifferenz ab, die sich ihrerseits durch die Konvektion ändert. Zur vollständigen Lösung dieses Problems muss die verallgemeinerte Diffusionsgleichung (46) mit Konvektionsterm gelöst werden. Dazu sind Informationen über die Konzentrationsverteilung im Inneren des Flüssigmetalls und dessen Strömung nötig, die z.B. durch Experimente mit Sauerstoffsonden (Kapitel 1.3) erhalten werden. Es ist zu erwarten, dass sich eine homogene Konzentrationsverteilung deutlich schneller einstellt, als durch Diffusion allein.

4.3. Fehlerbetrachtung

Da die Optimierung der Fits so gute Ergebnisse geliefert hat, dass die daraus resultierenden mathematischen Fehler deutlich unterhalb der Messfehler der verwendeten Geräte liegen, wird eine allgemeine Fehlerbetrachtung angestellt.

Für das Schutzgasmessgerät der Firma Zirox wird ein relativer Messfehler von <5% im Bereich bis $1 \cdot 10^{-3}$ ppm bei Normaldruck angegeben. Im Fall des OCS wird jedoch kein freier Sauerstoff der Form O₂ gemessen, sondern der Partialdruck des im Wasserdampf gebundenen Sauerstoffs, der durch Gleichung (49) gegeben ist. Bei der Messung in solchen reduzierenden Gasgemischen kann der Fehler bis $1 \cdot 10^{-15}$ ppm bei etwa 5% erhalten werden. Dazu ist es notwendig die Zuführung des Messgases zum Gerät entsprechend auszulegen (Stahlleitungen, etc.), was bei dem Aufbau von KOCOS mit großer Sorgfalt beachtet wurde. Die guten Übereinstimmungen zwischen experimentell gemessenen und berechneten Größen (z.B. H₂/H₂O Verhältnis) deuten auf einen geringen Fehler innerhalb der Grenzen hin. Die Volumenströme der Gase werden durch Ventile mit eingebauten Durchflussmessern geregelt. Der Fluss wird unter Benutzung der molaren Wärmekapazität des Messgases bestimmt, indem eine definierte Wärmemenge an einer Stelle zugeführt und die Temperaturerhöhung an späteren Ort gemessen wird.

Damit dieses Prinzip funktioniert, müssen die Ventile für ein spezielles Gas geeicht sein. Wie an den Ergebnissen für das gemessene H_2/H_2O Verhältnis in Kapitel 4.1.2 zu sehen, wird die Regelung im Bereich hoher Volumenströme von Wasserstoff ungenau. Der Fehler liegt jedoch unter 2%.

Eine wichtige Rolle spielt die Reinheit der verwendeten Gase. In KOCOS wurde Argon der Reinheit N6.0 genutzt, da ähnliche Experimente mit Argon der Reinheit N5.0 keine befriedigenden Ergebnisse erbracht hatten. Das verwendete Gasreinigungssystem ist wirksam für eine Flaschenfüllung (50l); danach müssen die Patronen gewechselt werden. Nach dem Anschließen einer neuen Gasflasche wurde durch Messung des Sauerstoffgehalts dieses Gases die Wirksamkeit des Reinigungssystems überprüft.

Ein systematischer Fehler in der Auswertung ist durch die Benutzung der Sättigungskonzentration von Sauerstoff in reinem Blei zur Berechnung der aktuellen Konzentration aus dem gemessenen Partialdruck (Kapitel 4.1.1) gegeben. Da reines Blei erst bei etwa 327°C schmilzt, existieren keine Werte für die Sättigungskonzentration unterhalb dieser Temperatur. Für Pb-Bi müssen sie aber existieren, so dass die gesamte Kurve flacher als die in Abbildung 17 verlaufen sollte. In diesem Bereich müssen noch Untersuchungen erfolgen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Für den Betrieb einer Beschleuniger getriebenen Anlage (ADS), in der flüssiges Blei-Wismut als Spallationsmaterial und Kühlfluid verwendet wird, ist eine Kontrolle der Sauerstoffkonzentration im Flüssigmetall zur Minimierung der Korrosionsangriffe unerlässlich.

In dieser Arbeit wurde das Sauerstoffkontrollsystem OCS untersucht, welches über die Regelung des chemischen Potentials in einer über das Flüssigmetall strömenden Gasphase die Sauerstoffkonzentration im Pb-Bi kontrolliert. Dazu wurde die Versuchsanlage KOCOS im Flüssigmetalllabor KALLA aufgebaut, mit der das Zeitverhalten des Konzentrationsausgleichs zwischen Gasphase und Flüssigmetall untersucht wurde.

Bei einer Temperatur von etwa 430°C wurde für zwei Massen Pb-Bi (680g und 1400g) das H_2/H_2O Verhältnisses im Gasstrom variiert und die zeitliche Änderung des Sauerstoffpartialdrucks aufgezeichnet. Aus der Auswertung ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Das OCS bietet die Möglichkeit die Konzentration im Flüssigmetall reversibel einzustellen,
- Der Austausch von Sauerstoff durch die Oberfläche der Schmelze findet schneller statt, als die Verteilung innerhalb der Schmelze durch Diffusion,
- Eine Änderung des Sauerstoffpotentials in der Gasphase wirkt sich nicht sprunghaft aus, sondern stellt sich nach einem exponentiellen Zeitgesetz mit anlagenspezifischen Parametern ein,
- Die Geschwindigkeit des Austauschprozesses ist von der auszugleichenden Konzentrationsdifferenz abhängig,
- Die in der Gasphase messbare Änderung des Sauerstoffpartialdrucks kann als Diffusion in eine Oberflächengrenzschicht der Schmelze mit charakteristischer Höhe interpretiert werden,
- Der geschwindigkeitsbestimmende Prozess, um eine homogene Konzentration innerhalb des Flüssigmetalls zu erreichen, ist die Diffusion innerhalb der Schmelze,
- Durch den kontinuierlichen Volumenstrom des Gasmisches ist eine ausreichende Versorgung und Abtransport von Sauerstoff gewährleistet.

In Kühlkreisläufen, wie sie im Flüssigmetalllabor KALLA aufgebaut werden, ist durch die Konvektion eine gute Durchmischung des Flüssigmetalls gegeben. Da die Diffusion als einschränkender Prozess dadurch entfällt, wird erwartet, dass die Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff in einem Kreislauf deutlich schneller geschieht, als durch eine stagnierende Schmelze. Aufgrund der hohen Austauschgeschwindigkeiten bei hohen Konzentrationsdifferenzen, die in einem solchen Fall durch die Konvektion zusätzlich unterstützt werden, kann das OCS in Kühlkreisläufen zur Regelung der Konzentration des Sauerstoffs im Flüssigmetall eingesetzt werden.

Da über die Konzentrationsverteilung innerhalb des Pb-Bi durch die Messung in der Gasphase keine Aussagen gemacht werden können, werden Experimente der gleichen Art, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, in Kombination mit Sauerstoffsonden (Kapitel 1.3) vorgeschlagen. Aus den Messwerten einer Sauerstoffsonde kann die Sauerstoffkonzentration im Pb-Bi direkt berechnet werden und die Unsicherheit durch die Verwendung von Stoffdaten von reinem Blei wird damit ausgeschlossen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das OCS als ein erfolgversprechendes Konzept zur Kontrolle der Sauerstoffkonzentration in Flüssigmetallen angesehen werden kann. In KALLA ist die Applikation des OCS in Kombination mit Sauerstoffsonden an allen Kreisläufen geplant.

