

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

Dezember 1977

KFK 2516

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

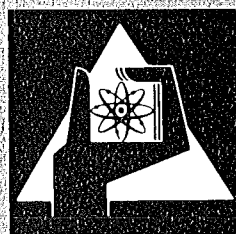
**Korrosions- und Kriech Eigenschaften von
Druckkapseln aus stabilisierten austenitischen
Stählen im Natriumkreislauf bei 873 K und 973 K
bis zu 10 000 Stunden**

H. U. Borgstedt, W. Dietz*

unter Mitarbeit von:

H. Braun*, G. Drechsler, G. Frees, B. Kammerichs,
E. Nold, Z. Perić, G. Schanz, D. Schindwein,
H. Schneider, H. Schumann, K. H. Weinert*, G. Wittig

* INTERATOM, Internationale Atomreaktorbau GmbH, Bergisch-Gladbach



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2516

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

Korrosions- und Kriechigenschaften von Druckkapseln
aus stabilisierten austenitischen Stählen im Natriumkreislauf
bei 873 K und 973 K bis zu 10000 Stunden

H.U. Borgstedt, W. Dietz*

unter Mitarbeit von:

H. Braun*
G. Drechsler
G. Frees
B. Kammerichs
E. Nold
Z. Perić
G. Schanz
D. Schindwein
H. Schneider
H. Schumann
K.H. Weinert*
G. Wittig

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

*INTERATOM, Internationale Atomreaktorbau GmbH, Bergisch-Gladbach



Zusammenfassung

Das Korrosions- und Kriechverhalten von Hüllrohren aus den stabilisierten hochwarmfesten Stählen Werkstoff Nr. 1.4970, 1.4981 und 1.4988 wurde in strömendem Natrium bei 873 und 973 K bis zu 10000 h Dauer untersucht. Die Druckkapseln standen durch aufgegebenen Innendruck unter Tangentialspannungen bis zu 270 N/mm^2 bei 873 K bzw. 120 N/mm^2 bei 973 K, die Strömungsgeschwindigkeit des Natriums betrug 5 m/s , der Sauerstoffgehalt 3,5 und 9 ppm.

Der Korrosionsabtrag und die Bildung an Chrom, Nickel und Mangan verarmter ferritischer Randschichten entsprachen den Erwartungen nach dem Stand der Literatur. Die Proben wurden aufgekühlt, am äußeren Rand wurden Werte bis 0,3% C (973 K) bzw. 0,9% C (873 K) gemessen, die Hüllrohre zeigten jedoch in ihrer ganzen Stärke erhöhte Kohlenstoffgehalte. Entsprechend wurden Karbidausscheidungen in erhöhter Dichte nahe der Aufkühlungsmaxima gefunden. Der Stahl 1.4970 gab mit steigender Temperatur steigende Anteile seines Bor-gehalts an das Natrium ab, während sich die Stickstoffgehalte des Stahls 1.4988 kaum veränderten.

Bei den Stählen 1.4970 und 1.4988 haben die Korrosionswirkungen eine leichte Zunahme der Kriechgeschwindigkeit bei 973 K zur Folge, bei kaltverformtem Material 1.4981 war die Kriechbeschleunigung dagegen deutlicher. Die metallkundlichen Befunde deuten dahin, daß die Ribbildung und Korrosion sich gegenseitig beeinflussen. Bei 873 K waren die Natriumeffekte auf die mechanischen Eigenschaften nicht mehr feststellbar, möglicherweise hatte die höhere Aufkühlung sogar einen festigkeitssteigernden Einfluß.

Der Stahl 1.4970 zeigte aber im Vergleich zu den beiden anderen Hüllrohrwerkstoffen nur relativ schwache Beeinflussung der an Luft und Vakuum ermittelten hohen Langzeitfestigkeit durch Natrium, so daß auch unter dem Gesichtspunkt der Natriumresistenz die Auswahl dieses Materials als SNR MK 1a Hüllwerkstoff gerechtfertigt erscheint.

Corrosion and Creep Properties of Pressurized Tubes Made of Stabilized Austenitic Steels in a Sodium Loop at 873 K and 973 K up to 10 000 Hours

Abstract

The corrosion and creep behaviour of cladding tubes made of the stabilized high-temperature steels no. 1.4970, 1.4981, and 1.4988 was studied in flowing sodium at 873 K and 973 K up to 10000 h exposure time. The pressure capsules were tangentially stressed by the internal pressure up to 270 MPa at 873 K resp. 120 MPa at 973 K, the flow velocity of the sodium was 5 m/s, the oxygen content between 3,5 and 9 w-ppm.

The loss of material and the formation of surface layers poor in chromium, nickel, and manganese correspond to the state of the literature. The specimens were carburized, in the surface area values of 0,3% C (973 K) resp. 0,9% C (873 K) were measured, the tubes had higher carbon concentrations all over the cross sections. Corresponding to this carbides precipitated near the C concentration maxima in higher density.

The steel no. 1.4970 lost increasing parts of its boron content with increasing temperature. The nitrogen contents of the steel no. 1.4988 remained nearly constant.

The corrosion effects caused a slight increase of the creep rate of the steels no. 1.4970 and 1.4988 at 973 K. Cold worked material no. 1.4981 suffered a more pronounced acceleration of the creep rate. The results of metallurgical examinations indicate that crack formation and corrosion interfere each other. We could not detect sodium effects upon the mechanical properties at 873 K. Probably the higher carburization caused an increase of the strength of the steels.

The steel no. 1.4970 suffered only slight influences upon its good long term strength measured in air resp. in vacuo compared to the two other materials. Under the aspect of sodium corrosion the choice of this steel as clad for the Mark Ia fuel elements of SNR seems to be a good one, too.

I N H A L T

	Bearbeiter
1. Problemstellung und Zielsetzung	
2. Versuchsdurchführung	
2.1 Hüllrohrproben	Dietz/Weinert
2.1.1 Werkstoffe	
2.1.2 Innendruckproben	
Fertigung	
Kontrolle	
Vorbehandlung u. Reinigung	
2.2 Versuche im Natriumkreislauf	Borgstedt/ Frees/Drechsler
2.2.1 Natriumkreislauf	
2.2.2 Anordnung der Proben	
2.2.3 Versuchsparameter	
2.2.4 Kontrolle der Versuchsparameter	(Schneider)
2.2.5 Versuchsablauf	
2.3 Parallelversuche im Vakuum	
2.3.1 KFK-IMF	Borgstedt
2.3.2 IA 9310	Dietz/Weinert
2.4 Meß- und Untersuchungsmethoden	
2.4.1 Gewichtsänderungen	Borgstedt
2.4.2 Aufweitung	
2.4.3 Druckmessung	Weinert
2.4.4 Zugversuche	
2.4.5 Metallkundliche Untersuchungen	Schanz/Borgstedt
2.4.6 Chemisch-analytische Untersuchungen	Schneider
3. Versuchsergebnisse	
3.1 Veränderungen des Aussehens	Borgstedt
3.2 Materialabtragung	Borgstedt
3.3 Chemische Veränderungen	Schneider
3.3.1 Diffusionsschichten (GDOS)	
3.3.2 Oberflächenschichten (AES)	
3.3.3 Änderungen im Gehalt an C,B,N (mit Profilen)	
3.4 Oberflächenuntersuchungen	Borgstedt

3.5 Mikroskopische Schliiffuntersuchungen	
3.5.1 Ferritische Randschichten	Borgstedt
3.5.2 Matrixgefüge	Schanz
3.5.3 Mikrohärtte	Borgstedt
3.5.4 Bruchverhalten	Borgstedt/Schanz
3.5.5 Endstopfenschweißnähte	
3.6 Untersuchungen zum mechanischen Verhalten	Dietz/Weinert
3.6.1 Natriumeinfluß auf die Kriechfestigkeit des 1.4970	
3.6.2 Natriumeinfluß auf die Kriechfestigkeit des 1.4981	
3.6.3 Natriumeinfluß auf die Kriechfestigkeit des 1.4988	
4. Diskussion der Befunde	
4.1 Wichtung der Korrosionserscheinungen am Hüllrohr	Borgstedt
4.2 Diskussion des mechanischen Langzeitverhaltens	Dietz/Weinert
4.3 Vergleich mit Literaturangaben	
5. Schlußfolgerungen	
6. Literaturverzeichnis	
Zusammenfassung	
Liste der Tabellen	
Liste der Abkürzungen und Symbole	

Liste der Abkürzungen und Symbole

LG	lösungsgeglüht	[K]
KV	Kaltverformungsgrad $(Q - Q_1) / Q_1 \cdot 100$	[%]
	Q_1 Querschnitt vor der Verformung	
	Q_2 Querschnitt nach der Verformung	
A	thermische Nachbehandlung	[K/h]
t	Versuchszeit (Expositionszeit, Auslagerungszeit)	[h]
T	Temperatur	[K]
ϵ_t	tangentiale Dehnung	[%]
$\bar{\epsilon}$	mittlere Kriechgeschwindigkeit	[% h ⁻¹]
$\bar{\epsilon}_0$	mittlere Kriechgeschwindigkeit bis zur tangentialen Dehnung $\epsilon_t = 2\%$	[% h ⁻¹]
σ_t	Tangentialspannung	[N/mm ²]
	$\sigma_t = p_i \frac{r}{s}$	
	p_i Innendruck	[bar]
	r Innenradius	[mm]
	s Wandstärke	[mm]
p	Fülldruck	[bar]
Δp	Druckabfall	[bar]
ϵ_{t0}	Konstante	[% h ⁻¹]
V^*	Aktivierungsvolumen	[cal m ² N mol]
Q	Aktivierungsenergie	[cal mol ⁻¹]
R	universelle Gaskonstante	[cal mol K]

1. Einleitung

Das Brennstab-Hüllrohr des natriumgekühlten Schnellen Brütters wird während seiner Betriebsgeschichte durch sehr unterschiedliche Einflußgrößen belastet. Dies sind u. a. die chemischen Reaktionen mit dem Kühlmittel Natrium und dem Brennstoff in Wechselwirkung mit der mechanischen Belastung wie z.B. durch den Brennstoff und Spaltprodukte sowie den vorliegenden Strahlenbelastungen und Strahlenschäden (Versprödung, Porenbildung, etc.). Eine genaue Kenntnis der einzelnen Einflußgrößen ist daher für die Auslegung erforderlich.

In zahlreichen Arbeiten [1,2] wurde bereits daraufhingewiesen, daß durch Natriumkorrosion beim Brennstabhüllrohr

- Wandschwächungen
- Veränderungen der chemischen Zusammensetzung
- Strukturänderungen

auftreten können. In den früheren Arbeiten [3] ist der Zusammenhang zwischen Natriumkorrosion und mechanischen Eigenschaften, insbesondere dem Langzeitverhalten, nur ungenügend behandelt worden. Aufgrund der geringen Probenzahl konnten keine Parametereinflüsse ermittelt und keine statistisch abgesicherten Ergebnisse gewonnen werden.

Im Jahre 1972 wurde daher ein Versuchsprogramm begonnen, in dem das Wechselspiel von Natriumkorrosion und mechanischem Langzeitverhalten möglichst betriebsnah für SNR-Werkstoffe in Hüllrohrform untersucht werden sollte.

Als wesentliches Untersuchungsziel sollte ermittelt werden, in welchem Umfang die Natriumkorrosion bei der mechanischen Auslegung von Brennstäben zu berücksichtigen ist. Im folgenden Bericht sollen die experimentellen Befunde und die Ausführung der Versuche zusammenfassend dargestellt werden.

2. Versuchsdurchführung

Für die Festlegung der Versuchsbedingungen und Untersuchungsmethoden zur Realisierung des Versuchszieles wurden folgende allgemeine Randbedingungen bestimmt:

22.11.77

- a) Als charakteristische Temperaturen für das Brennelement wurden 873 K und 973 K (als extreme Hüllrohrtemperatur) betrachtet.
- b) Für die Durchführung der Korrosionsversuche wurde gefordert:
- anisothermer Kreislauf
 - Natriumströmungsgeschwindigkeit ca. 5 m/s
 - Verunreinigungen des Natriums typisch für einen SNR (z.B. Sauerstoffgehalt < 10 ppm, etc.)

Zur Realisierung des Versuchszieles wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

- Auswahl und Charakterisierung von Hüllrohren für den Natrium-Korrosionsversuch
- Herstellung und Vermessung von Druckkapseln vor dem Einsatz in Natrium
- Einsatz von Druckkapseln* in die Teststrecke eines Hochtemperaturkreislaufes und gezielte Überwachung der Betriebsbedingungen (T, Na-Qualität, Strömungsverhältnisse)
- Entnahme von Proben zur Ermittlung der Kriechaufweitung und der Korrosionsvorgänge in bestimmten Zeitabständen
- Durchführung von Parallelversuchen in Vakuum zur Ermittlung des natriumspezifischen Einflusses auf das mechanische Langzeitverhalten
- Durchführung metallkundlicher und chemischer Untersuchungen zum Studium der Korrosionseffekte.

In Abb. 2.1.-1 ist zusammenfassend ein Überblick zum Versuchsablauf gegeben. Nachfolgend wird im detail über die Werkstoffe, die Einzelschritte und die Ergebnisse berichtet.

2.1.1 Werkstoffe

Um zu relevanten Aussagen bezüglich des Betriebsverhaltens zu kommen, wurden die Werkstoffe in Hüllrohrabmessungen 6 x 0,38 mm (SNR-Mk-Ia-Hüllrohr-

* Druckkapseln wurden ausgewählt, da mit diesem Probentyp für Kriechdehnungen bis ca. 1% eine einfache Experimentiertechnik vorliegt, die auch den Einsatz größerer Probenzahlen in Na-Kreisläufen erlaubt.

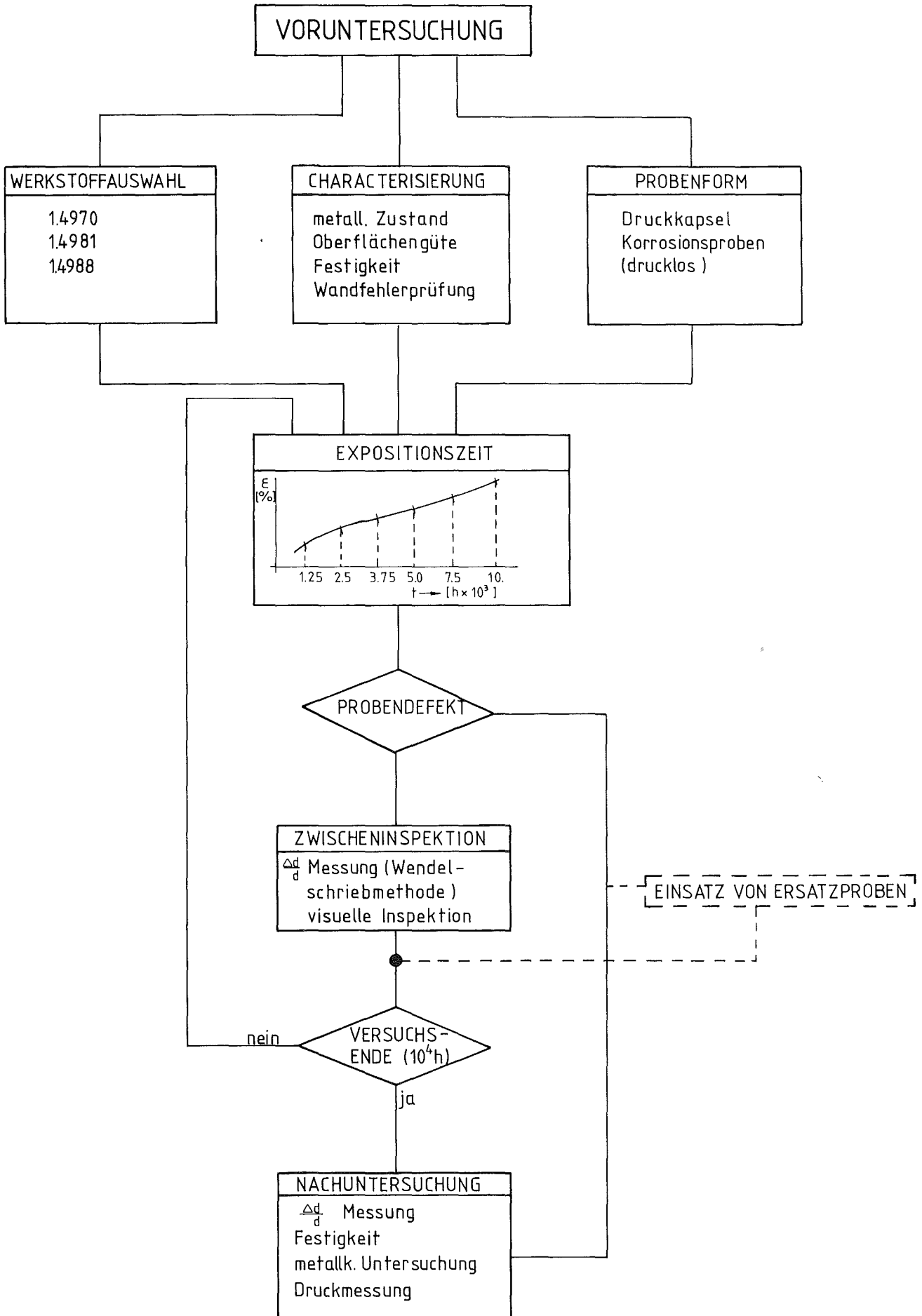


Abb. 2.1-1

maße) eingesetzt. Dadurch konnte gewährleistet werden, daß das Verhältnis von Korrosionsangriff/Wanddicke, das als wichtig für die mögliche Beeinflussung mechanischer Eigenschaften angesehen werden kann, bei Einsatzzeit von ca. 10.000 Stunden und 973 K Natrium-Temperatur weitgehend die Bedingungen eines Schnellbrüter-Brennstabes abdeckt (SNR-Mk-Ia: Oberflächentemperatur Brennstabhülle extremal $T = 973$ K, Einsatzzeit 440 Volllasttage).

Zum Zeitpunkt der Versuchsplanung (1972) wurden die Werkstoffe 1.4970, 1.4981 und 1.4988 nahezu parallel einer Eignungsprüfung als Schnellbrüter-Hüllmaterial unterzogen. Für den Einsatz in das Korrosionsprogramm wurden daher zunächst die genannten drei Werkstoffe vorgesehen. Ab 1974 konzentrierten sich die Arbeiten weitgehend auf die Werkstoffe 1.4970 (SNR-Brennstabhüllrohr) und 1.4981 (SNR-Strukturmaterial für Brennelementkasten und Abstandshalter).

Auf Tab. 2.1.1.-1 sind die im Versuch eingesetzten Werkstoffe zusammengestellt. Die einzelnen Chargen wurden entsprechend dem angegebenen Schlüssel (z.B. OA, OB, ...) gekennzeichnet. Die thermisch-mechanische Behandlung der Rohre ("metallurgischer Zustand") in den letzten Fertigungsschritten ist ebenfalls in Tab. 2.1.1.-1 angegeben, da diese für die mechanischen Eigenschaften von Bedeutung ist. Die chemische Zusammensetzung der Chargen, wie von den Stahlherstellern angegeben, ist Tab. 2.1.1.-2 zu entnehmen. Kontrollanalysen verschiedener Labors stimmen damit überein. Die Istwerte liegen innerhalb der für Hüllrohre spezifizierten Analysengrenzen (s. Tab. 2.1.1-3, KNK-II-Spezifikationen).

Von den einzelnen Werkstoffen wurden jeweils mehrere Chargen eingesetzt, um sicherzustellen, daß keine chargenspezifischen Ergebnisse vorlagen. Durch Modifikationen in der chemischen Zusammensetzung zwischen verschiedenen Chargen können unterschiedliche chemische Aktivitäten einzelner Legierungselemente vorliegen.

2.1.2.2 Druckkapseln (DK)

Durch Parallelversuche in Natrium und Vakuum sollte der Einfluß des Mediums auf das mechanische Langzeitverhalten untersucht werden. Dazu wurden für beide Umgebungsbedingungen Druckkapseln entsprechend Abb. 2.1.2-1 (Prinzip-

Tabelle 2.1.1-1

Werkstoffe-, Chargen-Nr. und metall. Zustände von den untersuchten Proben

Bezeichng.	Werkstoff	Charge	metall. Zustand
0 A	1.4970	8-29052	LG 1393 K + 14% KV + 1073 K/2h
0 B	1.4970	78 419	LG 1373 K + 12,6% KV + 1073 K/2h
0 B	1.4970	8-21577	LG 1373 K + 14% KV + 1073 K/2h
0 D	1.4970	HV 9387	LG 1373 K + 15% KV + 1073 K/2h
0 E	1.4970	8-21577	LG 1353 K + 14% KV
0 F	1.4970	8-21577	LG 1353 K + 14% KV + 1073 K/2h
1 A	1.4981	70 703	LG 1323 K
1 B	1.4981	70 015	LG 1333 K
1 C	1.4981	70 015	LG 1333 K + 13% KV
1 D	1.4981	51 857	LG 1348 K + 10% KV
1 E	1.4981	51 857	LG 1348 K + 15% KV
8 A	1.4988	25 116	LG 1373 K + 1073 K/1h
8 B	1.4988	70 095	LG 1373 K + 1073 K/1h

LG = Lösungsglühen T in [K]

KV = Kaltverformt

Tabelle 2.1.1-2

Chemische Charakterisierung der untersuchten Schmelzen der Werkstoffe 1.4970, 1.4981 und 1.4988

Elemente [Gew. %]

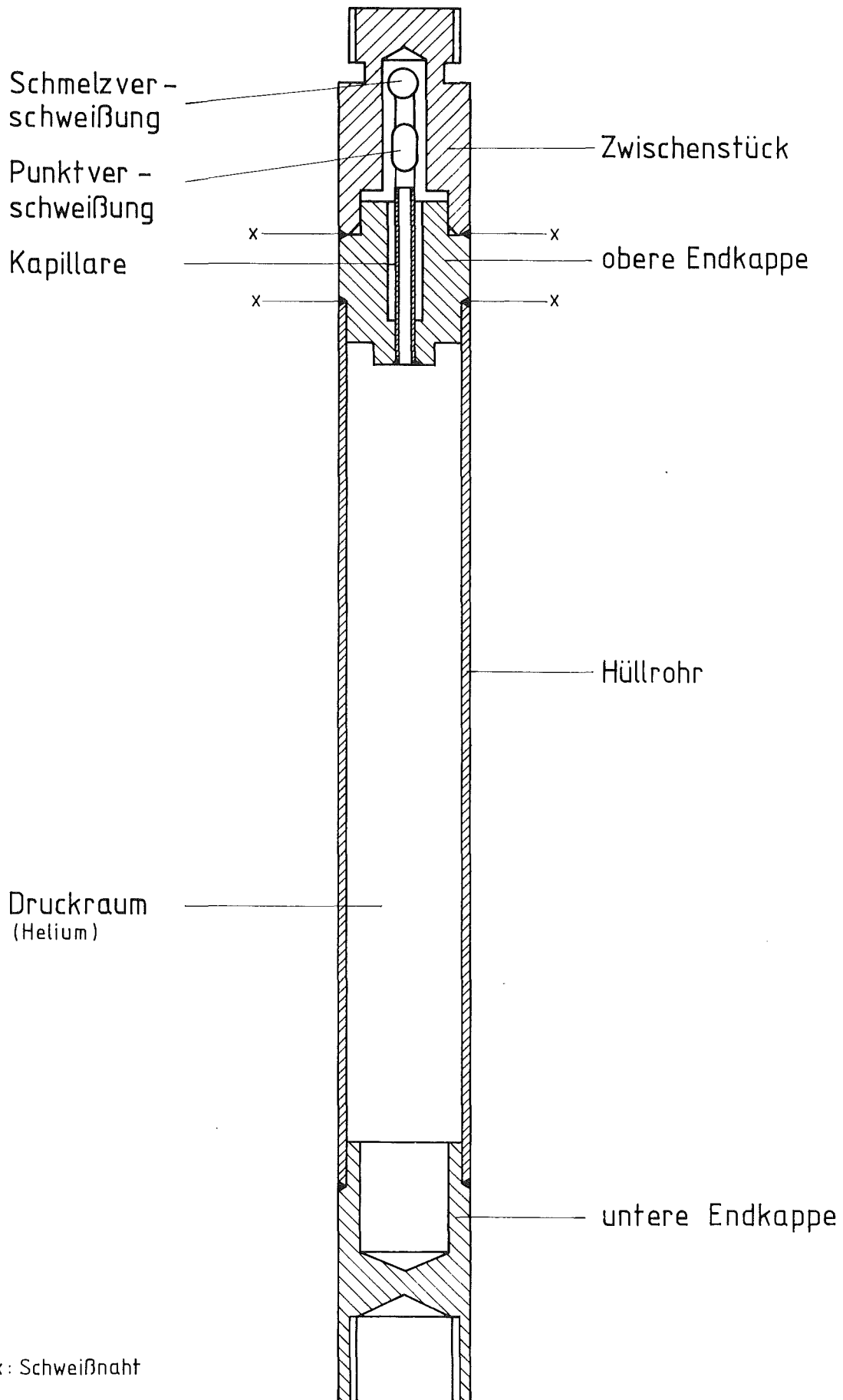
Lfd. Nr.	Werkstoff	Schmelze	Hersteller	Al	B	C	Ca	Co-Ta	Cr	Cu	Mn	Mo	N	Ni	P	S	Si	Ti	V	O	Co	Nb-Ta	Nb
1	1.4970	8-29052	Sandvik	-	0,0061	0,100	-	-	14,90	-	1,66	1,24	0,006	15,20	0,009	0,008	0,60	0,48	-	-	-	-	-
	Kontrolle	SAG			0,0065	0,099	-	-	14,61	-	1,88	1,45	-	15,06	0,006	0,009	0,38	0,47	-	0,0025	-	-	-
2	1.4970	8-21577	Sandvik	-	0,007	0,11	-	-	15,30	-	1,75	1,17	0,013	14,90	0,008	0,008	0,44	0,51	-	-	-	-	-
	Kontrolle	IA			-	-	0,006	0,002	-	0,013	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,015	-	-	-
3	1.4970	78 419	DEW	-	0,0046	0,10	-	0,012	15,20	-	1,51	1,18	0,009	14,91	0,005	0,007	0,43	0,40	-	-	-	-	-
	Kontrolle	MRW		0,016	0,0046	0,10	0,003	0,012	15,20	0,001	1,51	1,18	0,009	14,91	0,005	0,007	0,43	0,40	0,01	-	-	-	-
4	1.4970	HV 9387	Aubert & Duval	-	0,0100	0,100	-	-	14,0/ 16,5	-	2,00	1,0/ 1,4	0,010	14,0/ 16,5	0,020	0,015	0,60	0,45	-	-	0,2	0,20	-
	Kontrolle	Vallourec			0,0068	0,082	-	0,005	14,75	-	1,13	1,23	0,006	15,79	0,015	0,009	0,29	0,45	-	-	-	0,03	-
5	1.4981	70 015	DEW	-	0,0018	0,0054	0,002	0,018	16,47	0,06	1,10	1,76	0,011	16,52	0,011	0,110	0,37	0,03	0,01	-	-	-	0,60
	Kontrolle	GfK			0,0003	0,0053	-	0,010	16,59	0,02	0,98	1,73	0,020	16,80	0,005	0,010	0,30	-	-	-	-	-	0,50
6	1.4981	51 857	Röchling	0,035	0,0010	0,060	0,01	0,009	16,00	0,01	1,37	1,78	0,007	15,90	0,005	0,005	0,45	0,01	0,05	-	0,017	-	0,71
	Kontrolle	MRW		0,040	-	0,057	-	0,010	15,75	0,04	1,37	1,78	-	16,03	0,010	0,007	0,44	-	-	-	-	-	0,72
7	1.4981	70 703	DEW	-	-	0,048	-	0,050	16,55	-	1,08	1,75	-	16,47	0,005	0,005	0,40	-	-	-	-	-	-
	Kontrolle	GfK			-	0,062	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,014
8	1.4988	25 116	DEW	-	-	0,049	-	-	16,23	-	1,35	1,44	0,090	13,69	0,020	0,005	0,63	-	0,75	-	-	-	0,65
	Kontrolle	GfK			0,0003	0,068	-	0,099	16,35	0,07	1,26	1,27	0,089	13,60	0,014	0,002	0,63	0,05	0,76	-	-	-	0,85
9	1.4988	70 095	DEW	-	0,0014	0,065	0,002	0,019	15,92	0,04	1,18	1,36	0,071	12,95	0,008	0,005	0,50	0,01	0,72	-	-	-	0,85
	Kontrolle	GfK			0,0002	0,066	-	0,010*	16,00	0,01	1,25	1,28	0,005**	12,78	<0,005	0,010	0,40	-	0,72	-	-	-	0,78

* nur Co, ** nur gebunden

Tabelle 2.1.1-3

Analysengrenzen der untersuchten Werkstoffe (KNK II-Spezifikation)

Werkstoff	Elemente / Gew.-%																
	B	C	Ca	Co+Ta	Cr	Cu	Mn	Mo	N _{ges}	Nb	Ni	P	S	Si	Ti	V	Fe
1.4981	≤0,0015	0,005 0,007	≤0,01	≤0,1	15,5 16,5	≤0,05	1,1 1,5	1,6 2,0	≤0,01	0,6 0,9	15,5 16,5	≤0,015	≤0,015	0,3 0,6	≤0,05	≤0,05	Rest
1.4970	0,004 0,006	0,08 0,12	≤0,01	≤0,10	14,5 15,5	≤0,05	1,5 2,0	1,0 1,4	≤0,01	-	14,5 15,5	≤0,015	≤0,015	0,30 0,55	0,30 0,55	≤0,05	Rest
1.4988	≤0,0015	0,05 0,07	≤0,01	≤0,1	15,5 16,5	≤0,05	1,1 1,5	1,1 1,5	0,06 0,10	0,6 0,9	12,5 13,5	≤0,015	≤0,015	0,30 0,60	≤0,05	0,60 0,85	Rest



skizze, Abmessungen) hergestellt.* Der Fertigungsablauf für die Druckkapseln ist in einem Arbeitsschrittdiagramm auf Abb. 2.1.2-2 wiedergegeben.

Die Druckkapseln wurden bei $303,2 \pm 0,1$ K mit Helium mit Drücken zwischen 10 und 100 bar gefüllt und verschlossen. Entsprechend dem idealen Gasgesetz** wurden unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung des Rohrmaterials für 873 bzw. 973 K die Gasdrücke und daraus nach

$$\sigma_t = p \cdot \frac{r}{s}$$

mit σ_t = Tangentialspannung (N/mm²)

r = Innendurchmesser (Ist-Wert) der Hüllrohre (mm) ($\pm 2 \mu\text{m}$)

s = Wanddicke (Ist-Wert) (mm) ($\pm 5 \mu\text{m}$)

die mechanischen Belastungen der Hüllwand in den einzelnen Druckkapseln bei Versuchstemperatur berechnet. Die Spannungen bei 873-973 K lagen bei ca. 30-300-N/mm (Einzelheiten s. Tab. 3.7.1-2). Die Genauigkeit an der Angabe der Spannung (σ_t) unter Berücksichtigung der Meßunsicherheiten vom Druck, Einfülltemperatur und Abmessungen betrug max. ca. 2,5%.

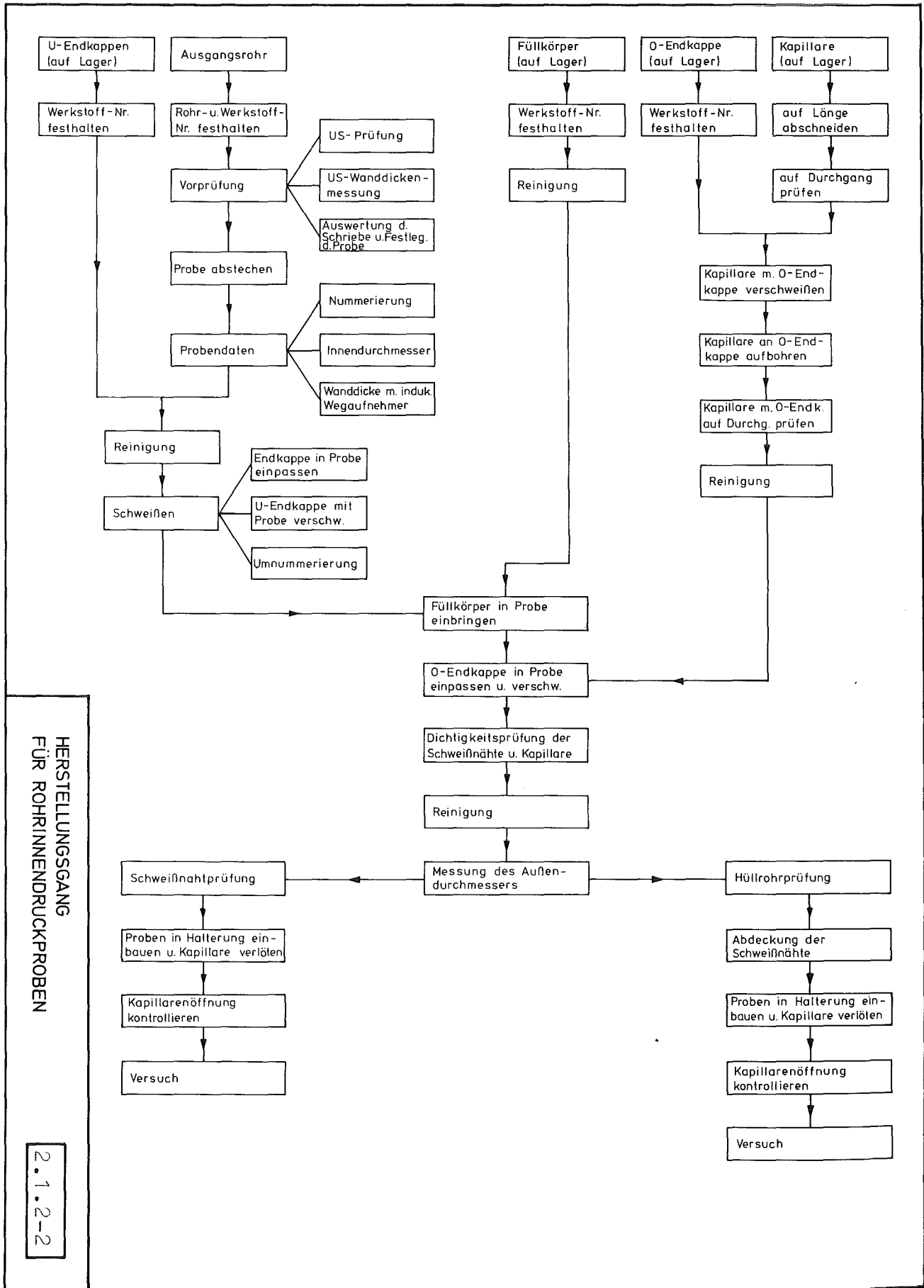
Die Proben für die Fertigung von Druckkapseln wurden im allgemeinen einem Rohr einer Rohrcharge entnommen und nachfolgend laufend nummeriert (z.B. OA1 - OA50).

Vor dem Einsatz in den Versuchskreislauf wurden neben der Verfahrensprüfung (s. Abb. 2.1.2-2) der einzelnen Schritte an allen Proben folgende Messungen durchgeführt:

- Außendurchmesser/Wendelschrieb ($\pm 2 \mu\text{m}$)
- Helium-Lecktest bei 25°C
- Röntgenprüfung der Schweißnähte
- visuelle Inspektion auf Oberflächenfehler.

* Die Herstellung erfolgte nach INTERATOM-Spezifikation 54.372.6 bei der KWU-Erlangen/Abt. RT 33.

** Bei Helium als Füllgas und den gewählten Drücken führt die Berücksichtigung des realen Gasverhaltens nur zu Änderungen von ca. 1% im Druck.



Zur Erfassung der Korrosionseffekte in Natrium wurden Proben vor dem Einsatz gewogen (Meßgenauigkeit: 0,01 mg). Nach Durchführung der Kontrolluntersuchungen wurden die Proben einer Standardreinigung unterzogen. Diese bestand aus einer kurzen Ultraschallbehandlung in Aceton, Waschen in bidestilliertem Wasser und Trocknen bei 378 K an Luft.

2.2 Versuche im Natriumkreislauf

Die kombinierten Korrosions- und Kriechversuche an den Hüllrohrinnendruckproben wurden in einem für Korrosionsuntersuchungen konzipierten Natriumkreislauf im Kernforschungszentrum Karlsruhe ausgeführt. Dieser ist so ausgelegt, daß in den Teststrecken Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten eingestellt werden können, die den unter 2.1 genannten Anforderungen entsprechen.

2.2.1 Der Natrium-Hochtemperatur-Prüfstand des KFK

Der Natrium-Hochtemperatur-Prüfstand (HTP) hat ein Volumen von rund 900 l. Die Anlage besteht aus dem Hauptkreislauf, dessen Schema in Abb. 2.2-1 dargestellt ist, Nebenkreisläufen für die Reinigung des Na und die Kontrolle der Reinheit, dem Abblat tank und dem Schutzgas-(Argon-)System.

Im Hauptkreis wird das Na mit einer elektromagnetischen Pumpe umgewälzt. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Rohrleitungen NW 80 beträgt dabei etwa 1,0 m/s, in den Teststrecken, von denen drei parallel den heißen Teil des Systems bilden, kann eine maximale Strömungsgeschwindigkeit von 12 m/s erreicht werden. Die Teststrecken sind getrennt beheiz- und regelbar, die maximale Auslegungstemperatur ist 1073 K. Eine weitere Teststrecke für metallkundliche Untersuchungen befindet sich im kalten Teil im Bereich der niedrigsten Temperatur vor der Pumpe. Neben den Teststrecken und der Pumpe sind ein Na/Na-Wärmetauscher und ein Na/Luft-Kühler die wesentlichen Komponenten des Hauptkreislaufs. Die Auslegungsdaten der Komponenten sind in der Tab. 2.2.1 zusammengestellt.

Tab. 2.2.1: Auslegungsdaten des Natrium-Hochtemperatur-Prüfstandes

Natriumvolumen	900	ℓ
max. Fördermenge der Pumpe	65	m ³ /h
max. Strömungsgeschwindigkeit im Testteil	12	m/s
max. Temperatur im Testteil	1073	K
Temperatur an der Pumpe	823	K
Leistung der Heizer (24 je Teststrecke)	270	kW
Leistung des Hauptkühlers	270	kW
Rohrinnenweiten: Hauptkreis	80/50	mm
Nebenkreise	25	mm
Probenkapazität in einem heißen Testteil:	20 Rohrproben	
(abhängig von der Form und den Abmessungen)	7 Flachproben	

Die drei Teststrecken im Hochtemperaturteil des HTP sind einander gleich aufgebaut und werden parallel vom Na durchströmt. Die Parallelschaltung bewirkt, daß die Versuche in drei einander nicht beeinflussenden Teilkreisen mit jeweils gleicher Natriumqualität ausgeführt werden können.

Eine dieser Teststrecken ist in Ab. 2.2.2 dargestellt. Sie besteht aus dem Rekuperativ-Wärmetauscher, den 24 Heizkanälen und dem Zentralkanal mit Probenhaltern. Die Auslegung auf 1073 K Maximaltemperatur erforderte das Aufbringen von Strahlungsreflektoren im Inneren der Teststrecke. Der zylindrische Außenmantel wird außerdem durch einen Luftstrom gekühlt, daß er eine maximale Temperatur von 873 K nicht überschreitet. An den höchsten Stellen der Teststrecken ist der Schutzgasanschluß. Der zentrale Probenkanal ist durch lösbare Verbindungen verschlossen, die oberhalb des Natriumspiegels an einem gekühlten Stutzen angebracht sind.

Zur Beheizung des Na in den Teststrecken auf die geforderten Temperaturen dienen je Teststrecke 24 Heizstäbe von je 3,5 kW. Die Heizstäbe (Fa. CERU, Haussen) sind an ein Sicherheitssystem [5] geschaltet, das bei Strom- und Durchflußschwankungen Schnellabschaltungen auslöst und so Schäden an den Heizstäben weitgehend vermeiden hilft. Die Natriumtemperatur wird am Eingang und Ausgang der Teststrecken mit Mantelthermoelementen gemessen.

Die Teststrecke im kalten Kreislaufteil besteht aus einem Probenhalter, der in den Hauptstrom des Natriums zwischen Kühler und Pumpe hineinragt. Der Proben-

halter ist an dem Blindflansch eines Stutzens befestigt. Auch dieser Flansch ist durch Lösen von Verschraubungen zu öffnen. Es können Flachproben befestigt werden, die dem Natrium einseitig ausgesetzt werden.

Der Hauptkreis besteht aus einem Rohrsystem NW 80, das die wesentlichen Komponenten des Systems verbindet. Vor- und Rücklauf zu den Teststrecken ist in NW 50 ausgelegt. Über ein Schnellablaßventil, das von der Schaltwarte und im Notfall automatisch geöffnet werden kann, ist der Hauptkreis mit dem Ablaßbehälter verbunden.

Das Na, das nach dem pneumatischen Füllen des Systems durch Einschalten der Pumpe umgewälzt wird, wird durch einen Hauptdurchflußmesser hinter der Pumpe und drei Durchflußmesser an den Teststrecken auf ungehinderten Durchfluß kontrolliert.

Erst nach dem Füllen des Kreislaufs bei etwa 323 K bis zu einer im Überlaufbehälter kontrollierten Füllhöhe dürfen die Teststreckenbeheizungen eingeschaltet werden. Diese übernehmen dann die weitere Aufheizung auf die Versuchstemperaturen von 873 und 973 K. Zur Aufnahme des sich ausdehnenden Natriumvolumens dient der Überlaufbehälter, der in gleicher Höhe wie die drei Teststrecken angebracht ist.

Ein Nebenkreis des HTP in NW 25 ist mit einer Kaltfalle ausgestattet, um das Na ständig von Sauerstoff und Korrosionsprodukten zu reinigen. Ein Teilstrom des umlaufenden Natriums wird ständig durch diesen Teilkreis geführt.