6. Literaturverzeichnis

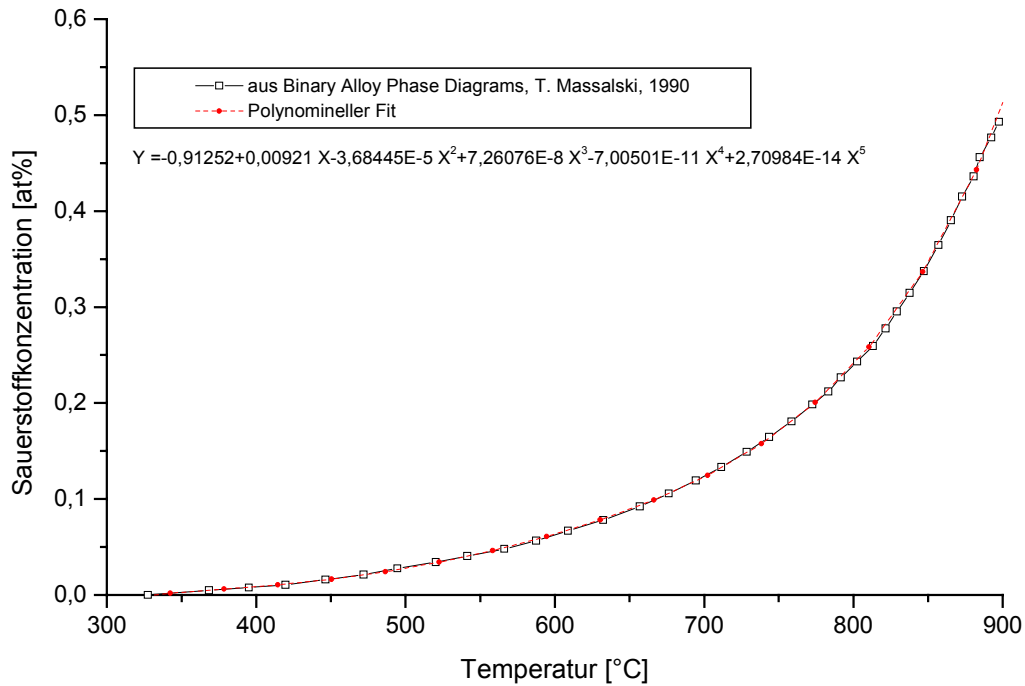
- [1] Bandyopadhyay, G.K., Ray, H.S.
„Kinetics of oxygen dissolution in molten lead“, Metallurgical transactions, Volume 2,
pp. 3055-3061, Nov.1971
- [2] Bronstein, I.N., et. al.
„Taschenbuch der Mathematik“, 1. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am
Main, 1993
- [3] Carminati, F., Klapisch, R., Revol, J.P., Roche, Ch., Rubio, J.A., Rubbia, C.
„An Energy Amplifier For Cleaner and Inexhaustible Nuclear Energy Production
Driven by a Particle Beam Accelerator“, CERN/AT/93-47 (ET), Nov. 1, 1993
- [4] Crank, J.
„The Mathematics of Diffusion“, Second Edition, Clarendon Press, Oxford 1975
- [5] Fischer, W.A., Ackermann, W.
„Unmittelbare elektrochemische Ermittlung des Sauerstoffgehaltes von
Eisenschmelzen“, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 36. Jahrgang, 9, pp. 643-648,
1965
- [6] Geiger, G.H., Poirier, D.R.
„Transport phenomena in metallurgy“, Second Printing, Addison-Wesley Publishing,
1980
- [7] Gericke, K.H.
„Physikalische Chemie 1“, <http://www.tu-bs.de/institute/pci/aggericke/PC1/>, Institut
für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität
Braunschweig, 1998
- [8] Gerthsen, C., Vogel, H.
„Physik“, 17. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1993
- [9] Iida, T., Guthrie, R.
„The physical properties of liquid metals“, Paperback, Clarendon Press, Oxford,
1993
- [10] Jost, W.
„Diffusion in Solids, Liquids, Gases“, Sixth Printing, Academic Press, NewYork,
1970
- [11] Knebel, J.U., et. al.
„HGF-Strategiefonds-Projekt: Thermohydraulische und materialspezifische
Untersuchungen zur Realisierung einer Beschleuniger getriebenen
Anlagenanordnung zur Transmutation von Aktiniden.“, Projekt Nukleare
Sicherheitsforschung. Jahresbericht 1999. Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6480
(August 2000) S.656-82

- [12] Knebel, J.U., Heusener, G.
„Research on Transmutation and Accelerator-Driven Systems at
Forschungszentrum Karlsruhe“, Internationale Zeitschrift für Kernenergie, Heft 6,
Juni 2000, pp. 350-358
- [13] Knebel, J.U., Müller, G., Schumacher, G.
„Gas-phase oxygen control processes for lead/bismuth loops and Accelerator Driven
Systems“, Jahrestagung Kerntechnik, Karlsruhe, 18.-20. Mai 1999, Bonn, Inforum
GmbH, 1998, S. 645-49
- [14] Kortüm, G.
„Einführung in die chemische Thermodynamik“, 4. Auflage, Vandenhoeck &
Ruprecht, Göttingen, 1963
- [15] Magill, J.
„A short history of Accelerator Driven Systems“,
<http://itumagill.fzk.de/ADS/history.html>, Forschungszentrum Karlsruhe, Sep. 1997
- [16] Markov, V.
Persönliche Mitteilung und Vortrag „Corrosion of structural materials in Pb-Bi and
Pb“, Sem. on Lead Cooled Fast Reactors, Cadarache, Sep. 22-23, 1997
- [17] Massalski, T., Herausgeber
„Binary alloy phase diagrams“, Second Edition, ASM International, Ohio, 1990
- [18] Mortimer, C.E.
„Chemie“, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1986
- [19] Müller, G.
„Korrosionsverhalten von Stählen in flüssigem Blei nach Behandlung mit
hochenergetischen gepulsten Elektronenstrahlen“, Dissertation, Universität
Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA
6422, 2000
- [20] Müller, G., Schumacher, G.
„Application of GESA for improvement of corrosion resistance of steel in liquid lead“
in ‚Physics of intense light ion beams, production of high energy density in matter,
and pulsed power application‘ edited by H.-J. Bluhm, FZKA Report 6205, 1998
- [21] Müller, G., Schumacher, G., Zimmermann, F.
„Investigation on oxygen controlled liquid lead corrosion of surface treated steels“,
Journal of Nuclear Materials, 278 (2000), pp. 85-95, 2000
- [22] Renner, P., Herausgeber
„Kleine Enzyklopädie Physik“, 2. Auflage, VEB Bibliographisches Institut, Leipzig,
1988
- [23] Rubbia, C., Rubia, J.A., Buono, S., Carminati, F., Fiétier, F. Galvez, J., Gelès, C., Kadi,
Y., Klapisch, R., Mandrillon, P., Rovol, J.P., Roche, Ch.
„Conceptual Design of a Fast Neutron Operated High Power Energy Amplifier“,
CERN/AT/95-44 (ET), Sep.1995

- [24] Sigrist, P.
Dissertation „Bestimmung der Diffusion und Löslichkeit von Gasen in einigen Metallegierungen“, Technische Hochschule Zürich, 1978
- [25] Stöcker, H.
„Taschenbuch der Physik“, 1. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1993
- [26] Upadhyaya, G.S., Dube, R.K.
„Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics“, First Edition, Pergamon Press, 1977
- [27] Voss, Z.
Persönliche Mitteilungen, Juni 2000

7. Anhang

7.1. Sättigungskonzentration von Sauerstoff in flüssigem Blei

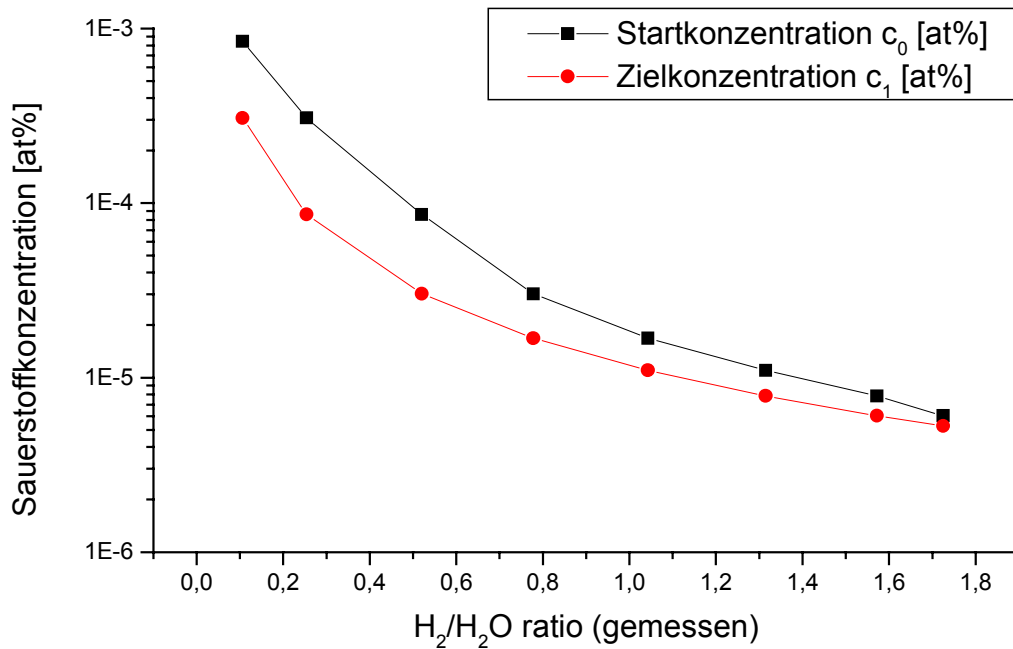


7.2. Detaillierte Auswertung Messplan 1

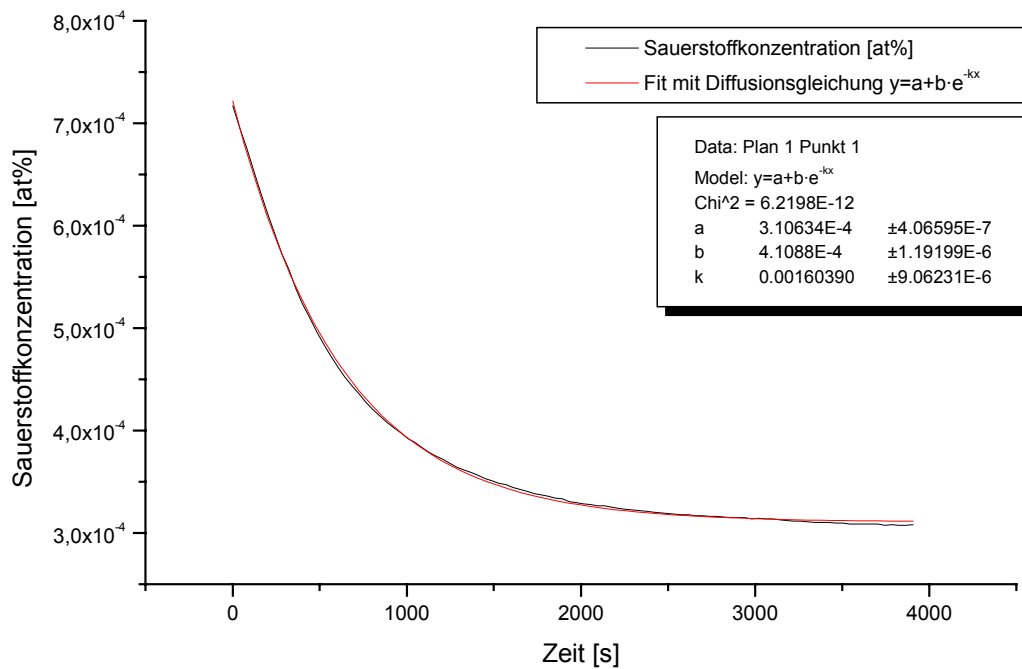
KOCOS - Kinetics of Oxygen Control Systems – Plan 1 mit 680g PbBi
<i>Konstante Temperatur ca. 430°C</i>
Konstanter Gesamtdurchfluß Gas 18 l/h = 300 sccm