Die Kaltfalle selbst besteht aus einem Rekuperativ-Wärmetauscher und der luftgekühlten eigentlichen Kaltfalle. Diese ist mit einem dichtgepackten Stahlnetzfilter gefüllt, die das durch Abkühlen des Na ausgeschiedene Material festhält. Zur Kontrolle der Abkühlung und zur Festlegung des die Reinheit des Na bestimmenden kältesten Punktes in der Falle ist sie mit einer Anzahl von Mantelthermoelementen ausgestattet.

Parallel zum Reinigungskreis ist ein weiterer Nebenkreis mit NW 25 anordnet. Dieser enthält einen Durchflußmesser, einen kleineren Zusatzheizer, einen elektrochemischen Sauerstoffmonitor und eine Vorrichtung zur Entnahme von Na-Proben für analytische Zwecke.

Das Na des Kreislaufes steht unter erhöhtem Schutzgasdruck (Argon). Das Gas hat die Funktion, die freien Natriumoberflächen vor reagierenden Gasen zu schützen. Es wird aber auch als Hilfsmittel zum pneumatischen Füllen und Entleeren des HTP benutzt. Das Gassystem ist durch eine Rohrleitung mit einer Analysenstation zur Kontrolle der Gasreinheit verbunden.

2.2.2 Anordnung der Proben

Die Hüllrohrinnendruckproben wurden in den drei Hochtemperatur-Teststrecken exponiert. Dazu erhielten diese in ihrem zentralen Rückströmungskanal (siehe Abb. 2.2.2) einen Einsatz mit vier parallelen Rohren von je 10 mm Durchmesser, in denen die Druckkapseln von 6 mm Durchmesser zentral befestigt werden konnten. Jedes dieser Rohre nahm, wie Abb. 2.2.3 zeigt, fünf aneinandergeschraubte Probe in einer Reihe auf. Die erste Probe wurde mit einer Kappe verschraubt, die die Probenserie in dem Einlaufteil des Führungsrohres gegen Verdrehung sicher befestigte. Zwischen die Proben wurden sternförmige Abstandshalter mit drei Stützen eingeschraubt. Dies ist in Abb. 2.2.4, einem Schnitt durch den mit Proben gefüllten Einsatz, dargestellt. Im Auslauf der Rohre war ein Querstift angebracht, in den ein unteres, an die letzte Probe einer Serie angeschraubtes Abschlußstück einrastete. Dadurch war Dehnungsfreiheit gewährleistet, ohne daß sich die Gewinde hätten lösen können.

Die Distanz zwischen den Heizkanälen und dem Eintritt in die Probenstrecke betrug nur einige Zentimeter. In dieser Strecke würde das Natrium oberhalb der Proben kräftig durchwirbelt. In jeder Teststrecke gab es vier Kanäle mit jeweils vier gleichwertigen Positionen hinsichtlich ihres Abstands zum Eintritt in des Na in die Probenstrecke (DOWNSTREAM-Position) (s. Tab.2.2.2.1).

2.2.3 Versuchsparameter

Die wesentlichen Parameter, die Korrosion und Kriechen im Natriumkreislauf bestimmen, sind

- Temperatur
- Strömungsgeschwindigkeit
- Natriumreinheit (O,C)
- Downstream-Position
- Tangentialspannung.

Die Tangentialspannung ist, wie die Zusammensetzung des Materials und die Wärmebehandlung der Proben, ein Probenparameter und ist daher unter 2.1 behandelt.

Die Versuchsparameter im HTP waren die folgenden:

Temperaturen	Teststrecke I	873 K
	Teststrecke II	973 K
	Teststrecke III	973 K
	Kalte Strecke	593 K
	Kaltfalle	433-463 K
Strömungsgeschwindigkeiten	Rohre NW 80	1 m/s
	Probenkanäle	5 m/s
	R_e	$\sim 9 \cdot 10^4$
Reinheit	Sauerstoff	<10 Gew.-ppm
	Kohlenstoff	< 1 Gew.-ppm

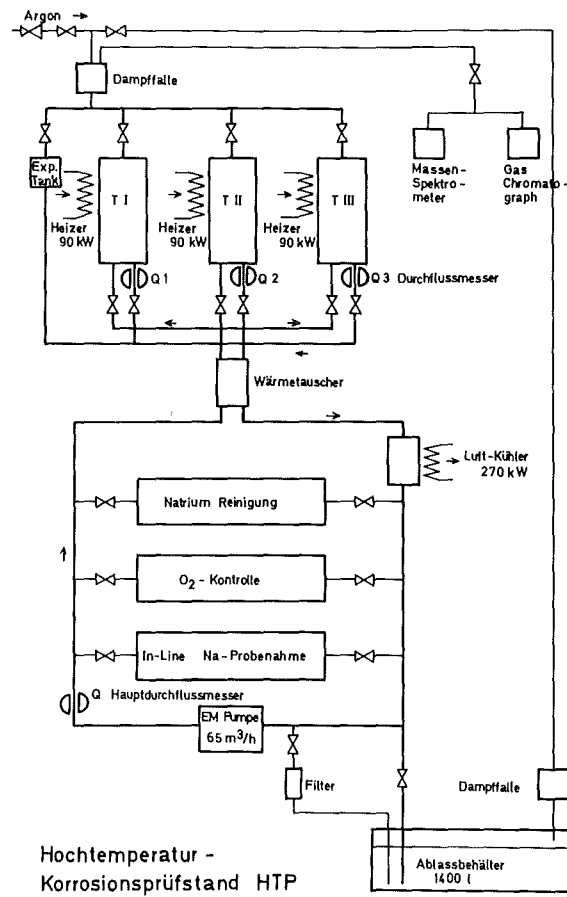


Abb.: 2.2-1: Fließschema des HTP

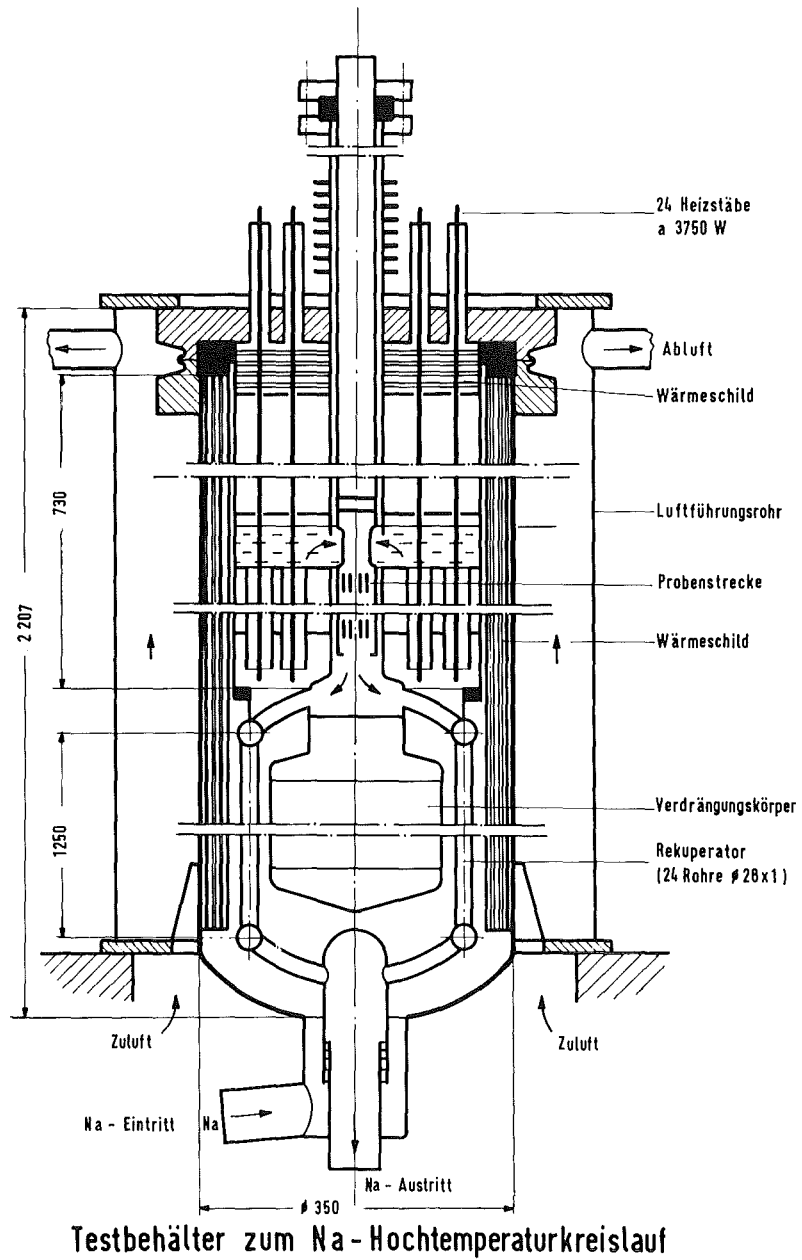


Abb.: 2.2.-2

(Längsschnitt durch die Probenstrecke in Abb. 2.2.-3)

Tabelle 2.2.2.1: Anordnung der Proben in den Teststrecken des HTP

Teststrecke	Kanäle	1	2	3	4
1 873 K	1	8A31K	1A17K	0A19K1	8B7
	2	8A21(OE1)	0A151	1B5	8B8
	3	0A7(OE2)	8A27	1C5(1E10)	0B5
	4	0A8(OE10)	8A28	1C6(1E11)	0B21
	5	8A6(OE11)	0A161	1B6	0B16
2 973 K	1	8A32K(OD5)	0A20K1(1D10)	1A18K(1D14)	1B16(1E20)
	2	8A1(OD1)	0A3(OD11)	8B1	1B17
	3	0A1(OD2)	0A4(1E21)	0B1	1C1
	4	0A121(OD10)	1A7(1E22)	0B19(OE21)	1C2
	5	8A25(OD11)	1A8	8B2(OE22)	1B19(1B16)
3 973 K	1	0A131	0B3	8A3	1B15
	2	0A141	0C5	8A26	8A29
	3	8B3	8B6	0C1	1C15(OF1)
	4	8B18	8B19	0C6	1C14(OF2)
	5	0A171	0B20(1E1)	8A35K	1C13(1B19)

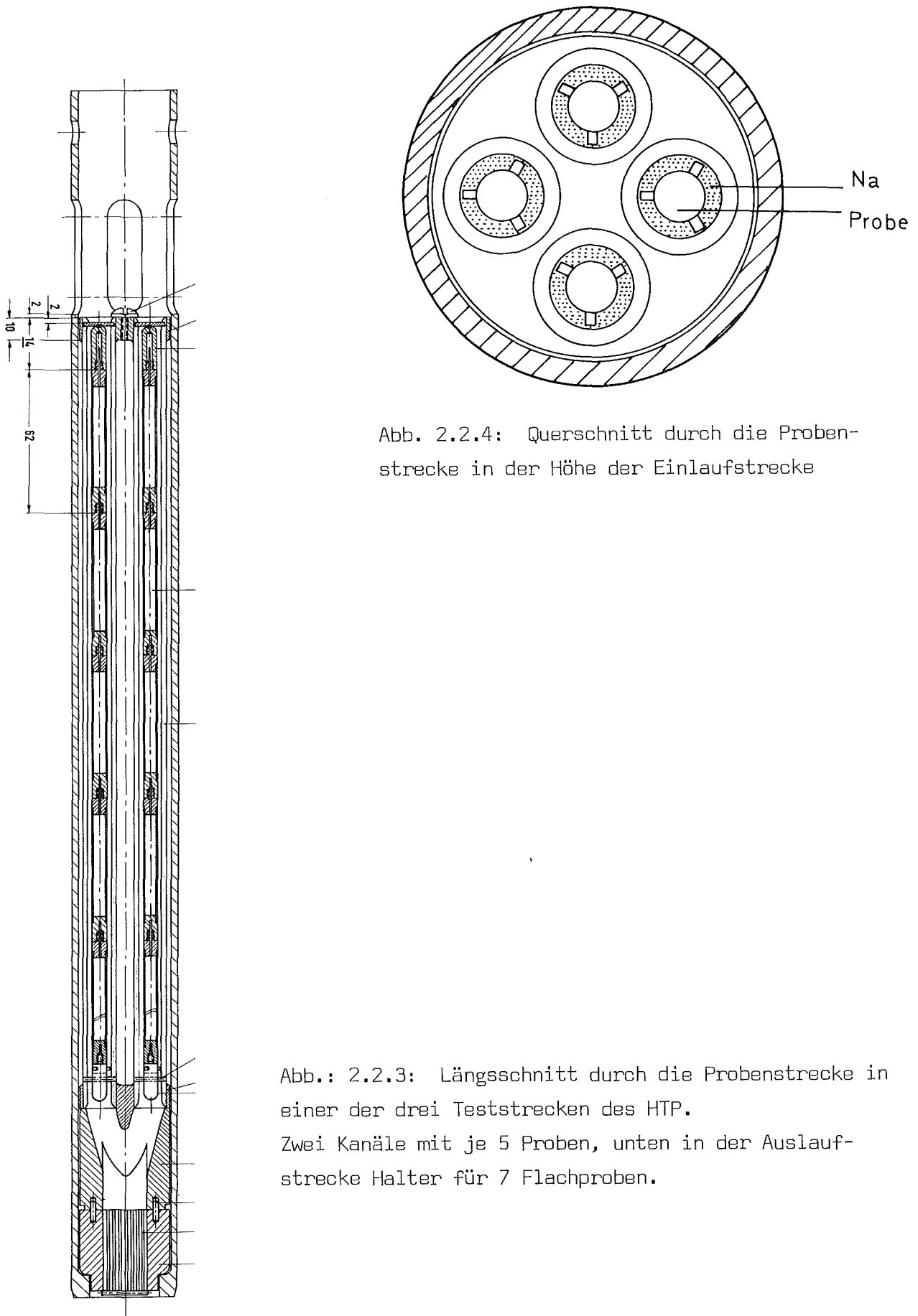


Abb. 2.2.4: Querschnitt durch die Probenstrecke in der Höhe der Einlaufstrecke

Abb.: 2.2.3: Längsschnitt durch die Probenstrecke in einer der drei Teststrecken des HTP. Zwei Kanäle mit je 5 Proben, unten in der Auslaufstrecke Halter für 7 Flachproben.

2.2.4 Kontrolle der Versuchsparameter

Die wesentlichen Versuchsparameter wie Temperaturen am Eingang und Ausgang der Teststrecken sowie Natriumdurchfluß wurden von den Meßgeräten auf eine Datenerfassungsanlage stündlich übertragen. Diese neben den Betriebsschreibern zur Verfügung stehende Datendokumentation wurde dazu benutzt, alle 100 Stunden ein Meßprotokoll zu fertigen. Alle 500 Stunden wurde aus den Meßprotokollen ein Betriebsbericht zusammengestellt.

Die Temperaturmessungen wurden mit geeichten Ni-CrNi-Mantelthermoelementen vorgenommen und waren auf $\pm 3^{\circ}$ genau.

Die Durchflußmessung erfolgte mit einem geeichten Durchflußmesser, der von der MSA Corp., Evans City, Penna., USA, geliefert worden ist, sowie mit drei weiteren relativ kalibrierten selbst gefertigten Instrumenten. Da der Verdacht bestand, daß die Anzeige der Durchflußmesser infolge von Massentransporterscheinungen im Kreislauf eine leichte Drift der Anzeige hatte, wurde die Eichung nach 5000 h wiederholt.

Die Kontrolle der Sauerstoffgehalte erfolgte kontinuierlich mit kalibrierten elektrochemischen Zellen, die im IMF/II hergestellt worden waren [6]. Außerdem wurden in allen Teilversuchen mehrere Na-Proben gezogen und der Sauerstoffgehalt darin nach dem Destillationsverfahren [7] bestimmt.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Natrium erfolgte nach Probenahme in keramischen Tiegeln und Abdestillieren des Natriums im Vakuum durch Bestimmung des C-Gehaltes im Destillationsrückstand. Diese Bestimmungsmethode ergibt den Gehalt an Gesamtkohlenstoff, unabhängig davon, in welcher Form er bei der Versuchstemperatur im Natrium vorgelegen hat. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei den max. 4 g Einwaage, die wegen der Tiegelgröße für jede Bestimmung zur Verfügung standen, bei 1 Gew.-ppm. Daher wurde C auch über Kohlenstoffaustausch mit festen Metallen, zunächst Armco-Fe, später 18-8 CrNi-Stahl, indirekt gemessen [8].

Die Reinheit des Schutzgases Argon über dem Natrium wurde laufend überprüft. Dazu wurden die Gehalte an Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Methan gaschromatographisch mit dem Gaschromatographen AL 7 (L'Air Liquid) bestimmt. Die Nachweisgrenze des Gerätes liegt für Sauerstoff und Stickstoff bei 1 vpm, für Wasserstoff und Methan bei 0,1 vpm. Ferner wurde Helium mit Hilfe eines

Massenspektrometers GD 150 (Varian) im Schutzgas zur Schadensdetektion täglich einmal gemessen.

2.2.5 Ablauf des Versuches

Der 10.000-Stunden-Korrosions- und Kriechversuch fand in den Jahren 1973 bis 1975 in mehreren Teilversuchen statt. Die einzelnen Teilversuche sind in der Tab. 2.2.2 aufgeführt.

Tabelle 2.2.2: Darstellung des Versuchsablaufes

Versuch-Nr.	Dauer (h)		ausgeführt von - bis
	Teilvers.	gesamt	
HT1	2500	2500	12. 4. 73 - 29. 7. 73
HT2.1	1250	3750	5. 9. 73 - 27.10. 73
HT2.2	1250	5000	1.12. 73 - 18. 2. 74
HT3	2500	7500	29. 4. 74 - 23. 9. 74
HT4	2500	10000	19.10. 74 - 27. 2. 75

Der Kreislauf wurde zum Einbau der Probenhalterungen unter Argonüberdruck geöffnet. Nach dem Verschließen der Teststrecken wurde bei eingeschalteter Begleitheizung Na bis zum Ansprechen der Füllstandsanzeige im Ausdehnungsbehälter eingefüllt. Das Na wurde dann bei etwa 523 K umgepumpt und über die Kaltfalle gereinigt. Erst nach etwa 48 Stunden Vorreinigung wurden die Teststrecken in Schritten von 100 K aufgeheizt. Wenn die Solltemperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten in den Teststrecken erreicht waren, wurde der Sauerstoffmeßkreis in Betrieb genommen.

Zum Abfahren der Versuche wurde zunächst die Teststreckenheizung abgeschaltet. Das dann auf rund 523 K abgekühlte Na wurde in den Ablaßtank abgesenkt. Nach dem weiteren Abkühlen der Teststrecken auf unter 373 K konnten die Probenhalterungen unter Argonüberdruck herausgenommen werden. Die Probenhalterungen wurden bis zu 15 Minuten in kaltes sauberes Methanol gelegt und dann in fließendem kaltem Wasser gewaschen und demontiert. Anschließend wurden die Proben selbst auch noch einmal in kaltem destilliertem Wasser gespült und bei 383 K an Luft getrocknet, abgekühlt und gewogen.

Abb. 2.2.5.1 zeigt, wie die Meßwerte der Eintrittstemperaturen in die drei Teststrecken des HTP nach den stündlichen Ausdrucken der Meßwerterfassungsanlage schwanken. Etwa in der gleichen Streuung liegen die langzeitigen Werte. Die zeitlichen Verläufe der 1000 h-Mittelwerte der Parameter in den Teilversuchen HT1 bis HT4 sind in den Diagrammen der Abbildungen 2.2.5.2 bis 2.2.5.5 aufgezeichnet. Die Meßwertschwankungen enthalten die Parameterschwankungen und die Streuungen der Meß- und Registriervorrichtungen.

Die laufenden Sauerstoffmessungen ergaben, daß sich in den einzelnen Teilversuchen unterschiedliche mittlere Sauerstoffgehalte eingestellt haben. Die Mittelwerte sind in der Tab. 2.2.5.1 aufgeführt. Die Abb. 2.2.5.6 zeigt, wie innerhalb eines Teilversuches die Kaltfallentemperaturen und Sauerstoffgehalte des Natriums schwankten und wie gut die Anzeige der elektrochemischen Sauerstoffsonden mit den Werten von Analysen nach dem Destillationsverfahren harmonisierte.

Tabelle 2.2.5.1: Mittelwerte der Sauerstoffgehalte des Natriums

<u>Teilversuch</u>	<u>Mittelwert Gew.-ppm O</u>
HT1	7,2
HT 2.1	3,5
HT 2.2	5,1
HT 3	6,1
HT 4	8,9

Im Destillationsrückstand von gezogenen Natriumproben wurden im Laufe des Versuches 1-10 Gew.-ppm C gemessen. Nach Abschluß des Versuches wurde durch Einsatz von Folien aus dem Werkstoff 1.4300 das Kohlenstoffpotential des Natriums in zwei Kurzzeitversuchen charakterisiert. Dabei wurden die Folien jeweils 120 h bei 973 bzw. 873 K eingesetzt. In der Tab. 2.2.5.2 sind die nach Einsatz bei 973 K gefundenen C-Werte und die aus diesen berechneten chemischen Aktivitäten des Kohlenstoffs angegeben. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe der von Natesan und Kassner [8] angegebenen Zusammenhänge. Die in Na von 873 K exponierten Proben wurden nicht zur Berechnung der C-Aktivität herangezogen, da bei dieser Temperatur die Gleichgewichtseinstellung länger als die Versuchszeit dauert. Die während der beiden Versuche eingehaltenen Kaltfallentemperaturen sind in der Tabelle ebenfalls angeführt, bei der höheren Kaltfallentemperatur wurde auch die höhere Kohlenstoffaktivität bestimmt.

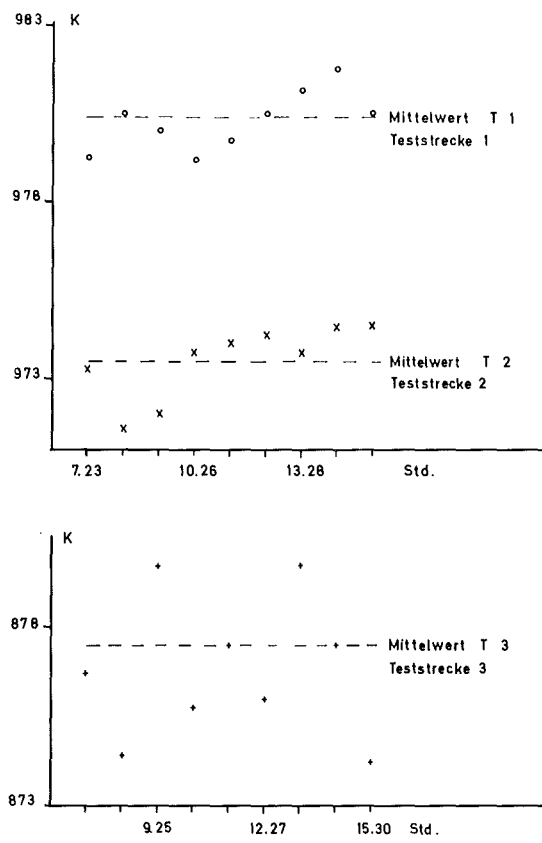


Abb. 2.2.5.1: Meßwerte der Eintrittstemperaturen in die drei Teststrecken des HTP in stündlicher Schwankung

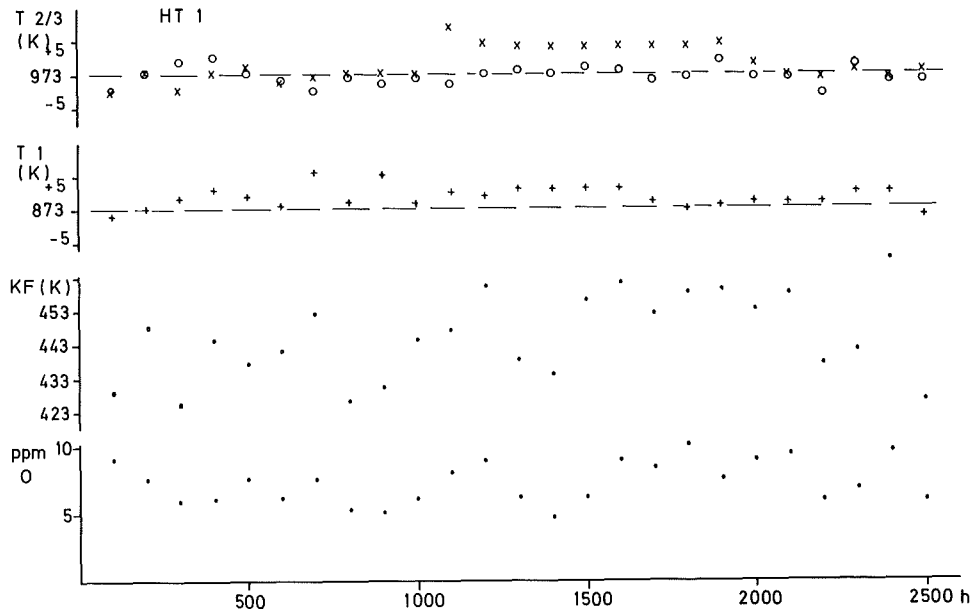


Abb. 2.2.5.2: Zeitlicher Verlauf der wesentlichen Versuchsparameter im Teilversuch HT 1

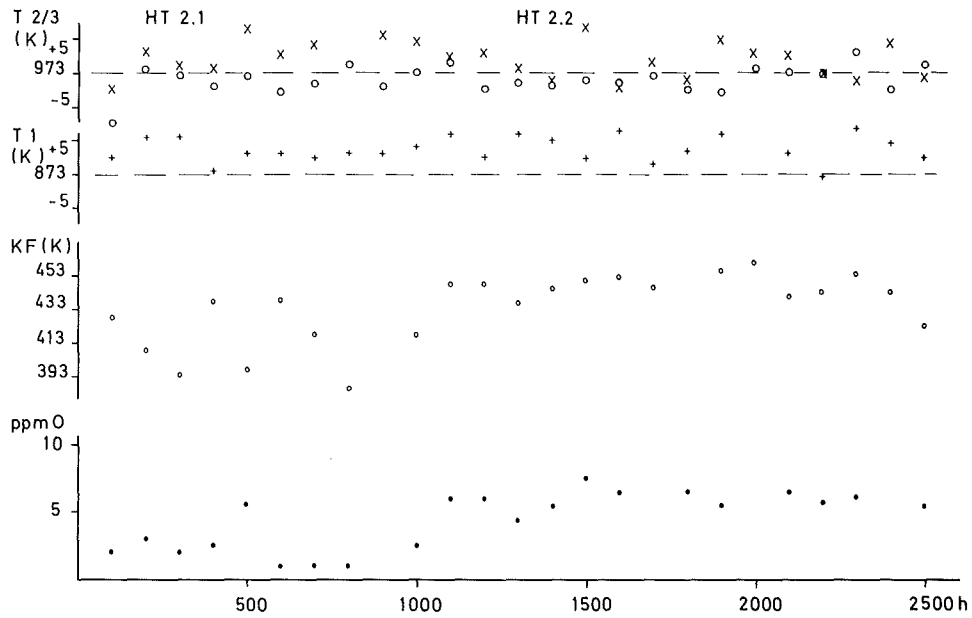


Abb. 2.2.5.3: Zeitlicher Verlauf der wesentlichen Versuchsparameter im Teilversuch HT 2

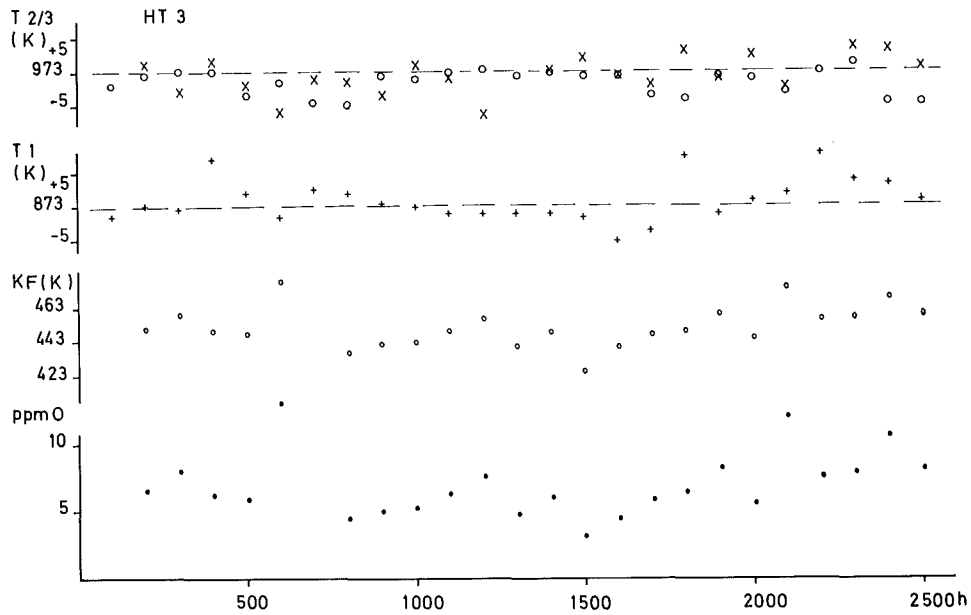


Abb. 2.2.5.4: Zeitlicher Verlauf der wesentlichen Versuchsparameter im Teilversuch HT 3

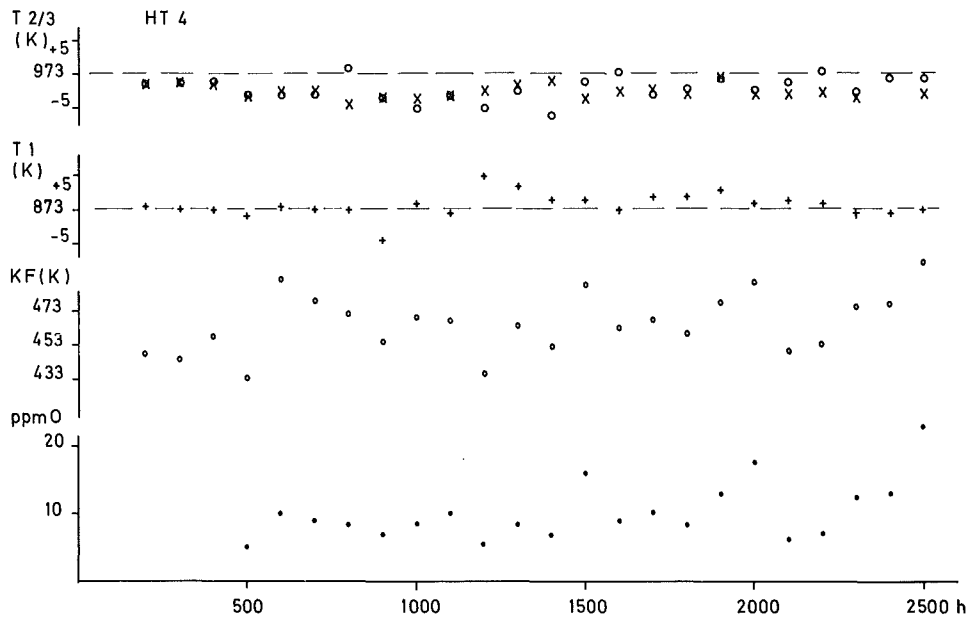


Abb. 2.2.5.5: Zeitlicher Verlauf der wesentlichen Versuchsparameter im Teilversuch HT 4

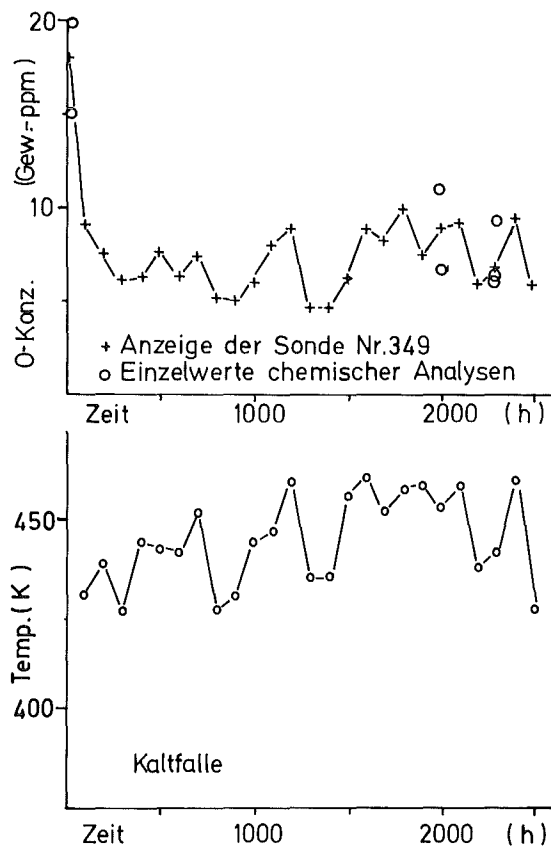


Abb. 2.2.5.6: Übereinstimmung der Anzeige der Sauerstoffsonde Nr. 349 mit chemischen Analysen und der Kaltfallentemperatur

Tabelle 2.2.5.2: Bestimmung der C-Aktivität im Natrium durch Folienäquilibrierung

Kaltfalltemp. K	ppm C in 4300 bestimmt	C-Aktivität berechnet
453 - 473	430 - 500	$4,1 \cdot 10^{-3}$
433 - 453	230 - 300	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2.2.5.3: Bestimmung der C-Aktivität im Natrium aus der Randzonen-C-Konzentration in 1.4301

Abstand von der Oberfläche (Mikron)	gemessene Gehalte an Cr (%)	Gehalte an C (%)	C-Aktivität berechnet
1,5	16,2	0,027	$3,6 \cdot 10^{-3}$
2	16,5	0,027	$3,5 \cdot 10^{-3}$
3	16,9	0,029	$3,4 \cdot 10^{-3}$
4	17,3	0,032	$3,4 \cdot 10^{-3}$
5	17,6	0,037	$3,5 \cdot 10^{-3}$
6	18,2	0,042	$3,6 \cdot 10^{-3}$

Parallel zu den Folien wurden auch Bleche aus dem Stahl 1.4301 eingesetzt und an diesen spektralanalytisch die Konzentration an Cr und C in der Diffusionszone bestimmt (siehe Tab. 2.2.5.3). Eine Berechnung der C-Aktivität aufgrund dieser Gehalte ergab einen geringfügig höheren Wert, der vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß die Bleche gegenüber den Folien in einer nachfolgenden Position eingesetzt waren. Aus den berechneten C-Gehalten läßt sich unter Bezug auf die Sättigungskonzentrationen des Kohlenstoffs im Natrium [9] der Gehalt an aktivem Kohlenstoff im Natrium ableiten:

$$\text{KF-Temp. 453 K} \quad c_{\text{CNa}} = 0,165 \pm 0,01 \text{ Gew.-ppm}$$

$$\text{KF-Temp. 433 K} \quad c_{\text{CNa}} = 0,100 \pm 0,02 \text{ Gew.-ppm}$$

Während des Versuchsabschnittes HT 3 wurde bei der dritten Probeziehung das Na auf metallische Verunreinigungen analysiert. Nach Umsetzung zu Natriumsalz wurden die Verunreinigungen mit Gruppenfällungsmitteln und anschließend mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie bestimmt [10]. Die

gefundenen Gehalte in den bei etwa 623 K gezogenen Natriumproben sind in der Tab. 2.2.5.4 zusammengefaßt.

Tabelle 2.2.5.4: Metallische Verunreinigungen im Natrium HT 3, Probenziehung 3

Element	Konzentr. Gew.-ppm	Element	Konzentr. Gew.-ppm	Element	Konzentr. Gew.-ppm
Cr	0,8	Mn	0,4	Fe	3,9
Co	0,02	Cu	0,08	Zn	0,6
Pb	6,5	Bi	4,4	Ag	0,35
Cd	0,75	Sn	4,6		

Da das Natrium dem Kreislauf in Ni-Tiegeln entnommen worden ist, wurde Ni nicht bestimmt. Bei den aus dem Stahl stammenden verunreinigenden Elementen erscheint der Gehalt an Mangan im Vergleich zum Eisen hoch. Dasselbe gilt für die offensichtlich von Loten stammenden Verunreinigungen.

Die Gehalte an verunreinigenden Gasen im Schutzgas Argon lagen bei ungestörtem Betrieb wie folgt:

N_2 <20 vpm; H_2 <50 vpm; CH_4 <0,1 vpm.

In den Argonflaschen, die zum Nachfüllen des Schutzgassystems dienen, lag der gemessene CH_4 -Gehalt bereits bei 0,9 vpm. Bei Manipulationen am Kreislauf wie Probenentnahme, Auswechseln von Ar-Flaschen u. a. war sofort ein Ansteigen der Verunreinigungen im Schutzgas zu beobachten. Während der Aufheizphasen wurden selbstverständlich ebenfalls höhere Gehalte an Verunreinigungen gemessen. Das zeigt die Tabelle 2.2.5.5.

Tabelle 2.2.5.5: Ergebnisse von Schutzgasanalysen im HTP

Datum	vpm H ₂	vpm N ₂	vpm CH ₄	Bemerkungen
18.3.75	50	3000	25	Na 523 K, Störung im Kreislauf, Na abgelassen
20.3.75	60	40	0,3	Na eingefüllt, 523 K
	50	40	0,3	Na 573 K
	43	41	0,3	Na 623 K
	70	47	4	Na 673 K
	100	43	9	Na 723 K
	140	40	16	Na 773 K
	160	40	27	Na 823 K
	150	40	31	Na 873 K
	160	40	28	Na 923 K
	160	40	26	Na 973 K
	168	40	29	Na 973 K
21.3.75	75	28	0,1	12 h später,
	90	20	0,5	Na 973 K
22.3.76	50	11	0,1	973 K
	53	12	0,1	
23.3.75	40	9	0,1	973 K
	42	10	0,1	
24.3.76	26	9	0,1	973 K
	31	11	0,1	
25.3.75	20	8	0,1	973 K
	40	11	0,1	Kreislauf abgeschaltet
26.3.75	14	17	2,0	Na auf 523 K
	37	15	1,5	12 h später

Mit Hilfe des Massenspektrometers wurde das Undichtwerden von Rohrrinnendruckproben wiederholt detektiert. Eine eindeutige Zuordnung war nur bei plötzlichem Gasaustritt möglich. Beim Auftreten von feinsten Rissen trat das He offenbar langsam aus. Leicht erhöhte Heliumgehalte im Schutzgas wurden dann über längere Zeiträume gemessen [11].

2.3 Parallelversuche im Vakuum

Zur Beurteilung der Natriumeffekte auf die mechanischen Langzeiteigenschaften der Hüllrohrwerkstoffe mußten Vergleichswerte im Vakuum ermittelt werden. Im IMF des KFK wurden Parallelversuche mit Druckkapseln durchgeführt, die unter sonst gleichen Parametern wie Tangentialspannung, Temperatur, Werkstoff und Charge, abliefen. Weiterhin wurden an den Hüllrohren Rohrrinnendruckversuche konventioneller Art (s. 2.3.2) bei INTERATOM durchgeführt.

2.3.1 Parallelversuche mit Druckkapseln

Jeweils Gruppen von 16 Druckkapseln unter Innendruck wurden für die Auslagerung im Vakuum bei 873 und 973 K zusammengefaßt. Die Proben wurden in Quarzkapseln eingesetzt, die nach dem Evakuieren zugeschmolzen wurden. Diese Quarzkapseln von 25 mm Durchmesser und 200 mm Länge wurden in der temperaturkonstanten Zone eines Rohrofens auf die Temperaturen von 873 bzw. 973 K geheizt und für Zeiträume von 1250 bzw. 2500 Stunden auf den Temperaturen gehalten.

Die Öfen wurden zur exakten Einhaltung der Versuchstemperaturen von 873 ± 3 K und 973 ± 3 K elektronisch geregelt. Zusätzlich zu der Regelung war eine Übertemperatursicherung eingeschaltet. Die Einhaltung der Temperatur wurde mit einem Mantelthermoelement und Kompensationsschreiber kontrolliert. Die Thermolemente zeigten eine maximale Abweichung von ± 3 K.

Zu Versuchsunterbrechungen wurden die Quarzkapseln aufgeschnitten, die kalt entnommenen Proben gewogen und vermessen. Bei der Hochtemperaturauslagerung wurden die Proben schwach oxidiert.

2.3.2 Rohrrinnendruckversuche konventioneller Art

Parallel zu den Druckkapselversuchen werden bei INTERATOM konventionelle Rohrrinnendruckversuche an Hüllrohren durchgeführt. Die Untersuchungsmethoden unterscheiden sich im wesentlichen in der Druckversorgung. Während die Rohrrinnendruckproben (100 mm lang) über ein externes Druckversorgungssystem kontinuierlich mit Druck (Argon) versorgt werden, bilden die Druckkapseln (65 mm lang) bei Betriebstemperatur ein geschlossenes Drucksystem.

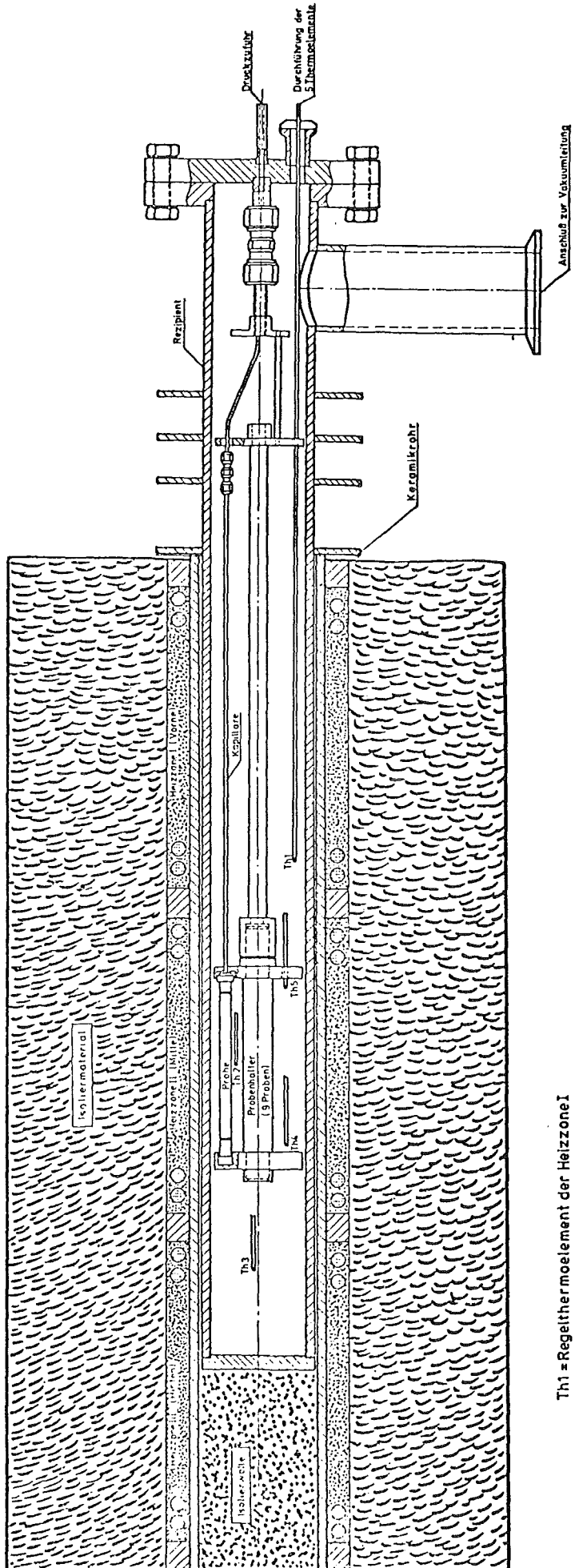


Abb. 2.3.2-1
Ofen mit Rezipient
und Probenhalter

Th1 = Regelthermoelement der Heizzone I
Th2 = // // II
Th3 = // // III
Th4-Th5 = Thermolemente zur zusätzlichen Kontrolle

Die Abb. 2.3.2-1 zeigt einen Schnitt durch einen Ofen der Rohrrinnendruckanlage mit Hüllrohrprobe, Kapillare, Thermoelementen und Probenhalter. Der Probenhalter ist für 10 Proben ausgelegt. Die Anlage läßt einen Druck von 350 bar und eine Temperatur bis 1273 K zu. Die Genauigkeit für die Durchführung der Versuche beträgt für die Temperatur ± 2 K und für den Druck ± 2 bar. Zur Ermittlung der Kriecheigenschaften der eingesetzten Proben werden diese, in vorgegebenen Zeitabständen (diskontinuierliche Messung), entnommen und die Durchmessererweiterung ermittelt.

2.4 Meß- und Untersuchungsmethoden

Zur Kontrolle der Veränderungen an den Hüllrohrproben standen Vorrichtungen und Methoden zur Gewichts- und Dimensionsmessung, zur Gefüge- und Randschichtmikroskopie, zur chemisch-analytischen Untersuchung und zur Beobachtung der Oberflächenmikromorphologie zur Verfügung oder wurden eigens für die anstehenden diagnostischen Probleme entwickelt oder angepaßt.

2.4.1 Gewichtsänderungen

Alle sorgfältig gereinigten und getrockneten Hüllrohrproben wurden mit der Analysenwaage auf 0,05 mg genau vor der Testserie und bei jeder Versuchunterbrechung sowie nach dem Versuchsende gewogen. Die Wäagegenauigkeit macht bei den 973 K-Proben etwa 1% der in 2500 Stunden zu erwartenden Änderungen aus, bei den 873 K-Proben sind es bis zu 5%. Die Waage druckte die Werte der Gewichtskontrollen aus und berechnete mit dem angeschlossenen Rechner auch die Gewichtsänderungen.

2.4.2 Durchmesserbestimmung der Druckkapseln

Die Proben wurden in dem vorgegebenen Raster von 2500, 3750, 5000, 7500 und 10.000h Schritten auf einer Meßbank vermessen.

Die Meßbank ist zur Probendurchmesserbestimmung mit zwei induktiven Wegaufnehmern, die sich in Differenzschaltung befinden, und mit einem x,y-Schreiber ausgerüstet, so daß die Durchmesseränderung über die Länge der Druckkapseln erfaßt wird. Der Meßfehler, mit dem die Messungen behaftet sind, ist max. $\hat{=} 2 \mu\text{m} = 0,03\%$ bei den vorliegenden Hüllrohrabmessungen. Für den Meß- und Auswertevorgang ergibt sich folgender Ablauf:

- Eineichen der Wegaufnehmer mit Hilfe eines Eichnormal
- Fixieren der Eichpunkte auf den Meßschrieb (Wendelschrieb)
- Abtasten in axialer und radialer Richtung mit dem Wegaufnehmer
 - gleichzeitiges Aufschreiben der Meßimpulse (x,y-Schreiber) -
- Auswertung des Wendelschriebs.

Abb. 2.4.2-1 zeigt ein Beispiel des Wendelschriebs einer Probe.

2.4.3 Druckmessung

Um die in den Druckkapseln vorliegenden Druckbedingungen zum Versuchsende zu prüfen, wurde bei IA eine Meßanordnung zur Nachprüfung des Innendrucks eingerichtet. Zur Eichung der Anlage wurden Messungen an Nullproben durchgeführt. Daraus ergab sich ein Meßfehler <2%.

In der Abbildung 2.4.3.-1 ist das Prinzip der Meßanordnung zu ersehen. Die einzelnen Bauteile (Pumpe, Meßgerät usw.) sind mittels Hochvakuumflanschen miteinander verbunden.

Für die Messung ergab sich folgender Ablauf:

Die Druckkapsel wird vertikal in die Anbohrapparatur eingeführt, Ventil 1 geschlossen - Ventil 2 und 3 geöffnet -, die Meßanordnung mittels Drehschieberpumpe $\approx 2 \cdot 10^{-2}$ Torr evakuiert. Ist der Druck $< 2 \cdot 10^{-2}$, ist Ventil 2 zu schließen und die Druckkapsel durch Anbohren zu öffnen. Der Druck in der Druckkapsel wird aus dem bekannten und dem auf dem Absolutdruckmesser abgelesenen Systemdruck berechnet (Boyle-Mariotte).

2.4.4 Zugversuche

Von den werkstoffmechanischen Größen wurde im Kurzzeitversuch nur die Streckgrenze des Druckkapselmaterials bestimmt.

Für die Versuchsdurchführung ergab sich folgender Ablauf:

- Anbringen von Gewindestopfen 8 x 25 mm, mittels Gewindezapfen 4 x 3 mm oder Gewindeloch 4 x 3 mm an beiden Enden der Proben (s. Abb. 2.1.2-1)
- Einsetzen der Proben in eine Zugmaschine und Belastung bis $\sigma_{0,2}$
- Dehnungsmessung mittels elektronischem Feindehnungsmeßgerät
- Graphische Auswertung der Streckgrenze $\sigma_{0,2}$ aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm entsprechend DIN-Vorschrift.

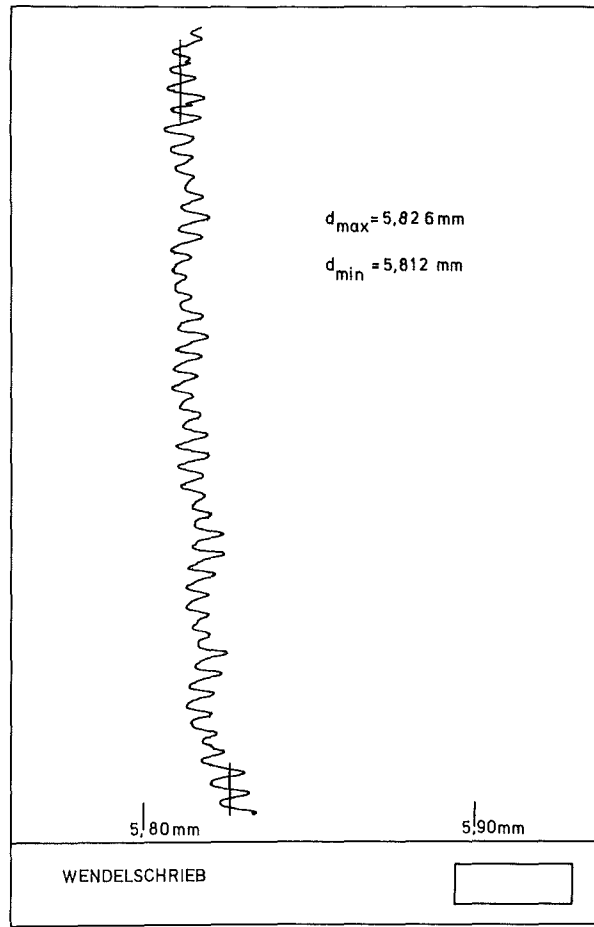


Abb.: 2.4.2.-1 Wendelschrieb einer Probe (Original DIN A 4)

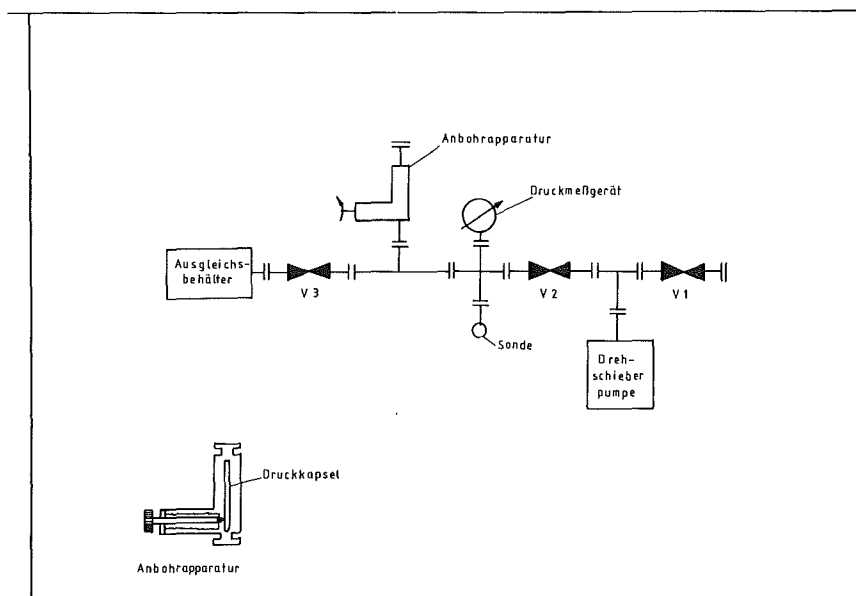


Abb.: 2.4.3.-2 Prinzip der Apparatur zur Druckmessung

2.4.5 Metallkundliche Untersuchungen

Zur metallographischen Nachuntersuchung sind die Hüllrohrabschnitte im allgemeinen senkrecht zur Achse orientiert worden, zur Untersuchung der Randbereiche aber auch im Winkel von 6° zur Rohrachse. Das Gefüge wurde durch Ätzen mit V2A-Beize entwickelt, in einigen Fällen außerdem mit Königswasser (15 ml HCl, 5 ml HNO₃, 100 ml H₂O, 6 min) und elektrolytisch mit Oxalsäure (10%ige wässrige Lösung, 6 V, 10 sec).

Ferritisierte Bereiche wurden durch eine kontraststeigernde Bedampfung nach PEPPERHOFF [12] mit Zinkselenid sichtbar gemacht. Der weiteren Identifizierung von Gefügebestandteilen dienten die folgenden Ätzverfahren. Zum Nachweis von Karbiden, der σ -Phase und anderer intermetallischer Phasen:

- Ätzmittel nach MURAKMI: 10 g Kaliumferricyanid, 10 g KOH, 100 ml Wasser bei RT 10 min oder bei 353 K 5 min. Abänderung: obige Bestandteile im Verhältnis 30:30:60, 333 K, 40 sec.
- Bleiacetat-Ätzmittel; mit gesättigter Bleiacetat-Lösung elektrolytisch (4,5 V) ätzen und Farbeffekte im Bereich des blau gefärbten Austenits begutachten.
- Ammoniaklösung in Wasser 1:1B

Zum Nachweis des Oberflächen- und Korngrenzenferrits:

- Farbätzmittel nach BERAHA [13]: abgewandelt: 20 g Ammoniakhydrogenfluorid, 0,5 g Kaliumdisulfit, 100 ml Wasser.

Zu rasterelektronenmikroskopischen Oberflächenuntersuchungen wurden die unpräparierten natürlichen Oberflächen bzw. Bruchflächen herangezogen. Schliffe nach dem elektrolytischen Ätzen mit Oxalsäure wurden vor der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung dünn mit Kohle bedampft, um ihre Aufladung zu verhindern.

2.4.6 Chemisch-analytische Untersuchungsmethoden

Die Kontrollen der Werksanalysen der Probenwerkstoffe erfolgten nach gravimetrischen oder maßanalytischen, photometrischen und röntgenspektrometrischen Methoden [14]. Die Bestimmung des Kohlenstoffs über den gesamten Querschnitt der Proben wurde coulometrisch nach Verbrennen des Materials im Sauerstoffstrom vorgenommen.

Zur Stickstoffbestimmung stand die Heißextraktion im Vakuum zur Verfügung. Die Bestimmung von Bor erfolgte photometrisch [15].

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Diffusionszonen der in Natrium korrodierten Proben erfolgte spektralanalytisch unter Verwendung einer Glimmentladungslampe [16]. Während der Einsatz von 1 mm dicken Flachproben für diese Untersuchung ohne weitere Vorbereitung möglich war, mußten von den hier vorliegenden Hüllrohrproben nach Aufschneiden und Flachwalzen Abschnitte in Kupferblöcke eingepaßt werden, um die Durchführung dieser spektralanalytischen Untersuchungen unter laufendem Abtrag zu ermöglichen.

Die Analyse der Zusammensetzung der obersten Mikron-Schichten erfolgte mit Hilfe der AUGER-Elektronenspektroskopie unter laufendem Abtrag durch Argon-Beschuß [17].

3. Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Nachuntersuchungen an den Proben mit Hilfe der unter 2.4 dargestellten Untersuchungsmethoden sind in dem folgenden Abschnitt dargelegt. Sie sind soweit wie möglich zu den wesentlichen Versuchsparametern in Beziehung gesetzt.

3.1 Veränderungen des Aussehens

Die visuelle Inspektion der Proben am Ende oder bei Unterbrechungen des Korrosions- und Kriechversuches gab Aufschlüsse über Veränderungen des Aussehens der Druckkapseln.

Alle bei 973 K exponierten Proben hatten unabhängig von der Auslagerungszeit im Bereich 1250-10000 Stunden das für die auflösende Natriumkorrosion typische Aussehen angenommen. Sie waren durchweg metallisch blank, wirkten aber körniger als im Ausgangszustand. Aufweitungen waren nur bei den sehr stark gedehnten Proben zu erkennen, auch Brüche waren ohne Hilfsmittel nur schwer festzustellen. Natriumausblühungen traten auch bei stark geweiteten oder geborstenen Proben nach der vorgenommenen Reinigung nicht mehr auf.

Die bei 873 K exponierten Proben hatten im allgemeinen eine mattere Oberfläche, mit zunehmender Auslagerungszeit wurde das Aussehen dieser Proben

dem der 973 K-Proben immer ähnlicher, ohne jedoch deren hohen Metallglanz zu erreichen. Auch an diesen Proben wurden nur starke Aufweitungen und eindeutige Brüche bei der visuellen Inspektion erkannt. Natriumausblühungen und Folgeerscheinungen von Sekundärreaktionen, zum Beispiel sekundäre Korrosion durch Alkali und Feuchtigkeit, traten nicht auf.

Zwei Probenpaare ließen sich schon nach 2500 Stunden Einsatz in Natrium in ihrer Verschraubung nicht mehr lösen, da in dem Gewinde eine Selbstverschweißung aufgetreten war.

3.2 Materialabtragung

An allen Proben wurden vor und nach jedem Teilversuch die Gewichte gemessen. Zur Beurteilung des Korrosionsabtrages wurden als gleichwertig hinsichtlich ihrer Position in der Teststrecke anzusehende Proben herangezogen. Neben den die 10000 h eingesetzten Proben waren eine Anzahl solcher, die nur 5000 h oder wegen vorzeitiger Schäden noch kürzer eingesetzt waren (siehe Abschnitt 3.6).

Der zeitliche Verlauf der Abtragung an diesen Proben aus der dem Na-Eintritt nächsten Position durch Korrosion bei 873 und 973 K ist aus den Abb. 3.2.1 und 3.2.2 ersichtlich. Im letzten Teilversuch hatte aufgrund der Versuchsführung mit einem höheren mittleren Sauerstoffgehalt des Na die Korrosionsgeschwindigkeit deutlich zugenommen. Die Schwankungen der Abtragungswerte, die in den Abb. 3.2.1 und 3.2.2 sichtbar werden, sind durch die unterschiedlichen Sauerstoffgehalte des Na bedingt. Trägt man in doppelt-logarithmischer Darstellung die Konstante der Korrosionsgeschwindigkeit k ($\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$) gegen die Sauerstoffkonzentration auf, so erhält man das in Abb. 3.2.3 wiedergegebene Diagramm. Für den Konzentrationsbereich 3.5 bis 10 Gew.-ppm Sauerstoff im Na errechnet sich für die Korrosionsgeschwindigkeit ein Exponent der Sauerstoffkonzentration von 0,925, der Gang ist also nahezu linear mit der Konzentration des Sauerstoffs im Natrium.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Korrosionskonstanten k läßt nach den Befunden durch die Gleichung

$$\log k = 4.438 - 3.376 \cdot 10^3 \frac{1}{T}$$

(k in $\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$ und T in K) ausdrücken. Die Aktivierungsenergie der Korro-

sionsreaktionen beträgt danach 15,4 kcal/Mol. Die Temperaturabhängigkeit der Korrosion ist in der Abb. 3.2.4 im Vergleich zu Literaturdaten [18] aufgezeichnet, die Übereinstimmung vergleichbarer Werte ist gut.

Berechnet man aus den Meßwerten Wanddickenverluste der Hüllrohre, so kommt man auf die in Tab. 3.2.1 zusammengestellten Werte, die auch wieder sehr gut mit Literaturangaben harmonisieren. Danach ist für die Parameter

Temperatur	973 K
Strömungsgeschwindigkeit	5 m/s
O-Konzentration	10 Gew.-ppm

in einem Jahr mit einem Wanddickenverlust von 20 Mikron zu rechnen.

Tab. 3.2.1: Jährlicher Wandstärkenverlust der Hüllrohre durch Na-Korrosion

Einsatz- temperatur	Wandstärkenverlust bei 5 ppm O/Na Mikron	Wandstärkenverlust bei 10 ppm O/Na Mikron
873	4,4	7,7
973	10,5	20,0

Die Abhängigkeit der Abtragung von der Probenposition ist relativ schwach, dennoch ist ein Downstream-Effekt für Proben aus gleichem Werkstoff und gleicher Charge feststellbar, wie das für Innendruckproben aus dem Stahl 1.4970 in Abb. 3.2.5 dargestellt ist. Die letzte Probenposition hat gegenüber dem maximalen Abtragungswert um etwa 20% geringere Abtragungsraten. Auffallend ist ferner, daß die Korrosionsproben, die drucklos eingesetzt waren, trotz ihrer Position am Natriumeintritt nicht die maximalen Abtragungswerte aufwiesen.

Eine sehr stark aufgeweitete Probe aus dem Stahl 1.4981 (Nr. 1B15) mit über 10% Durchmesserzunahme und Bruch hatte einen um 25% höheren Gewichtsverlust als benachbarte Proben. Neben der Vergrößerung der Oberfläche durch die Bruchbildung hat auch eine Strömungsstörung stattgefunden, beide Effekte wirken in Richtung auf eine erhöhte Korrosionsgeschwindigkeit.

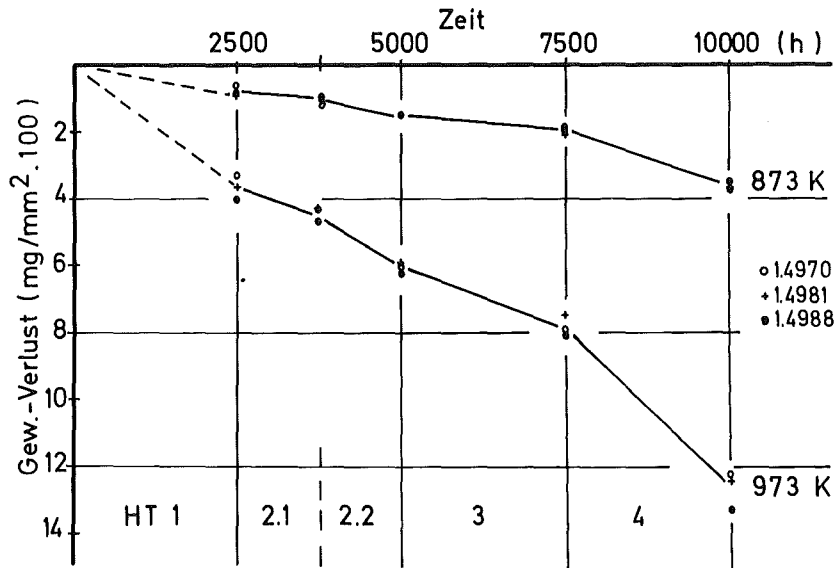


Abb.: 3.2.-1 Korrosionsabtrag (Gewichtsverluste) in der ersten Position

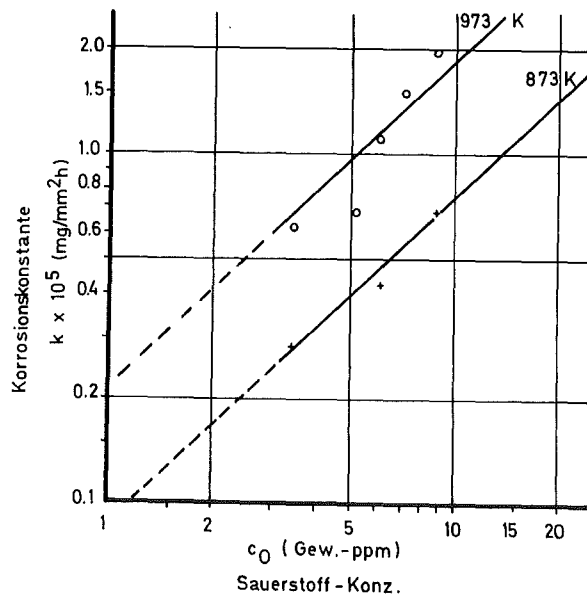
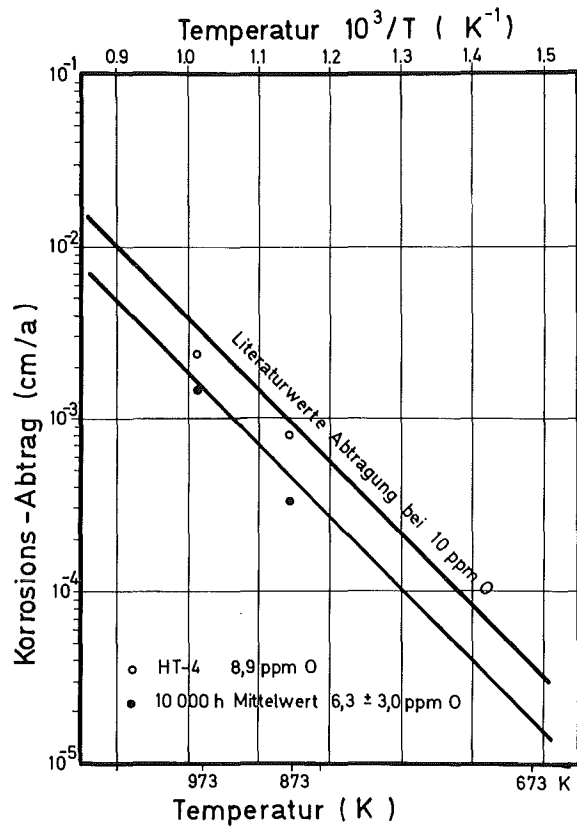


Abb.: 3.2.-2 Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit (Korrosionskonstante k) von der Sauerstoffkonzentration im Natrium



10 000 h Na-Korrosion Versuch

Abb.: 3.2.-3 Abhängigkeit der Dickenverluste von der Temperatur im Vergleich zu Literaturangaben für AISI 316

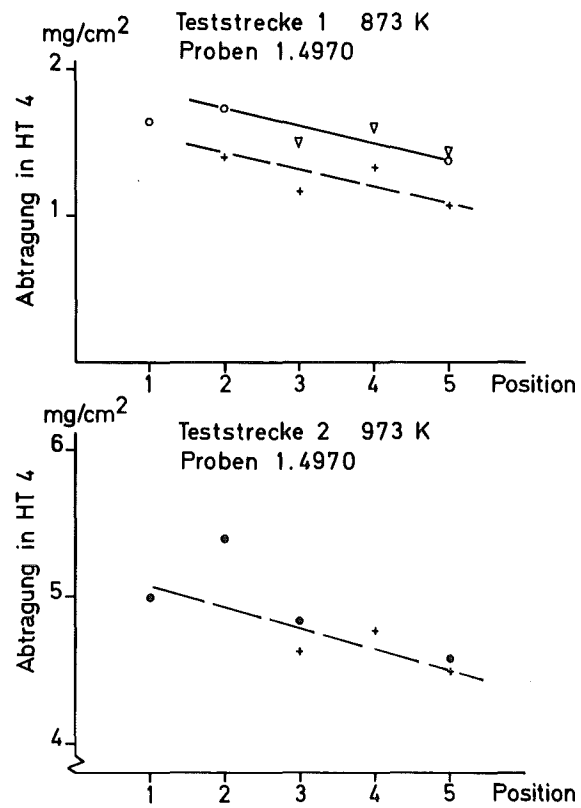


Abb.: 3.2.5 Abhängigkeit der Abtragung durch Na von der Probenposition (Downstream-Effekt) im Teilversuch HT 4 an Proben aus W.-Nr. 1.4970

3.3 Chemische Veränderungen

Veränderungen der Zusammensetzung der Stähle durch Natriumkorrosion an substitutionellen oder interstitiellen Elementen wurden mit Hilfe der unter 2.4.4 beschriebenen chemisch-analytischen Methoden gemessen.

3.3.1 Änderungen in den Gehalten an C, B und N über den Gesamtquerschnitt der Proben

In der Tabelle 3.3.1.1 sind die über den Gesamtquerschnitt der Hüllrohrwerkstoffe bestimmten Gehalte an C, B und N zusammengefaßt, und zwar nach Einsatz bei 873 und 973 K im Vergleich zum Ausgangszustand des Materials. Bemerkenswert sind die besonders bei der niedrigeren Temperatur erfolgten beträchtlichen Aufkohlungen der Stähle. Bor ist nach Einsatz bei 973 K nur noch in geringem Umfang im Material verblieben, es liegt bei nur 12% des Ausgangswertes. Die bei Stickstoff beobachteten Veränderungen sind nicht deutlich ausgeprägt, sie liegen im Bereich der Streubreite des Bestimmungsverfahrens.

Tabelle 3.3.1.1: Gehalte an interstitiellen Elementen vor und nach 10.000 Stunden Natriumexposition (Gew.-%, ppm)

Werkst.-Nr.	Chg.-Nr.	Gehalt an C			Gehalt an B			Gehalt an N		
		Vergl.	873	973	Vergl.	873	973	Vergl.	873	973
1.4970	8-29052	0,09	.21	.15	85	53	10	-	-	-
1.4981	70015 kv	0,06	.17	.16	-	-	-	-	-	-
1.4988	25116	0,08	.18	.09	-	-	-	.09	.09	.08
								.09	.09	.08
								.08		

3.3.2 Diffusionsschichten

In den Abb. 3.3.1 - 3.3.3 sind einige Ergebnisse von spektralanalytischen Untersuchungen der Diffusionsschichten der Hüllrohrproben aus den Stählen Nr. 1.4970, 1.4981 und 1.4988 nach 10.000 Stunden Einsatz in Natrium bei 873 und 973 K wiedergegeben. Die Effekte der selektiven Herauslösung von

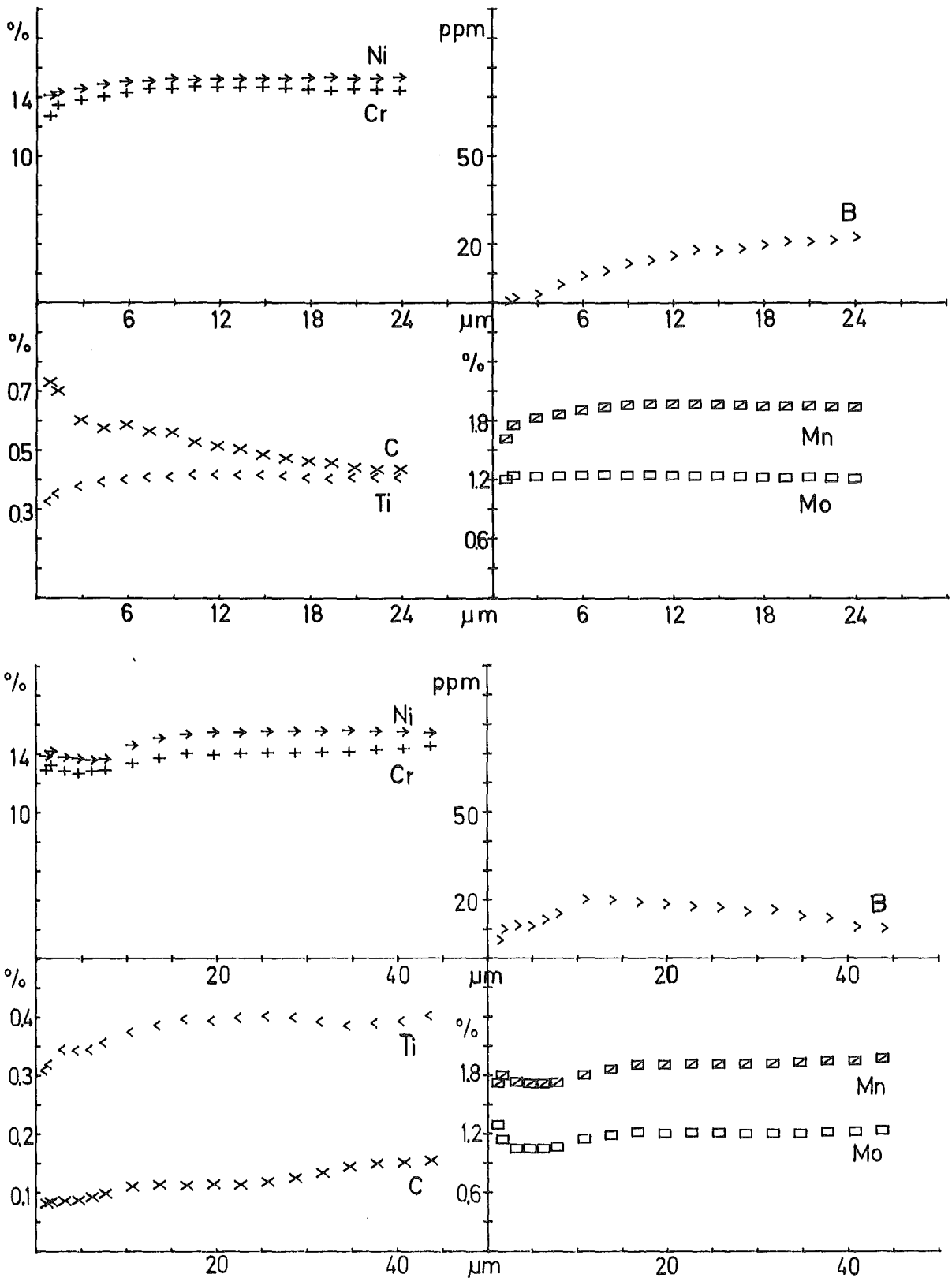


Abb.: 3.3.1 GDOS-Konzentrationsprofile der Diffusionsschichten von Proben aus W.-Nr. 1.4970 nach 10000 h in Na bei 873 (oben) und 973 K (unten) (Charge 8-29052)

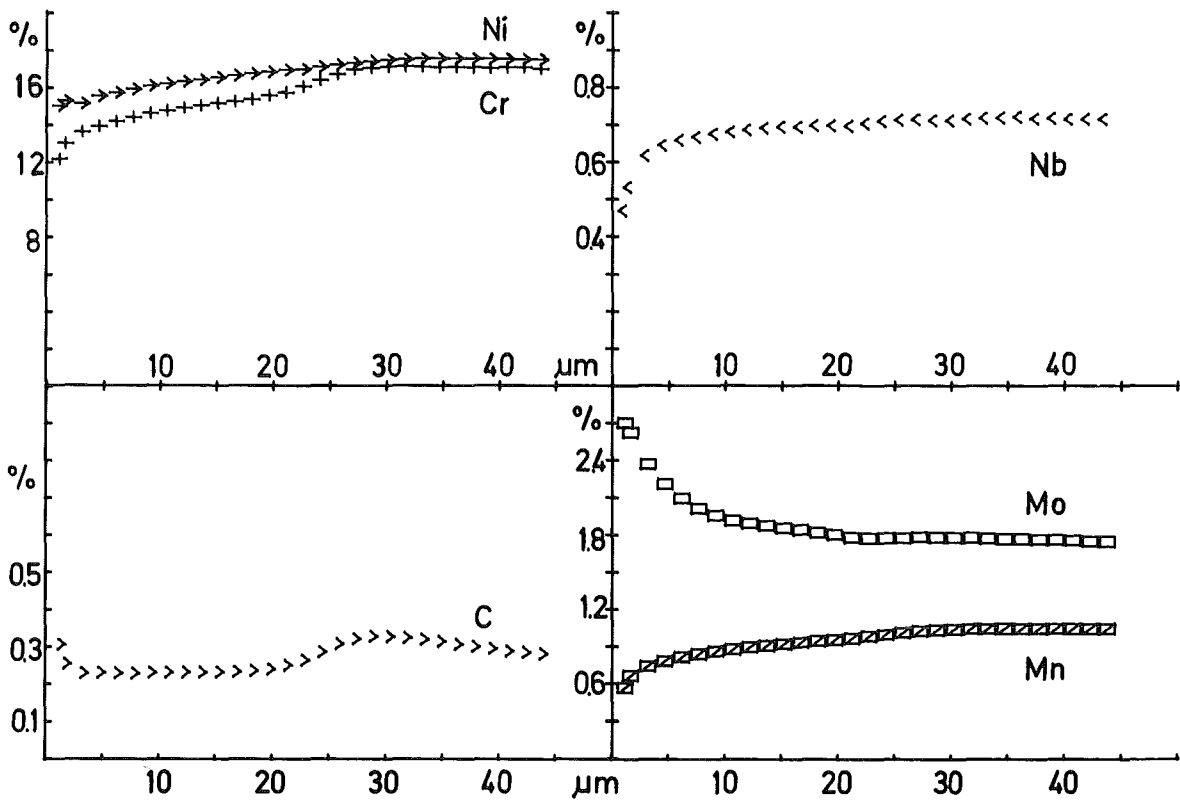
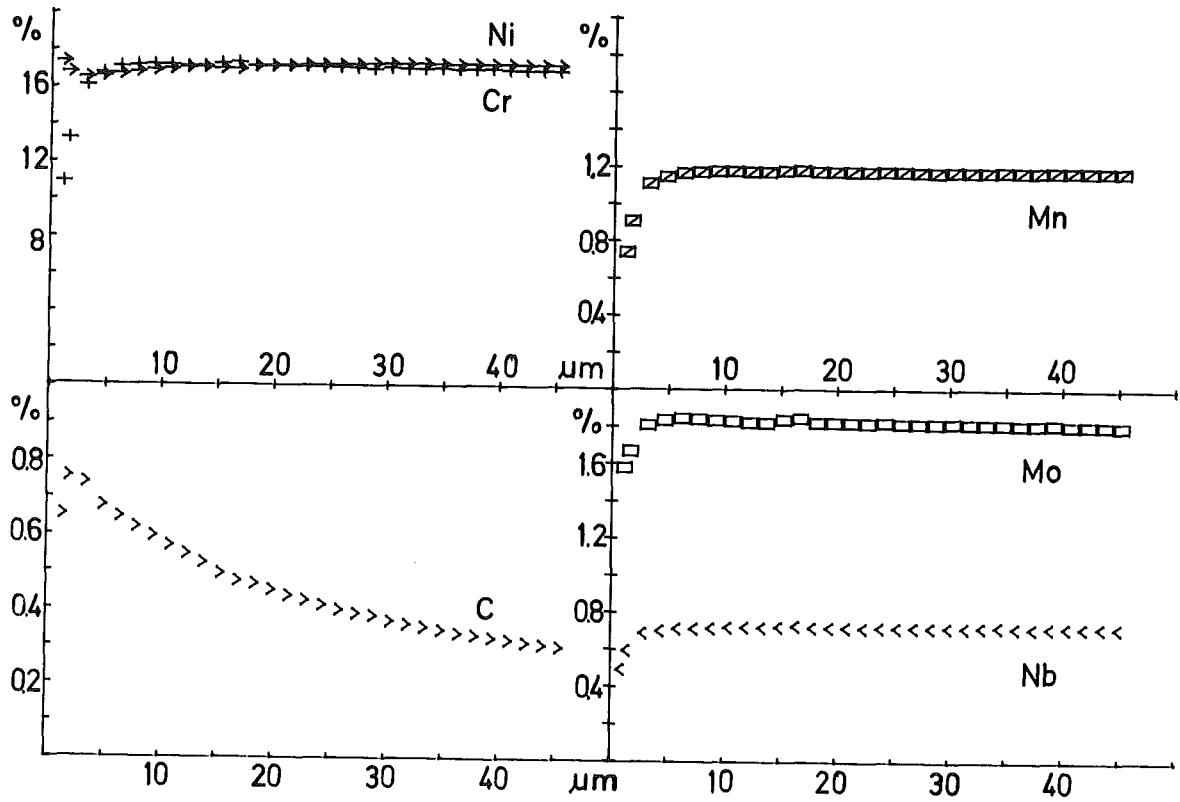


Abb.: 3.3.2 GDOES-Konzentrationsprofile der Diffusionsschichten von Proben aus W.-Nr. 1.4981 nach 10000 h in Na bei 873 (oben) und 973 K (unten) (Charge 70 015 lg)

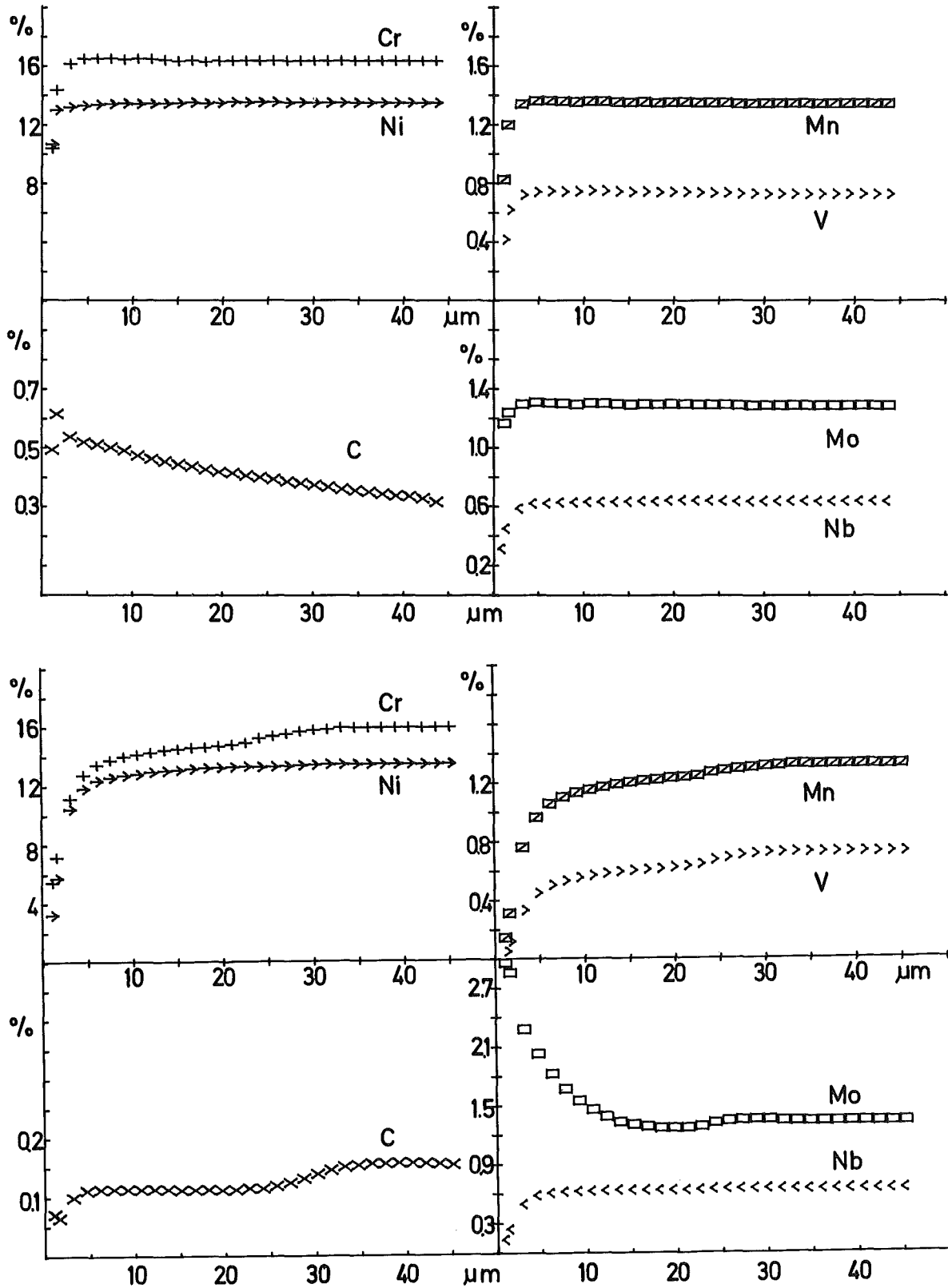


Abb.: 3.3.3 GDOS-Konzentrationsprofile der Diffusionsschichten von Proben aus W.-Nr. 1.4988 nach 10000 h in Na bei 873 (oben) und 973 K (unten) (Charge 70 095)

substitutionellen Legierungselementen wie Cr, Ni und Mn und von Stabilisierungszusätzen wie Nb, Ti und V sind bei der höheren Temperatur stärker ausgeprägt. Molybdän zeigt bei beiden Temperaturen unterschiedliche Tendenzen: nach dem Einsatz bei 873 K ist es zur Oberfläche hin leicht verarmt, während nach dem Korrosionsversuch bei 973 K ein Konzentrationsmaximum nahe der Oberfläche zu finden ist. Interessante Unterschiede treten im Verlauf der Kohlenstoffkonzentrationen bei beiden Temperaturen auf. Bei allen drei Werkstoffen liegt das Niveau der Kohlenstoffkonzentration in den 873 K-Proben beträchtlich höher als in den bei 973 K exponierten. Die C-Konzentrationsprofile haben in den 873 K-Proben ein Maximum sehr nahe der Oberfläche, bei 973 K bildet sich bis 5000 Stunden Einsatz ein flacheres Maximum bei 25-30 Mikron aus, das sich bei längerem Einsatz einebnet. Bor im Stahl Nr. 1.4970 ist erwartungsgemäß nach Einsatz bei beiden Temperaturen in der Oberflächennzone verarmt.