Punkt Nr	Ar [sccm]	Ar+5%H ₂ [sccm]	H ₂ /H ₂ O ratio eingestellt	H ₂ /H ₂ O ratio gemessen	c ₀ [at%] gemessen	c ₁ [at%] gemessen
Start	297	3	0,048	0,053	8,43E-4	8,43E-4
1	294	6	0,097	0,106	8,43E-4	3,07E-4
2	285	15	0,242	0,254	3,07E-4	8,61E-5
3	269	31	0,508	0,520	8,61E-5	3,02E-5
4	254	46	0,743	0,778	3,02E-5	1,68E-5
5	238	62	1,001	1,043	1,68E-5	1,10E-5
6	222	78	1,260	1,315	1,10E-5	7,85E-6
7	207	93	1,502	1,572	7,85E-6	6,05E-6
8	198	102	1,647	1,725	6,05E-6	5,28E-6

Konzentrationen über H_2/H_2O Verhältnis:

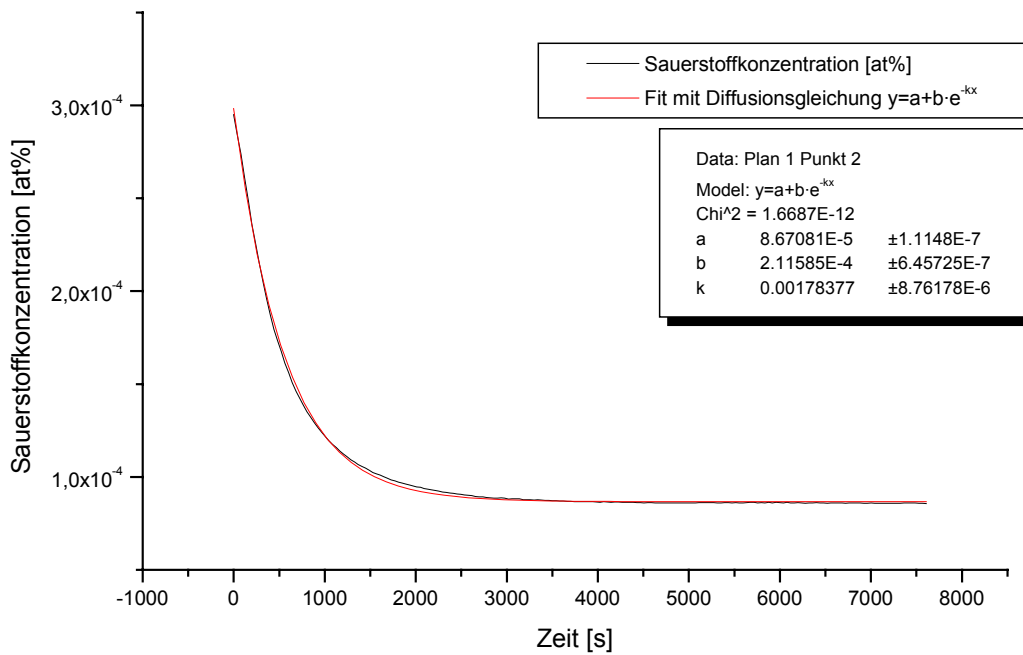


Punkt 1:



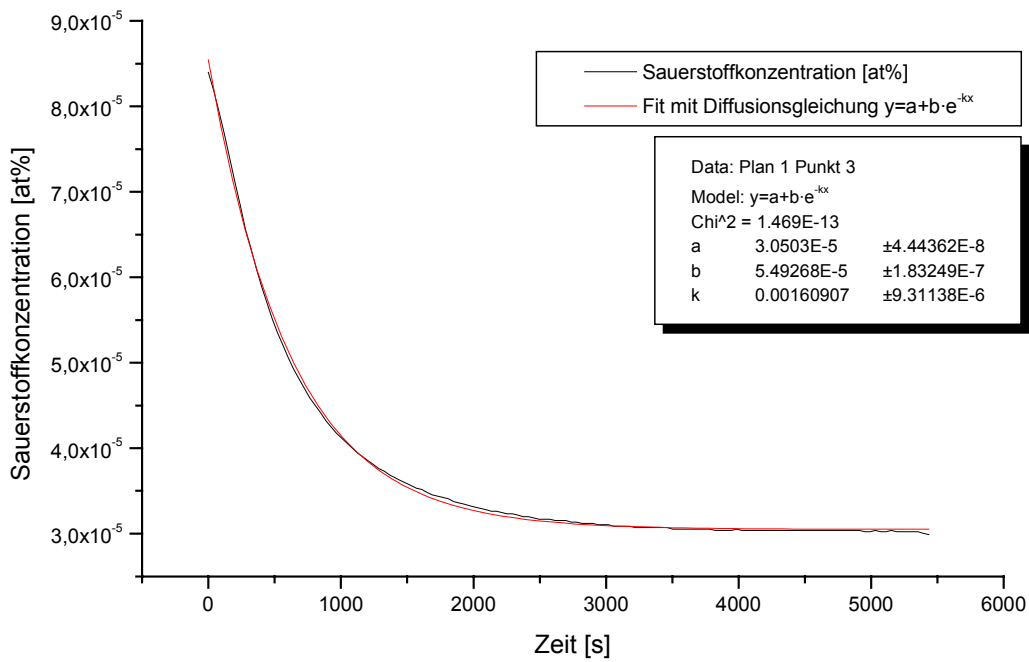
Fit-Ergebnis: $c_0 = 7,22 \cdot 10^{-4}$ at%
 $c_1 = 3,11 \cdot 10^{-4}$ at%
 $D_F = 0,00146$ cm²/s

Punkt 2:



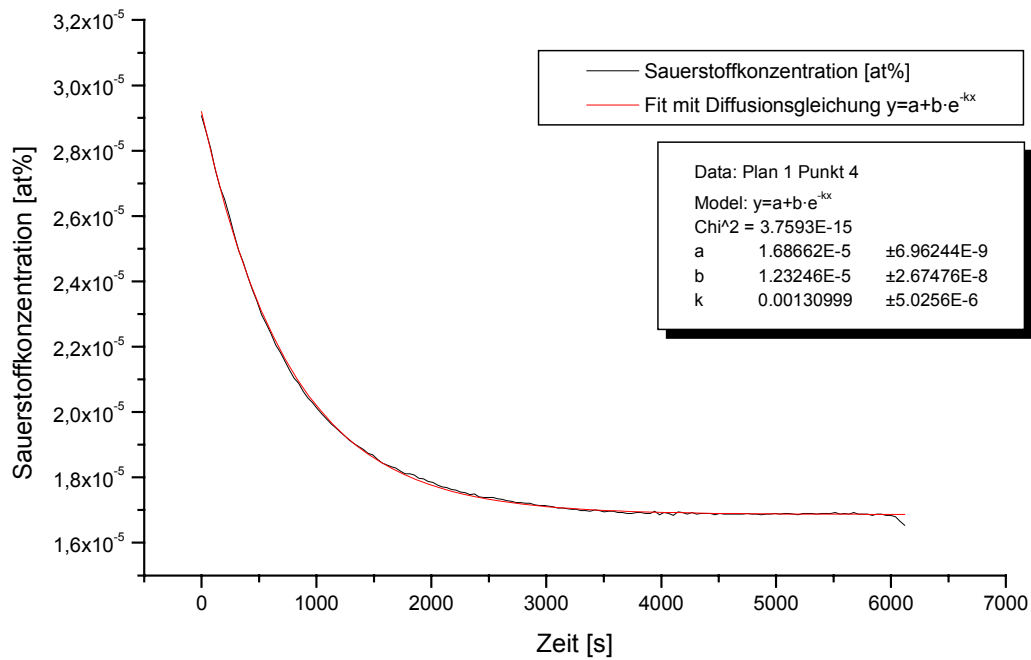
Fit-Ergebnis: $c_0 = 2,98 \cdot 10^{-4}$ at%
 $c_1 = 8,67 \cdot 10^{-5}$ at%
 $D_F = 0,00163$ cm²/s