In der Abb. 3.3.4 sind zum Vergleich Konzentrationsprofile von Hüllrohrproben aus dem Stahl 1.4988 nach 5000 Stunden Natriumexposition aufgezeichnet. In diesen Proben reichen die Diffusionsrandschichten merklich tiefer als in den Werkstoff hinein und die Temperatureffekte sind stärker ausgeprägt. Die Ursache dafür ist in der in diesem Versuchsabschnitt geringeren Abtragung (siehe Abschnitt 3.2) aufgrund niedrigerer Sauerstoffkonzentration im Natrium zu sehen. Ein erhöhter Abtrag geht auf Kosten der Ausbildung der Diffusionszonen in die Tiefe der Proben. Weitere Unterschiede treten im Verlauf der Konzentrationsprofile des Molybdäns auf. Nach Einsatz bei 973 K hat diese Probe ein Maximum der Mo-Konzentration in etwa 4 Mikron Tiefe.

Auch das Kohlenstoffprofil ist nach der Exposition von 5000 Stunden bei 973 K deutlich verändert. Nach einem Bereich der Verarmung unter den Ausgangswert bis zu 5 Mikron Tiefe wird in etwa 30 Mikron Tiefe ein Maximum der Kohlenstoffkonzentration erreicht. Zur Matrix hin sinkt dann die Kohlenstoffkonzentration unter das Niveau der bei 873 K exponierten Probe. Ähnliche Unterschiede in den Profilen der Konzentration in der Diffusionsrandschicht zeigen die beiden anderen Werkstoffe.

Die Abb. 3.3.5 zeigt C-Profile in den Diffusionsrandschichten verschiedener Proben aus 1.4970, die 10.000 Stunden bei 873 und 973 K eingesetzt waren. Die Proben waren aus zwei verschiedenen Chargen des Stahls 1.4970 und waren in unterschiedlichen Positionen exponiert worden. Dennoch ist bei gleichen Versuchstemperaturen ein ähnlicher Trend der C-Profile zu beobachten.

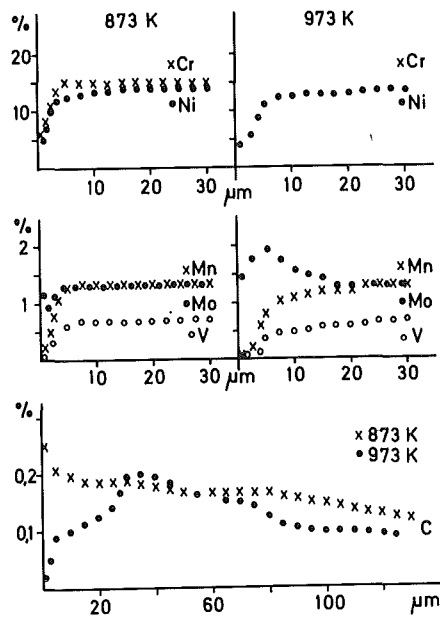


Abb.: 3.3.4 GDOS-Konzentrationsprofile der Diffusionsschichten zweier Proben aus W.-Nr. 1.4988 nach 5000 h in Na bei 873 u. 973 K

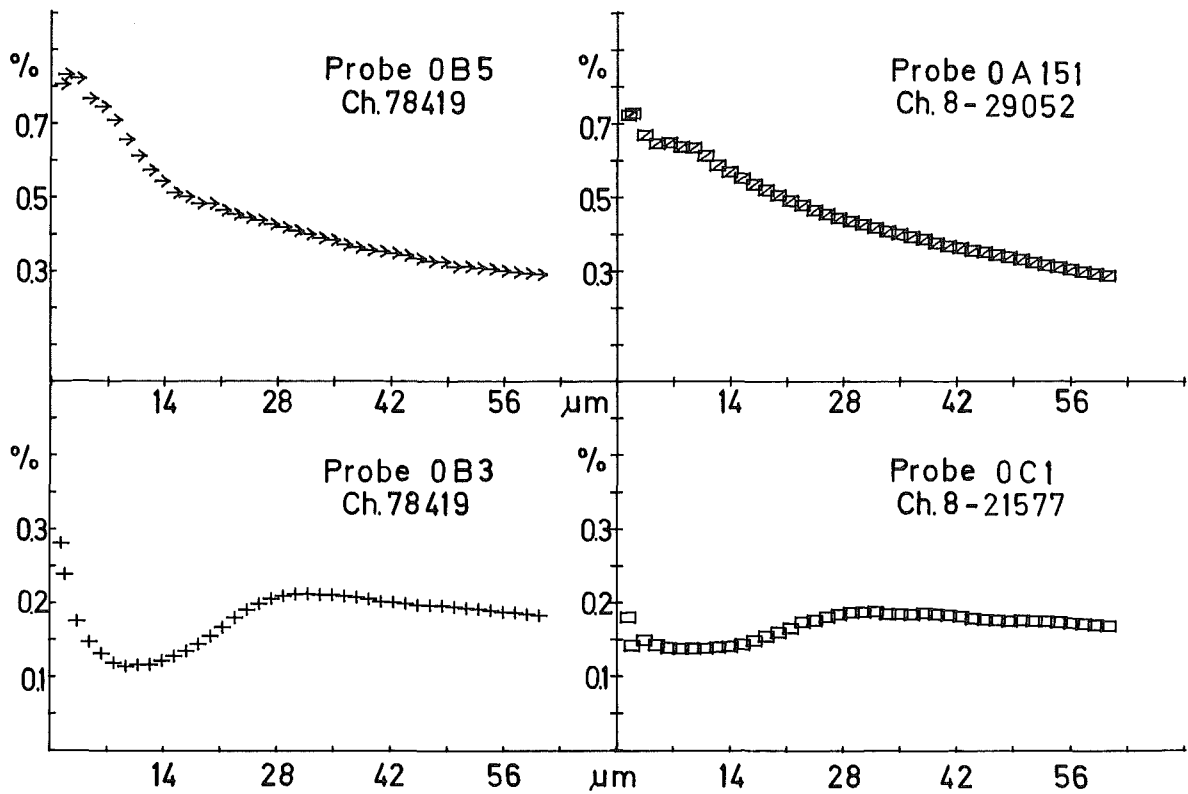


Abb.: 3.3.5 GDOS-Konzentrationsprofile des Kohlenstoffs in Proben aus W.-Nr. 1.4970 nach 10000 h in Na bei 873 K (oben) und 973 K (unten)

3.3.3 Oberflächenschichten

Mit Hilfe der AUGER-Elektronenspektroskopie (AES) wurden die Zusammensetzungen der äußersten Randschichten einer Probe aus dem Stahl 1.4970, die 10.000 Stunden bei 873 K in einer der Rohrprobenpositionen eingesetzt worden ist, und einer weiteren Flachprobe aus dem gleichen Werkstoff, die am Ausgang der Probenstrecke (weiter "Downstream") exponiert war, untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abb. 3.3.6 und 3.3.7 dargestellt. In der Hüllrohrprobe setzten sich die im vorigen Abschnitt beschriebenen Tendenzen der Konzentrationsprofile in Richtung zur Oberfläche hin fort, dagegen zeigt die Blechprobe eine Aufnahme von Sauerstoff. Diese Befunde sind offensichtlich von der Probenposition bestimmt.

Die Hüllrohrproben haben nach Exposition bei beiden Temperaturen Mo zum äußersten Rand hin stark angereichert.

Der Sauerstoffgehalt der Flachprobe liegt an der Oberfläche bei 5 Gew.-% und beträgt bei 1 Mikron Tiefe noch 3 Gew.-%, bei 2 Mikron immerhin noch rund 2 Gew.-%. Dagegen fällt bei den Hüllrohrproben der Gehalt vom Oberflächenwert von 1,5 Gew.-% (873 K) bzw. 0,5 Gew.-% (973 K) bis 0,25 Mikron Tiefe ab auf unter die Nachweisgrenze (873 K) bzw. einen Restwert von 0,2 Gew.-% (973 K). Es ist ungeklärt, ob diese Sauerstoffaufnahme bereits während der Natriumexposition oder erst bei der Lagerung der Probe außerhalb des Natriums stattgefunden hat. Die bei der höheren Temperatur exponierte Probe hat aufgrund der entstandenen Korrosionseffekte (siehe Abschnitt 3.4) eine gewisse Kapazität zur Aufnahme von Sauerstoff in Hohlräume der Diffusionsschicht. Auffallend ist eine relativ hohe Calciumkonzentration in der Oberfläche dieser Probe.

3.4 Oberflächenuntersuchungen

Die Oberflächen einer größeren Anzahl von zwischen 2500 und 10.000 Stunden eingesetzten Hüllrohrproben wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop mit energiedisperssem Röntgenspektrometer auf morphologische Veränderungen durch Natriumkorrosion untersucht [19,20]. Entsprechend der Materialabtragung von etwa 5 Mikron bei 873 K und 10-20 Mikron bei 973 K ist die ursprüngliche Oberfläche und die darunter liegende Schicht in Lösung gegangen. Die Lösung folgt aber nicht der durch die Bearbeitung entstandenen Oberflächenform. Es entsteht durch den korrosiven Abtrag und die selektive Lösung von Legierungs-

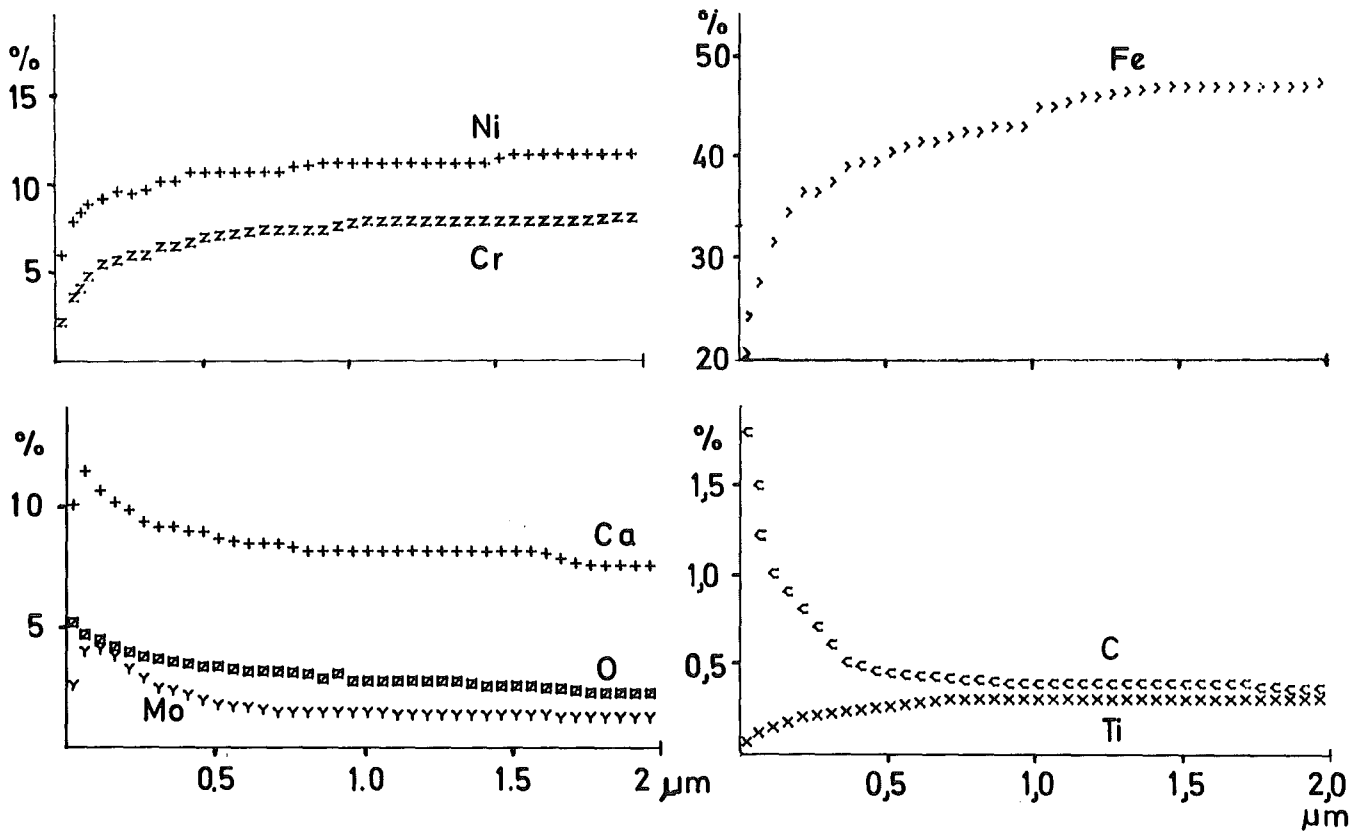


Abb.: 3.3.6 AES-Untersuchung der Oberflächenschicht einer Hüllrohrprobe aus 1.4970 nach 10000 Stunden Einsatz bei 873 K

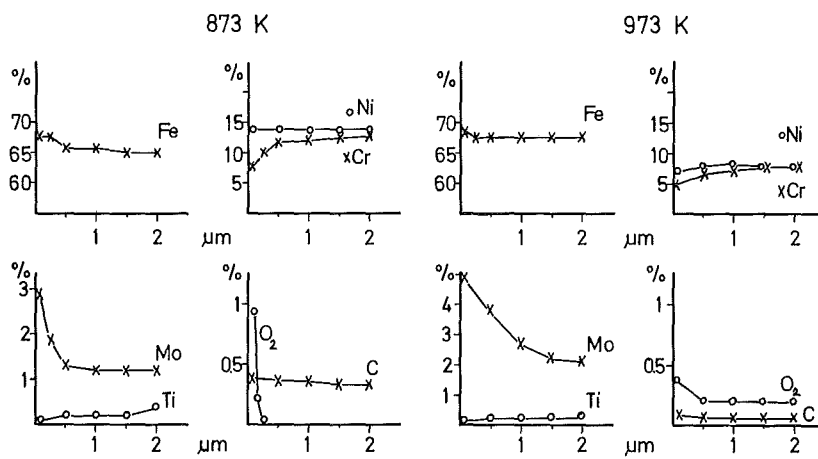


Abb.: 3.3.7 AES-Untersuchungen der Oberflächenschichten von zwei Flachproben aus 1.4970 (10000 h Na, 873 und 973 K)

elementen eine völlig anders geartete Oberflächengestalt, die bei den drei Hüllwerkstoffen ähnliche Details aufweist.

Bei den 2500 bis 10.000 Stunden in Natrium von 973 K exponierten Proben wird durch die Einwirkung des Natriums das Korngefüge sichtbar, wobei die Korngrenzen abgerundet und leicht vertieft werden. Aus den Kornflächen tritt eine sehr feine Phase heraus, die bei den verschiedenen Werkstoffen und der Größe und Zahl der Partikel leichte Unterschiede aufweist. Außerdem treten bevorzugt an Tripelkorngrenzen Löcher auf, die von der Oberfläche aus in die Tiefe der Hüllrohre reichen. Abb. 3.4.1 zeigt die Oberflächen von drei bei 973 K 5000 h korrodierten Proben, die ungespannt eingesetzt waren, im Vergleich zu einem unkorrodierten Zustand. Die aus den Oberflächen herausragenden hellen Partikel, die in der Literatur [21] als "korallenförmig" beschrieben werden und, wie Abb. 3.4.2 zeigt, auch so im Rasterelektronenmikroskop erscheinen, sind eine an Mo und Fe angereicherte Phase.

Die beschriebenen morphologischen Veränderungen sind schon nach 2500 Stunden im wesentlichen eingetreten und ändern sich bei längerer Einsatzdauer kaum noch. Lediglich die Erscheinung der "Korallen" scheint mit der Versuchsdauer zu schwanken.

Die Zahl und durchschnittliche Größe der Löcher ist bei unbelasteten oder nur geringfügig aufgeweiteten Proben kleiner als bei stark belasteten oder gedehnten. In Abb. 3.4.3 sind die Proben 1B16 und 1C1 miteinander verglichen (siehe Tab. 3.4.1).

Tabelle 3.4.1: Entstehung von Löchern durch Natriumkorrosion

Probe	Dehnung %	Lochbildung	
		Zahl/0,01 mm ²	mittl. Durchmesser Mikron
1B16	0,62	6	5
1C1	4,60	30	10

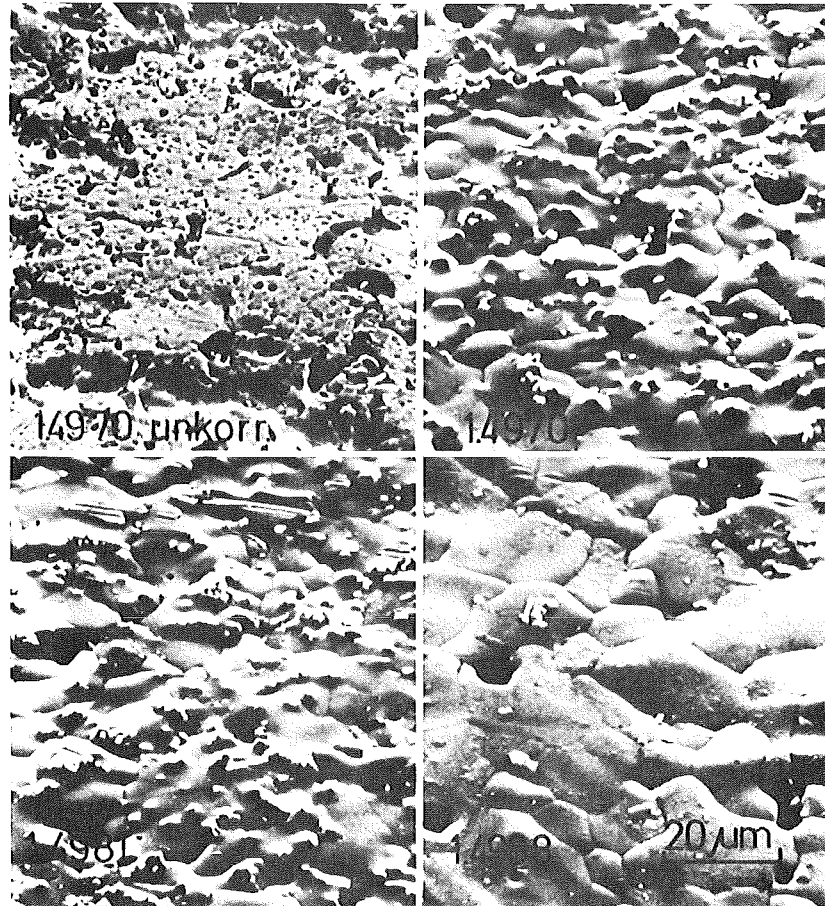
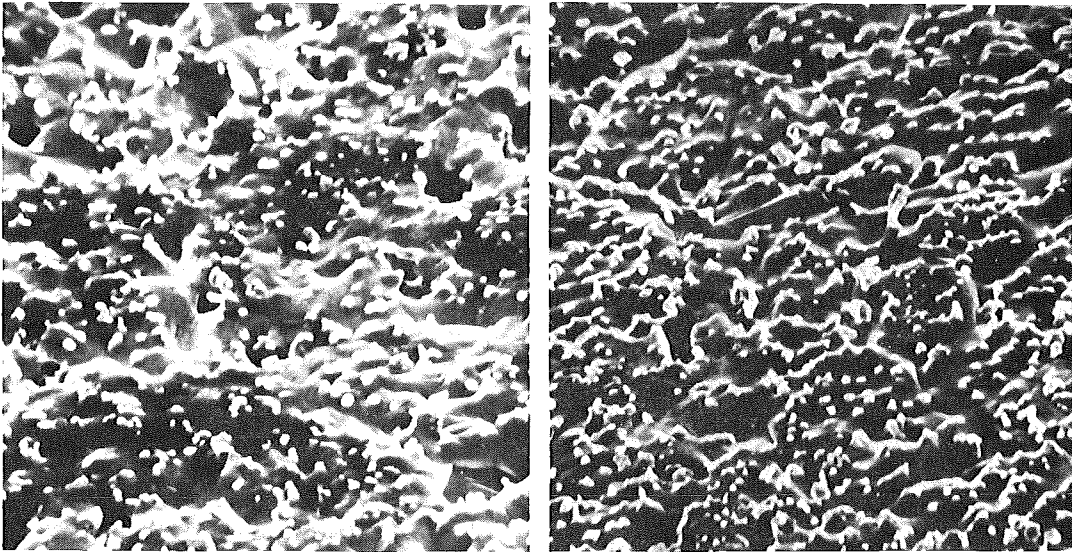


Abb.: 3.4.1 Veränderungen der Oberflächenformen der Hüllrohre gegenüber dem Ausgangszustand (5000 h bei 973 K)



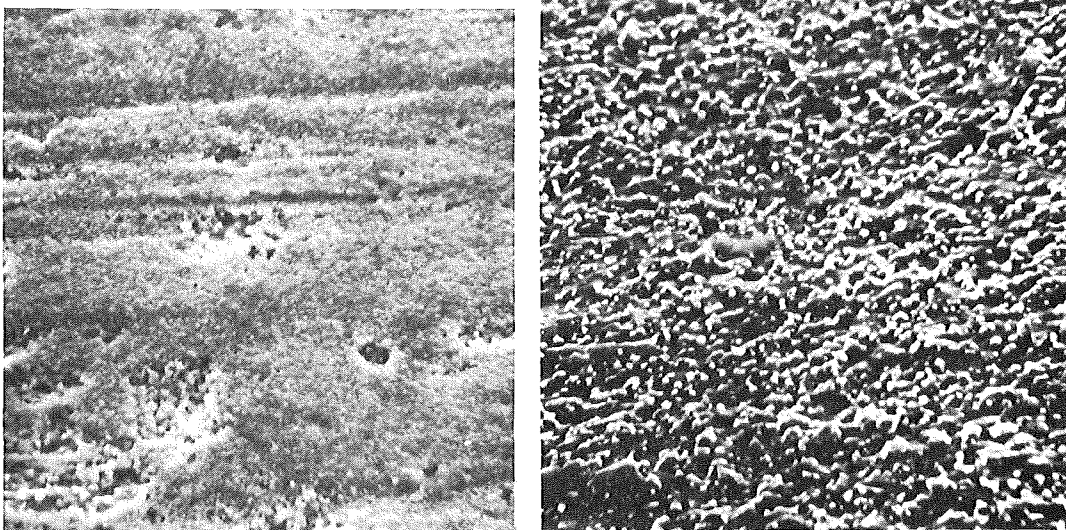
Abb.: 3.4.2 Mo-Fe-"Korallen" auf der Probe OF5 nach 5000 h bei 973 K, 5000 : 1



1C1

1B16

Abb.: 3.4.3 Oberflächen der korrodierten und unterschiedlich gedehnten Hüllrohrproben 1C1 und 1B16 (siehe Tab. 3.4.1) 1000 : 1



1C6

1B5

Abb.: 3.4.4 Oberflächen von bei 873 K unterschiedlichen Zeiten korrodierten Proben 1C6 (2500h) und 1B5 (10000 h) 1000 : 1

Die Oberflächen der bei 973 K exponierten Proben sind durchweg an Cr und Ni nach Ausweis der Röntgenspektren verarmt, während Mo lokal (in den "Korallen") angereichert ist.

Bei den 2500 bis 10.000 Stunden bei 873 K exponierten Hüllrohrproben bildet sich eine stabile (Gleichgewichts-)Oberflächenform erst zu späterer Zeit aus. Die nach 2500 Stunden entnommene Probe 1C6 (siehe Abb. 3.4.4) trägt noch eine Deckschicht aus nichtmetallischer Substanz, die allerdings schon einige größere Löcher aufweist. An diesen Stellen tritt dann die typische metallische Natriumkorrosionsoberfläche auf, die der an den 973 K-Proben beobachteten ähnlich ist. Nach längerer Korrosionsdauer, in Abb. 3.4.4 die 10.000 Stunden ausgelagerte Probe 1B5 als Beispiel, ist die Deckschicht völlig verschwunden. Die Oberfläche unterscheidet sich (vergl. mit Abb. 3.4.1) durch schwächere Korngrenzenvertiefungen, weniger und kleinere Löcher und die "Korallen", deren Zahl hier extrem groß bei sehr kleinen Abmessungen ist. Die Verluste an Cr und Ni sind bei 873K erheblich kleiner, Mo ist jedoch auch in diesen Proben in den "Korallen" angereichert.

Eine nach 5000 h bei 873 K um etwa 3% gedehnte Probe (Nr. 8A21) wies Löcher in Kettenanordnung und für die Versuchstemperatur ungewöhnliche Anhäufung auf (siehe Abb. 3.4.5). Diese Löcher könnten mit dem Beginn der Bruchbildung in dieser Probe in Zusammenhang stehen.

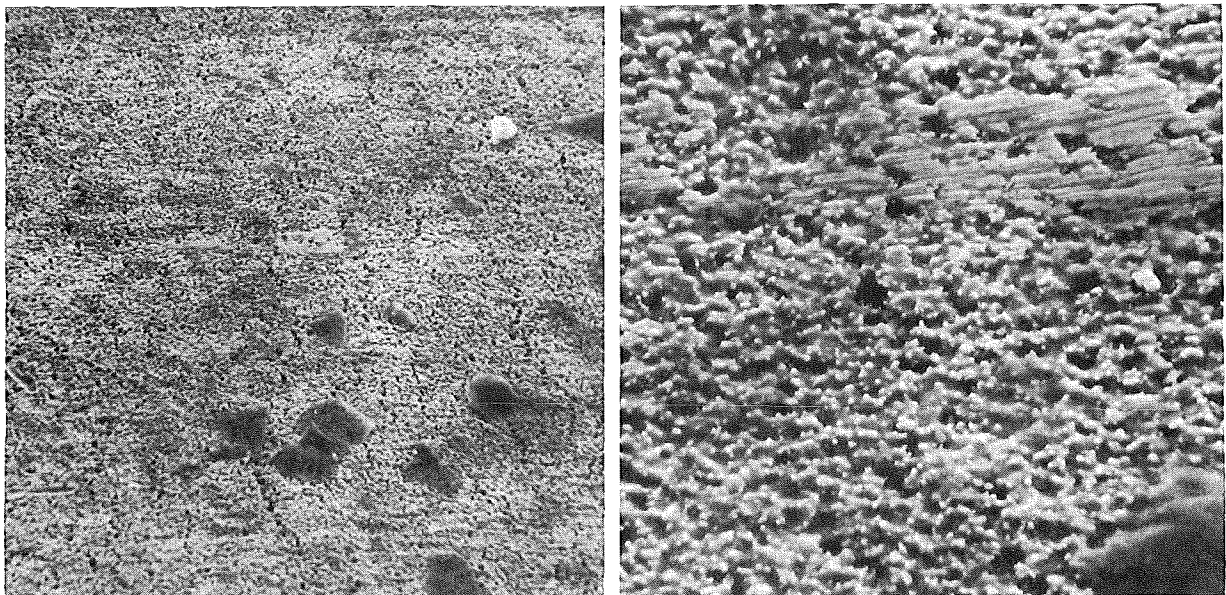


Abb. 3.4.5: Kettenförmige Anordnung von Löchern der bei 873 K nach 5000 h etwa 3% gedehnten Probe 8A21, links 260:1, rechts 1300:1

3.5 Mikroskopische Schliiffuntersuchungen

Zur Überprüfung der Effekte der Natriumexposition, die in tiefere Bereiche der Hüllrohrproben hineinreichen, wurden metallographische Methoden angewandt. Dabei war zu unterscheiden zwischen Effekten in der durch selektive Elementlösung stark veränderten Oberflächenschicht und der Matrix im Inneren der Rohrwand.

3.5.1 Ferritische Randschichten

Der Nachweis, daß in den oberflächennahen Schichten durch selektive Lösung von substitutionellen Legierungsbestandteilen ferritische Bereiche entstanden sind, konnte metallographisch geführt werden (siehe 2.4.3).

Nach dem langzeitigen Einsatz von 5000 und 10.000 h in Natrium von 973 K ließen sich die ferritischen Strukturanteile mit Hilfe der Methode von PEPPERHOFF [12] schon im Querschliff (90°) deutlich sichtbar machen. Wie Abb. 3.5.1.1 zeigt, sind oberflächennahe Körner und weiter in das Innere der Rohrwände auch Korngrenzen nach 10.000 Stunden Korrosion durch Natrium bei 973 K ferritisiert worden. Die Erscheinungen sind am stärksten beim Stahl 1.4988, die Zone, in der ferritische Körner oder Korngrenzen auftreten, überschreitet eine Stärke von etwa $40\ \mu\text{m}$ nicht. Die Zone des Oberflächenferrits macht dabei bis zu 20% dieser Schicht aus, die zweite, die Korngrenzenferritschicht ist erheblich stärker.

Gegenüber dem nach 5000 Stunden erhaltenen Befund (siehe Abb. 3.5.1.2) hat sich die Ferritbildung nicht weiter verstärkt, sie ist eher etwas zurückgegangen.

Beim elektrolytischen Ätzen dieser Schlitze mit Oxalsäure (siehe 2.4.3) bleiben die ferritischen Strukturanteile erhaben über den austenitischen. So geätzte Quer- und Schrägschliffe (6°) eignen sich zur Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop. Die reliefartigen Strukturen lassen sich mit dem Rasterelektronenmikroskop besser voneinander abgrenzen. Abb. 3.5.1.3 zeigt das an einer im Winkel von 6° angeschliffenen Probe aus dem Stahl 1.4988 in einer Vergrößerung von 320:1, und Abb. 3.5.1.4 gibt in gleicher Weise in einer Vergrößerung von 750:1 die Oberflächenferritschicht auf einer entsprechenden Probe aus dem Stahl 1.4970 wieder. Ebenso deutlich ist bei dieser Beobachtungsweise der Übergang von der Korngrenzenferritschicht zum Gebiet

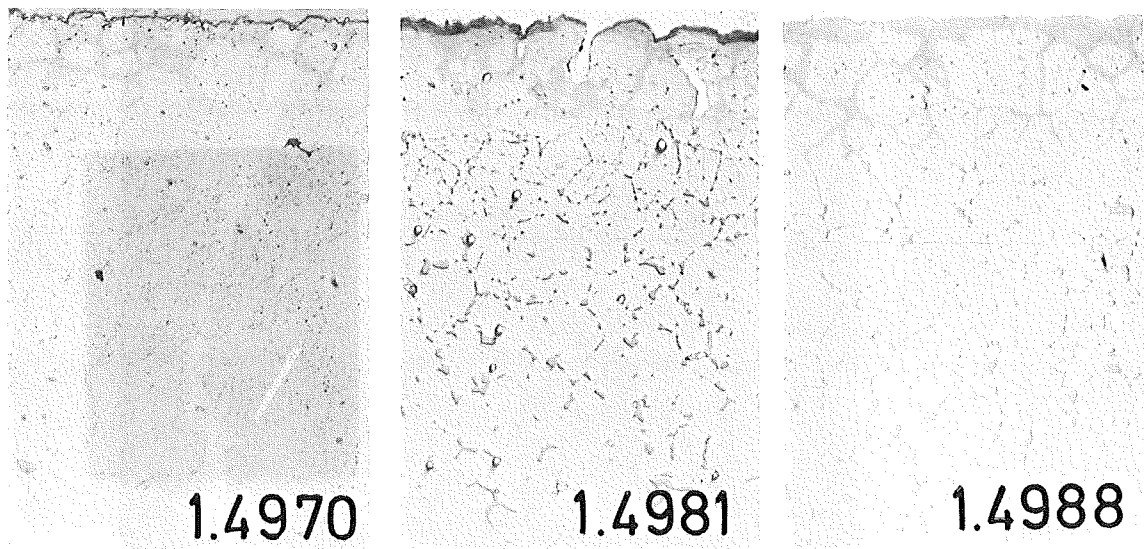


Abb.: 3.5.1.1 Ferritanteile in der Oberflächenzone von 10000 h bei 973 K ausgelagerten Hüllrohrproben (Querschliiff 90⁰, ZnSe-Verf., 500 : 1)

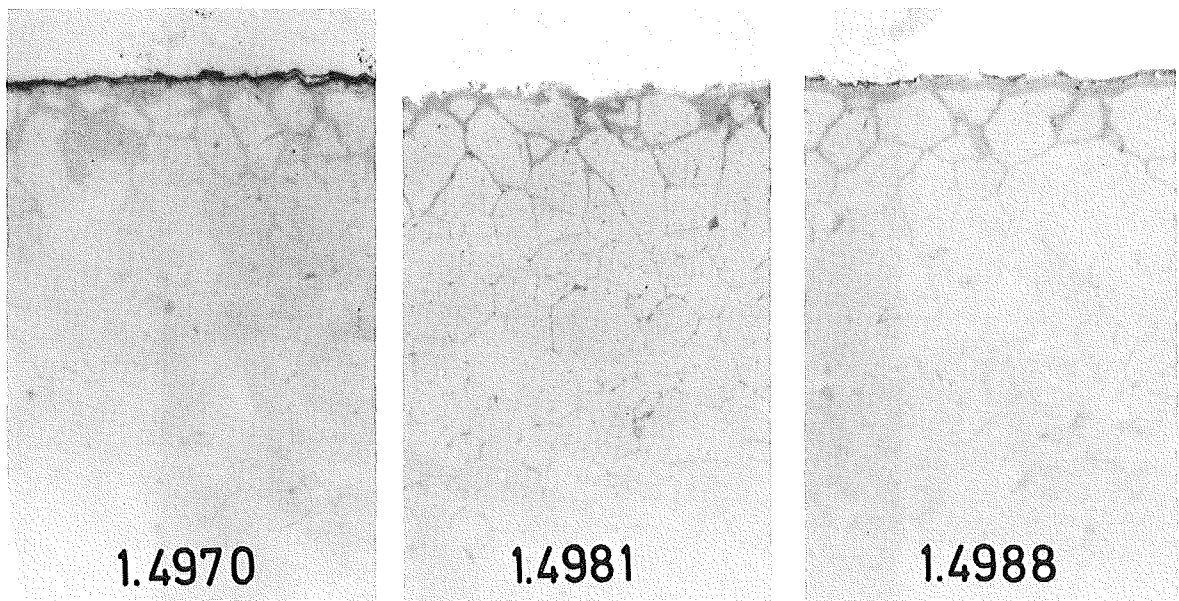


Abb.: 3.5.1.2 Ferritanteile in der Oberflächenzone von 5000 h bei 973 K ausgelagerten Hüllrohrproben (Querschliiff 90⁰, ZnSe-Verf., 500 : 1)

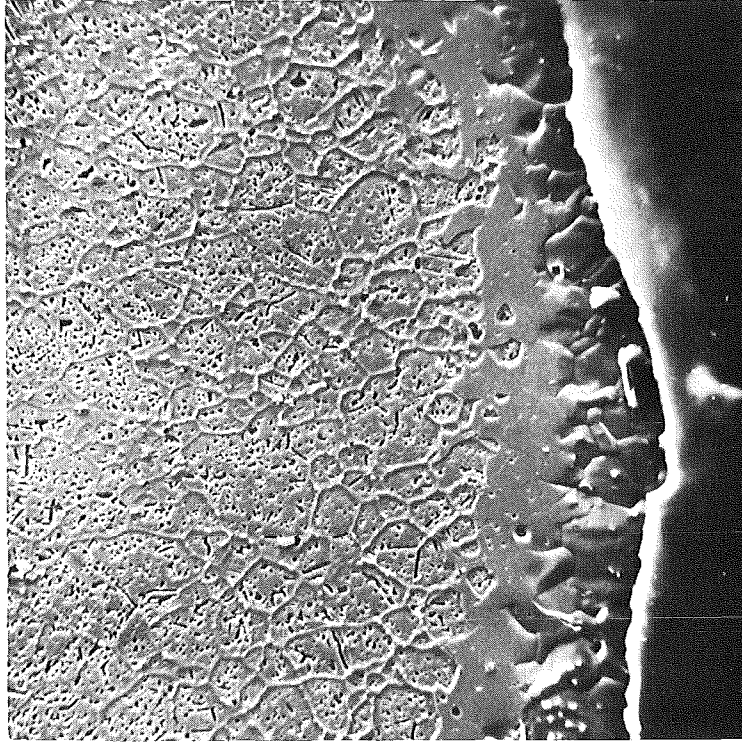


Abb.: 3.5.1.3 Bildung von Oberflächenferrit und Übergang zum Korn-
grenzenferrit bei 1.4988 nach 5000 h in Na von 973 K
(Schrägschl. 6° , Oxals.-Ätzung, 320 : 1)

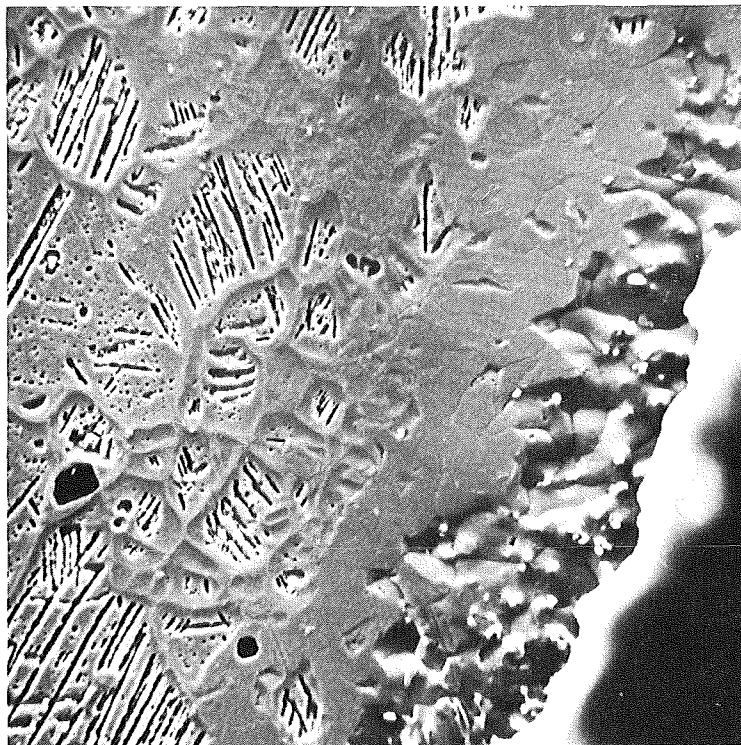


Abb.: 3.5.1.4 Bildung von Oberflächenferrit und Übergang zum Korn-
grenzenferrit bei 1.4970 nach 5000 h in Na von 973 K
(Schrägschl. 6° , Oxals.-Ätzung, 750 : 1)

der karbidischen Korngrenzenausscheidungen zu erkennen. Die ferritischen Körner und Korngrenzen sind weitgehend frei von Ausscheidungen.

An den bei 873 K korrodierten Proben ließen sich die hier dünneren Ferritschichten nur im schrägen Anschliff (6°) feststellen. Abb. 3.5.1.5 zeigt die nach 5000 Stunden Natriumkorrosion durch elektrolytisches Anätzen mit Oxalsäure sichtbar gemachten ferritisierten Oberflächenzonen aller drei Hüllwerkstoffe, die eine Stärke von nur 1-2 μm haben, aber sehr gleichmäßig zu sein scheinen. Korngrenzenferrit ist an diesen Proben nicht feststellbar, auf die Oberflächenferritschicht folgt unmittelbar eine an Ausscheidungen reiche Zone. Die 10.000 Stunden eingesetzten Proben zeigen keine geschlossene Ferritschicht, ähnlich wie bei den 973 K-Proben ist die Ferritbildung etwas zurückgegangen.