Punkt 3:



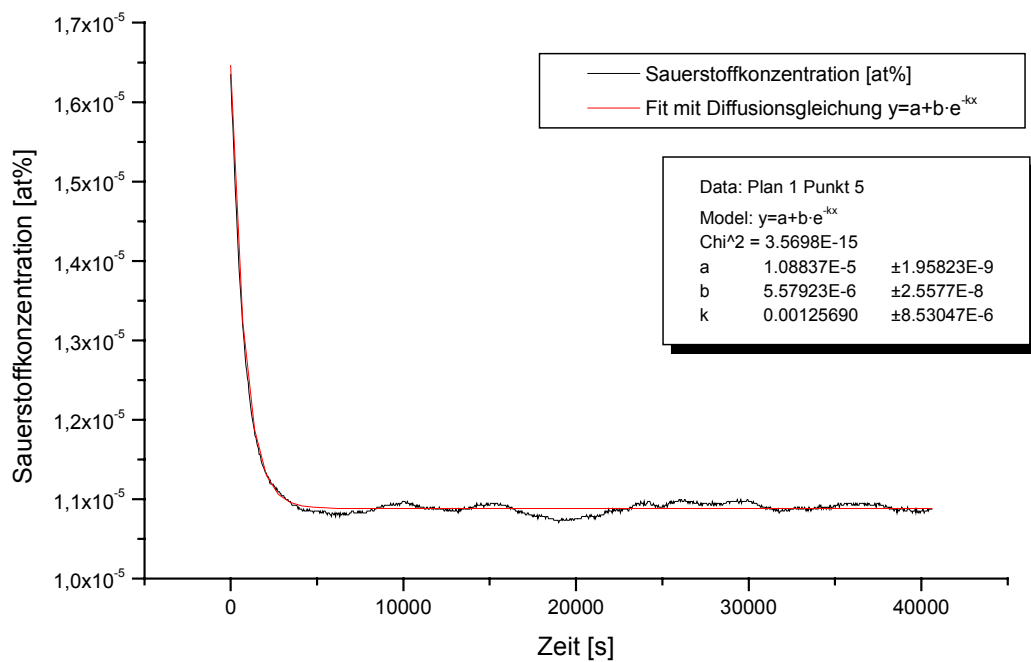
Fit-Ergebnis: $c_0 = 8,54 \cdot 10^{-5}$ at%
 $c_1 = 3,05 \cdot 10^{-5}$ at%
 $D_F = 0,00146$ cm²/s

Punkt 4:



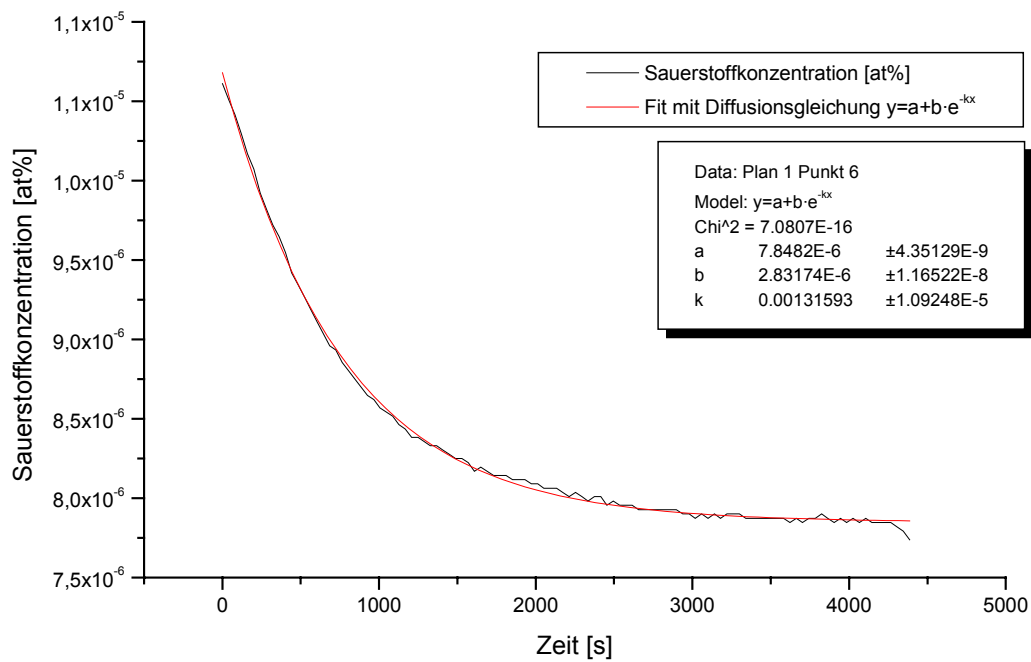
Fit-Ergebnis: $c_0 = 2,92 \cdot 10^{-5}$ at%
 $c_1 = 1,69 \cdot 10^{-5}$ at%
 $D_F = 0,00119$ cm²/s

Punkt 5:



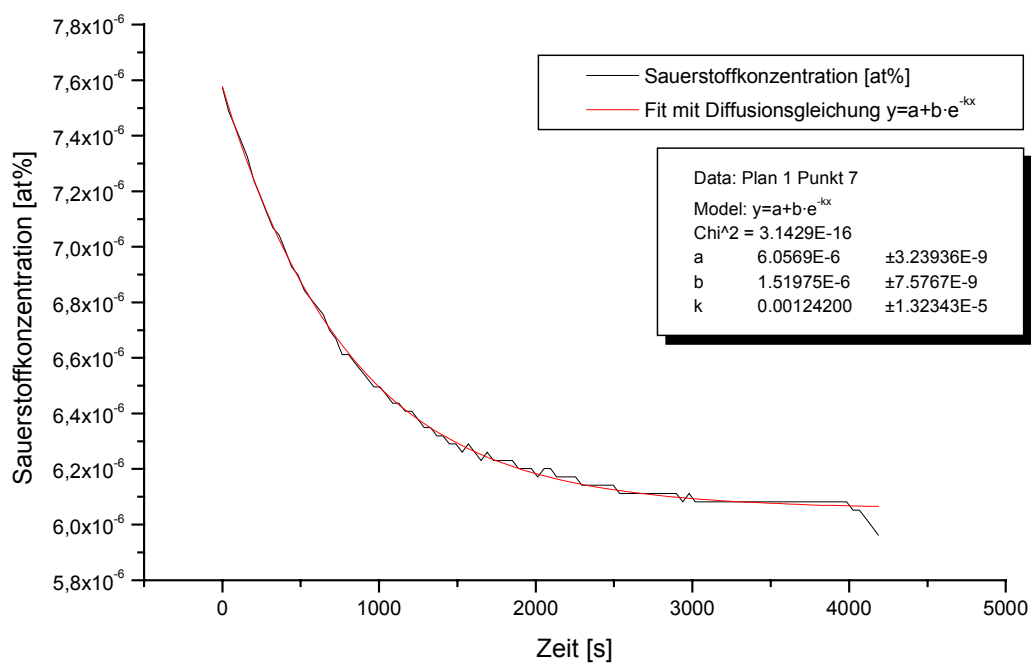
Fit-Ergebnis: $c_0 = 1,65 \cdot 10^{-5}$ at%
 $c_1 = 1,09 \cdot 10^{-5}$ at%
 $D_F = 0,00115$ cm²/s

Punkt 6:



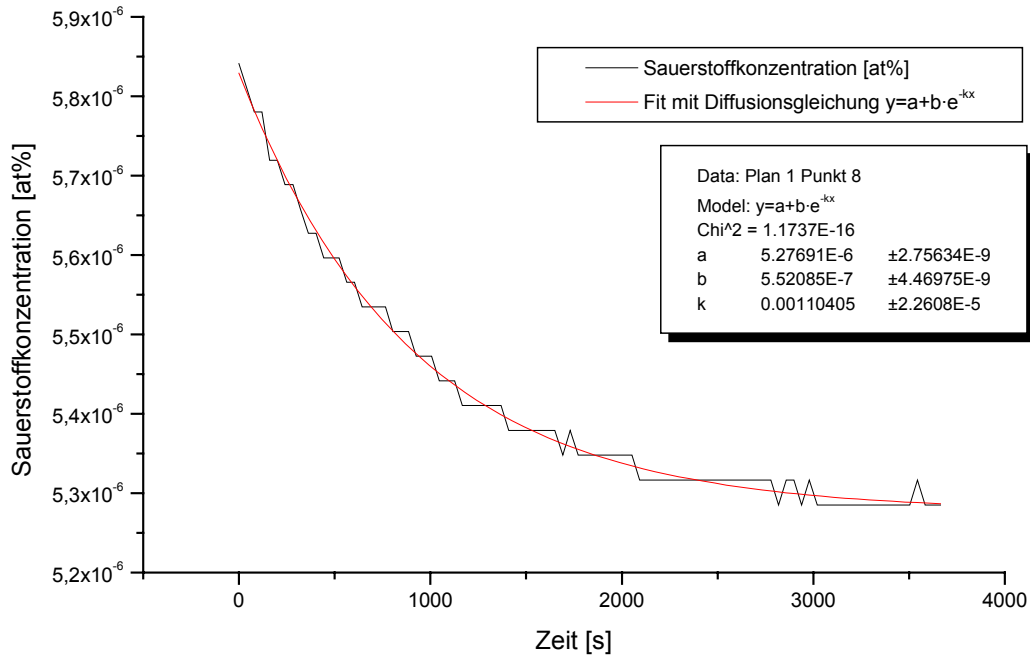
Fit-Ergebnis: $c_0 = 1,07 \cdot 10^{-5}$ at%
 $c_1 = 7,85 \cdot 10^{-6}$ at%
 $D_F = 0,00120$ cm²/s

Punkt 7:



Fit-Ergebnis: $c_0 = 7,58 \cdot 10^{-6}$ at%
 $c_1 = 6,06 \cdot 10^{-6}$ at%
 $D_F = 0,00113$ cm²/s

Punkt 8:

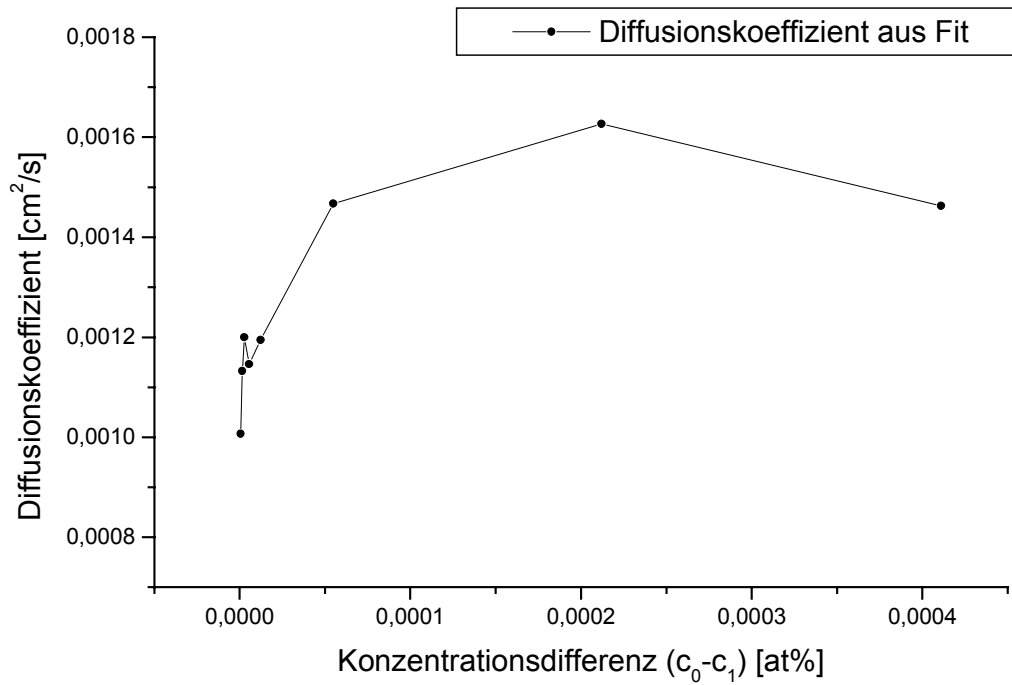


Fit-Ergebnis: $c_0 = 5,83 \cdot 10^{-6}$ at%
 $c_1 = 5,28 \cdot 10^{-6}$ at%
 $D_F = 0,00100$ cm²/s

Zusammenfassung Fit-Ergebnisse Plan 1:

Punkt	a	b	k	c ₀	c ₁	D _F	L
1	3,11E-04	4,11E-04	0,0016039	7,22E-04	3,11E-04	0,001462581	0,14087246
2	8,67E-05	2,12E-04	0,00178377	2,98E-04	8,67E-05	0,001626603	0,13358119
3	3,05E-05	5,49E-05	0,00160907	8,54E-05	3,05E-05	0,001467296	0,14064596
4	1,69E-05	1,23E-05	0,00130999	2,92E-05	1,69E-05	0,001194568	0,15587653
5	1,09E-05	5,58E-06	0,0012569	1,65E-05	1,09E-05	0,001146155	0,15913451
6	7,85E-06	2,83E-06	0,00131593	1,07E-05	7,85E-06	0,001199984	0,15552433
7	6,06E-06	1,52E-06	0,001242	7,58E-06	6,06E-06	0,001132568	0,16008621
8	5,28E-06	5,52E-07	0,00110405	5,83E-06	5,28E-06	0,001006773	0,16979323

Mittelwert	0,001279566
StdAbw.	0,000212654
Fehler%	16,61924621

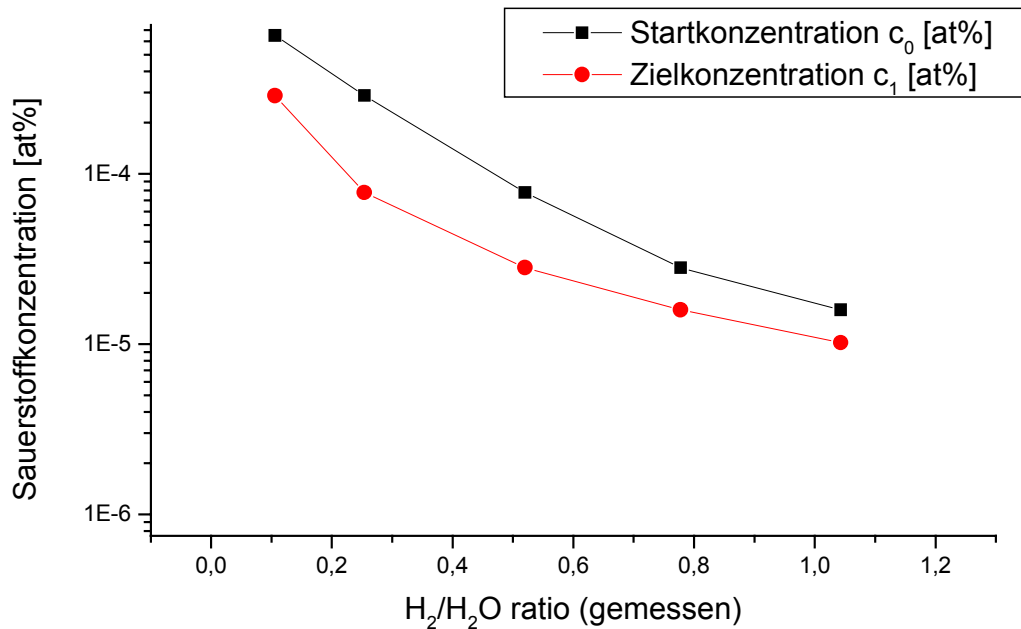
Diffusionskoeffizient über Konzentrationsdifferenz:

7.3. Detaillierte Auswertung Messplan 2

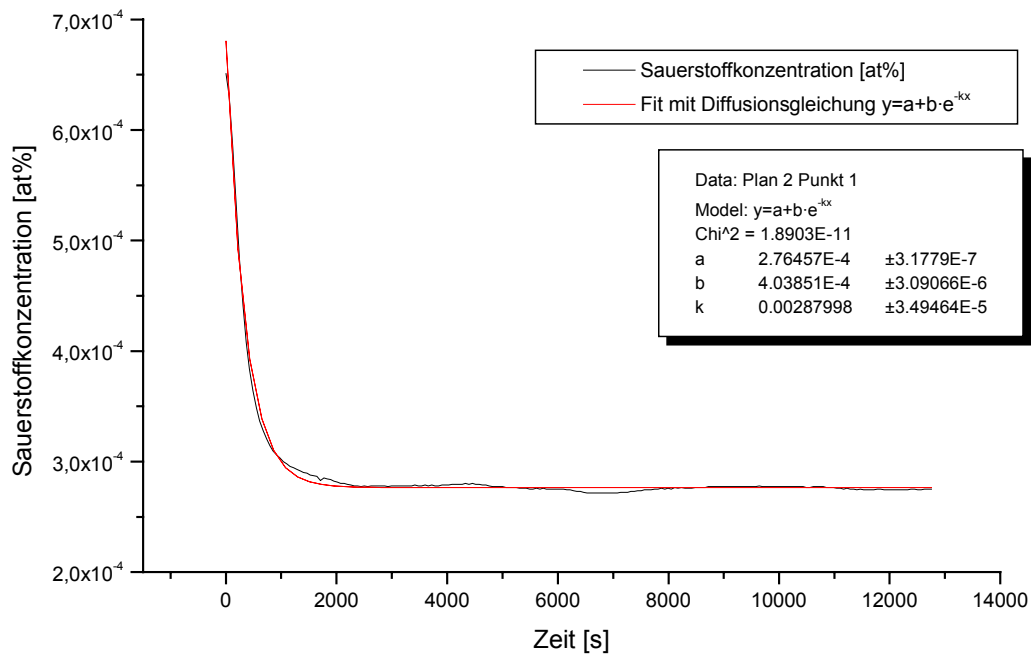
KOCOS - Kinetics of Oxygen Control Systems – Plan 2 mit 1400g PbBi						
<i>Konstante Temperatur ca. 430°C</i>						
Konstanter Gesamtdurchfluß Gas 18 l/h = 300 sccm						