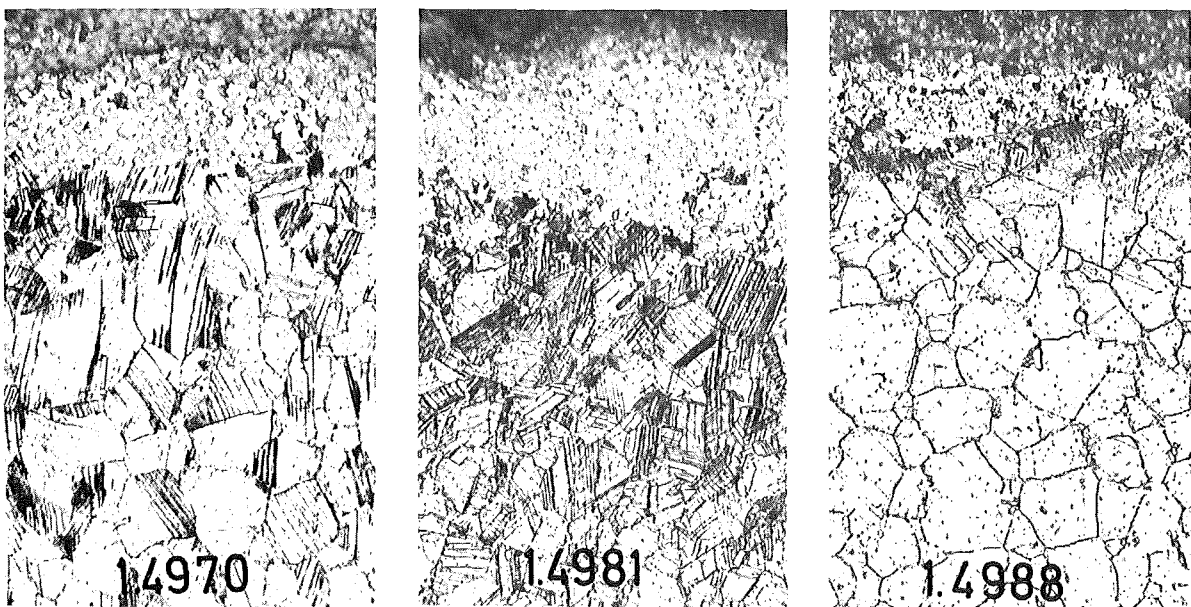


Abb. 3.5.1.5: Ferritische Oberflächenschichten auf Hüllrohrproben nach 5000 h Einsatz in Na bei 600°C , 873 K, (Schrägschliff 6° , Oxalsäureätzung, 500:1)

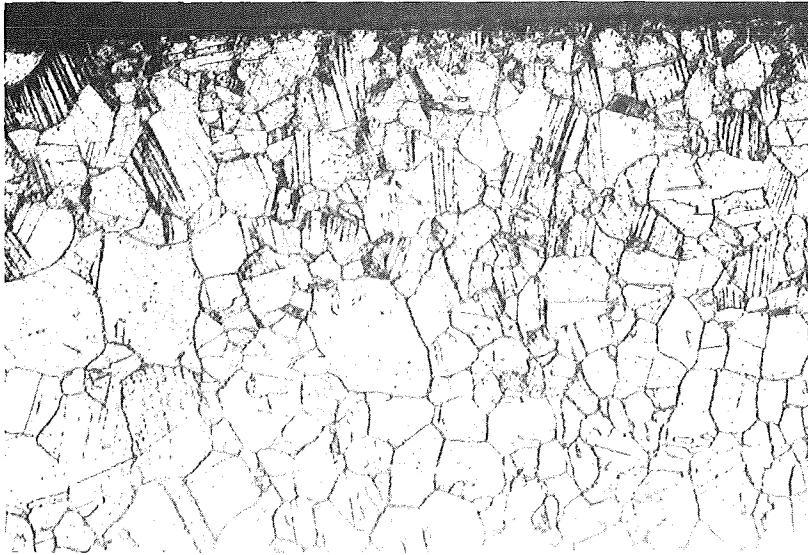
3.5.2 Matrixgefüge

Die metallographische Untersuchung des Gefüges der drei betrachteten Stähle 1.4970, 1.4981 und 1.4988 nach 10.000 Stunden Auslagerung in Na hat deren weitgehende/^{Ähnlichkeit}im Aufbau nachgewiesen, während der Einfluß der Expositionstemperatur zu markanteren Unterschieden führt. Deshalb werden die Stähle im folgenden gemeinsam beschrieben.

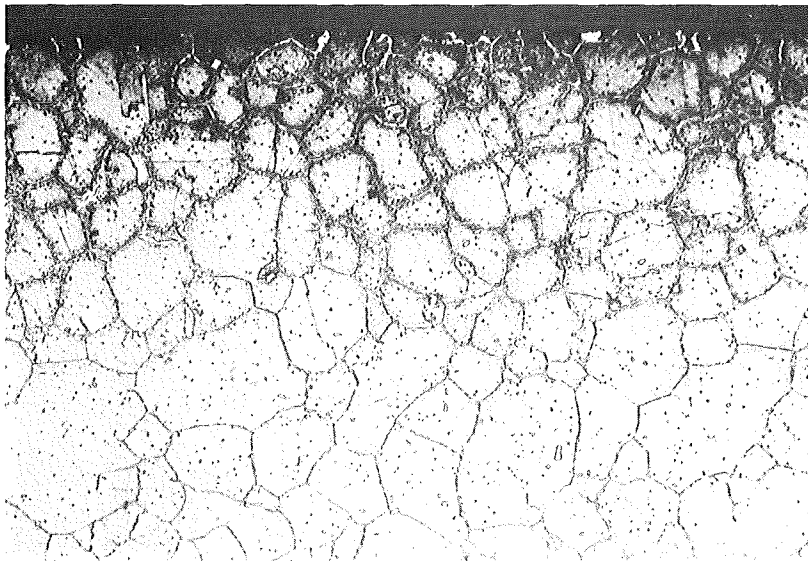
Nach 10.000 Std. bei 873 K sind die untersuchten Stähle durch ein Gefüge aus regulären Körnern gekennzeichnet; die Korngröße des 1.4988 ist am gleichmäßigsten, bei 1.4970 und 1.4981 ist insbesondere ein schmaler Saum längs der Rohrippenseite - wahrscheinlich herstellungsbedingt - deutlich feinkörniger. Karbide sind über den ganzen Querschnitt im Korn und an den Korngrenzen ausgeschieden. Bei allen Stählen ist Aufkohlung von der Außenseite her bis in größere Tiefen durch Ätzen mit V₂A-Beize nachgewiesen. Die der Außenoberfläche nahen Bereiche weisen eine besonders starke Belegung mit feinen Karbiden auf. Beim 1.4970 sind im äußeren Bereich auch die Verformungslinien belegt, bei den beiden anderen Stählen wird dagegen eine von den Korngrenzen ausgehende dichte Belegung der Kornrändern mit feinsten karbidischen Ausscheidungen beobachtet (Abb. 3.5.2.1). Mit anderen Ätzverfahren wurde ein schmaler Saum längs der Rohraußenoberfläche durch verminderte Anätzbarkeit sichtbar, was auf eine oberflächliche Verarmung an Legierungselementen hindeutet. In diesen Bereichen ist auch eine beginnende Ferritisierung der Korngrenzen und vereinzelt der Oberfläche nachgewiesen.

Neben einzelnen gröberen Primärausscheidungen und Einschlüssen treten nach Auslagerung in Na bei 873 K vermutlich vor allem karbidische Ausscheidungen auf. Der Versuch, andere Phasen zu identifizieren, führte nicht zu eindeutigen Nachweisen, da die Reaktionen der angewandten spezifischen Ätzmittel bei den vorliegenden feinen Ausscheidungen nicht beurteilt werden konnten.

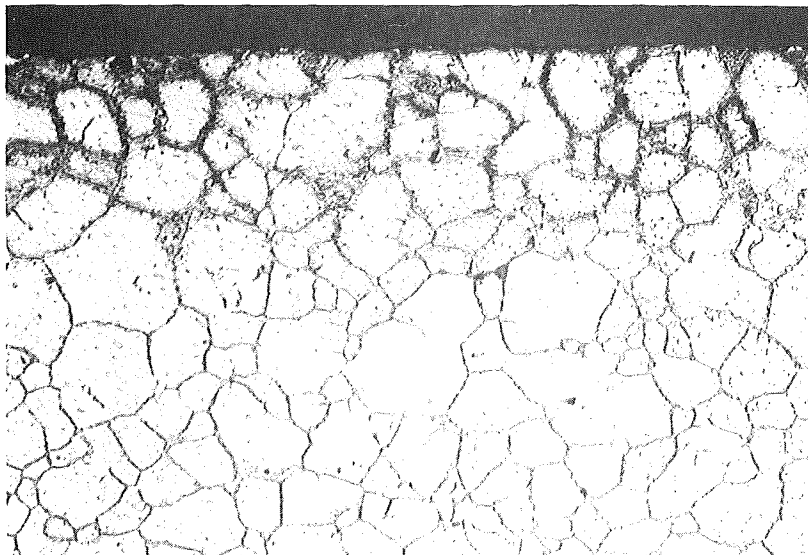
Verglichen mit der Auslagerung bei 873 K ist nach 10.000 Std. bei 973 K die Anzahl feiner, homogen im Korn verteilter Ausscheidungen deutlich erhöht. Dagegen ist die Belegung der Korngrenzen weniger dicht, aber gröber. Die teilweise Belegung der Korn- und Zwillingsgengrenzen ist die Ursache des stellenweise zackigen Verlaufs dieser Grenzen (Abb. 3.5.2.2). Eine etwa 25 µm breite Zone am Außenrand mit verminderter Ausscheidungszahl deutet auf Verarmung an Kohlenstoff und/oder Karbidbildnern hin. In dieser Zone



1.4970
Pr. 0A19K

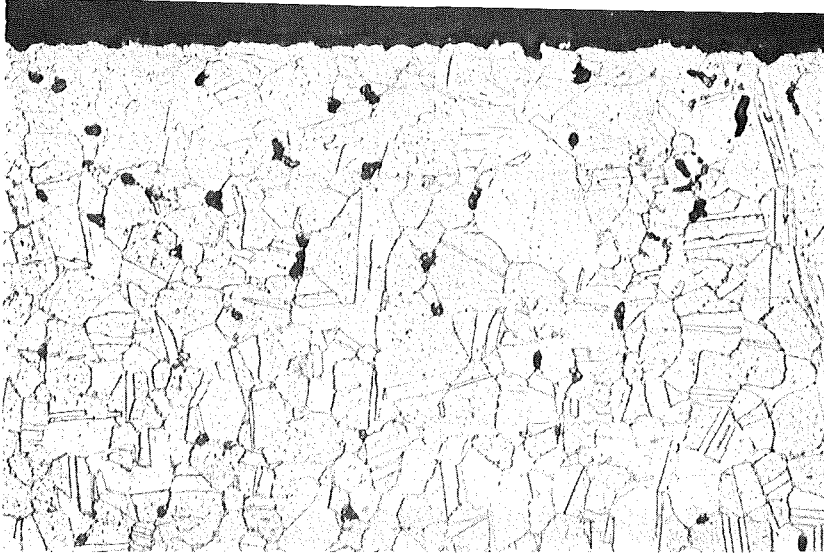


1.4981
Pr. 1A17K

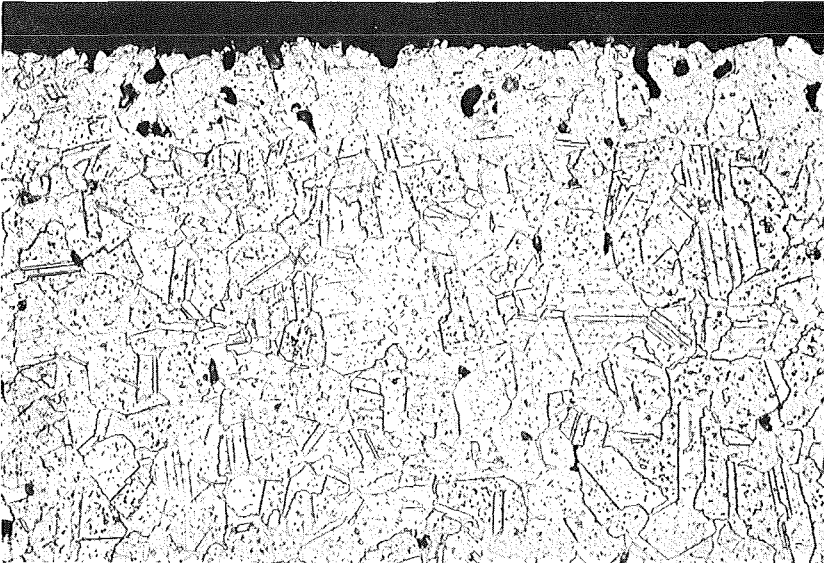


1.4988
Pr. 8A31K

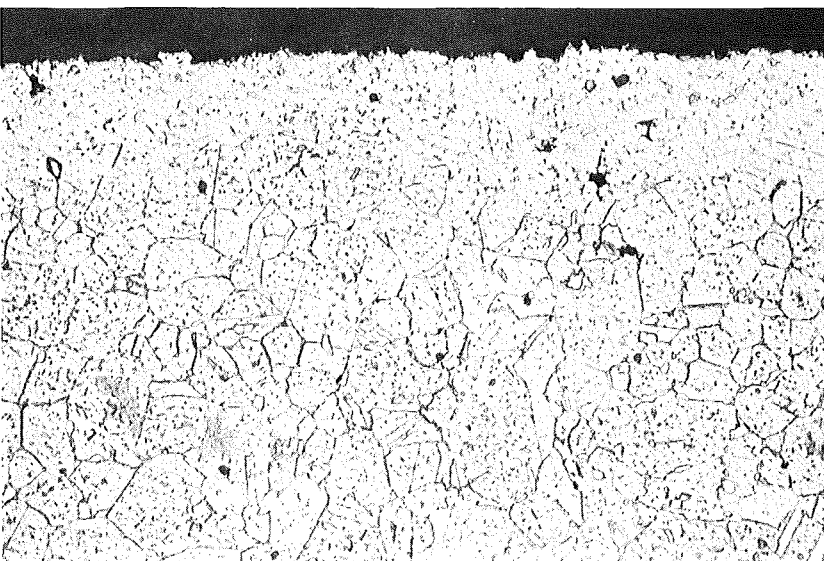
Abb.: 3.5.2.1 Gefüge der Stähle nach 10000 h Auslagerung in Na bei 873 K; Ätzung: V₂A-Beize; Vergr. 500 x



1.4970
Pr. 0A131



1.4981
Pr. 1C1



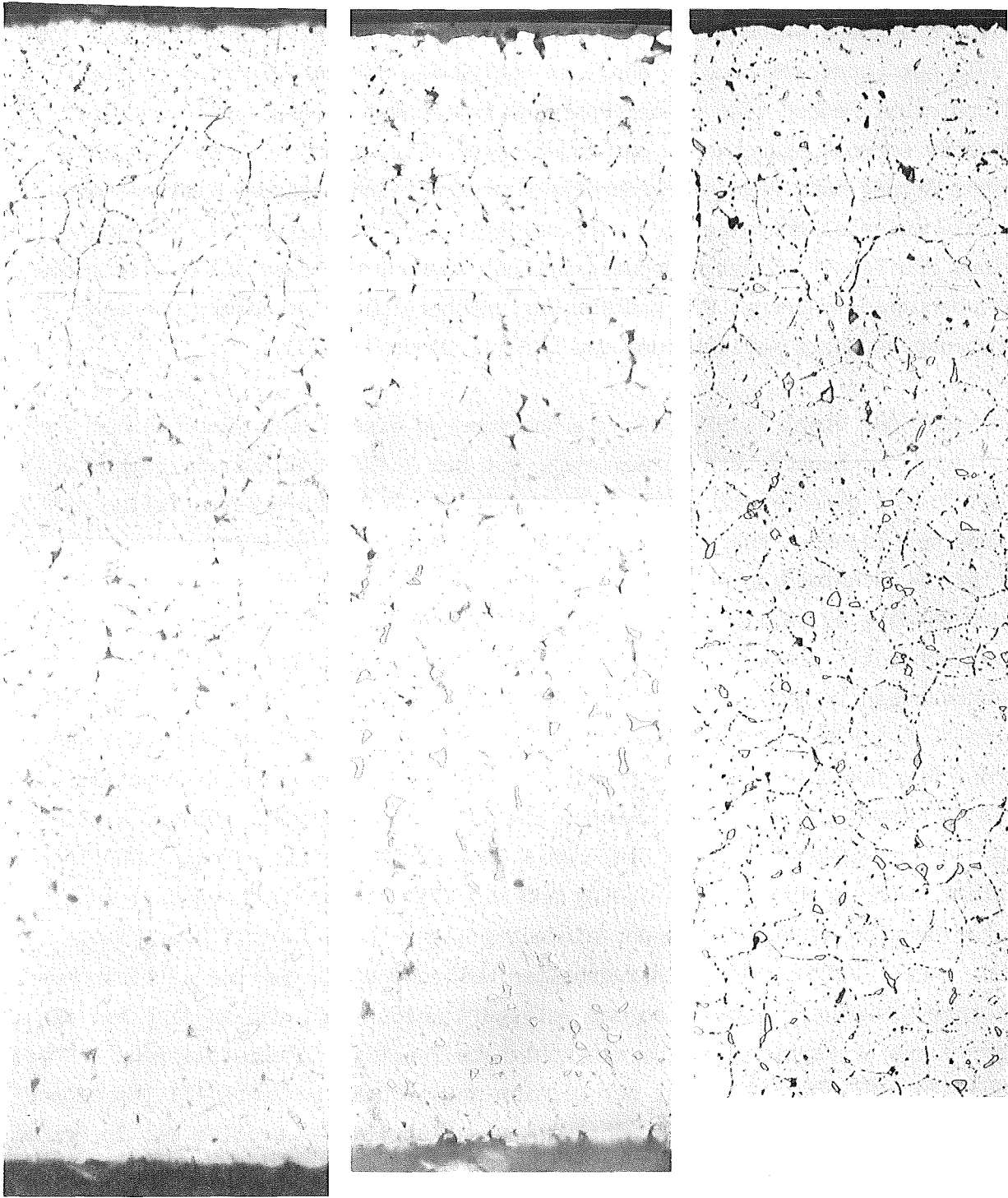
1.4988
Pr. 8A3

Abb.: 3.5.2.2 Gefüge der Stähle nach 10000 h Auslagerung in Na bei 973 K; Ätzung: V₂A-Beize; Vergr. 500 x

sind die Korngrenzen ferritisch. Auffällig sind weiterhin dem Erscheinungsbild der Lochfraßkorrosion ähnliche Hohlräume, die am Außenrand häufiger, vereinzelt jedoch tief in der Rohrwand beobachtet werden, sowie entsprechende Korrosionsgruben an der Außenfläche. Die durch die metallographische Ätzung noch etwas vergrößerten Hohlräume sind entweder Stellen korrosiv aufgelockerten Gefüges oder selektiv herausgeätzter Ausscheidungen. Ihre Häufigkeit wächst eindeutig mit der während der Exposition erreichten Probenumfangsdehnung. Die Ursache der Erscheinungen ist vermutlich eine dehnungsbedingte Auflockerung des Gefüges durch Anrisse.

Während der Stahl 1.4970 über die Rohrwandung eine nahezu einheitliche Verteilung der Ausscheidungen aufweist, ist bei 1.4981 und noch ausgeprägter bei 1.4988 eine relativ dichte Korngrenzenbelegung des äußeren Teiles der Wand mit feineren Ausscheidungen sowie das Auftreten relativ grober, kantiger Ausscheidungen an Kornecken, aber auch im Korn, des inneren Teiles der Wandung auffällig. Aufgrund der Reaktionen mit verschiedenen Ätzmitteln ist eindeutig die karbidische Natur der feineren, korngrenzenbelegenden Ausscheidungen im äußeren Teil der Wand nachgewiesen. Der Versuch, in den Stählen auch σ -Phase nachzuweisen, war für 1.4981 und 1.4988 erfolgreich, während für 1.4970 neben den karbidischen Ausscheidungen keine intermetallischen Phasen identifiziert wurden. Die oben beschriebenen, groben, kantigen Ausscheidungen sind im Fall des 1.4988 eindeutig als σ -Phase identifiziert, während im Fall des 1.4981 nur ein Teil davon, vorwiegend im innersten Bereich der Wand gelegen, eindeutig als σ -Phase identifiziert ist. Der andere Teil stimmt im Ätzverhalten weitgehend mit dem der karbidischen Korngrenzenphase überein, so daß gefolgert werden muß, daß es sich bei dieser Phase um Karbide oder um die kohlenstoffhaltige intermetallische χ -Phase handeln muß. Für 1.4981 ist der Bereich der σ -Phase in Probe 1C1 (Vorbehandlung: kaltverformt; Dehnung während Auslagerung: 4,6%) breiter als in Probe 1B16 (lösungsgeglüht; Dehnung 0,6%). Die beschriebene Verteilung der σ -Phase in den Stählen 1.4981 und 1.4988 zeigt Abb. 3.5.2.3.

Das komplexe Ausscheidungsverhalten der Stähle während langzeitiger Natriumexposition hat durch entsprechend variierende Reaktionen der Ätzmittel die Interpretation erschwert. Die eindeutige metallographische Identifizierung der σ -Phase ist nunmehr eine Basis zum Vergleich mit den Gefügen der Stähle nach 5000 Std. unter Natrium bzw. Helium. Natriumexposition von 5000 Std.



1.4981
Pr.1B16

1.4981
Pr. 1C1

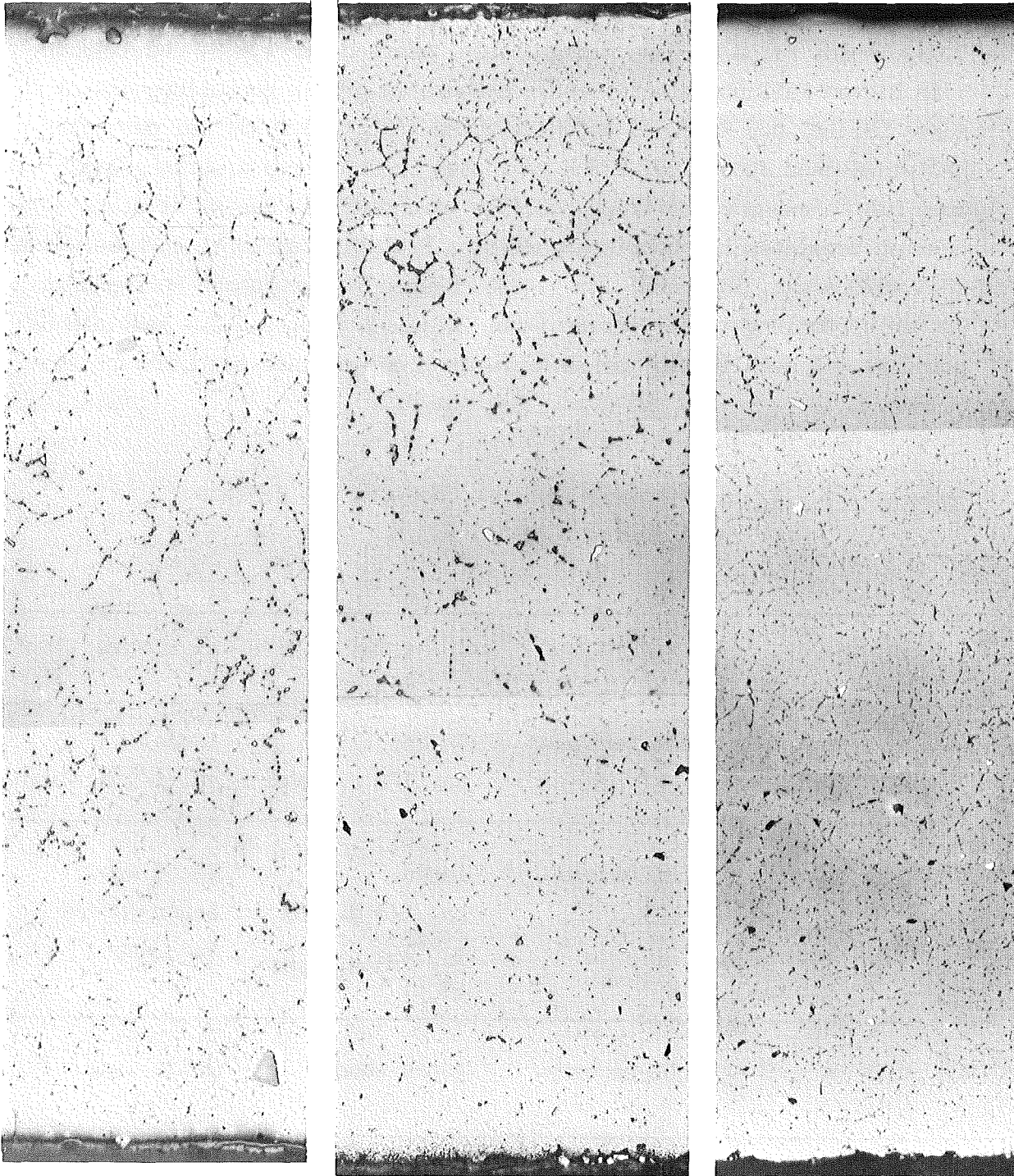
1.4988
Pr.8A3

Abb. 3.5.2.3: Verteilung der Ausscheidungen in den Stählen nach 10.000h
Auslagerung in Na bei 973 K
Ätzung: Murakami; Vergr. 500x

bei 973 K läßt in den eingehender untersuchten Proben keine signifikanten Unterschiede im Grundgefüge und Karbidausscheidungsverhalten erkennen. Für 1.4970 wurde keine σ -Phase nachgewiesen, während für 1.4981 und 1.4988 - in diesem Fall übereinstimmend - σ -Phase in grober Verteilung nur im inneren Drittel der Rohrwand gefunden wurde (Abb. 3.5.2.4). Bei den unter Helium während 5000 h bei 973 K geglühten Proben wurde erwartungsgemäß ein über die Rohrwand einheitliches Gefüge gefunden, das den nicht stark aufgekohlten Bereichen der natriumexponierten Proben entspricht. σ -Phase wurde in 1.4970 nicht, in 1.4981 und 1.4988 dagegen in der ganzen Rohrwand in grober Verteilung identifiziert (Abb. 3.5.2.5). Tab. 3.5.2.1 faßt die Ergebnisse des metallographischen Nachweises der σ -Phase systematisch zusammen.

Tabelle 3.4.2.1: Lichtmikroskopischer Nachweis von σ -Phase nach Auslagerung bei 973 K

	1.4970	1.4981	1.4988
5000 h in Na	nicht nachgew.	innen, ca. 1/3 d. Wand	innen, ca. 1/3 d. Wand
10000 h in Na	nicht nachgew.	innen, ca. 1/3 d.Wand (1B16) ca. 2/3 d. Wand (1C1)	ganze Wand außer äußere Randzone
5000 h in He	nicht nachgew.	ganze Wand	ganze Wand

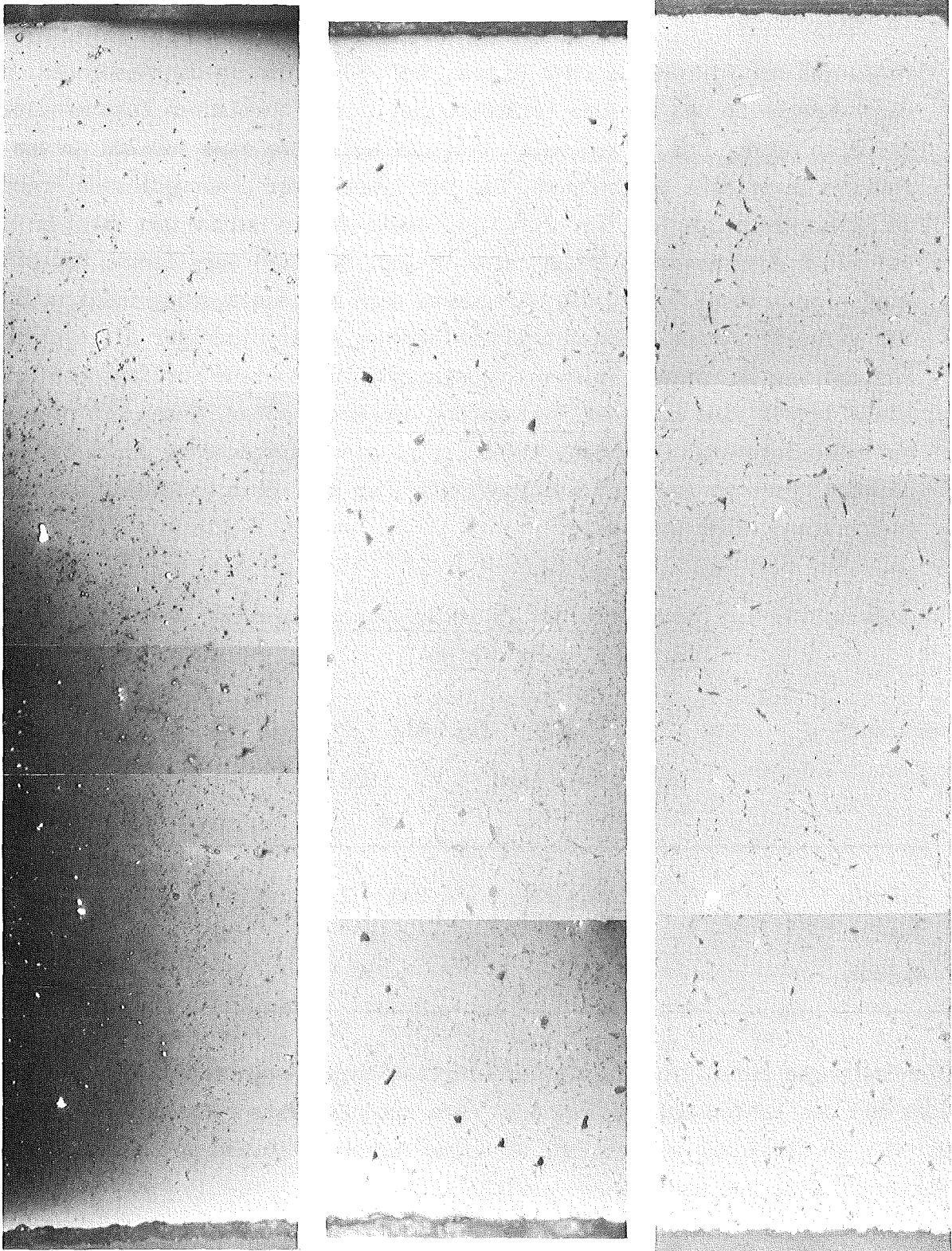


1.4970
Pr.0A20K

1.4981
Pr.1A18K

1.4988
Pr.8A32K

Abb. 3.5.2.4: Verteilung der Ausscheidungen in den Stählen nach 5000h
Auslagerung in Na bei 973 K
Ätzung: Bleiacetat; Vergr. 500x



1.4970
Pr.0B22

1.4981
Pr.1B21

1.4988
Pr.8B25

Abb. 3.5.2.5: Ausscheidungen in den Stählen nach 5000h Auslagerung
in He bei 973 K
Ätzung: Bleiacetat; Vergr. 500x

3.5.3 Mikrohärte

Messungen der Mikrohärte (MHV 10 bzw. MHV 25) wurden in den Randzonen, die durch Korrosion und Kohlung Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung erfahren haben, und im zentralen Teil der Hüllrohre etwa 100-200 µm von der äußeren Oberfläche vorgenommen. Die Matrixwerte der unkorrodierten Proben im Referenzzustand (s. Tab. 2.1.1.-1) sowie der in Helium und Natrium 5000h bei 973 K ausgelagerten Proben sind in Tab. 3.5.3.-1 verglichen. Danach liegen beim Stahl 1.4970 die Härtewerte nach der Auslagerung im Streubereich der Vergleichswerte, nach Natriumauslagerung etwas niedriger als nach der Auslagerung in Helium. Beim im lösungsgeglühten Zustand vorliegenden Werkstoff 1.4981 sind nach der Auslagerung die Werte höher, besonders nach der Heliumauslagerung. Der Stahl 1.4988 zeigt eine Härtezunahme durch die Heliumauslagerung, nach dem Natriumeinsatz war die Härte gegenüber dem Referenzzustand nicht verändert.

Tabelle 3.5.3.-1 Mikrohärte MHV 25 im Referenzzustand und nach 5000 h bei 973 K in He und Na

Werkstoff	MHV 25 [kp/mm ²]		
	Referenzzustand	5000 h bei 973 K	
		He	Na
1.4970	220 - 280	238 - 250	210 - 220
1.4981	157	187	169
1.4988	161	196	170

Die Messungen der Mikrohärte in der Oberflächenschicht ergaben ferner, daß die Zone mit dem Kohlenstoffmaximum auch eine erhöhte Härte aufweist, die Werte der MHV 25 erreichen ein maximal 40 kp/mm² höheres Niveau am Rand der austenitischen Zone zur Korngrenzenferritschicht.

An Schrägschliffen im Winkel 6° zur Rohrachse ließ sich ferner auch die Härte MHV 10 der ferritischen Oberflächenschicht messen. Sie ist im allgemeinen höher als die der Matrix und übertrifft teilweise auch noch die maximale Härte an der austenitischen Randzone.

3.5.4 Rißausbreitung in gebrochenen Proben

An Proben mit eindeutig feststellbaren Rissen wurden die Bruchzonen metallographisch und mit dem Rasterelektronenmikroskop nachuntersucht. Die Tab. 3.5.4.1 enthält die an Bruchstellen untersuchten Proben mit allen notwendigen Angaben.

Tabelle 3.5.4.1: Proben mit nachuntersuchten Bruchstellen

Probe Nr.	Werkstoff Nr.	Charge Nr.	Prüftemp. (K)	Spannung (N/mm ²)	Standzeit (h)	Dehnung (%)
0A4	1.4970	8-29052	973	118	5000	1.15
0B20	1.4970	78419	973	94	7500	2.90
1B15*	1.4981	70015 lg	973	134	2500	17.5
1C6	1.4981	70015 kv	873	245	2500	3.00
1C14	1.4981	70015 kv	973	82	3750	4.50
1E1*	1.4981	51857	973	134	2500	2.60
8A6	1.4988	25116	873	219	5000	2.80

*) Diese Proben waren eigentlich für den Einsatz bei 873 K vorgesehen.

Die Abb. 3.5.4.1 zeigt zwei relativ einfache Bruchstellen, die für die Proben 0A4, 1C6 und 8A6 charakteristisch sind. Andere Proben wie 1B15, 0B20, 1C14 und 1E1 sind durch eine große Zahl von Mikrorissen der Rohrwand gekennzeichnet, wie das am Beispiel der Probe 1E1 in Abb. 3.5.4.2 gezeigt ist. Die Unterschiede in den beiden Typen von Bruchstellen deuten sich bereits in der oberflächlichen Erscheinung der Anrisse, wie man sie am Rasterelektronenmikroskop abbilden kann, an (siehe Abb. 3.5.4.3).

Eine eingehendere Untersuchung des Bruches in der Probe 8A6 zeigt, daß in der Nähe der Bruchstelle die Korrosion zur Bildung von relativ großen Hohlräumen geführt hat, wobei die Korrosion möglicherweise an Rißkeimen angegriffen hat (siehe Abb. 3.5.4.4).

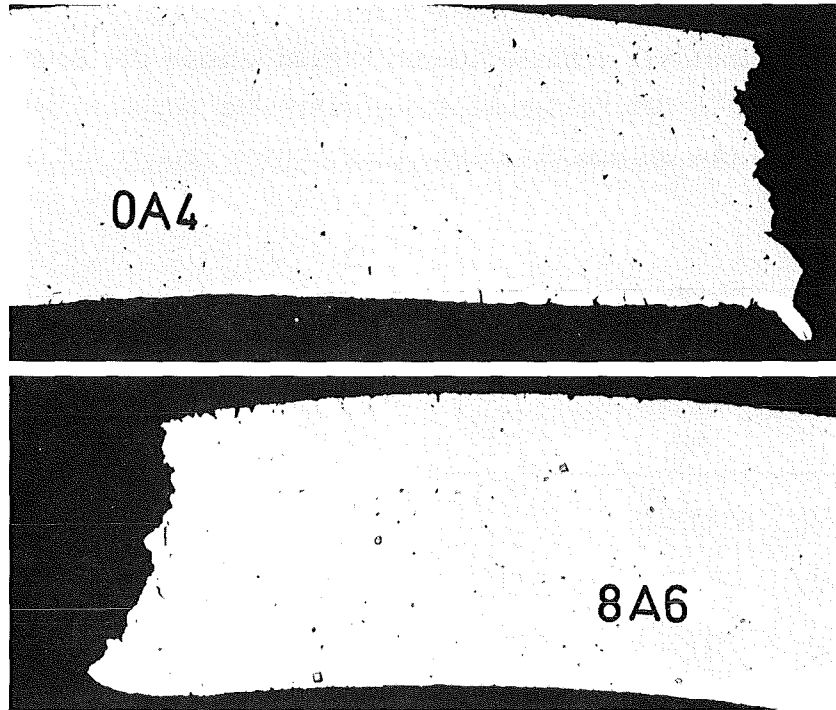


Abb. 3.5.4.1: Bruchstellen der Proben OA4 und 8A6
(siehe Tabelle) 100:1

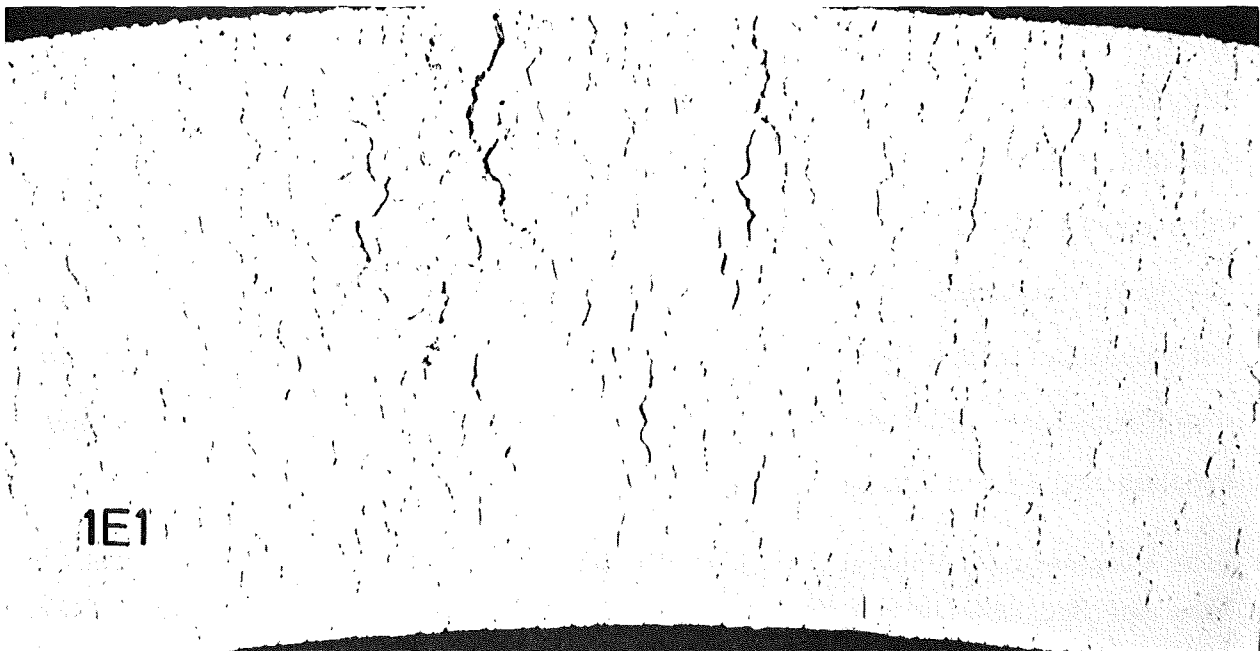


Abb. 3.5.4.2: Nachbarschaft der Bruchstelle in der Probe 1E1
(siehe Tabelle) 200:1

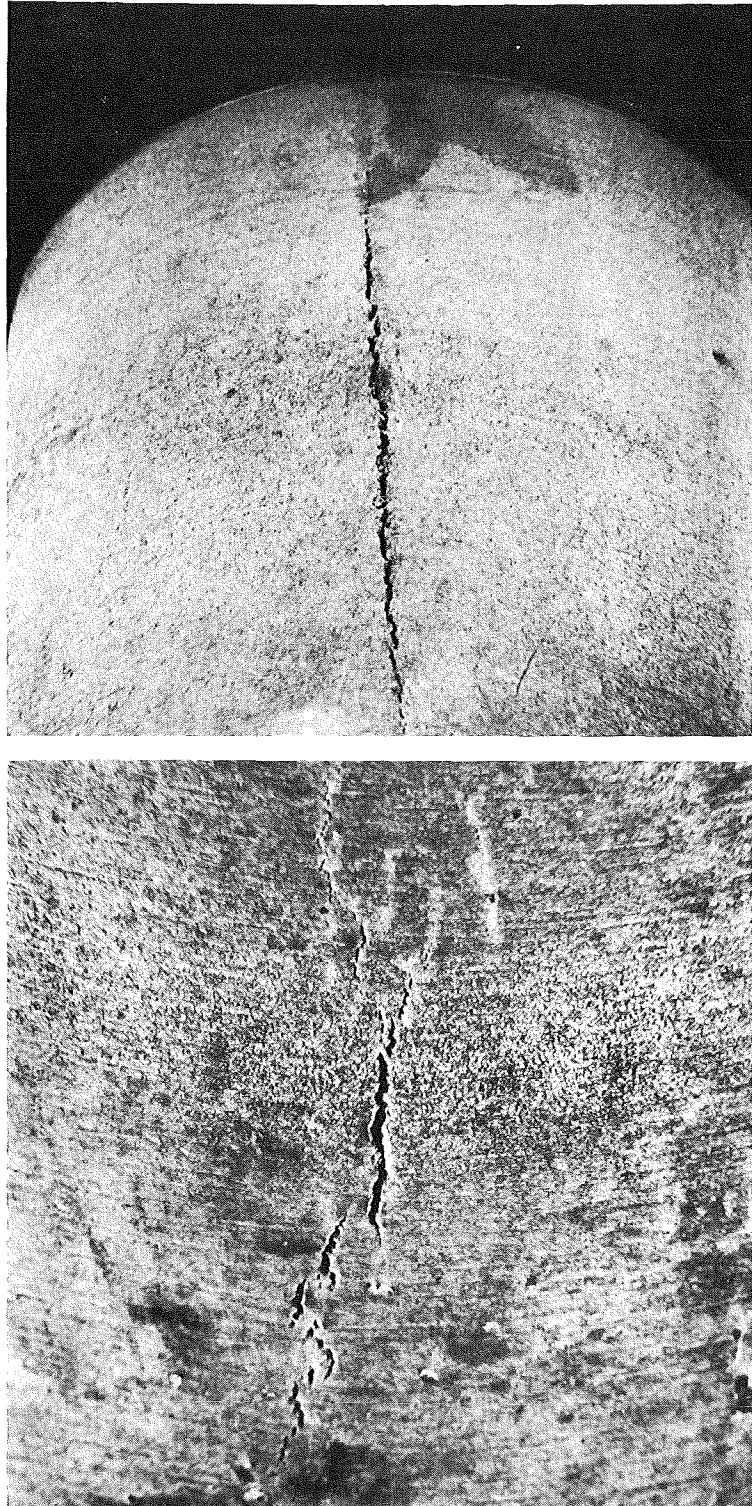


Abb. 3.5.4.3: Oberflächliches Erscheinungsbild der Bruchstellen der Proben OA4 und 1Ea (Rasterelektronenmikroskop, 20:1 bzw. 45:1)

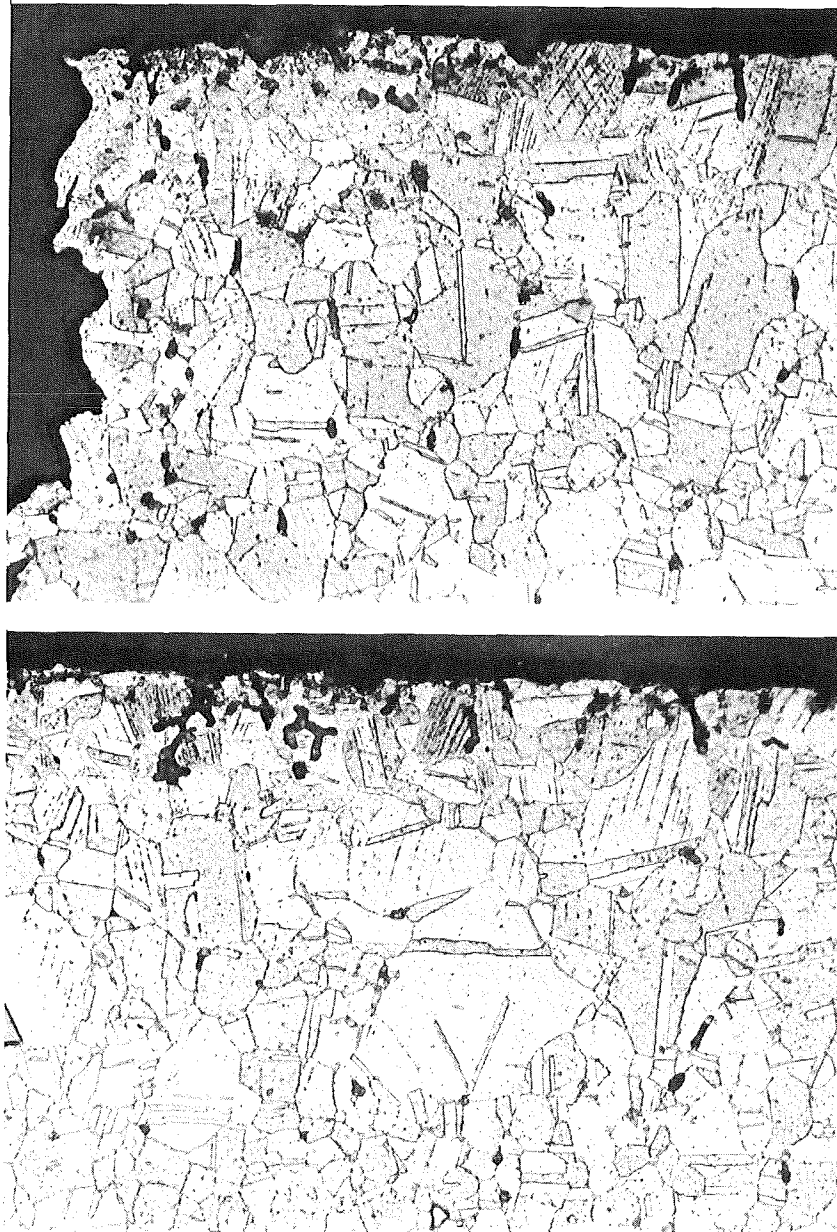


Abb. 3.5.4.4: Schlifffbild der Bruchstelle der Probe 8A6, obere Bruchkante (oben) mit Korrosionserscheinungen und Nachbarschaft des Bruchs (unten) mit Lochbildung

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche selbst deutet den interkristallinen Bruch auf der Natriumseite der Probe an, während der Restbruch transkristallin ist. In der Natriumseite der Bruchfläche beobachtet man nun die oben erwähnte Lochbildung bis in Tiefen von über 100 μm . Das ist eine größere Tiefe, als man an Proben ohne Bruchbildung beobachten kann. Abb. 3.5.4.5 enthält rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen als Übersicht und Detail von der Probe 8A6. Das Detailbild läßt den interkristallinen Bruch und die Hohlräume an Tripelkorn Grenzen deutlich erkennen.

Eine Anhäufung von Löchern an der Bruchstelle ist auch auf der Probe OA4 feststellbar, wie man auf der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abb. 3.5.4.6 erkennen kann. Die Bruchfläche dieser Probe zeigt auch durch die charakteristische "Korallen"-Bildung, daß die Bruchfläche durch Natrium korrodiert worden ist. Ferner sieht man den Bruch durch die Oberflächenferri-ritschicht und ebenfalls vereinzelte Löcher bis in ungewöhnliche Tiefe (siehe Abb. 3.5.4.7). An den Proben OA4, 1C6 und 8A6 kann man im Bruchbereich auch eine schwache Einschnürung feststellen.

Der zweite Bruchtypus endet in den meisten der mehr oder weniger großen Anrisse an der unbeschädigten Ferritschicht. Für die Nachuntersuchung stand keine Bruchfläche zur Verfügung. Die Brüche waren nur außerordentlich schwer aufzufinden, weil die Oberfläche in den meisten Fällen intakt geblieben war. Es ist durchaus möglich, daß eine weit größere Zahl von Proben auf diese Weise undicht geworden ist, wobei sich die Leckstellen selbst dem Nachweis entzogen haben.

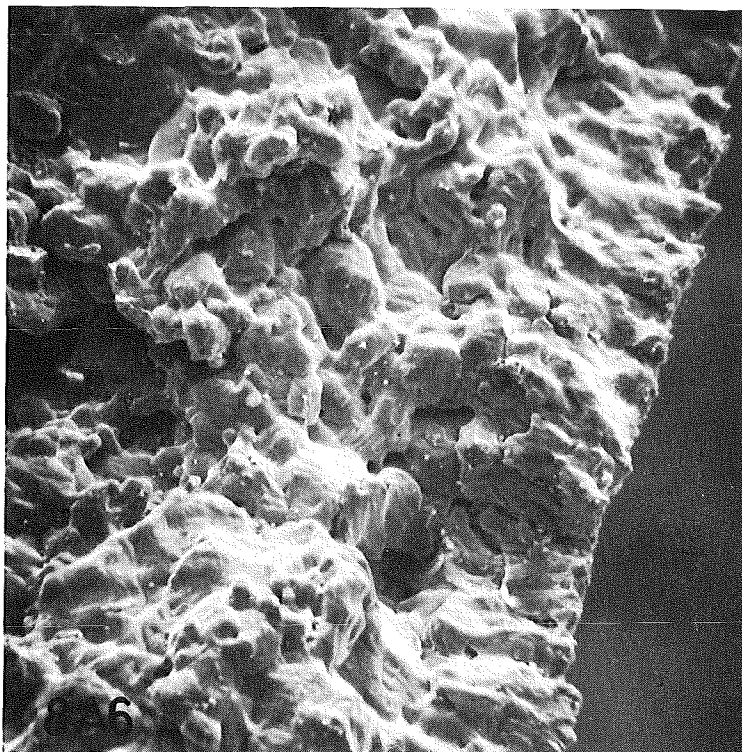
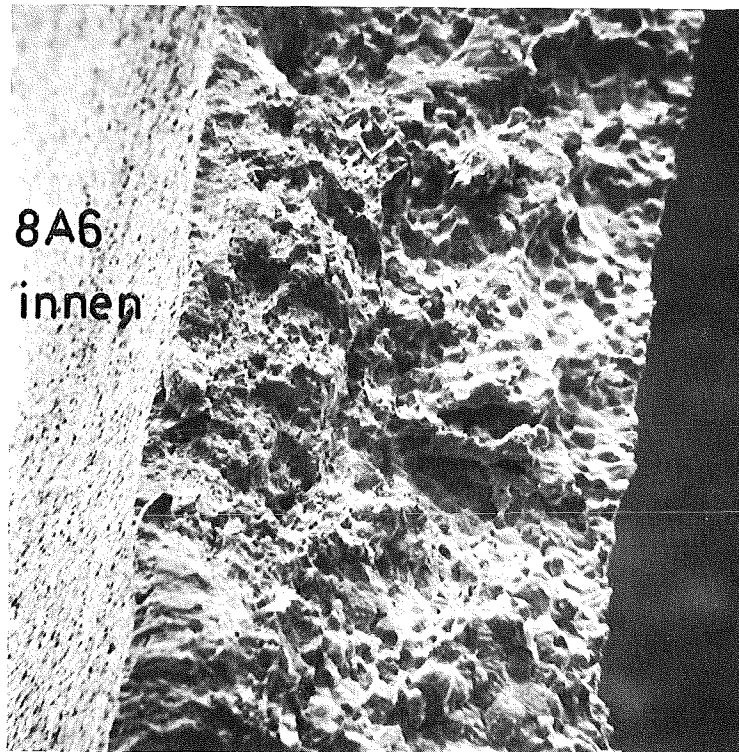


Abb. 3.5.4.5: Bruchfläche der Probe 8A6, Rastermikroskop, oben Übersicht 200:1, unten natriumbenetzte Kante daraus, 500:1

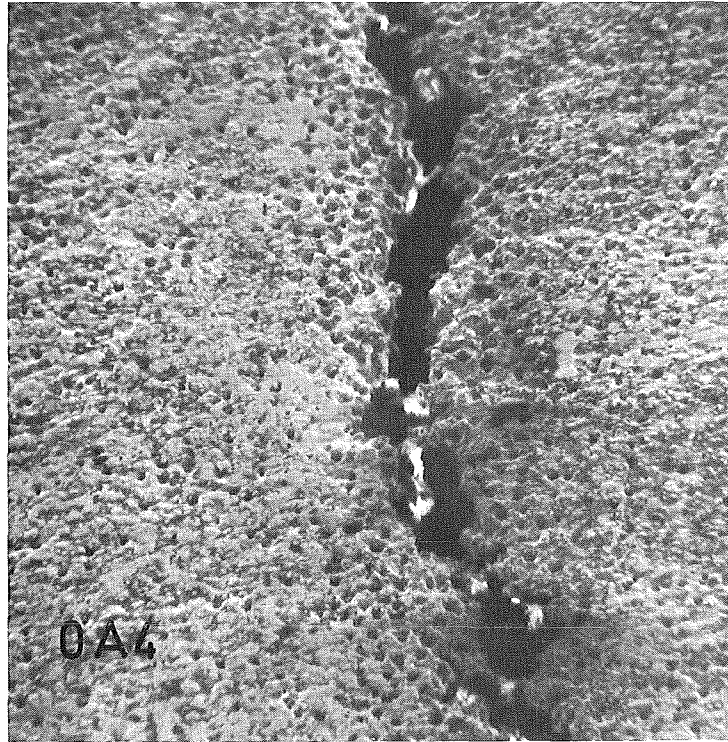


Abb. 3.5.4.6: Oberflächenansicht des Bruchs der Probe OA4, Rasterelektronenmikroskop

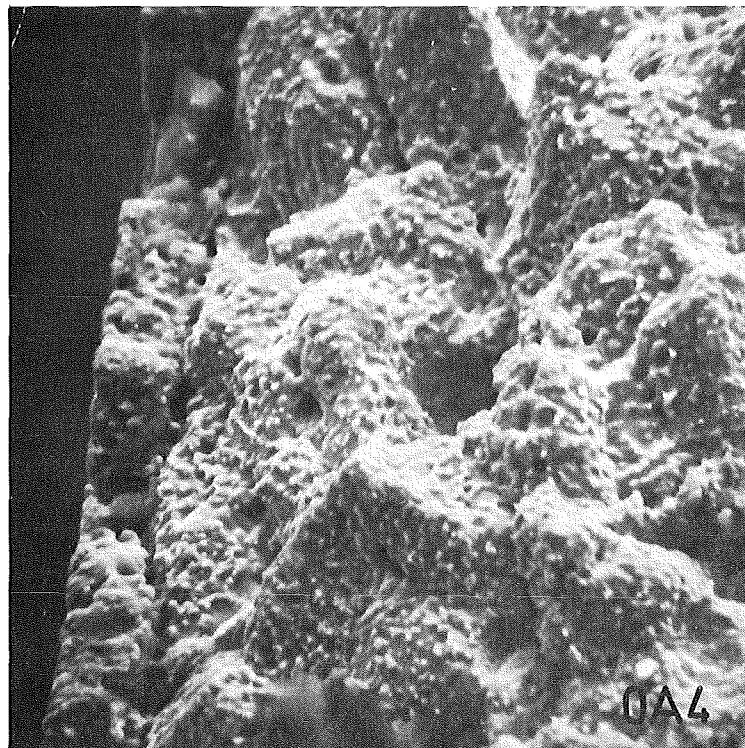


Abb. 3.5.4.7: Natriumseite des Bruchs der Probe OA4, Rasterelektronenmikroskop 1000:1, links ferritische Oberflächenschicht, darunter interkristalliner Bruch mit "Korallen"

3.5.5 Endstopfenschweißnähte

Die Endstopfenschweißnähte aller Proben wurden vor dem Versuch und bei jeder Unterbrechung visuell inspiziert und in Zweifelsfällen mit dem Mikroskop OPMi I von Zeiss mit dem Objektiv für 200 mm Arbeitsabstand beobachtet. Darüberhinaus wurden von für die Nachuntersuchungen zerschnittenen Proben Endstopfen zur zerstörenden Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskops und metallographischen Techniken eingesetzt. Die Tabelle 3.5.5.1 gibt Auskunft über die Proben, deren Endstopfenschweißnähte nachuntersucht worden sind.

Tabelle 3.5.5.1: Proben, deren Endstopfenschweißnähte nachuntersucht worden sind

Probe Nr.	Werkstoff Nr.	Charge Nr.	Versuchstemp. (K)	Nachuntersuchungen
0A7	1.4970	8-29052	873	metallogr.
/A18K			873	REM
0A151			873	metallogr.
0B3		78419	973	metallogr.
0B20			973	metallogr. REM
1A17K	1.4981	70703	873	REM
aB16		70015 lg	973	metallogr.
1C14		70015 kv	973	metallogr. REM
8A25	1.4988	25116	973	metallogr.
8A26			973	metallogr.
8A31K			873	REM
8B3		70095	973	metallogr.

Keine der visuellen Prüfungen hat einen Hinweis auf schadhafte Stellen an Endstopfenschweißnähten gegeben. Abb. 3.5.5.1 zeigt solche Schweißnähte, die mit dem Photoansatz des OP-Mikroskops aufgenommen worden sind. Sie sind als typisch für alle geprüften Schweißnähte anzusehen.

Zur rasterelektronenmikroskopischen Überprüfung wurden die Endstopfen mit Schweißnähten auf die Präparatträger leitend aufgebracht. An den Schweißungen waren dann etwa 50% der Naht der Beobachtung zugänglich. Nach Übersichtsaufnahmen, die die ganze Breite der Naht zeigen, wurden Details aufgenommen. Abb. 3.5.5.2 enthält eine solche Übersicht von der Stopfenschweißung der Probe /A19K und eine 50x stärker vergrößerte Stelle aus der Mitte der Übersicht. Diese typische Schweißnaht enthält keine selbst mit starker Vergrößerung feststellbaren Fehler. Die Mikromorphologie der Oberfläche gleicht der des Grundmaterials.

Auch an der Endstopfenschweißnaht der frühzeitig zu Cruch gegangenen Probe 1C14 hat sich kein Fehler gezeigt, vielmehr war die Probe in der Rohrmitte mit größtem Abstand von den Schweißungen geborsten. Abb. 3.5.5.3 zeigt einen Teil der intakten, vom Natrium nur schwach angegriffenen Schweißnaht dieser Probe.

Metallographische Untersuchungen an tangentialen Anschliffen lassen die Natriumeffekte auf die Schweißnaht, soweit sie über den Oberflächenbereich hinausgehen, ebenso wie eventuelle Schäden erkennen. Solche Schliffe der Schweißung an der Probe 8A25 sind in der Abb. 3.5.5.4 als Übersicht über die ganze Naht (50:1) und Detail daraus (500:1) enthalten. Auf der Übersicht, die typisch für alle Schweißnähte an den Hüllrohrproben ist, sind keine Schäden zu erkennen. Das Detailbild vermittelt einen Eindruck von der Natriumkorrosionswirkung bei 973 K, die zur Ausbildung einer dichten Ferritschicht und ferritisierten Korngrenzen geführt hat. Dabei erreichen die Korrosionseffekte den gleichen Umfang wie am Hüllrohr selbst. Auch dieses Bild ist typisch für alle bei 973 K korrodierten Proben. Bei 873 K sind, wie aus Abb. 3.5.5.5 zu ersehen ist, nur kleinere ferritisierte Teilchen an der Oberfläche entstanden.

Die Untersuchungen haben keinerlei Hinweis geliefert, daß in der benachbarten Wärmebehandlungszone besondere Korrosionsphänomene oder Schädigungen aufgetreten sind. Nach diesen Befunden ist offenbar keine der eingesetzten Proben an der Schweißnaht undicht geworden.

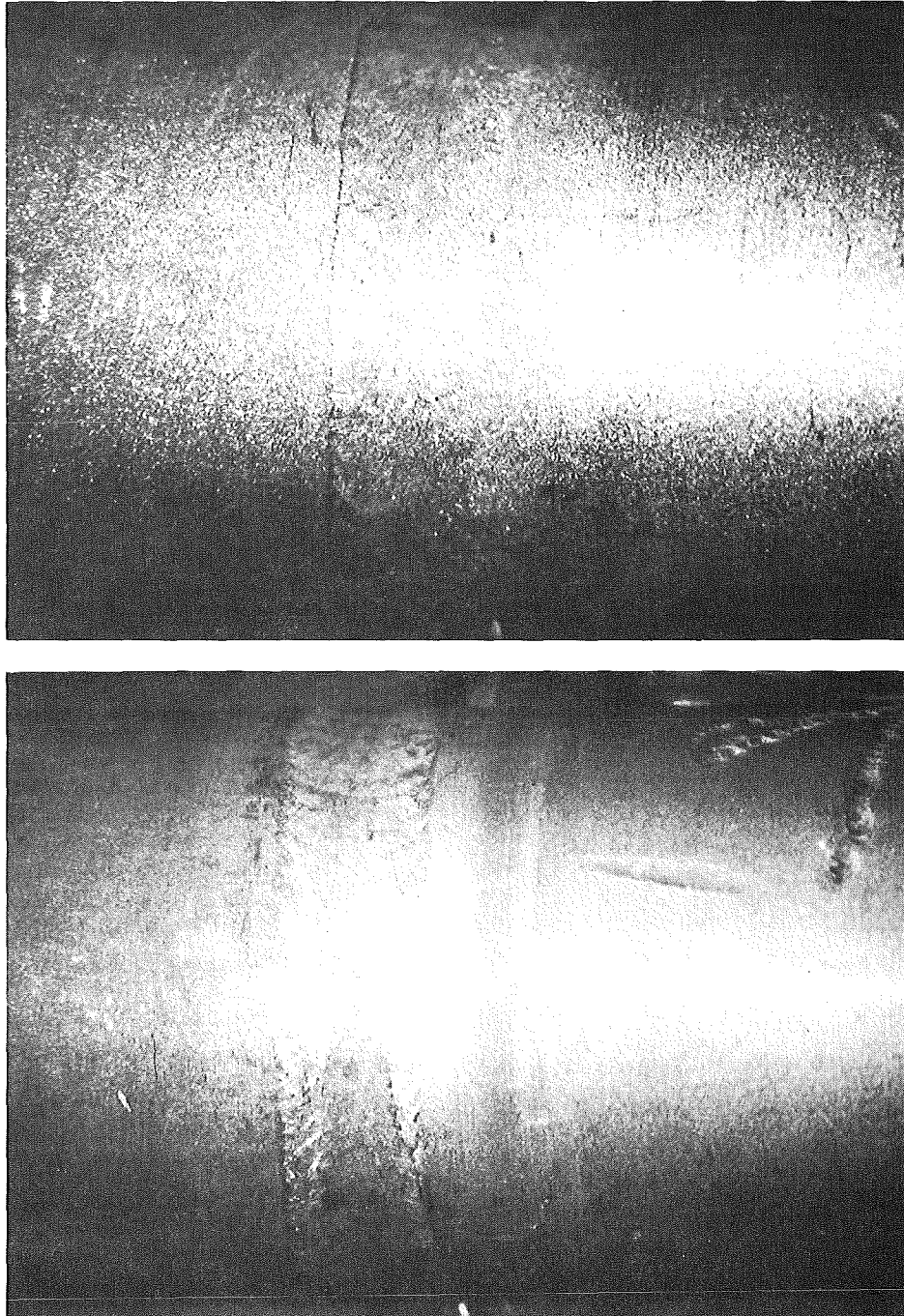


Abb. 3.5.5.1: Auflichtaufnahmen von Schweißnähten mit dem OP-Mikroskop, Beispiele typisch für alle Proben

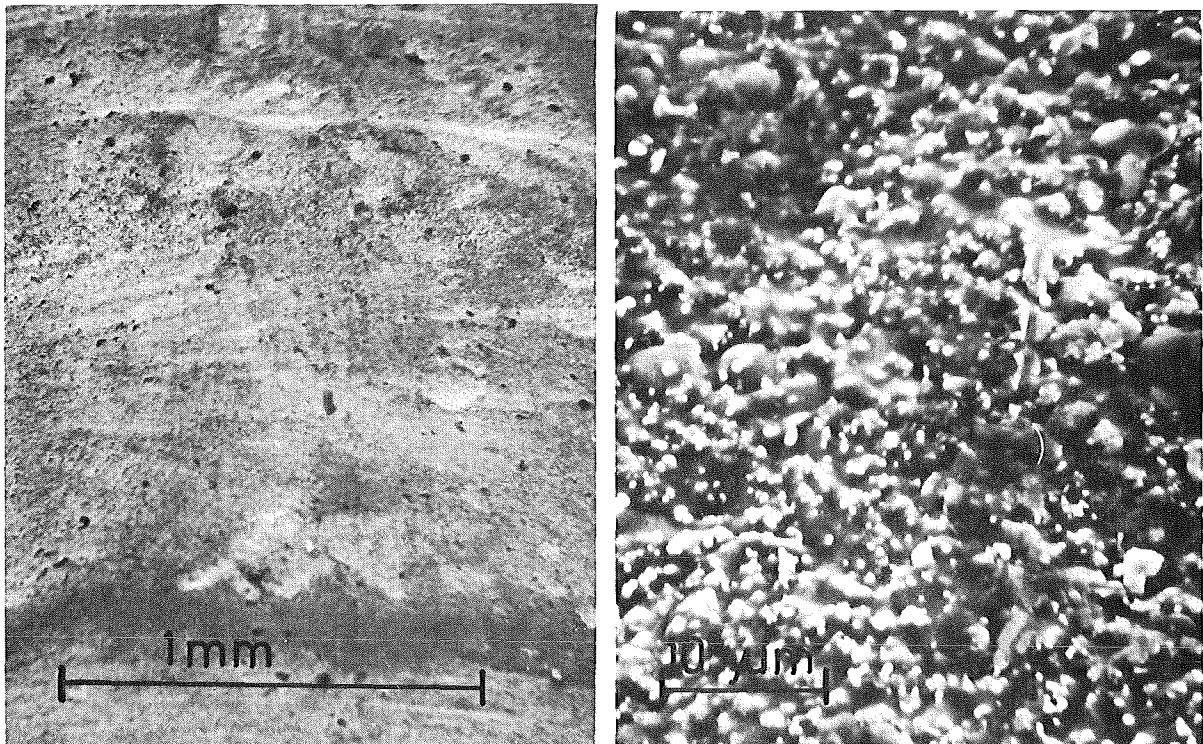


Abb. 3.5.5.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schweißnaht von Probe OA19K mit typischen Erscheinungen

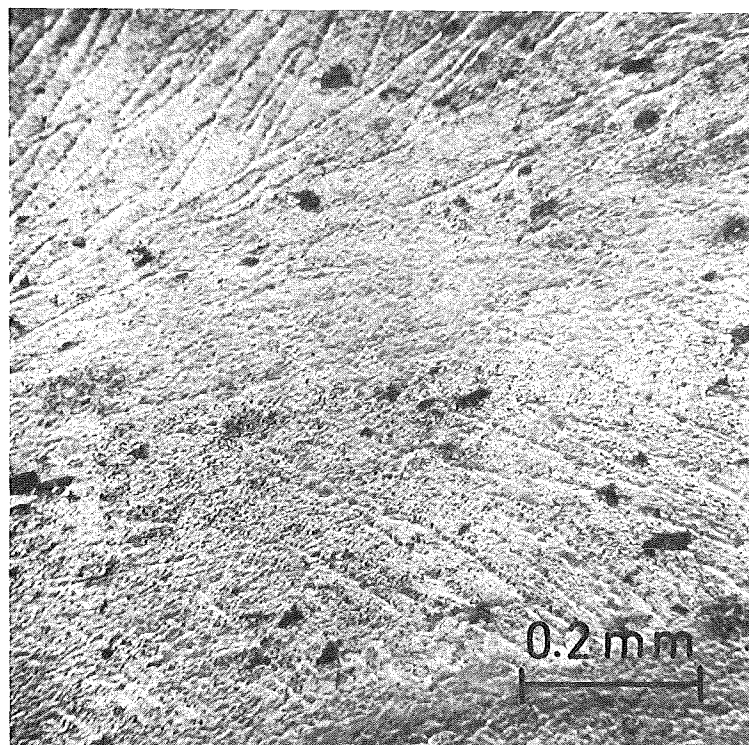


Abb. 3.5.5.53: Endstopfenschweißnaht der Probe 1C14

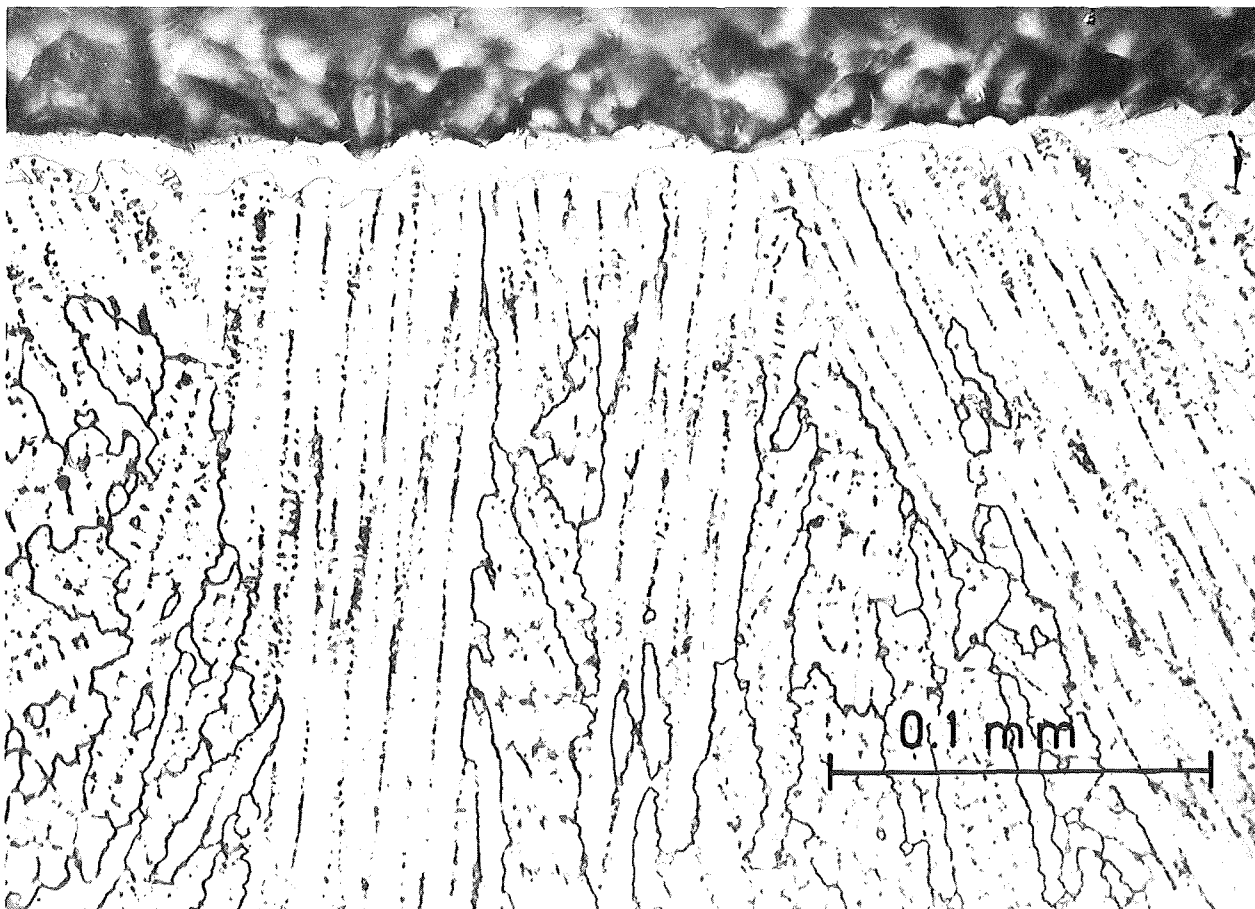
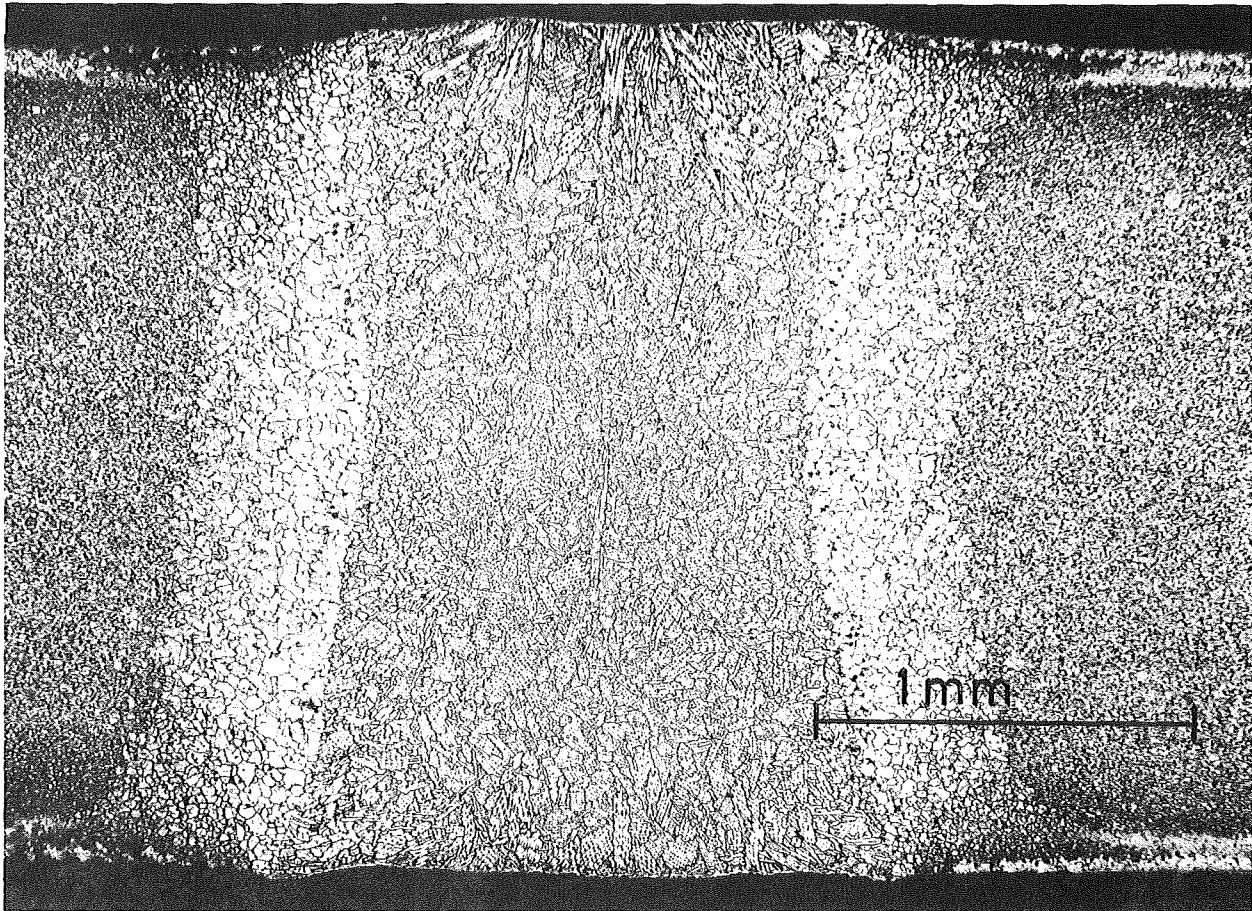


Abb. 3.5.5.4: Tangentialer Anschliff der Probe 8A25 an der Endstopfenschweißnaht

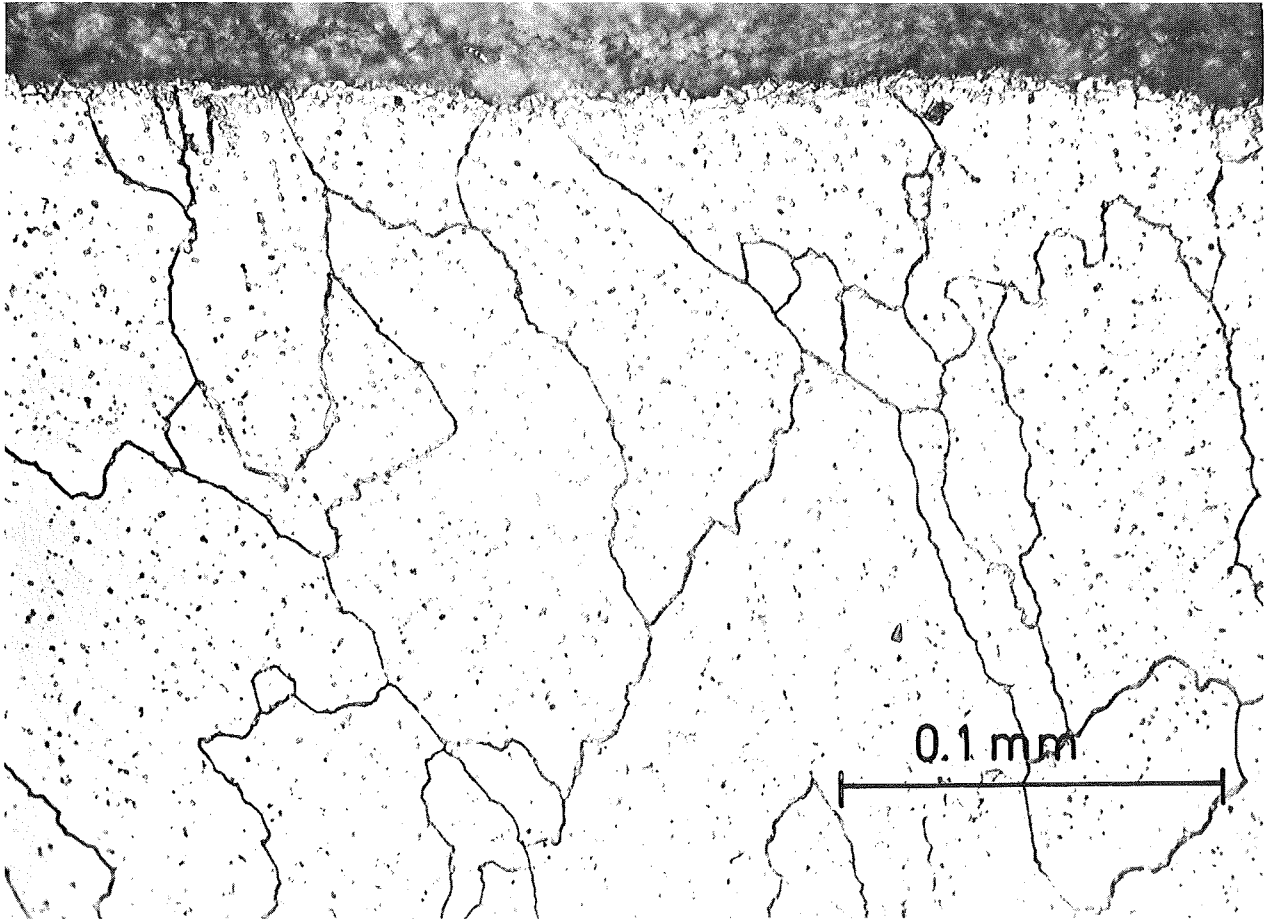


Abb. 3.5.5.5: Endstopfenschweißnaht der Probe OA7 (873 K) im tangentialen Anschliff, 500:1

3.6 Kurzzeitfestigkeit und Streckgrenze $\sigma_{0,2}$

Von den mechanischen Kenngrößen natriumkorrodierter Proben wurde die Streckgrenze $\sigma_{0,2}$ untersucht. In Tabelle 3.6-1 sind an den Druckkapseln nach Natriumexposition gemessenen Werten nach Werkstoffen getrennt aufgelistet. Entsprechende Werte von Proben nach Vakuumauslagerung enthält Tab. 3.6-2. Ein Vergleich mit den Meßwerten von Proben im Anlieferungszustand zeigt:

a) Bei 873 K sind für 1.4970 die Meßwerte $\sigma_{0,2}$ nach 10^4 h Na-Exposition bei gleichzeitiger mechanischer Belastung nahezu unverändert im Vergleich zu Werten des Ausgangsmaterials (Anlieferungszustand).

Bei 973 K wird ein Abfall von $\sigma_{0,2}$ um ca. 20% gegen den Ausgangszustand gefunden.

b) Für 1.4981, KV wird eine ähnliche Tendenz beobachtet wie bei 1.4970 KV,A. Die im Anlieferungszustand höheren $\sigma_{0,2}$ -Werte von 1.4981 KV ergeben sich daraus, daß hier ausschließlich kaltverfestigtes (KV) Material vorliegt. Bei 1.4970 KV,A verursacht die nachfolgende Auslagerung (A) bei 1073 K/2h eine entsprechende Entfestigung (Erholung) des Materials, die durch die Ausscheidungsverfestigung nicht kompensiert wird.

c) Für die Werkstoffe 1.4988 LG,A und 1.4981 LG wird nach Auslagerung bei 873 K generell eine Zunahme der Streckgrenze beobachtet, während für 973 K die Werte nahezu unverändert bleiben.

Die Ursache für die Verfestigung durch die Auslagerung bei 873 K können feinverteilte Karbidausscheidungen sein, die sowohl durch den ursprünglich im Material vorhandenen Kohlenstoff als auch durch die Aufnahme von Kohlenstoff aus dem Natrium (siehe Tab. 3.3.1.-1) verursacht sein können und die zu einer "Dispersionshärtung" führen. Bei höheren Temperaturen (973 K) kann eine gröbere Verteilung vorliegen, so daß dieser Härtemechanismus nicht mehr wirkt. ELM-Untersuchungen können hier nur Aufschluß geben.

Die vorliegenden Änderungen bei 1.4970 KV,A und 1.4981 KV bei 700°C sind thermische Effekte. Oberhalb 873 K muß mit Erholungsvorgängen bei kaltverformten austenitischen Werkstoffen gerechnet werden, die im einzelnen tem-

peratur- und zeitabhängig sind. Systematische Untersuchungen hierzu wurden an 1.4970 KV,A und 1.4981 KV bei Interatom durchgeführt.

Die Abb. 3.6.1.-1 und Abb. 3.6.1.-2 zeigen für eine Charge die Abhängigkeit der Streckgrenze von der Auslagerungszeit [22], wobei die Ergebnisse von Druckkapseln, die in Natrium- bzw. Helium-Schutzgasatmosphäre eingesetzt waren, ebenfalls dargestellt sind. Die in Natrium korrodierten Proben weisen danach das gleiche Entfestigungsverhalten auf sie Material, das unter innerten Bedingungen geglüht wurde.