Punkt Nr	Ar [sccm]	Ar+5%H ₂ [sccm]	H ₂ /H ₂ O ratio eingestellt	H ₂ /H ₂ O ratio gemessen	c ₀ [at%] gemessen	c ₁ [at%] gemessen
Start	297	3	0,048	0,063	6,50E-4	6,50E-4
1	294	6	0,097	0,114	6,50E-4	2,88E-4
2	285	15	0,242	0,272	2,88E-4	7,77E-5
3	269	31	0,508	0,548	7,77E-5	2,81E-5
4	254	46	0,743	0,810	2,81E-5	1,59E-5
5	238	62	1,001	1,097	1,59E-5	1,02E-5

Konzentrationen über H₂/H₂O Verhältnis:

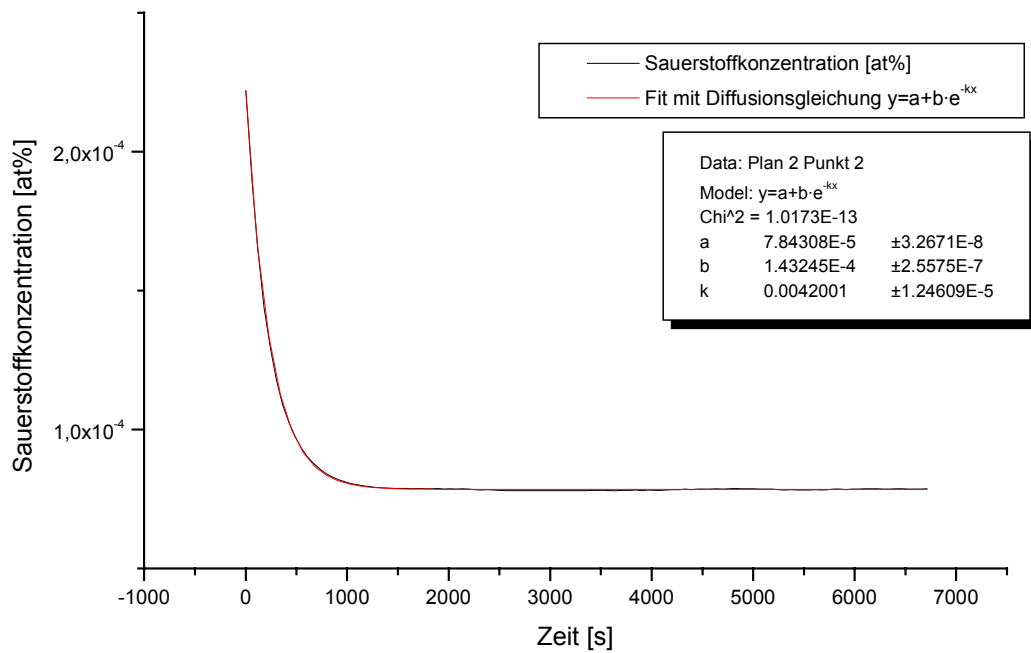


Punkt 1:



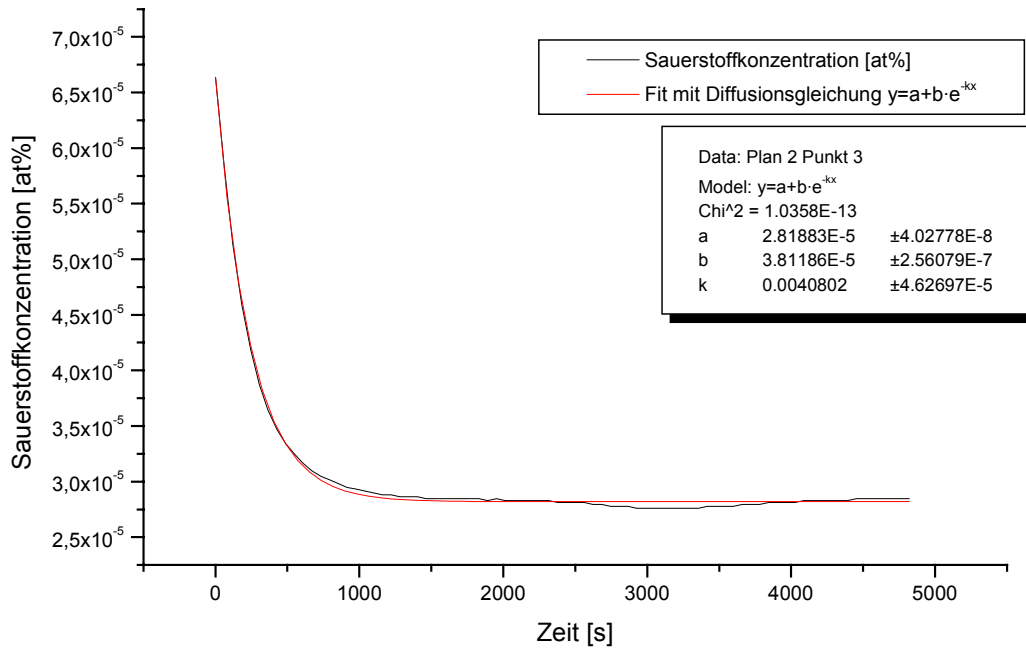
Fit-Ergebnis: $c_0 = 6,80 \cdot 10^{-4}$ at%
 $c_1 = 2,76 \cdot 10^{-4}$ at%
 $D_F = 0,00262623$ cm²/s

Punkt 2:



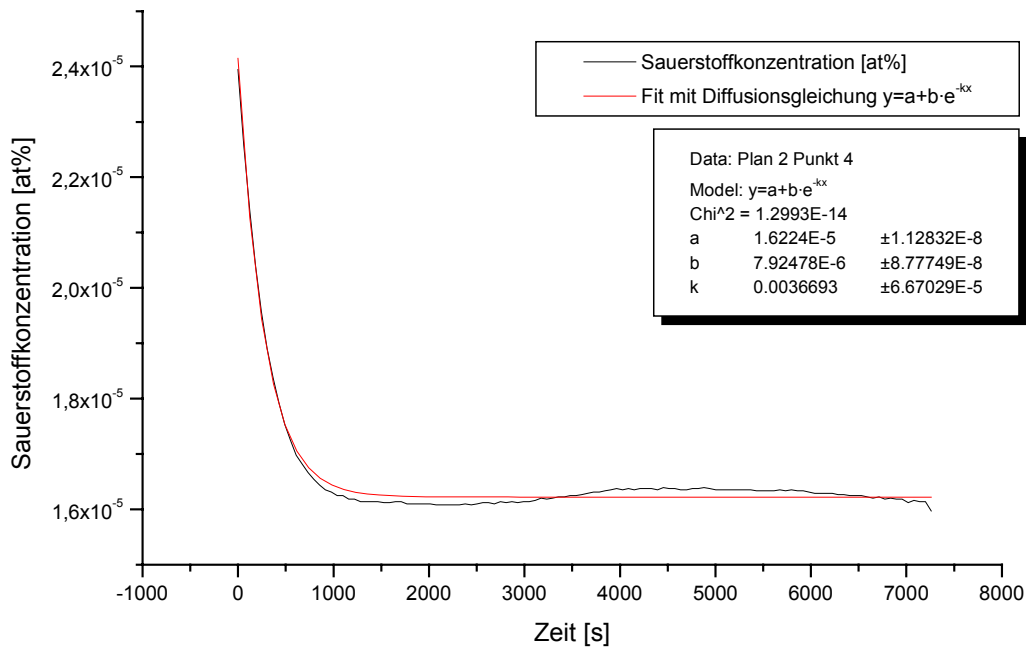
Fit-Ergebnis: $c_0 = 2,22 \cdot 10^{-4}$ at%
 $c_1 = 7,84 \cdot 10^{-4}$ at%
 $D_F = 0,00383003$ cm²/s

Punkt 3:



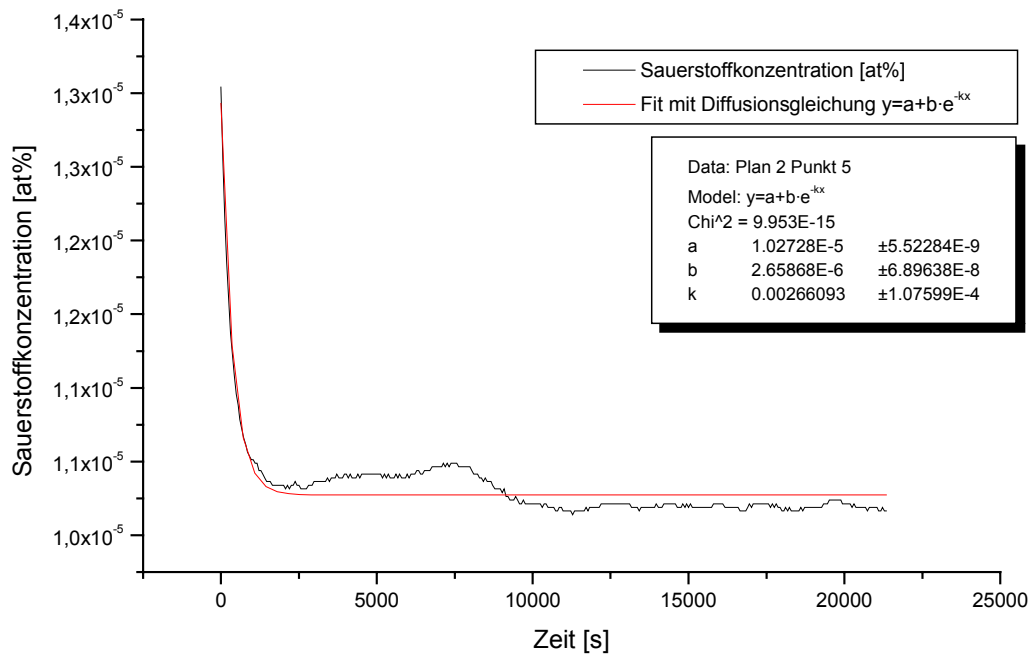
Fit-Ergebnis: $c_0 = 6,63 \cdot 10^{-5}$ at%
 $c_1 = 2,82 \cdot 10^{-5}$ at%
 $D_F = 0,0037207$ cm²/s

Punkt 4:



Fit-Ergebnis: $c_0 = 2,41 \cdot 10^{-5}$ at%
 $c_1 = 1,62 \cdot 10^{-5}$ at%
 $D_F = 0,003346$ cm²/s

Punkt 5:

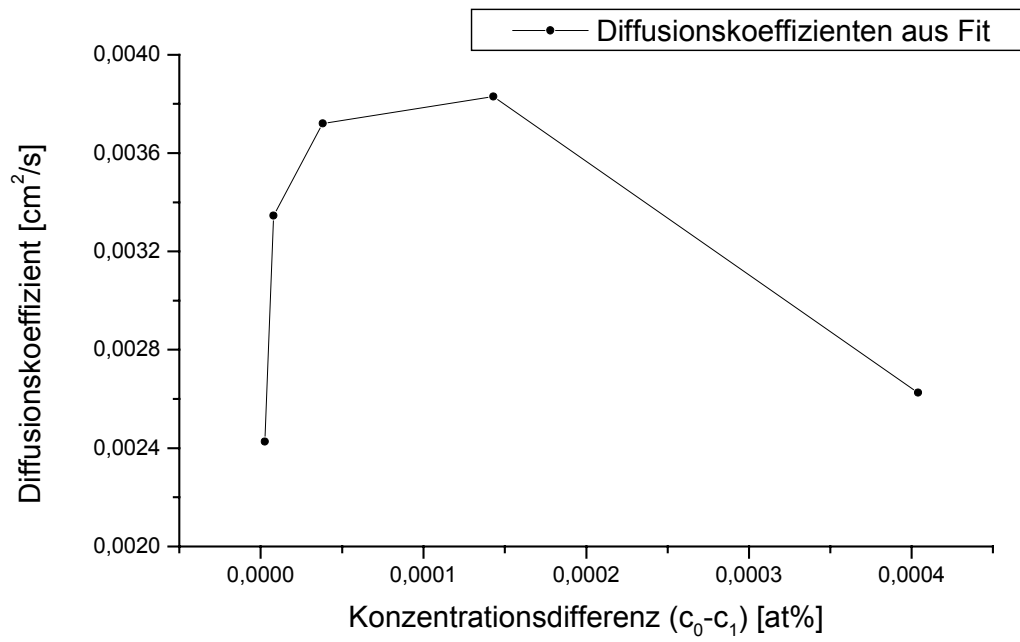


Fit-Ergebnis: $c_0 = 1,29 \cdot 10^{-5}$ at%
 $c_1 = 1,03 \cdot 10^{-5}$ at%
 $D_F = 0,00242648$ cm²/s

Zusammenfassung Fit-Ergebnisse Plan 2:

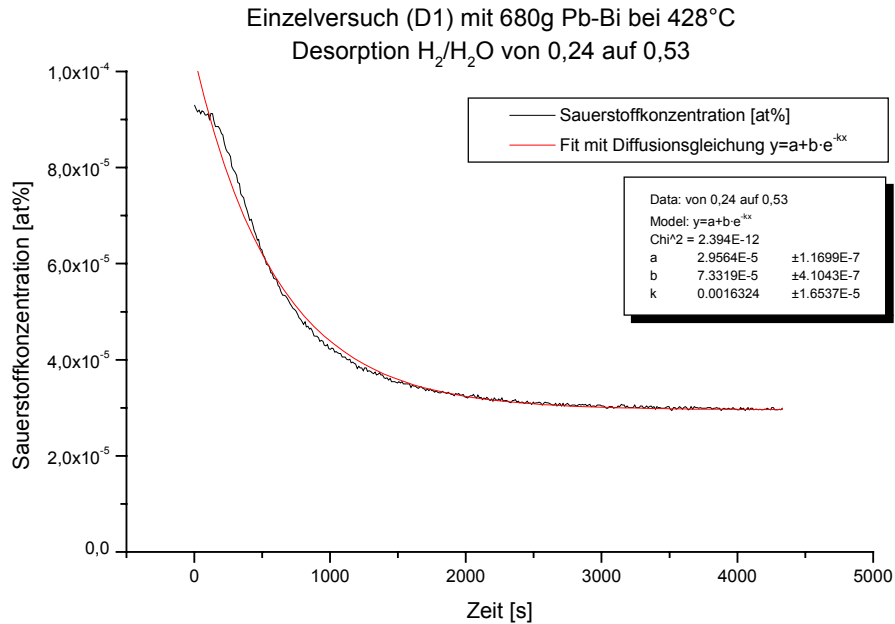
Punkt	a	b	k	c_0	c_1	D_F	L
1	2,76E-04	4,04E-04	0,00287998	6,80E-04	2,76E-04	0,00262623	0,10512839
2	7,84E-05	1,43E-04	0,0042001	2,22E-04	7,84E-05	0,00383003	0,08705324
3	2,82E-05	3,81E-05	0,0040802	6,63E-05	2,82E-05	0,0037207	0,08832304
4	1,62E-05	7,92E-06	0,0036693	2,41E-05	1,62E-05	0,003346	0,09313719
5	1,03E-05	2,66E-06	0,00266093	1,29E-05	1,03E-05	0,00242648	0,10936995

Mittel	0,00318989
StdAbw.	0,00063569
Fehler%	19,9283911

Diffusionskoeffizient über Konzentrationsdifferenz:

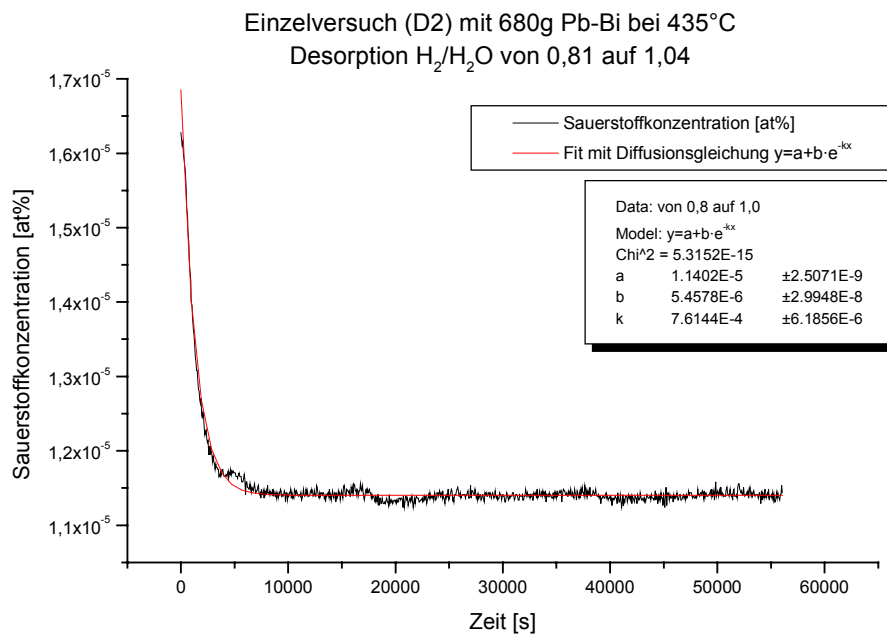
7.4. Einzelversuche Desorption und Adsorption über längere Zeiträume

Versuch D1



Fit-Ergebnis: $c_0 = 1,03 \cdot 10^{-4}$ at%
 $c_1 = 2,96 \cdot 10^{-5}$ at%
 $D_F = 0,001489$ cm²/s

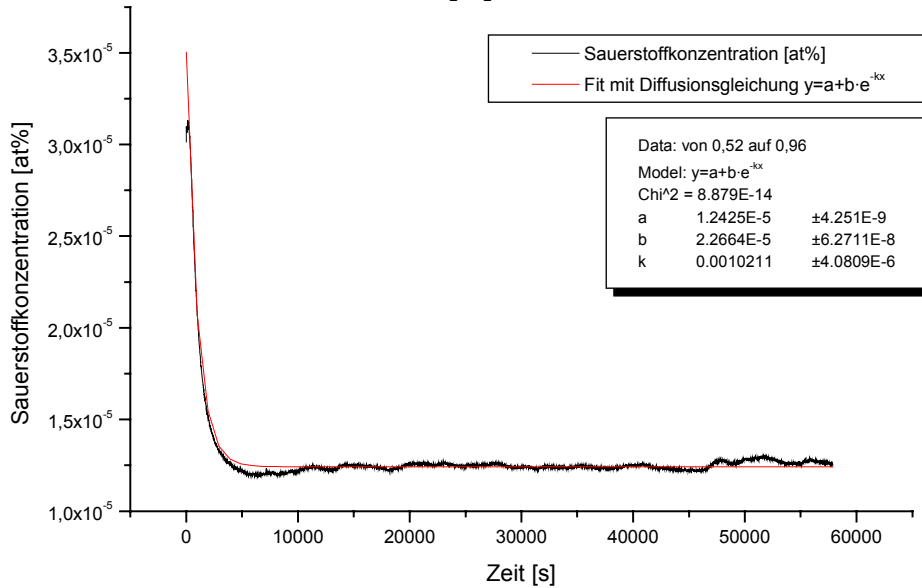
Versuch D2



Fit-Ergebnis: $c_0 = 1,69 \cdot 10^{-5}$ at%
 $c_1 = 1,14 \cdot 10^{-5}$ at%
 $D_F = 0,0006944$ cm²/s