Tabelle 3.6.1-1

$\sigma_{0,2}$ -Werte bei Raumtemperatur von Na-exponierten Druckkapseln,
W.-Nr. 1.4970, 1.4981 und 1.4988

Pr.-Bez.	σ_t [N/mm ²]	T [K]	ϵ [%]	t [h]	$\sigma_{0,2}$ [N/mm ²]
OA1	70	973	0,868	10000	415,8
OA141	82	973	0,868	10000	451,4
/A151	244	873	0,233	10000	549,9
OA161	244	873	0,267	10000	558,9
OA171	94	973	0,866	10000	456,1
OB1	70	973	2,072	10000	371,1
OB3	94	973	2,540	10000	371,1
OB5	244	873	0,334	10000	509,7
OB16	244	873	0,334	10000	545,5
OB21	244	873	0,367	10000	512,7
OC1	94	973	0,050	10000	456,0
OC5	94	973	0,117	10000	460,5
OC6	94	973	0,133	10000	447,1
OD1	70	973	8,722	5000	362,0
OD2	70	973	7,012	5000	367,0
OE10	220	873	1,100	5000	541,0
OE11	220	873	1,117	5000	541,0
OE21	70	973	5,854	5000	367,0
OE22	70	973	6,053	5000	367,0
OF1	70	973	11,240	5000	358,0
OF2	70	973	12,750	5000	353,0
1B5	143	873	0,751	10000	321,9
1B6	143	873	0,513	10000	340,9
1B16	35	973	0,133	10000	237,0
1B17	35	973	0,470	10000	326,0

Fortsetzung Tabelle 3.6.1-1

Pr.-Bez.	σ_t [N/mm ²]	T [K]	ϵ [%]	t [h]	$\sigma_{0,2}$ [N/mm ²]
1C2	47	973	3,164	10000	407,0
1E10	150	873	6,072	5000	653,0
1E11	150	873	6,070	5000	653,0
1E21	35	973	6,116	5000	456,0
1E22	35	973	6,120	5000	456,0
8A26	47	973	0,016	10000	230,3
8A27	181	873	1,599	10000	362,2
8B1	35	973	0,620	10000	230,2
8B3	58	973	0,852	10000	234,7
8B6	47	973	0,033	10000	234,7
8B7	180	873	1,035	10000	368,9
8B8	180	873	0,900	10000	364,0
8B18	58	973	1,085	10000	237,0

Tabelle 3.6.1-2

$\sigma_{0,2}$ -Werte bei Raumtemperatur von Druckkapseln nach Auslagerung
im Vakuum, W.-Nr. 1.4970, 1.4981 und 1.4988

Pr.-Bez.	σ_t [N/mm ²]	T [K]	ϵ [%]	t [h]	$\sigma_{0,2}$ [N/mm ²]	$\sigma_{0,2}^*$ [N/mm ²]
OA13	69	973	0,220	5000	465	
OA14	69	973	0,350	5000	465	
OA15	80,5	973	0,750	10000	452	570
OA17	115	973	0,550	10000	469	
OA22	115	973	0,500	7500	523	
OB8	69	973	0,518	10000	433	
OB10	92	973	0,230	5000	438	610
OB11	92	973	0,370	5000	411	
OC4	92	973	0,334	10000	452	660
1A4	69	973	0,420	5000	228	275
1C7	46	973	0,750	10000	452	600
8A13	40	973	1,198	10000	250	370
8B9	35	973	0,270	5000	266	360
8B14	35	973	1,480	7500	264	

* Anlieferungszustand

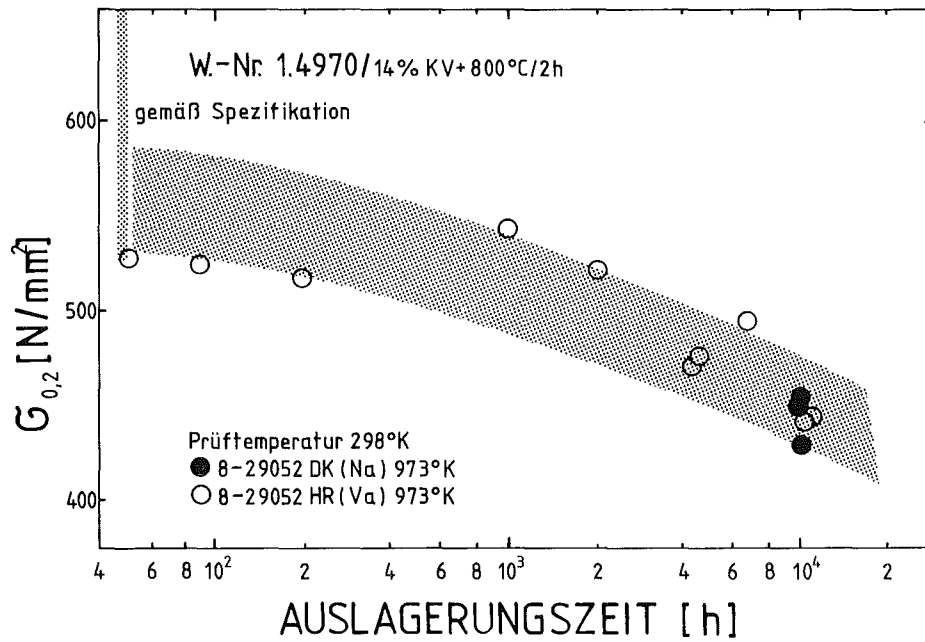


Abb.: 3.6.1-1 $\sigma_{0,2}$ -Werte von 1.4970 nach Natriumexposition

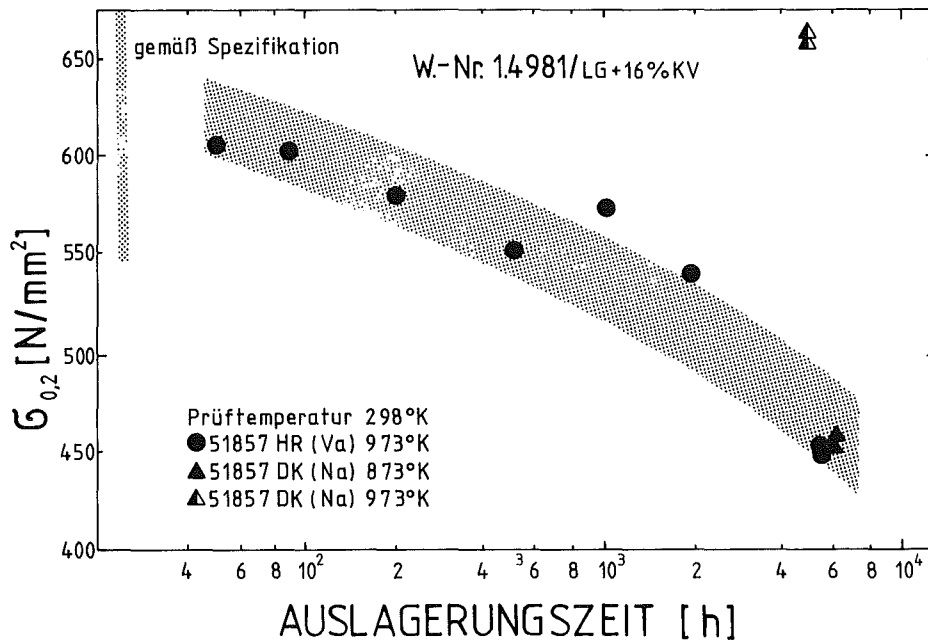


Abb.: 3.6.1-2 $\sigma_{0,2}$ -Werte von 1.4981 nach Natriumexposition

3.7 Mechanisches Langzeitverhalten

Die Ergebnisse der Vermessungen der Druckkapseln in Natrium und die entsprechenden Werte von Parallelproben in Helium für die verschiedenen Werkstoffe sind in den Tab. 3.7.-1/2 zusammengefaßt.

Für die Bewertung der Ergebnisse und Ihre Interpretation ist die Kenntnis des Gasdruckes in den Druckkapseln von wesentlicher Bedeutung. In den Tab. 3.7.-3 und 3.7.-4 sind die an Druckkapseln gemessenen Füllgasrestdrücke nach Versuchsende zusammengestellt. Die Tabellen machen deutlich, daß Druckkapseln im Natrium und im Vakuum Druckverluste zeigen und mehr oder weniger ausgeprägte Unterschiede der Fülldrücke bzw. Restdrücke vorliegen. Eine Korrelation der Druckverluste mit den Einflußgrößen Einsatzzeit und Einfülldruck ist nicht möglich.

Für eine Datenanalyse sollen daher zunächst nur Meßwerte von Druckkapseln in Helium und Natrium verglichen werden, die vergleichbare Spannungen und Druckverluste aufwiesen. Danach sollen Datenvergleiche in allgemeinerer Form vorgenommen werden.

3.7.1 Natriumeinfluß auf die Kriechfestigkeit des 1.4970

Auf Abb. 3.7.1/1 und 3.7.1/2 sind als Beispiel Kriechkurven von Druckkapseln bei 873 bzw. 973 K in Natrium und Vakuum dargestellt. Die gemessenen Durchmessererweiterungen ϵ_t der Natriumproben liegen etwa um den Faktor 2 höher, ein Auseinanderlaufen der Kriechkurven mit zunehmender Natriumexposition ist jedoch nicht erkennbar.

Um eine bessere Information zum statistischen Materialverhalten zu bekommen und um das Kriechverhalten von Proben mit unterschiedlichen Spannungen zu erfassen, ist auf Abb. 3.7.1-3 die bis $\epsilon_t = 0,2\%$ -Dehnung gemessene Kriechrate für Druckkapseln mit unterschiedlichem Innendruck dargestellt. Jeder Punkt stellt eine Probe dar und wurde durch graphische Interpolation aus den Zeit-Dehnkurven von Einzelproben ermittelt. Die Meßpunkte von Druckkapseln in Natrium und Vakuum liegen dircht beeinander, wobei keine systematische Zuordnung erkennbar ist. Zum Vergleich sind Meßwerte von Proben aus Rohrinndruckversuchen (s. Kap. 2.3.2) angegeben. Hieraus ist die allgemeine Streuung von Ergebnissen aus Langzeitversuchen erkennbar. Die aus

den konventionellen Rohrrinnendruck-Versuchen ermittelte Funktion für Mittelwert und 2σ -Standardabweichung sind dargestellt. Die statistische Analyse wurde mit einem Ansatz der Form

$$\dot{\epsilon}_t = \dot{\epsilon}_{t_0} \cdot \exp(-Q/RT) \cdot \sinh(V^+ \cdot \sigma_t/RT)$$

vorgenommen, wobei die einzelnen Größen wie folgt definiert sind:

$\dot{\epsilon}_{t_0}$	- Konstante	$6.513 \cdot 10^{15}$	[%/h]
Q	- Aktivierungsenergie	91 000	[cal/mol]
R	- universelle Gaskonstante	1,986	[cal/mol.K]
T	- Temperatur		[k]
V^+	- Aktivierungsvolumen	0,4967	[cal cm ² /Nmol]
σ_t	- Tangentialspannung		[N/mm ²]
$\dot{\epsilon}_t$	- tangentielle Kriechrate		[%/h]

Eine entsprechende Darstellung für die bei 600°C gewonnenen Meßwerte wurde in Abb. 3.7.1-4 vorgenommen.

Durch die Verwendung von Daten der Druckkapseln aus kleinen Dehnungen ($\epsilon \leq 0,2\%$) bei der statistischen Auswertung wurden die sich aus den Druckverlusten ergebenden Unsicherheiten weitgehend ausgeschlossen. Die Ergebnisse zur Kriechrate von Druckkapseln im Natrium lassen sich mit den aus konventionellen Rohrrinnendruckversuchen gewonnenen funktionalen Zusammenhängen für Temperaturen von 873 und 973 K beschreiben. Dabei muß allerdings die bei Kriechversuchen übliche Streuung berücksichtigt werden. Aus den Beispielen der Abb. 3.7.1-1 und 3.7.1-2 ist ersichtlich, daß in Einzelfällen eine Erhöhung der Kriechrate um einen Faktor 2-3 nicht ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 3.7-1 Versuchsergebnisse von den in Na-exponierten Druckkapseln,
Werkstoff-Nr. 1.4970, 1.4981 und 1.4988

Probe Nr.	W.Nr.	Ch.Nr.	σ_t N/mm ²	T K	d ₀ mm	d ₂₅₀₀ mm	E ₂₅₀₀ %	d ₃₇₅₀ mm	E ₃₇₅₀ %	d ₅₀₀₀ mm	E ₅₀₀₀ %	d ₇₅₀₀ mm	E ₇₅₀₀ %	d ₁₀₀₀₀ mm	E ₁₀₀₀₀ %
OA8	1.4970	8-29052	271	873	6,005	6,017	0,20	6,010	0,08	6,014	0,15	-	-	-	-
OA7			270	873	6,005	6,018	0,22	6,011	0,10	6,017	0,20	-	-	-	-
OA151			244	873	5,999	6,018	0,32	6,015	0,27	6,011	0,20	6,017	0,30	6,022	0,38
OA161			244	873	6,000	6,016	0,27	6,019	0,32	6,011	0,18	6,019	0,32	6,025	0,42
OA3			118	973	6,005	6,034	0,48	6,040	0,58	6,075	1,16	-	-	-	-
OA4			118	973	6,003	6,020	0,28	6,043	0,67	6,072	1,15	-	-	-	-
OA171			94	973	5,998	6,008	0,17	6,013	0,25	6,025	0,45	6,075	1,27	6,070	1,20
OA131			82	973	5,994	6,005	0,18	6,008	0,23	6,015	0,35	6,037	0,72	6,070	1,27
OA141			82	973	5,993	6,005	0,20	6,011	0,30	6,017	0,40	6,044	0,85	6,065	1,20
OA1			70	973	6,004	6,017	0,22	6,019	0,25	6,021	0,30	6,027	0,38	6,027	0,38
OA121			70	973	5,992	-	-	-	-	6,016	0,40	-	-	-	-
OB5	1.4970	78419	244	873	5,986	5,994	0,13	5,996	0,17	6,001	0,25	6,007	0,35	6,015	0,48
OB16			244	873	5,985	6,000	0,25	5,997	0,20	6,000	0,25	6,008	0,38	6,014	0,48
OB21			244	873	5,986	5,997	0,18	5,996	0,17	6,001	0,25	6,008	0,37	6,017	0,52
OB3			94	973	5,984	5,999	0,25	6,051	1,12	6,165	2,98	6,160	2,94	6,156	2,87
OB20			94	973	5,983	6,003	0,33	6,073	1,50	6,162	2,99	6,155	2,87	-	-
OB1			70	973	5,983	5,996	0,22	6,006	0,38	6,022	0,65	6,061	1,30	6,109	2,10
OB19			70	973	5,983	5,992	0,15	6,014	0,52	6,019	0,60	-	-	-	-
OC1	1.4970	8-21577	94	973	5,982	5,992	0,17	6,004	0,37	6,003	0,35	6,004	0,37	6,005	0,38
OC5			94	973	5,982	5,989	0,12	6,000	0,30	5,999	0,28	6,006	0,40	6,009	0,45
OC6			94	973	5,981	5,987	0,10	6,001	0,33	6,005	0,40	6,010	0,48	6,009	0,47
OD10	1.4970	HV9387	95	973	6,008	6,065	0,95	-	-	6,307	4,98	-	-	-	-
OD11			95	973	6,009	6,066	0,95	-	-	6,252	4,04	-	-	-	-
OD1			70	973	6,019	6,046	0,45	-	-	6,566	9,09	-	-	-	-
OD2			70	973	6,018	6,063	0,58	-	-	6,462	7,38	-	-	-	-
OD5K			-	973	6,018	6,023	-	-	-	6,015	-	-	-	-	-
OE10	1.4970	8-21577	220	873	5,998	6,045	0,78	-	-	6,068	1,17	-	-	-	-
OE11		14%kv	220	873	5,999	6,046	0,78	-	-	6,070	1,18	-	-	-	-
OE1			180	873	5,997	6,025	0,47	-	-	6,031	0,57	-	-	-	-
OE2			180	873	5,999	6,025	0,48	-	-	6,039	0,72	-	-	-	-
OE21			70	973	5,996	6,044	0,80	-	-	6,369	6,26	-	-	-	-
OE22			70	973	5,997	6,044	0,78	-	-	6,382	6,42	-	-	-	-
OF1	1.4970	8-21577	70	973	5,979	6,119	2,33	-	-	6,651	11,24	-	-	-	-
OF2			70	973	5,977	6,120	2,38	-	-	6,739	12,75	-	-	-	-
OF5K			-	973	5,975	5,983	-	-	-	5,971	-	-	-	-	-
OA10	1.4970	8-29052	230	873	6,002	6,015	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-
OA19K			-	873	6,001	-	-	-	-	6,000	-	6,009	-	5,997	-

Fortsetzung Tabelle 3.7-1

Probe Nr.	W.Nr.	Ch.Nr.	σ_t N/mm ²	T K	d ₀ mm	d ₂₅₀₀ mm	E ₂₅₀₀ %	d ₃₇₅₀ mm	E ₃₇₅₀ %	d ₅₀₀₀ mm	E ₅₀₀₀ %	d ₇₅₀₀ mm	E ₇₅₀₀ %	d ₁₀₀₀₀ mm	E ₁₀₀₀₀ %
1A17K	1.4981	70703	-	873	6,003	-	-	-	-	6,002	-	6,005	-	6,005	-
1A7			70	973	6,006	6,040	0,60	6,113	1,78	6,369	5,88	-	-	-	-
1A8			70	973	6,007	6,051	0,73	6,215	3,47	6,407	6,65	-	-	-	-
1B5	1.4981	70015	143	873	5,991	6,017	0,43	6,014	0,38	6,024	0,55	6,034	0,72	6,037	0,77
1B6		lg	143	873	6,043	6,060	0,28	6,055	0,20	6,064	0,35	6,071	0,47	6,083	0,67
1B16			35	973	5,989	6,009	0,33	6,015	0,43	6,012	0,38	6,015	0,43	6,026	0,62
1B17			35	973	6,005	6,012	0,12	6,019	0,23	6,017	0,20	6,031	0,43	6,033	0,47
1B19			35	973	6,004	6,019	0,25	6,023	0,32	6,029	0,42	6,040	0,60	6,012	0,13
1C5	1.4981	70015	245	873	6,005	6,077	1,20	6,062	1,03	6,077	1,20	-	-	-	-
1C6		kv	245	873	6,004	6,185	3,00	-	-	-	-	-	-	-	-
1C14			82	973	6,001	6,270	4,48	-	-	-	-	-	-	-	-
1C15			82	973	6,001	6,259	4,30	6,219	3,63	6,265	4,38	-	-	-	-
1C3			70	973	6,002	6,098	1,60	-	-	-	-	-	-	-	-
1C4			70	973	6,004	6,092	1,47	-	-	-	-	-	-	-	-
1C1			47	973	6,003	6,034	0,52	6,059	0,93	6,113	1,83	6,231	3,80	6,279	4,60
1C2			47	973	6,005	6,041	0,60	6,065	1,00	6,122	1,95	6,222	3,62	6,224	3,67
1C13			47	973	6,004	6,067	1,05	6,149	2,42	6,330	5,43	-	-	-	-
1D10	1.4981	51857	35	973	6,019	6,033	0,23	-	-	6,045	0,43	-	-	-	-
1D11		10%kv	35	973	6,020	6,033	0,22	-	-	6,048	0,47	-	-	-	-
1D14K			-	973	6,019	6,015	-	-	-	6,003	-	-	-	-	-
1E10	1.4981	51857	150	873	6,026	6,051	0,42	-	-	6,076	0,83	-	-	-	-
1E11		15%kv	150	873	6,027	6,052	0,42	-	-	6,074	0,78	-	-	-	-
1E20K			-	973	6,029	6,031	-	-	-	6,009	-	-	-	-	-
1E21			35	973	6,027	6,066	0,65	-	-	6,138	1,84	-	-	-	-
1E22			35	973	6,028	6,067	0,65	-	-	6,142	1,89	-	-	-	-
8A6	1.4988	25116	219	873	6,008	6,107	1,65	6,140	2,20	6,178	2,84	-	-	-	-
8A21			218	873	6,002	6,086	1,40	6,110	1,80	6,179	2,95	-	-	-	-
8A27			181	873	6,003	6,046	0,72	6,055	0,87	6,067	1,07	6,089	1,43	6,108	1,75
8A28			181	873	6,000	6,042	0,70	6,051	0,85	6,051	0,85	6,055	0,92	6,053	0,88
8A31K			-	873	5,998	-	-	-	-	5,997	-	5,999	-	5,998	-
8A1			70	973	6,003	6,028	0,42	6,032	0,48	6,051	0,80	-	-	-	-
8A25			70	973	6,002	-	-	-	-	6,045	0,72	-	-	-	-
8A3			47	973	5,995	6,005	0,17	6,017	0,37	6,017	0,37	6,017	0,37	6,015	0,33
8A26			47	973	6,002	6,013	0,18	6,018	0,27	6,021	0,32	6,033	0,52	6,022	0,33
8A29			47	973	6,001	6,013	0,20	6,015	0,23	6,021	0,33	6,041	0,67	6,025	0,40
8A35K			47	973	6,000	6,013	0,22	6,015	0,25	6,023	0,38	6,024	0,40	6,025	0,42
8B7	1.4988	70095	180	873	5,992	6,015	0,38	6,021	0,48	6,038	0,77	6,050	0,97	6,063	1,18
8B8			180	873	6,000	6,014	0,23	6,020	0,33	6,036	0,60	6,050	0,83	6,061	1,02
8B3			58	973	5,984	6,013	0,48	6,014	0,50	6,025	0,65	6,029	0,72	6,055	1,18
8B18			58	973	5,989	6,000	0,18	6,012	0,38	6,025	0,60	6,047	0,97	6,074	1,42
8B6			47	973	5,990	5,999	0,15	6,008	0,30	6,011	0,35	6,015	0,42	6,012	0,37
8B13			47	973	5,992	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8B19			47	973	5,992	5,999	0,12	6,006	0,23	6,012	0,33	6,013	0,35	6,012	0,33
8B1			35	973	5,989	6,000	0,18	6,003	0,23	6,002	0,22	6,004	0,30	6,026	0,62
8B2			35	973	5,998	6,009	0,18	6,008	0,17	6,011	0,22	-	-	-	-

Fortsetzung Tabelle 3.7-2

Pr.-Bez.	W.-Nr.	Ch.-Nr.	σ_{t_2} /N/mm ² /	T /K/	d ₀ /mm/	d ₂₅₀₀ /mm/	ε ₂₅₀₀ %/	d ₃₇₅₀ /mm/	ε ₃₇₅₀ %/	d ₅₀₀₀ /mm/	ε ₅₀₀₀ %/	d ₇₅₀₀ /mm/	ε ₇₅₀₀ %/	d ₁₀₀₀₀ /mm/	ε ₁₀₀₀₀ %/
1A4	1.4981	70703	70	973	6,003	6,018	0,15	6,034	0,350	6,029	0,430	-	-	-	-
1B8		70015	90	973	5,997	6,066	1,250	-	-	-	-	-	-	-	-
1B9			90	973	6,007	6,040	0,550	-	-	-	-	-	-	-	-
1B12			120	873	5,992	6,006	0,230	6,250	4,300	-	-	-	-	-	-
1B13			120	873	5,990	6,021	0,520	6,214	3,700	-	-	-	-	-	-
1B14			90	973	6,008	6,041	0,550	-	-	-	-	-	-	-	-
1C7		70015	45	973	5,997	6,017	0,330	6,021	0,400	6,022	0,420	6,046	0,820	6,051	0,900
1C8			45	973	5,999	6,017	0,300	6,022	0,380	6,022	0,380	6,056	0,950	6,067	1,130
1C9			80	973	6,000	6,054	0,900	6,068	1,130	6,080	1,330	-	-	-	-
1C10			80	973	6,000	6,038	0,630	6,047	0,780	6,061	1,020	-	-	-	-
1D3		51857	120	873	6,019	6,027	0,130	-	-	-	-	-	-	-	-
1D4			120	873	6,019	6,036	0,280	-	-	-	-	-	-	-	-
1D12			35	973	6,019	6,028	0,150	-	-	-	-	-	-	-	-
1D13			35	973	6,018	6,022	0,070	-	-	-	-	-	-	-	-
1E3			120	873	6,023	6,043	0,330	-	-	-	-	-	-	-	-
1E4			120	873	6,023	6,062	0,650	-	-	-	-	-	-	-	-
1E12			150	873	6,024	6,186	2,700	-	-	-	-	-	-	-	-
1E13			150	873	6,025	6,048	0,380	-	-	-	-	-	-	-	-
1E23			35	973	6,030	6,044	0,230	-	-	-	-	-	-	-	-
1E24			35	973	6,030	6,042	0,200	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 3.7-3 Restdruckergebnisse von Na-exponierten Druckkapseln
Werkstoff-Nr. 1.4970, 1.4981 und 1.4988

Pr.-Bez.	σ_t [N/mm ²]	T [K]	ϵ [%]	h [h]	P _{Einfüll} [bar]	P _{Rest} [bar]
A03	118	973	1,016	5000	53,41	4,7
OA4	118	973	1,000	5000	53,26	4,9
/A7	270	873	0,116	5000	134,98	87,7
OA8	271	873	0,116	5000	134,76	87,7
OA10	230	873	-	5000	122,08	80,0
OA121	70	973	0,133	5000	30,00	23,6
OA141	82	973	0,868	10000	37,29	1,5
OA151	244	873	0,233	10000	121,59	87,97
OA161	244	873	0,267	10000	121,76	89,19
OA171	94	973	0,866	10000	42,82	1,51
OB1	70	973	2,072	10000	32,22	25,48
OB3	94	973	2,540	10000	42,86	1,50
OB5	244	873	0,334	10000	121,69	89,19
OB16	244	873	0,334	10000	121,17	85,96
OB19	70	973	0,317	5000	30,00	23,60
OB21	244	873	0,369	10000	121,17	87,96
OC1	94	973	0,050	10000	41,99	33,37
OC5	94	973	0,117	10000	42,19	3,53
OC6	94	973	0,133	10000	42,13	4,56
OD1	70	973	8,722	5000	33,25	4,54
OD2	70	973	7,012	5000	33,21	27,27
OE10	220	873	1,100	5000	117,90	87,84
OE11	220	873	1,117	5000	118,11	87,84
OE21	70	973	5,854	5000	32,90	26,76
OE22	70	973	6,053	5000	32,90	26,76
OF1	70	973	10,988	5000	32,18	5,05
OF2	70	973	12,497	5000	32,00	26,26

Fortsetzung Tabelle 3.7-3

Pr.-Bez.	σ_t [N/mm ²]	T [K]	ϵ [%]	t [h]	P _{Einfüll} [bar]	P _{Rest} [bar]
1A7	70	973	5,694	5000	30,00	1,54
1A8	70	973	6,276	5000	30,00	1,54
1B5	143	873	0,751	10000	72,29	55,42
1B6	143	873	0,513	10000	72,50	54,52
1B16	35	973	0,133	10000	16,76	13,56
1B17	35	973	-	10000	16,74	13,63
1C2	47	973	3,164	10000	22,20	2,02
1C3	70	973	1,516	5000	38,31	27,80
1C4	70	973	1,416	5000	38,17	27,80
1C5	245	873	1,049	5000	124,49	3,16
1C13	47	973	5,163	5000	27,00	14,94
1C15	82	973	3,983	5000	30,00	1,54
1E10	150	873	0,763	5000	83,30	63,10
1E11	150	873	0,713	5000	83,18	62,10
1E21	35	973	1,477	5000	17,52	15,15
1E22	35	973	1,526	5000	17,54	15,15
8A1	70	973	0,600	5000	32,56	23,07
8A25	70	973	0,400	7500	30,00	24,10
8A26	181	873	0,016	10000	92,60	70,08
8A27	47	973	1,599	10000	22,24	17,19
8B1	35	973	0,620	10000	16,55	13,55
8B2	35	973	0,220	5000	16,55	12,90
8B3	58	973	0,852	10000	26,93	26,93
8B6	47	973	0,033	10000	21,69	21,69
8B7	180	873	1,035	10000	89,91	89,91
8B8	180	873	0,900	10000	89,64	89,64
8B18	58	973	1,085	10000	27,04	27,04

Tabelle 3.7-4 Restdruckergebnisse von He-exponierten Druckkapseln
Werkstoff-Nr. 1.4970, 1.4981 und 1.4988

Pr.-Bez.	σ_t [N/mm ²]	T [K]	ϵ [%]	t [h]	P _{Einfüll} [bar]	P _{Rest} [bar]
0A13	40	973	0,220	5000	30,61	24,20
0A14	69	973	0,350	5000	30,63	24,20
0A15	80	973	0,750	10000	51,51	39,40
0A17	115	973	0,550	10000	35,70	28,30
0A22	200	873	0,500	7500	119,00	85,50
0B8	69	973	0,518	10000	30,96	24,20
0B10	92	973	0,230	5000	41,48	32,10
0B11	92	973	0,370	5000	41,48	32,10
0C4	92	973	0,334	10000	40,86	27,20
1A4	69	973	0,420	5000	31,96	24,20
1C7	46	973	0,750	10000	21,00	17,20
8A13	40	973	1,198	10000	20,90	17,20
8B9	35	973	1,480	7500	15,26	11,10
8B14	40	973	0,270	5000	20,58	16,20

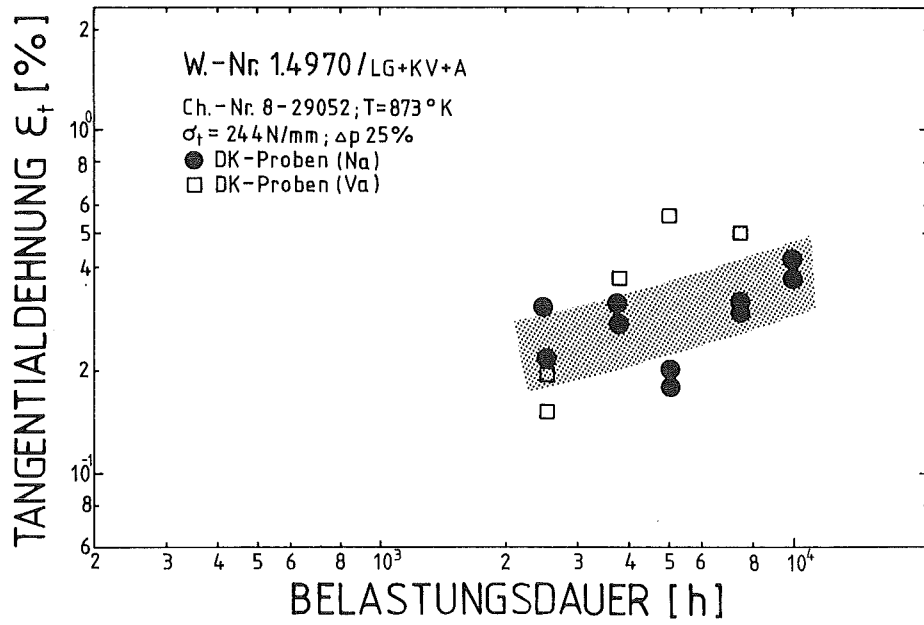


Abb.: 3.7.1-1 Kriechkurven von Druckkapseln aus 1.4970 (T = 873 K)

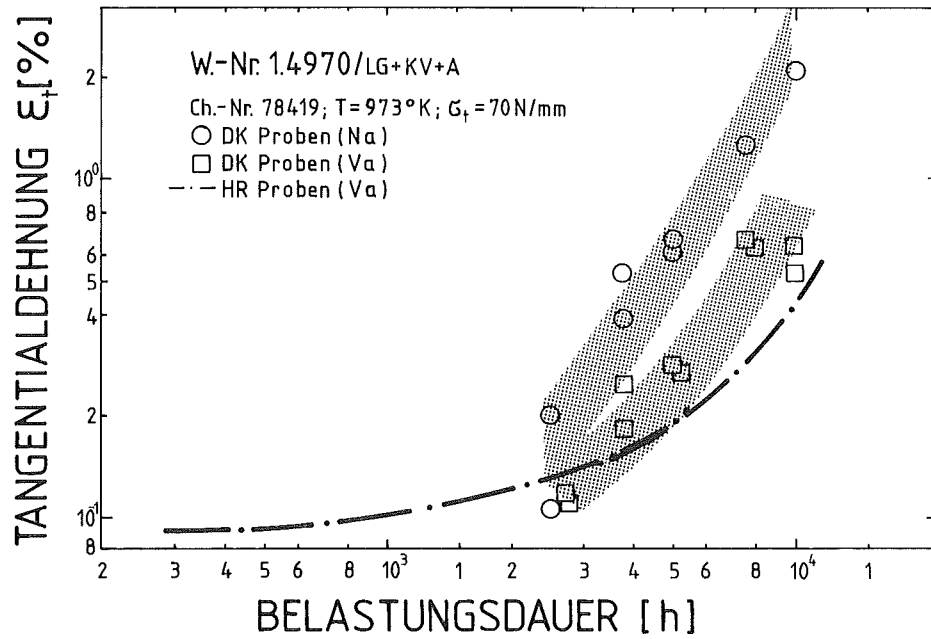


Abb.: 3.7.1-2 Kriechkurven von Druckkapseln aus 1.4970 (T = 973 K)

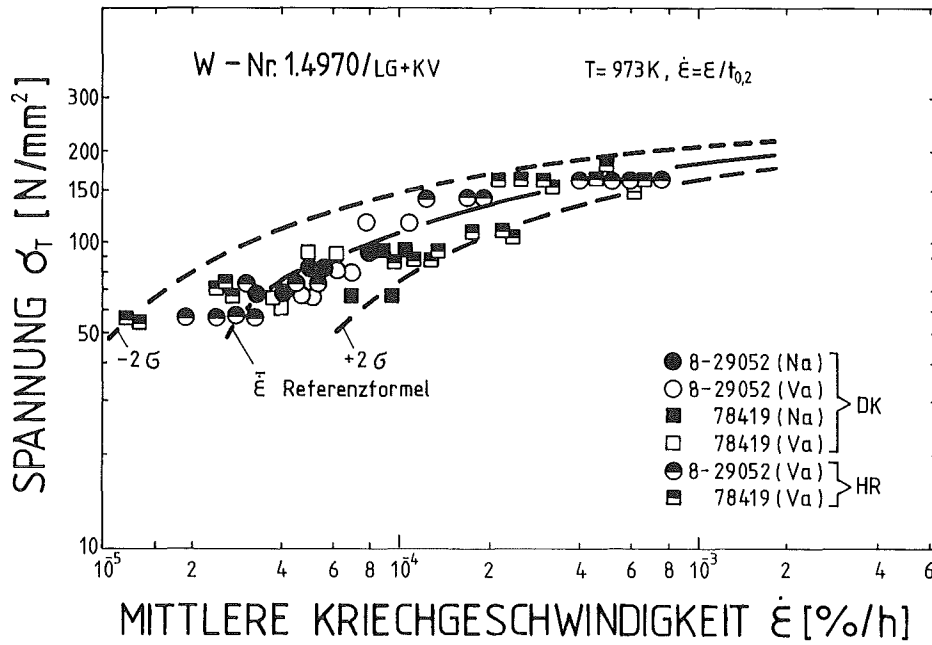


Abb.: 3.7.1-3 Mittlere Kriechgeschwindigkeit der Druckkapseln 1.4970 (T = 973 K)

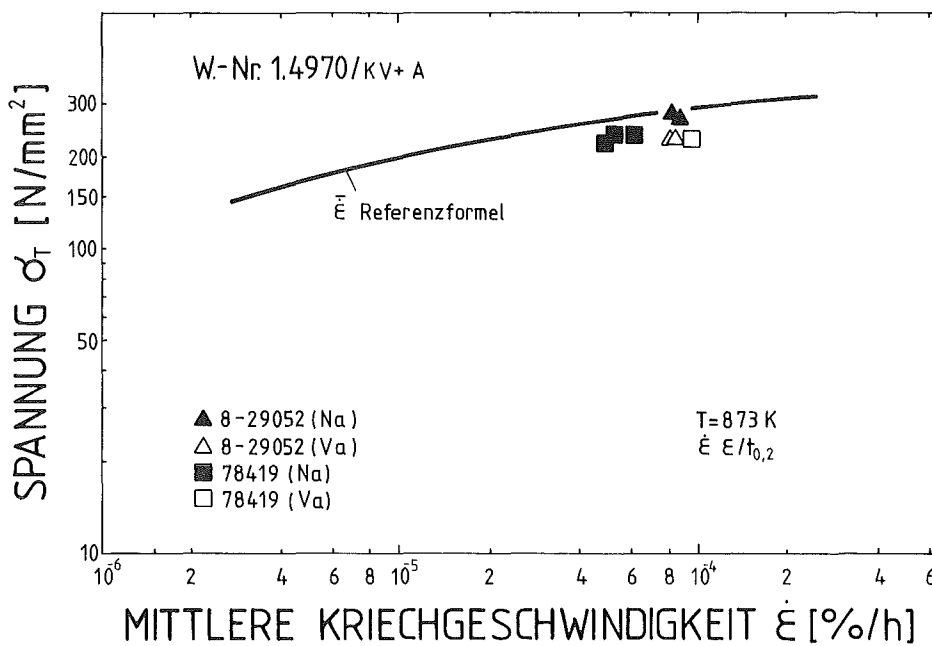


Abb.: 3.7.1-4 Mittlere Kriechgeschwindigkeit der Druckkapseln 1.4970 (T = 873 K)

3.7.2 Natriumeinfluß auf die Kriechfestigkeit des 1.4981

Wie für den Stahl Werkstoff Nr. 1.4970 wurden die Versuchsergebnisse der Druckkapseln $\epsilon(t)$ -Diagramme dargestellt. Auf Abb. 3.7.2.-1 wird als Beispiel das Zeit-Dehnverhalten für eine Spannung von 47 N/mm² dargestellt. Danach liegen für alle Zwischenmessungen die in Natrium exponierten Proben mit ihren Kriechdehnungen um einen Faktor 2-4 über den entsprechenden Proben im Vakuum. Die aus solchen Zeit-Dehnkurven ermittelten Kriechraten bis 0,2% Dehnung sind für Proben mit verschiedenen Tangentialspannungen auf Abb. 3.7.2.-2 eingetragen. Danach ergeben sich für 973 K systematisch höhere Kriechraten für Druckkapseln in Natrium im Vergleich zu Vakuumproben, maximal um den Faktor 5. Die aus konventionellen Rohrrinnendruckversuchen ermittelte Korrelation für die temperatur- und spannungsabhängige Kriechrate der Form

$$\dot{\epsilon}_t = \dot{\epsilon}_{t_0} \cdot \exp(-Q/RT) \cdot \sinh(V^* \cdot \sigma_t/RT)$$

ist ebenfalls mit Angabe der 2 σ -Vertrauensgrenzen eingezeichnet. Entsprechend der Gleichung für den Stahl 1.4970 in Abschnitt 3.7.1 ist

$$\begin{array}{l} \dot{\epsilon} \quad \text{in } \%/\text{h} \\ \sigma_t \quad \text{in } \text{N}/\text{mm}^2 \\ T \quad \text{in } \text{K} \end{array}$$

eingesetzt.

Danach liegen die Natriummeßwerte unterhalb der Mittelwertkurve im unteren Streubereich. Eine entsprechende Darstellung der Versuchsergebnisse für T = 873 K ist auf Abb. 3.7.2.-3 gegeben. Hier zeigen die natriumexponierten Proben die höhere Kriechfestigkeit im Vergleich zu entsprechenden Druckkapseln im Vakuum, d.h., das umgekehrte Verhalten wie bei 973 K.

Die natriumexponierten Proben befinden sich bei Bezug auf die Kriechkorrelation aus konventionellen Rohrrinnendruckversuchen im unteren Bereich des Streubandes.

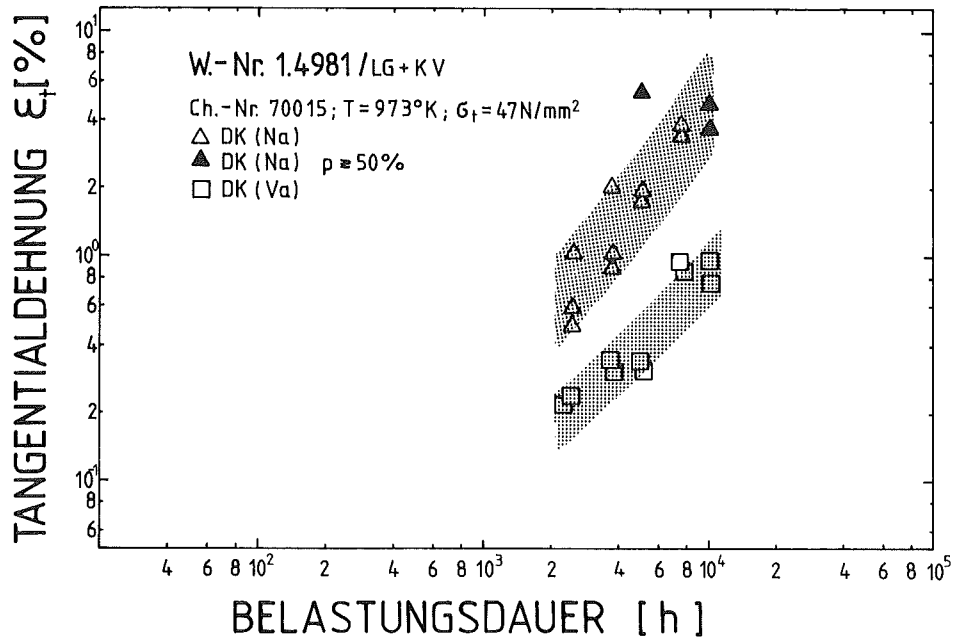


Abb.: 3.7.2-1 Kriechkurven von Druckkapseln aus Stahl W.-Nr. 1.4981 (T = 973 K)

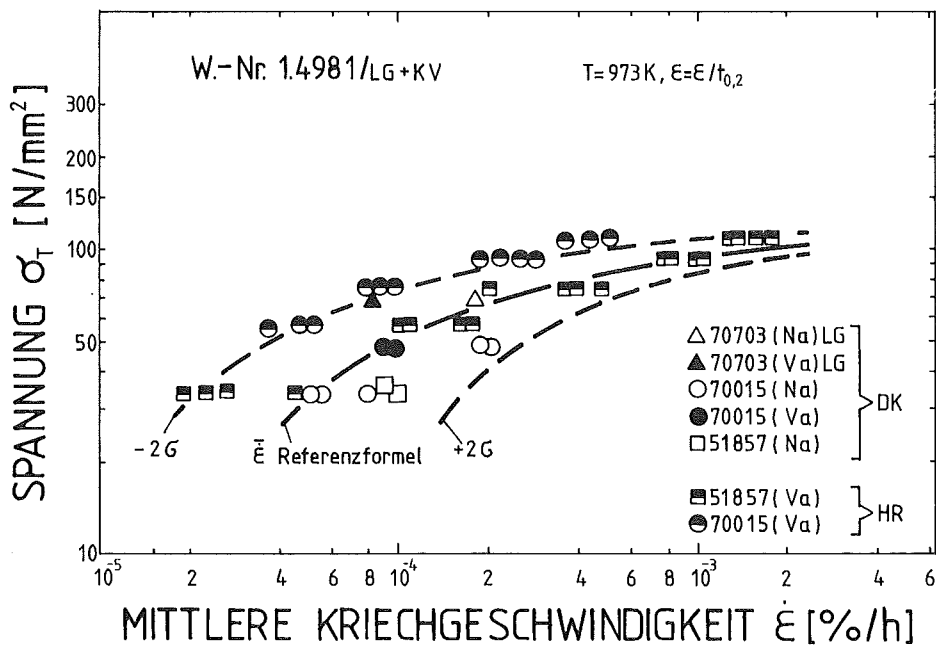


Abb.: 3.7.2-2 Mittlere Kriechgeschwindigkeit der Druckkapseln aus W.-Nr. 1.4981 (T = 973 K)

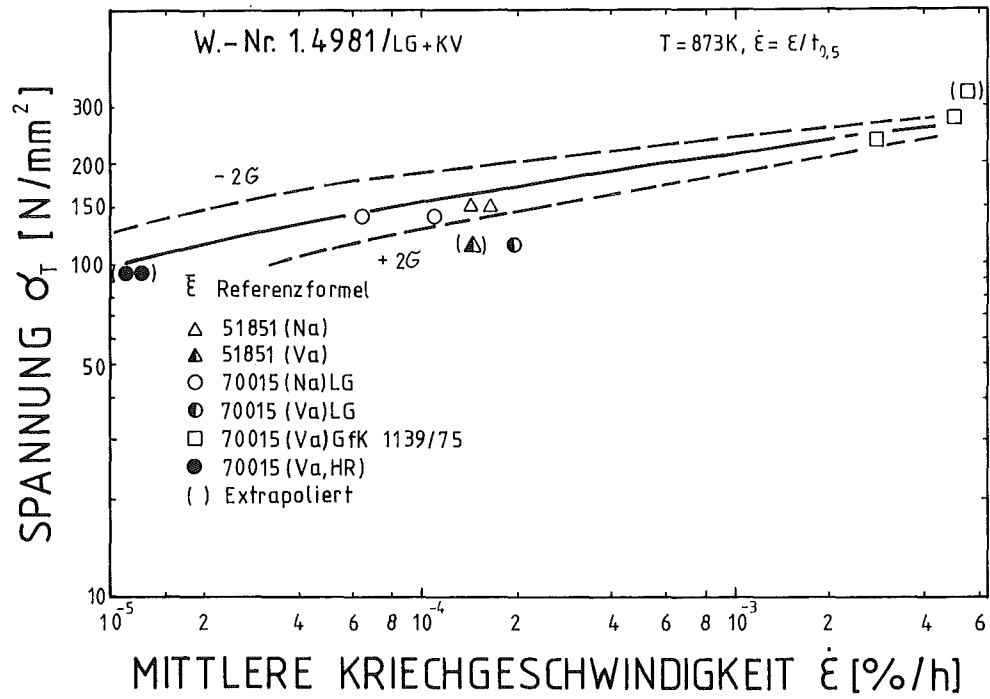


Abb.: 3.7.2-3 Mittlere Kriechgeschwindigkeit der Druckkapseln aus W.-Nr. 1.4981 (T = 873 K)

3.7.3 Natriumeinfluß auf die Kriechfestigkeit des 1.4988

Die Zeit-Dehnkurven von Druckkapseln aus W. Nr. 1.4988 in Natrium und Vakuum wurden in ähnlicher Form wie für 1.4970/1.4981 ausgewertet. Als Beispiel für das Verhalten unter Extremalbedingungen 973 K soll Abb. 3.7.3-1 gezeigt werden. An mehreren vergleichbaren Probenpaarungen in Natrium und Vakuum wurde festgestellt, daß ein vergleichbares Zeit-Dehnverhalten in beiden Medien vorliegt.

Im Abb. 3.7.3-2 sind in einem ($\dot{\epsilon}$)-Diagramm für 973 K die vorhandenen Meßwerte zusammenfassend gebracht. Daneben sind weitere Ergebnisse aus anderen Quellen [23] dargestellt. Alle Werte lassen sich in einem vergleichbaren Streuband darstellen, so daß auch bei einer statistischen Betrachtung der Versuchsergebnisse die entsprechend Abb. 3.7.3/1 erhaltenen Befunde bestätigt werden.

Jedoch ist auch hier für einigen Proben eine um einen Faktor 2-3 höhere Kriechrate für die Natriumproben vorhanden.

Entsprechend den Untersuchungen bei 973 K wurden die Ergebnisse für 873 K auf Abb. 3.7.3-3 dargestellt. Auch für die niedrigere Temperatur gilt, daß die Kriechgeschwindigkeiten in Natrium und Vakuum sich nur unwesentlich unterscheiden.

3.8 Bruchdehnung der Proben

In Kapitel 3.5.4 wurde das mikroskopische Bild bei den gebrochenen Proben behandelt. Die dort für die kaltverformten Rohrproben der Werkstoffe 1.4970 (Proben Nr. OA4, OB20) und 1.4981 (Proben Nr. 1C6, 1C14) angegebenen tangentialen Bruchdehnungen ϵ_B liegen im Streuband vorliegender Werte von Rohrinwenddruckversuchen in Argon oder im Vakuum mit kontinuierlicher Druckversorgung. Typische Werte für kaltverformtes Material 1.4970 und 1.4981 liegen bei $\epsilon_B = 1-4\%$.

Da es sich bei den Proben aus lösungsgeglühtem 1.4981 und 1.4988 um singuläre Punkte handelt, soll keine Bewertung vorgenommen werden. Aus der Tabelle 3.7.-3 geht hervor, daß bei einer größeren Zahl von Druckkapselproben während der Kriechverformung ein Druckverlust aufgetreten ist, wobei als Ursache dafür ein diffusionsähnliches Austreten des Füllgases über metallographisch nur schwer auffindbare jedoch durch die Wand gehende Mi-

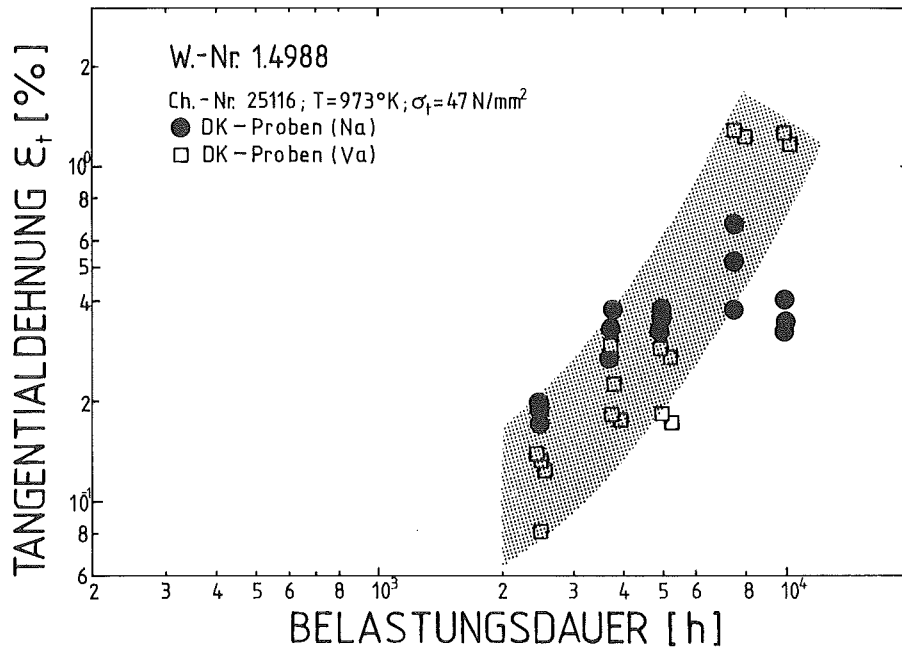


Abb.: 3.7.3-1 Kriechkurven von Druckkapseln aus Stahl W.-Nr. 1.4988 (T = 973 K)

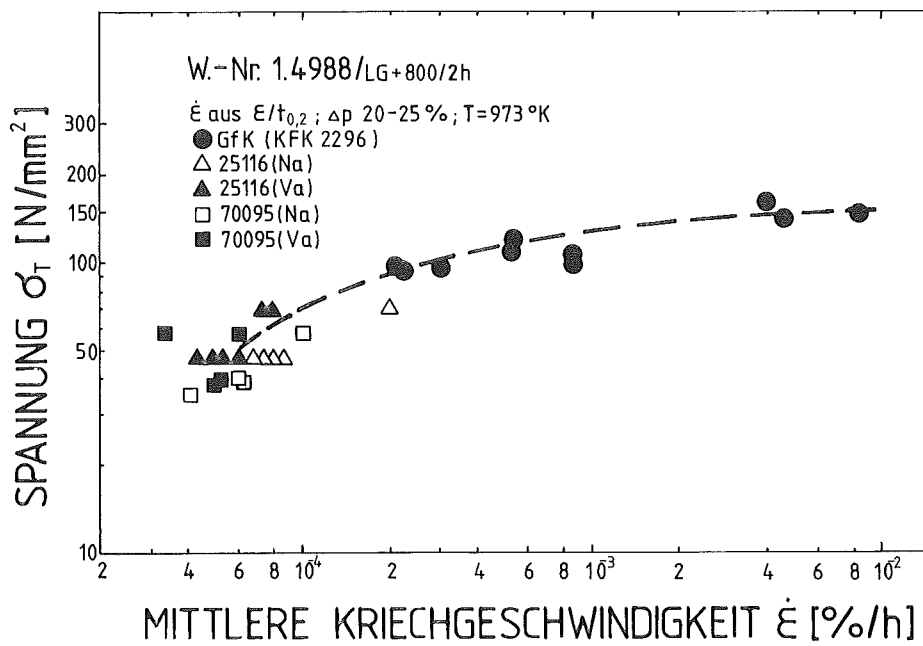


Abb.: 3.7.3-2 Mittlere Kriechgeschwindigkeit der Druckkapseln aus W.-Nr. 1.4988 (T = 973 K)

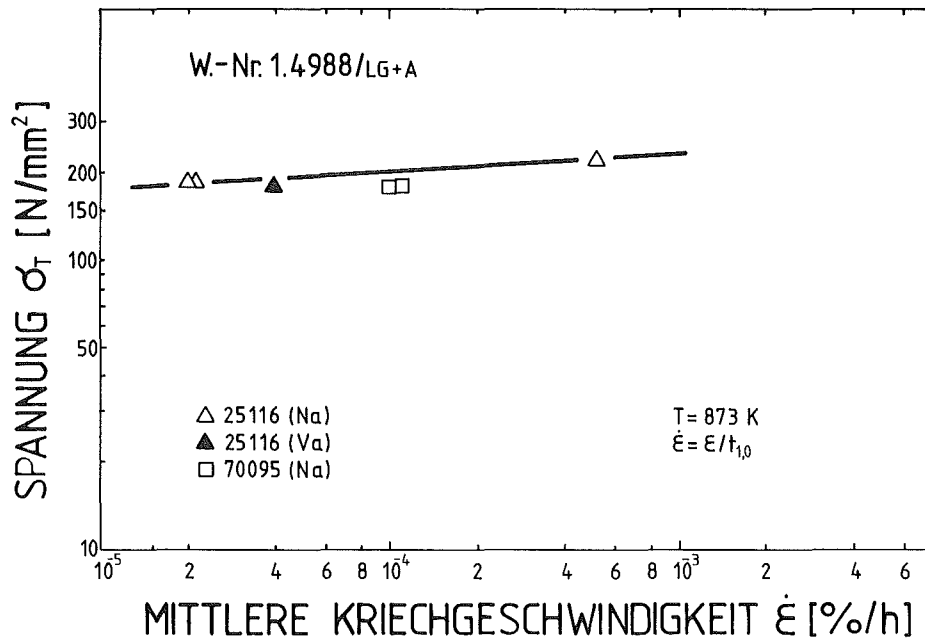


Abb.: 3.7.3-3 Mittlere Kriechgeschwindigkeit der Druckkapseln aus W.-Nr. 1.4988 (T = 873 K)

krorisse angenommen wird. Üblicherweise wird im Rohrrinnendruckversuch eine Probe dann als "gebrochen" bezeichnet, wenn ein Gasdurchtritt durch die Wand vorliegt. Da keine Norm für die Durchführung von Innendruckversuchen angewandt werden kann, wird je nach Prüfstandausführung (Art der Gasversorgung) ein Bruch im allgemeinen für Probeleckagen, die größer als $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{sec}$ sind, definiert. In den vorliegenden Versuchen mit Druckkapseln wurden jedoch Druckverluste bzw. Gasdurchtrittsraten gemessen, die teilweise mehrere Größenordnungen kleiner lagen. Eine formale Anwendung des Leckkriteriums für die Definition des Probenbruches und der Vergleich von "Bruchdehnungen" von Druckkapselproben mit Proben, die kontinuierlich auf einen konstanten Innendruck gehalten wurden, wird vor allem für Proben mit Mikrorissen sehr schwierig. Wendet man das Leckkriterium jedoch formal auf Druckkapseln mit Mikrorissen an, liegen die gemessenen Bruchdehnungen nach Tabelle 3.7.-3 deutlich unter den Werten von Proben mit kontinuierlicher Druckversorgung.

4.1 Wichtung der Korrosionserscheinungen am Hüllrohr

Die drei Werkstoffe 1.4970, 1.4981 und 1.4988 verhalten sich hinsichtlich der Abtragung durch Natrium ähnlich wie der Stahl AISI 316. Die in der Versuchsserie erhaltenen Ergebnisse liegen auf der günstigen Seite des Streubandes der Literaturwerte für den Werkstoff AISI 316. Der Stahl 1.4970 wiederum liegt im Streuband aller Werte, die an den drei Werkstoffen gemessen worden sind. Die Wanddickenverluste durch Abtragung bei 973 K betragen $\leq 20 \text{ } \mu\text{m/a}$, bei 873 K rund $8 \text{ } \mu\text{m/a}$.

Neben dem Wandabtrag^{werden} als weitere Korrosionserscheinung aus der an die Oberfläche angrenzenden Diffusionsschicht selektiv substitutionelle Legierungselemente herausgelöst. Die dadurch bedingte Konzentrationsverschiebung an Bestandteilen der austenitischen Stähle hat eine strukturelle Veränderung zur Folge. Die an Nickel, Mangan, Chrom und Kohlenstoff verarmten Bereiche werden ferritisch. Es entsteht eine oberflächliche Lage von ferritischen Körnern und eine Zone, in der entlang Korngrenzen ferritisches Material und gelegentlich - an Tripelkorngrenzen - auch Hohlräume auftreten. Die Hohlräume erreichen nicht das in der Literatur [24] beschriebene Ausmaß und bleiben auf die Korngrenzenferritzone beschränkt. Über ihre Entstehung herrscht Unklarheit; eine selektive Reaktion von Ausscheidungen ist denkbar.

Die gesamte Ferrit enthaltende Schicht scheint jedoch nach anfänglichem Wachsen nach einem parabolischen Zeitgesetz [25] nach längeren Zeiten in ihrer Dicke konstant zu bleiben. Dabei reichen die Ferritanteile nach Korrosion bei 973 K etwa 40 μm tief in das Hüllrohr hinein, bei 873 K werden nur etwa 5 μm dünne Schichten davon betroffen. Der Anteil an Ferritkörnern ist vom Sauerstoffgehalt des Natriums abhängig, er wird mit zunehmendem Sauerstoffgehalt und wachsender Abtragungsrates kleiner. Da die Diffusionsschicht Hohlräume enthält, sollte sie für Auslegungsrechnungen als konstanter Zuschlag von 40 μm bei 973 K Abtragungswert zugerechnet werden.

Die drei Werkstoffe 1.4970, 1.4981 und 1.4988 unterscheiden sich vom Stahl AISI 316 grundsätzlich darin, daß sie wegen ihrer Stabilisierung mit Niob bzw. Titan nicht wie dieser entkohlt werden, sondern selbst bei 973 K aus relativ reinem Natrium mit $\leq 0,1$ ppm C noch Kohlenstoff aufnehmen. Die Aufkohlung ist bei 873 K entsprechend der höheren Kohlenstoffaktivität im Natrium höher und erreicht in der randnahen Zone Konzentrationswerte, die eine Größenordnung über den Ausgangswerten liegen. Praktisch der ganze Hüllrohrquerschnitt ist bei beiden Temperaturen von der Aufkohlung betroffen.

Die Aufkohlung beeinflußt das langzeitige Ausscheidungsverhalten. Im Bereich der Aufkohlung entsteht bei den Stählen 1.4981 und 1.4988 die σ -Phase nicht, die normalerweise bei einer Auslagerung von über 5000 h bei 973 K ausgeschieden wird. Dagegen treten Karbidausscheidungen auf.

In Einklang mit den in den Randzonen festgestellten Kohlenstoffkonzentrationen können nach Literaturangaben [26, 27] neben den Karbiden der Stabilisierungselemente wie Nb_2C , VC und TiC die Ausscheidungen auch aus M_7C_3 - und M_{23}C_6 -Karbiden gebildet sein. In diesen Zonen werden auch substantielle Legierungsbestandteile in Ausscheidungen gebunden. Die Abb. 4.1-1 zeigt den Verlauf der Kohlenstoffkonzentration über den Querschnitt und die Phasen, die dabei ausgeschieden oder gelöst vorliegen. Die chemische Aktivität des Kohlenstoffs im Konzentrationsmaximum mit etwa $2-3 \cdot 10^{-3}$ zeigt Gleichgewicht mit der Kohlenstoffaktivität im Natrium an.

Eine Verminderung des Kohlenstoffgehalts im Natrium von 0,2 ppm in dieser Versuchsserie auf etwa 0,05 ppm würde die Gleichgewichtslage der Aufkohlung der Hüllrohre gegenüber der in Abb.4.1-1 dargestellten Situation kaum

verändern, lediglich könnte eine Verlangsamung der Gleichgewichtseinstellung aufgrund des verringerten Kohlenstoffangebotes eintreten. Im HTP wurde bei einer Kaltfalltemperatur von 303-313 K eine Kohlenstoffaktivität entsprechend der Konzentration von 0,1 ppm nur knapp unterschritten.

Ferner ist eine Auswirkung der vermehrten Ausscheidungen in der äußeren Hälfte der Hüllrohrquerschnitte auf die Diffusionskoeffizienten der substitutionellen Elemente zu befürchten und damit eventuell eine Zunahme der Schwellrate [28].

Nach den Nachuntersuchungen an Versuchsbrennelementen mit Hüllrohren aus dem Stahl AISI 316 im Reaktor EBR II in USA [29] ist mit einer Verstärkung der Effekte durch Bestrahlung nicht zu rechnen. In dieser Untersuchung entsprachen die Abtragungswerte und Stärke der Diffusionszone den Erwartungen aus Korrosionsversuchen.

Obwohl in unseren Versuchen beim Waschen natriumkorrodierter Proben in Wasser solche Erscheinungen nicht aufgetreten sind, muß man als Folge der selektiven Lösung von substitutionellen Legierungselementen befürchten, daß die Lokalelementbildung auf den Stahloberflächen die Wiederverwendbarkeit beeinträchtigt [30]. Die ferritischen Materialanteile sind nämlich anfällig gegen wässrige Korrosion. Werden beim Reinigen der aus dem Natrium entnommenen Brennstäbe nicht besondere Schutzmaßnahmen ergriffen, so werden ferritisierte Korngrenzen durch Wasser bevorzugt angegriffen. Zur Unterdrückung einer derartigen sekundären Korrosion sind die Reinigungsprozeduren so kurz-wie möglich/und höhere Alkalikonzentrationen zu vermeiden.

Die Abtragungsraten, die bei 873 K gemessen worden sind, reichen nach der Literatur [31] aus, das Primärsystem stark mit aktivierten Korrosionsprodukten, hauptsächlich ^{54}Mn und ^{60}Co , zu kontaminieren.

Für den Transport der Nuklide ^{54}Mn und ^{60}Co bietet eine Reduktion der Korrosion durch Verminderung der Sauerstoffkonzentration im Natrium nur eine graduelle Abhilfe, da diese beiden Elemente auch von sauerstoffarmen Natrium selektiv gelöst werden [31]; allerdings tendiert ^{60}Co mehr zum Verbleib im heißesten Teil des Primärsystems, ^{54}Mn dagegen wird in das Rohrsystem außerhalb des Tanks transportiert.

Hinsichtlich des Mangans, das in unseren Proben nur als natürliches Legierungselement vorlag, zeigt eine Auswertung, daß bei allen Werkstoffen, Temperaturen, Chargen und Probenpositionen Mangan bevorzugt herausgelöst wird. Nach Tab. 4.1.1 betragen die durchschnittlichen Verluste in der Oberflächenschicht bei 873 K rund 0,4 und bei 973 K rund 0,9 Gew.-%. Die Werte zeigen keinen Gang mit der Probenposition und keinen Zusammenhang

Tab. 4.1.1: Durchschnittliche Abnahme des Mangangehaltes der Oberflächenschicht korrodierter Proben

Werkst. Nr.	Abnahme der Mangangehalte um			
	bei 873 K		bei 973 K	
	Differenz	Zahl d. Pr.	Differenz	Zahl der Pr.
1.4970	-0,45	3	-0,93	6
1.4981	-0,38	2	-0,86	4
1.4988	-0,45	2	-1,02	3
Mittel	-0,43	7	-0,94	13

mit dem Ausgangsgehalt an Mangan. Demnach dürfte der Anteil an ^{54}Mn , der durch Korrosion in das System getragen wird, durch Variation der Mangangehalte nicht beeinflußt werden können.

Die Stähle 1.4970, 1.4981 und 1.4988 entsprechen in ihren Eisengehalten dem AISI 316, so daß auch eine etwa gleich große Rate der Bildung von ^{54}Mn zu erwarten ist. Lediglich der Stahl 1.4981 könnte geringfügig bessere Resultate bringen. Durch schärfere Spezifikation der Gehalte an Chrom, Nickel, Mangan und Molybdän sind durchaus Senkungen des Eisengehaltes und damit des Quellenelementes für ^{54}Mn möglich.

Im Matrixgefüge der Hüllrohre ist durch die intensiven Ausscheidungsvorgänge, die während der Langzeitauslagerung abgelaufen sind, eine Erholung, aber keine Rekristallisation eingetreten. Der Befund vergrößerter und im Korn verstärkter Ausscheidung bei 973 K gegenüber 873 K ist aufgrund der größeren Diffusionswege bei weniger bevorzugter Korngrenzendiffusion verständlich. Der Übergang eines Oberflächensaumes in die ferritische Struktur

ist die Folge der durch Natrium bewirkten Verarmung an Legierungselementen, wobei durch die bis in größere Tiefen ferritisierten, karbidfreien Korngrenzen bevorzugte Diffusionspfade nachgewiesen sind. Die intensive Ausscheidung im Korn und an den Korngrenzen des anschließenden Bereichs läßt die Interpretation durch andere als die üblichen Karbidtypen offen. Zwischen den für die Stähle bekannten Typen $M_{23}C_6$ und MC wurde in der Gefügebeschreibung nicht differenziert, da eine Unterscheidung mit lichtmikroskopischen Mitteln allein nicht möglich ist.

Für den Stahl 1.4970 hat sich die größte Stabilität gegen Effekte der Langzeitauslagerung ergeben. Nach [32] ist aufgrund des Borgehaltes die Stabilität des $M_{23}C_6$ erhöht und seine Löslichkeit vermindert, bei verminderter kristallographischer Fehlpassung zur Matrix, während nach [33] der abgestimmte Gehalt an Chrom und Nickel eine σ -freie Alterung ermöglicht. Für den 1.4981 hat sich ergeben, daß sich die σ -Phase, die durch den hohen Nickelgehalt verzögert ausgeschieden wird [34], nur im inneren Wandbereich ausbildet. Konkurrierend zu ihr tritt möglicherweise die für den Stahltyp mit 16 Chrom und 16 Nickel schon beschriebene [35] χ -Phase auf, deren Bildung die Anwesenheit von Molybdän voraussetzt, und die aufgrund ihrer Löslichkeit für Kohlenstoff in einer Matrix wachsen kann, die gelösten Kohlenstoff enthält. Im Gegensatz dazu bildet sich die σ -Phase erst aus, wenn der Kohlenstoff abgebunden ist [36]. Damit wäre die Möglichkeit zur Bildung der χ -Phase im stärker aufgekohlten äußeren Wandbereich gegeben, obwohl sie metallographisch nicht identifiziert werden konnte, da sie im Ätzverhalten wahrscheinlich dem von Karbiden ähnelt.

Der Stahl 1.4988 zeigt die geringste Gefügestabilität unter den untersuchten Werkstoffen. Der Bereich der σ -Phase, der bei 973 K nach 5000 Stunden nur den inneren Teil der Rohrwand umfaßt, hat sich nach 10.000 Stunden ins stärker aufgekohlte Gebiet erweitert.

Die Endstopfenschweißnähte der Druckkapseln haben hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit im Natrium keine Probleme aufgeworfen und lassen auch kein anderweitig bedingtes Versagen erkennen.

Die Aufsummierung der Korrosionseffekte ergibt ein Bild, wie es Abb. 4.1.2 für die äußere Hälfte des Hüllrohrquerschnittes darstellt. Die Veränderungen des Sauerstoffgehalts im Natrium verschieben die Sachlage nur wenig.

Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration erhöht sich die Abtragung, die Ferritschichtbildung vermindert sich jedoch. Bei beiden Sauerstoffkonzentrationen jedoch wird ein Viertel der Wandstärke durch Abtragung, Ferritschichtbildung, Korngrenzeneffekte, Härtezunahme und erhöhte Ausscheidungsmenge bei 973 K betroffen. Der Rest des Hüllrohrs hat einen merklich erhöhten Kohlenstoffgehalt und damit vermehrte Karbidausscheidung. Da die Ausscheidung von $M_{23}C_6$ mit der Bildung der σ -Phase hinsichtlich der Chrombindung konkurriert, findet man diese überhaupt nur noch im innersten Viertel der Rohrwand. Von etwa 2500 Stunden Einsatzdauer an sind die Hüllrohre bei Temperaturen von 873 - 973 K über den ganzen Querschnitt durch die Natriumkorrosion verändert.

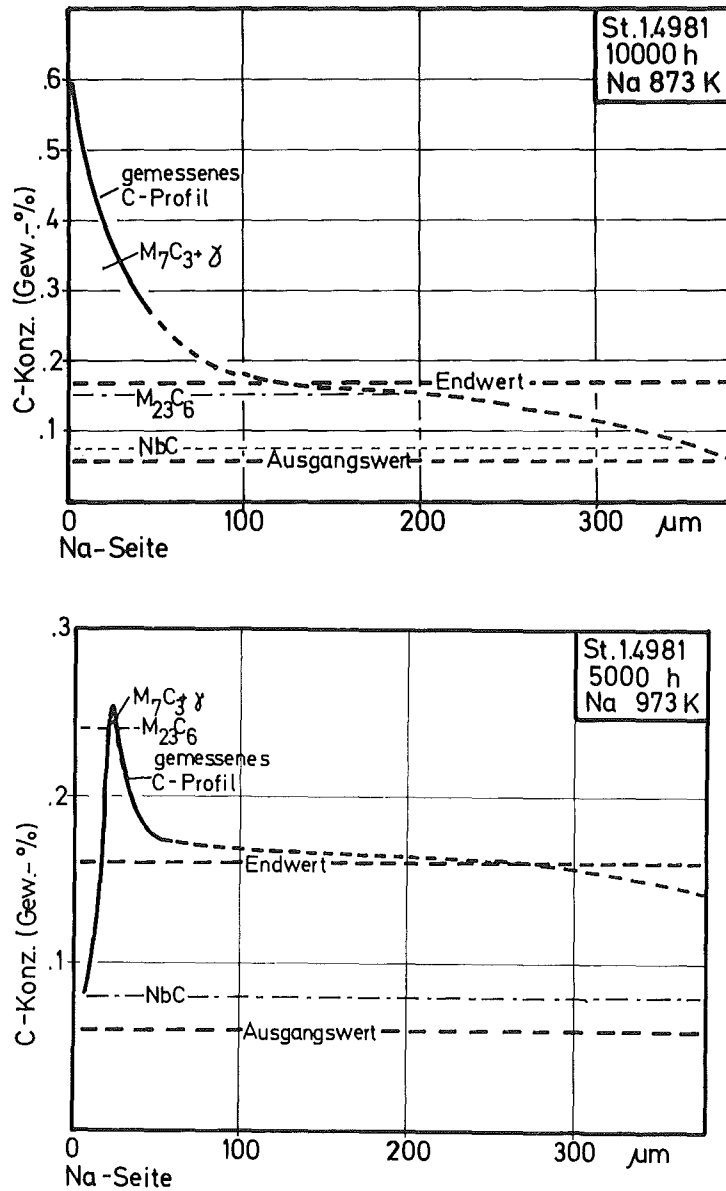


Abb.4.1.1: Kohlenstoffkonzentrationsprofile über die Wandstärke der Hüllrohre berechnet aus den gemessenen Randschichtprofilen und den Durchschnittswerten des Kohlenstoffs von zwei Proben aus Stahl 1.4981 (10000 h bei 873 K bzw. 5000 h bei 973 K)

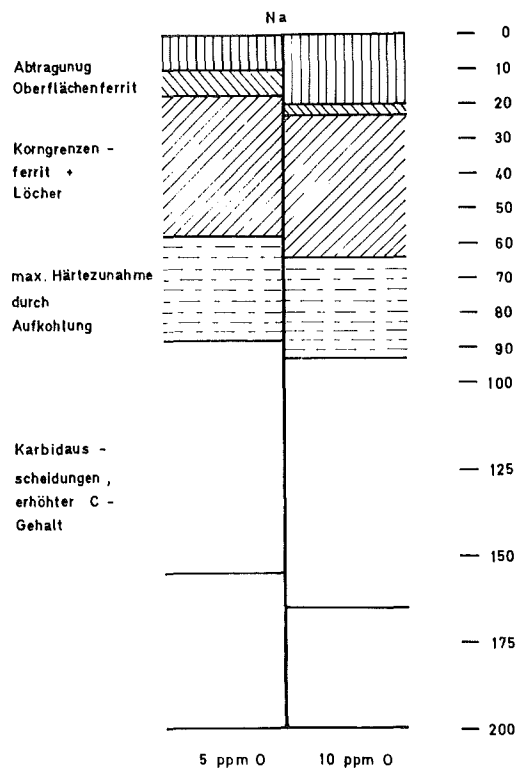


Abb.: 4.1-2 Veränderungen in der äußeren Hälfte der Hüllrohre aus 1.4970 in 10000 h Einsatz in Na von 5 m/s Strömungsgeschwindigkeit und 5 bzw. 10 ppm Sauerstoff im Na bei 973 K

4.2 Diskussion des mechanischen Langzeitverhaltens

Ein Vergleich von Druckkapseln in Natrium und Vakuum für die Extremaltemperatur von 973 K zeigt, daß für die Werkstoffe 1.4970 und 1.4988 die Meßwerte in beiden Medien sich hinsichtlich der Kriechraten um einen Faktor 2 unterscheiden, für 1.4981 liegt etwa ein Faktor 5 (max.) Unterschied vor (jeweils höhere Werte in Natrium).

Ursachen für unterschiedliche Festigkeiten in Natrium und Vakuum können sein:

- geringfügig unterschiedliche Versuchsbedingungen (Temp.)
- Wandstärkenänderung und Oberflächeneffekte (Hohlraumbildung, Ferritschicht) durch h Na
- chemische Veränderungen im Material durch Transportvorgänge im Na (Aufkohlung, N₂-Änderung, etc.)

Zum Temperatureinfluß:

Die Versuche HT1 und HT2 (s. Abb. 225.1+2) lagen in der Temperatur oberhalb des Nominalwertes von 973 K, HT3 und HT4 etwas unterhalb. Bei einer statistischen Betrachtung kann daher davon ausgegangen werden, daß die Werte aus HT1/2 und HT3/4 sich kompensieren, d.h. die Temperatur kommt nicht als Ursache für die vorhandenen Unterschiede in Frage.

Einfluß von Oberflächenveränderungen:

Eine Wanddickenschwächung (Materialabtrag, Korngrenzenferritisierung und Hohlraumbildung) entsprechend Abb. 4.1.2 führt z.B. zu einer Erhöhung der Kriechrate um ca. 2 als Faktor [$\epsilon \approx \sigma^4 \approx (\frac{1}{S})^4$], abhängig jedoch vom Spannungsexponenten des Kriechgesetzes.

Die für 1.4970 und 1.4988 gefundenen Unterschiede ließen sich danach durch solche Einflußgrößen erklären. Nicht erklärt werden können jedoch die wesentlich höheren Abweichungen für 1.4981.

Chemische Veränderungen im Material

Als ausgeprägte Änderung über die gesamte Matrix wurde eine Kohlenstoff-erhöhung gefunden (s. Kap. 3.3.). Detaillierte eigene Untersuchungen zum

Einfluß des Kohlenstoffgehaltes mit Gew.-% C > 0,1% auf das mechanische Kurz- und Langzeitverhalten liegen nicht vor.

Während durch Kaltverformung (15-20%) die Streckgrenze $\sigma_{0,2}$ bei austenitischen Stählen vom lösungsgeglühten Zustand mit 250-350 N/mm² (bei Raumtemperatur) auf Werte von 550-750 N/mm² angehoben werden kann, werden durch Kohlenstoff/Stickstoff [37] bei Konzentrationen von 0,5% $\sigma_{0,2}$ -Werte von max. 400 N/mm² erreicht. Danach haben bei kaltverformten Rohrproben mit der Kaltverformung zusammenhängenden Parameter wie Erholung eine größere Bedeutung.

Bezüglich der Langzeitfestigkeit konnten bei dem Stahl 1.4988 die Seibersdorfer Befunde [3] zum Einfluß des Stickstoffverlustes nicht bestätigt werden, da im Hochtemperaturkreislauf in Karlsruhe keine wesentliche Veränderung des N₂-Gehaltes gefunden wurde (s. Kap. 3.3).

Die für den Stahl 1.4981 gemessenen Erhöhungen der Kriechraten in Natrium gegenüber Vakuum lassen sich ohne detaillierte Mikrostrukturuntersuchungen im Elektronenmikroskop nicht klären und bedürften ggf. noch weiterer systematischer Versuche.

Vielfach wird der Borgehalt bei austenischen Stählen mit dem mechanischen Langzeitverhalten in Verbindung gebracht [38], ohne daß jedoch im Detail verstanden ist, wie Bor die Verbesserung des Zeitstandverhaltens bewirkt.

Der in Natrium gemessene Verlust von Bor (s. Tab. 3.3.1.1.) hat weder bei einer Versuchstemperatur von 873 K noch bei 973 K eine wesentliche Verschlechterung der Kriechfestigkeit zur Folge. Dies steht auch in Einklang mit Ergebnissen von H. Tas et al. [39], die für Versuchszeiten bis 3000 h in dynamischem anisothermen Natrium keine deutliche Verschlechterung der sekundären Kriechrate gefunden haben. In der gleichen Arbeit wird darauf hingewiesen, daß die Bruchdehnung von 1.4988 durch Natrium reduziert wird und für den W. Nr. 1.4970 bei einer gebrochenen Probe durch Natrium eine größere Rißhäufigkeit verursacht wurde im Vergleich zu inerten Versuchsbedingungen. Vergleichbare gebrochene Proben in Natrium und Vakuum liegen in dem hier durchgeführten Programm z.Zt. nicht vor, jedoch geben die stärkeren Druckverluste bei Druckkapseln in Natrium im Vergleich zu entspre-

chenden Druckkapseln in Vakuum (s. Tab. 3.7-3 und 3.7-4) Hinweise darauf, daß hier ebenfalls ein Medieneinfluß auf die Ribbildung vorliegen kann.

5. Schlußfolgerungen

1. Die Abtragung von Material durch Natrium und die durch die Lösung substitutioneller Elemente der Stähle hervorgerufenen strukturellen Effekte betreffen bei 873 K nur die äußersten 10 µm des Hüllrohres, bei 973 K reichen sie bis zu 70 µm in die Tiefe. Löcher in Korn- oder Tripelkorngrenzen treten ebenfalls nur in diesen Zonen auf. Die ausgesprochen schwächenden Effekte der Natriumkorrosion bleiben also auf die äußersten Schichten der Hüllrohre beschränkt.
2. Die Hüllrohre aus austenitischen stabilisierten Stählen werden aufgekühlt. Starke Konzentrationszunahmen werden benachbart zu den durch Lösung geschädigten Schichten gefunden. Bei 873 K wurde eine etwa 80 µm starke, bei 973 K eine rund 50 µm starke Zone hoher Aufkohlung festgestellt, wobei die Werte der maximalen Konzentrationen bei niedrigerer Temperatur höher liegen. Eine leichte Aufkohlung erfahren die Hüllrohre ab etwa 5000 h Einsatzdauer über den ganzen Querschnitt.
3. Der Stahl Werkstoff-Nr. 1.4970 hat eine vergleichsweise höhere Stabilität gegen strukturelle Veränderungen durch langzeitige Auslagerung in Natrium als die beiden anderen Stähle Nr. 1.4981 und 1.4988.
4. Kriechraten der Druckkapseln aus 1.4970 und 1.4988 sind in Natrium um den Faktor 2 erhöht, beim Stahl 1.4981 tritt ein Faktor bis zu 5 auf. Die geringen Unterschiede der Kriechraten bei den erstgenannten Werkstoffen dürften durch die Korrosionseffekte erklärbar sein. Für die stärkeren Zunahmen der Kriechraten im Natrium beim dritten Werkstoff bietet die Korrosion keine Erklärungsmöglichkeit.
5. Die Bruchzonenuntersuchung liefert Hinweise, daß ein Natriumeinfluß auf die Entstehung von Ribkeimen und auch auf das Wachsen von solchen vorliegen kann. Zumindestens besteht eine Beziehung zwischen Ribbildung und lokaler Korrosion.

6. Die Beeinflussung der mechanischen Festigkeit durch Natriumeinwirkung hat für die Druckkapseln aus den Werkstoffen 1.4970 und 1.4988 ein so geringes Maß, daß man den Natriumeinfluß für das Parameterfeld der Versuche und eine Zeitdauer bis zu 10000 h vernachlässigen kann.

7. Die Auswahl des Stahls Werkstoff-Nr. 1.4970 als Hüllwerkstoff für den SNR-300 hat sich auch hinsichtlich der Natriumverträglichkeit des Materials als günstig erwiesen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] "Alkali Metal Coolants", IAEA, Wien 1967
- [2] "Liquid Alkali Metals", The British Nuclear Energy Society, London 1973
- [3] H. Borgstedt, W. Dietz
"Korrosions- und mechanisches Langzeitverhalten von Hüllrohren
in Natrium von 700⁰C"; Bericht KFK-1932 (1974)
- [4] H.U. Borgstedt, G.Drechsler, G.Frees in
"Alkali Metal Coolants", IAEA, Wien 1967, p. 119-130
- [5] K. Hitzig
DBP Nr. 2.259.823 vom 21. 5. 1975
- [6] H.U. Borgstedt, G.Drechsler, G.Frees, G.Wittig
Atomwirtschaft 19 (1974) 357-359
- [7] H.U. Borgstedt, Z.Perić, G.Wittig
"Anlage zur Natriumdestillation für analytische Zwecke > NADESTAN 4 <"
Bericht KFK 1941 (1974)
- [8] K. Natesan, T.F. Kassner
Metall. Trans. A. 4 (1973) 2557-2565
- [9] B. Longson, A.W. Thorley
J. Appl. Chem. 20 (1970) 372-379
- [10] H. Schneider, H.U. Borgstedt in
"Liquid Alkali Metals", The British Nuclear Energy Society,
London 1973, p. 77-81
- [11] H. Schneider, E. Nold
unveröffentlicht
- [12] W. Pepperhoff
Archiv Eisenhüttenwesen 32 (1961) 269-273 und 36 (1965) 941-950
- [13] E. Beraha
Prakt. Metallografie 5 (1965) 443-451 und 501-508
- [14] H. Schneider in
"Spezielle Untersuchungsmethoden auf dem Gebiet der Reaktorwerkstoffe"
Hersg. H. Frieser
Bericht KFK 1418 (1971)

- [15] H. Schneider
J. Nucl. Mat. 49 (1973) 113-116
- [16] H. Schneider, H. Schumann
"Über die spektralanalytische Untersuchung von Korrosions- bzw. Diffusionsschichten korrodierter Hüllwerkstoffe unter Verwendung einer Glimmentladungslampe"
Bericht KFK-2009 (1974)
- [17] H. Schneider, E. Nold
"Untersuchungen von Oberflächen Na-korrodierter Materialien mit Hilfe der AUGER-Elektronenspektroskopie und der Sekundärionen-massenspektrometrie"; Bericht KFK-2273 (1976)
- [18] W. Dietz, E.D. Grosser, H. Lorenz in
"Proc. Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production"
Ed. M. H. Cooper, 1976, p. 313-323
- [19] H. U. Borgstedt
J. Nucl. Mat. 54 (1974) 233-240
- [20] H.U. Borgstedt, H.-J. Huber
"Anwendung des Rasterelektronenmikroskops mit energiedispersen Röntgenspektrometer zur Untersuchung von Natriumkorrosion und Massetransport"; Bericht KFK-2137 (1975)
- [21] B. H. Kolster
J. Nucl. Mat. 55 (1975) 155-168
- [22] H. Bergmann, B. Will
unveröffentlicht
- [23] M. Schirra
"Einachsige Kriechversuche an Rohrproben der Legierungen X10 CrNiMo-TiB 15 15 (1.4970) und X8 CrNiMoVNb 1613 (1.4988)"
Bericht KFK-2296 (1976)
- [24] D.W. Sandusky, J.S. Armijo, W.J. Wagner
J. Nucl. Mat. 46 (1973) 225-243
- [25] H.U. Borgstedt
Werkstoffe und Korrosion 26 (1975) 103-114

- [26] G. Hofer, vorgetragen auf dem Symposium
"Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium",
Detroit, Mich., 19.-20. Okt. 1971
- [27] A.W. Thorley, C. Tyzack in
"Effects of Environment on Material Properties in Nuclear Systems",
The British Nuclear Energy Society, London 1971, p. 143
- [28] H. Venker, K. Ehrlich
J. Nucl. Mat. 60 (1976) 347-349
- [29] J. Weber in
"Proc. Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production",
Ed. M. H. Cooper, 1976, p. 378-385
- [30] F.A. Smith, E.S. Sowa, E.L. Kimont, C.R. Sutton in
"Alkali Metal Coolants", IAEA, Wien 1967, p. 231-245
- [31] W. F. Brehm in
"Proc. Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production",
Ed. M. H. Cooper, 1976, p. 263-270
- [32] H. Jesper, W. Wessling, K. Achtelitz
Stahl u. Eisen 86, No. 21 (1966) 1408-1415
- [33] C. G. Collins
General Electric Comp., Report GEMP-743, June 1970
- [34] K. Bungardt, G. Lennartz, K. Wetzler
Arch. Eisenhüttenwes. 30 (1959) 429-434
- [35] G. Lennartz
DEW - Technische Berichte Bd. 4 H. 1(1964) 13-23
- [36] H. Wiegand, M. Dor
Arch. Eisenhüttenwes. 33 (1962) 559-566
- [37] K. Irvine, T. Gladman, F. Pickering
J. Iron & Steel. Inst. (1969)
- [38] M. Lagerquist, R. Lagneborg
Scand. J. of Metallurgy 1 (1972) 81-89
- [39] H. Tas, F. Casteels, M. Schirra in
"Proc. Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production",
Ed. M. H. Cooper, 1976, p. 346-362