Versuch D3

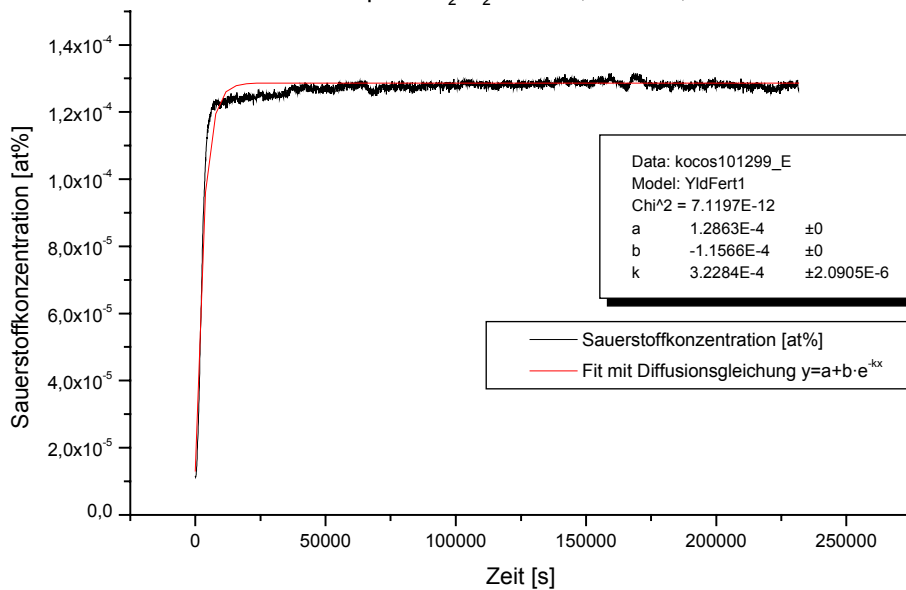
Einzelversuch (D3) mit 680g Pb-Bi bei 433°C
Desorption H₂/H₂O von 0,52 auf 0,96



Fit-Ergebnis: $c_0 = 3,51 \cdot 10^{-5}$ at%
 $c_1 = 1,24 \cdot 10^{-5}$ at%
 $D_F = 0,0009311$ cm²/s

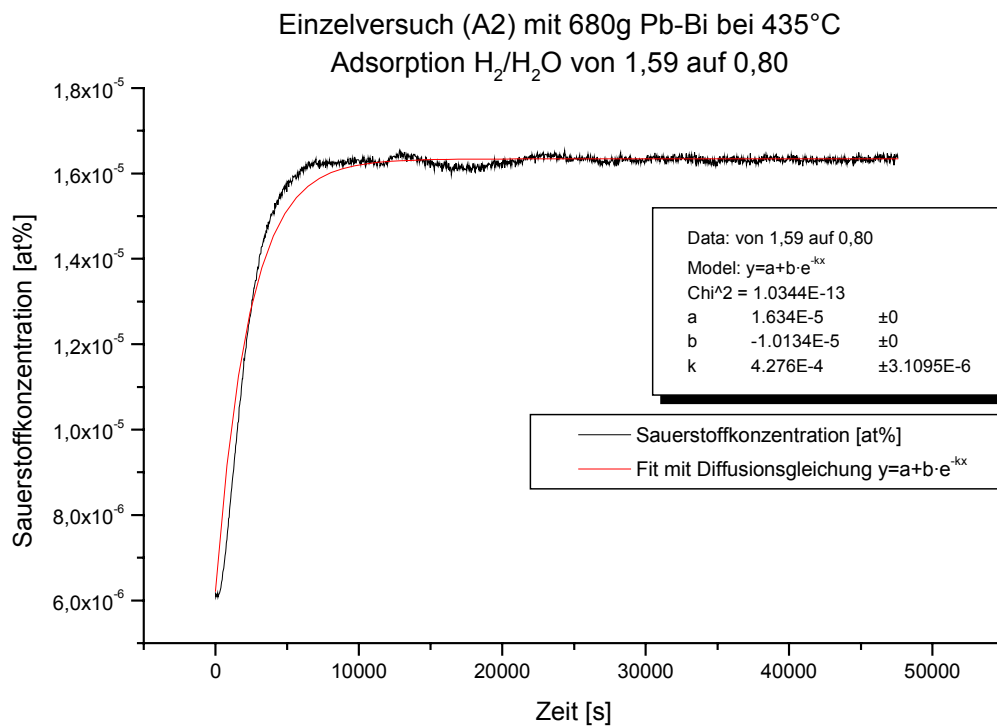
Versuch A1

Einzelversuch (A1) mit 680g Pb-Bi bei 433°C
Adsorption H₂/H₂O von 1,03 auf 0,20



Fit-Ergebnis: $c_0 = 1,20 \cdot 10^{-5}$ at%
 $c_1 = 1,28 \cdot 10^{-4}$ at%
 $D_F = 0,0002944$ cm²/s

Versuch A2



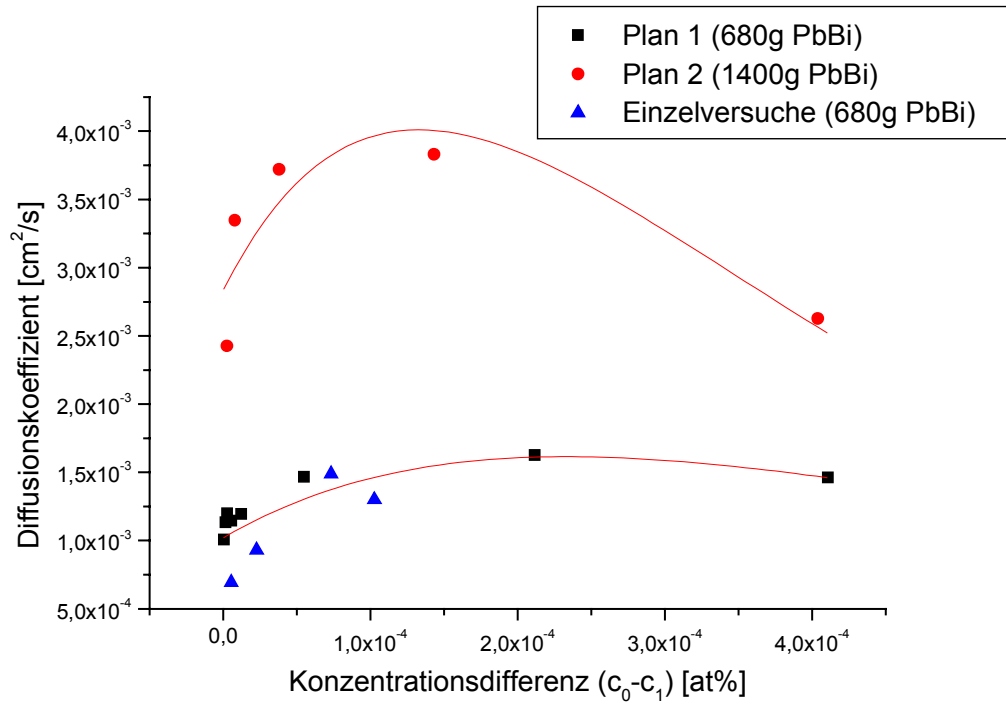
Fit-Ergebnis: $c_0 = 6,21 \cdot 10^{-6}$ at%
 $c_1 = 1,63 \cdot 10^{-5}$ at%
 $D_F = 0,00039$ cm²/s

Zusammenfassung Fit-Ergebnisse der Einzelversuche:

Versuch	a	b	k	c ₀	c ₁	D _F	L
D1	2,96E-05	7,33E-05	0,0016324	1,03E-04	2,96E-05	0,00148857	0,1396373
D2	1,14E-05	5,46E-06	7,61E-04	1,69E-05	1,14E-05	0,00069435	0,2044546
D3	1,24E-05	2,27E-05	0,0010211	3,51E-05	1,24E-05	0,00093113	0,1765523
A1	1,28E-04	-1,16E-04	3,23E-04	1,20E-05	1,28E-04	0,00029439	0,31399379
A2	1,63E-05	-1,01E-05	4,28E-04	6,21E-06	1,63E-05	0,00038992	0,27283236

7.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassung aller Diffusionskoeffizienten gegen Konzentrationsdifferenz:



Berechnete charakteristische Grenzschichtdicke gegen Konzentrationsdifferenz:

