



KfK 4006
Januar 1986

Untersuchungen zur Korrosion des Vanadiums und der Legierung V 3Ti 1Si in strömendem Lithium

J. Konys
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4006

Untersuchungen zur Korrosion des Vanadiums und der
Legierung V 3Ti 1Si in strömendem Lithium⁺)

Jürgen Konys

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

⁺) Von der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Im Hinblick auf einen möglichen Einsatz als Strukturwerkstoff in zukünftigen Fusionskraftwerken wurde das Korrosions- und Massetransportverhalten der Vanadinlegierung V 3Ti 1Si in flüssigem Lithium unter kreislaufspezifischen Bedingungen untersucht. Zu Vergleichszwecken wurde auch Reinvanadium in das Versuchsprogramm aufgenommen.

Alle Versuche wurden in einem Kreislauf der aus dem titanstabilisierten Stahl X10 CrNiMoTi 18 10 (W.Nr. 1.4571) gefertigt wurde, durchgeführt. Es konnte bei Temperaturen um 823K ein problemloser Betrieb von nahezu 7500 h erreicht werden. Die Erlangung dieses Zustands erforderte allerdings den Einbau einer Magnetfalle im kälteren Teil des Kreislaufs. Ein vor dem Umbau durchgeführter Korrosionsversuch mit Reinvanadium ermöglichte es Rückschlüsse über den Magnetfalleneinfluß auf das Korrosionsverhalten zu ziehen.

Die Ergebnisse der Korrosionsversuche an den Werkstoffen Vanadium sowie der Legierung V 3Ti 1Si lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Für Vanadium ergibt sich aus dem Massenverlust eine Korrosionsrate von $\leq 14 \mu\text{m/a}$ unabhängig vom Stickstoffgehalt des Lithiums.
Bei der Legierung V 3Ti 1Si ist die Korrosionsrate vom Stickstoffgehalt abhängig. Bei 30 wppm Stickstoff im Lithium bewirkt eine Schutzschichtbildung eine niedrige Rate von nur $\sim 4 \mu\text{m/a}$.
- Beide Werkstoffe nehmen weit mehr Stickstoff als Kohlenstoff auf, das Vanadium doppelt so viel wie die Legierung V 3Ti 1Si.
- Der Stickstoff diffundiert in das Probeninnere, während der Kohlenstoff an der Oberfläche gebunden wird. Die Aufhärtung im Randbereich wird vom eindiffundierten Stickstoff verursacht.
- Die an den Oberflächen gebildeten Schichten aus Vanadium-Karbonitrid bzw. Vanadium-Titannitrid beeinflussen sowohl den Materialabtrag als auch die Aufnahme der Nichtmetalle.
- Die Magnetfalle vermindert die Gewichtsverluste des Vanadiums in deutlicher Weise (die Versuche mit der Legierung V 3Ti 1Si erfolgten ausschließlich mit Magnetfalle). Der positive Einfluß der Magnetfalle wird in der Reduzierung der Stickstoffgehalte des Lithiums vermutet.

- Die gemessenen Korrosionsraten der Legierung lassen erkennen, daß die lösende Korrosion keine Begrenzung der Lebensdauer darstellt. Der Vergleich mit Stählen und Nickelbasislegierungen ergibt eine eindeutige Überlegenheit der Vanadinlegierung V 3Ti 1Si. Allerdings muß eine Reinigung und Reinheitsüberwachung des Lithiums gewährleistet sein.

Corrosion of vanadium and V 3Ti 1Si in flowing lithium

Abstract

The application of vanadium alloys as structural materials for the first wall or blanket of a fusion reactor will strongly depend on their compatibility with the coolants and breeding materials included in the blanket system. Liquid lithium offers the advantage of being an excellent heat transfer fluid as well as a breeder of tritium.

For the studies of the corrosion behaviour of V 3Ti 1Si in flowing lithium (pure vanadium was used as a reference material), a pumped lithium loop fabricated from a titanium stabilized Type 316 steel was designed and constructed. At temperatures of about 823K, experiments over a duration of more than 7500 h were performed without any problems. A magnetic trap had to be incorporated just before the flowmeter to avoid the precipitation of magnetic particles. Therefore it was possible to investigate the influence of the magnetic trap on the corrosion behaviour of vanadium in flowing lithium.

The results of the corrosion experiments of vanadium and V 3Ti 1Si in flowing lithium are as follows:

- The corrosion rate of vanadium is about 14 $\mu\text{m}/\text{year}$ and independent of the nitrogen content of lithium.
The corrosion rate of V 3Ti 1Si depends on the nitrogen concentration of lithium. At about 30 wppm nitrogen in lithium a vanadium-titanium-nitride is formed at the surface of the specimens. Hence, a low rate of 4 $\mu\text{m}/\text{year}$ can be stated.
- Both materials pick-up more nitrogen than carbon from lithium, pure vanadium double as much nitrogen as the alloy V 3Ti 1Si.
- Nitrogen diffuses into the bulk of both materials, whilst carbon is bound near the surface. The hardening at the surface is due to the up-take of nitrogen.
- The vanadium-carbonitride-, respectively the vanadium-titanium-nitride-layers have a strong influence on the weight loss and the up-take of non-metals.

- The magnetic trap reduces the weight loss of vanadium in a significant way (the V 3Ti 1Si-experiments were only performed with a magnetic trap). The positive influence of the magnetic trap is supposed to be due to the reduction of the nitrogen content of lithium.
- The corrosion rates of the alloy V 3Ti 1Si show, that the dissolution due to vanadium loss does not affect the lifetime of the alloy. The comparison with steels and nickel-base-alloys demonstrates the advantages of this material. Nevertheless, the purification of the lithium and the control of its nonmetal-levels is indispensable.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Ziel der Arbeit	5
3. Lösungen nichtmetallischer und metallischer Elemente in flüssigem Lithium	7
3.1 Löslichkeiten der Nichtmetalle in flüssigem Lithium	7
3.2 Löslichkeiten von Metallen in flüssigem Lithium	13
3.3 Freie Bildungsenthalpien der Lithiumverbindungen Li_2C_2 , Li_3N , Li_2O und $\text{Li}(\text{H},\text{D},\text{T})$	20
4. Reaktionen nichtmetallischer Elemente mit Vanadium	24
4.1 Löslichkeiten der Nichtmetalle im Vanadium	24
4.2 Freie Bildungsenthalpien des Vanadium-Karbid, -Nitrid, -Oxid, -Hydrid und -Deuterid	26
4.3 Bildung von Karbonitriden	29
5. Mechanismus der Wechselwirkung zwischen flüssigem Lithium und festen metallischen Werkstoffen	29
5.1 Lösung von Metallen in flüssigem Lithium	30
5.2 Austausch nichtmetallischer Elemente	31
5.3 Strukturelle Veränderungen in den Werkstoffen	35
5.3.1 Phaseninstabilitäten	35
5.3.2 Ausscheidung neuer Phasen	36
5.3.3 Penetration entlang von Korngrenzen	37
5.3.4 Bildung äußerer und/oder innerer Korrosionszonen	38
6. Korrosionsphänomene in Lithiumkreisläufen	40
6.1 Materialabtrag in Hochtemperaturzonen	40
6.2 Abscheidung in Abkühlungsbereichen	41
6.3 Einflußparameter auf die Korrosionsraten metallischer Werkstoffe	41
7. Analytische Chemie der Lösungen in Lithium	44
7.1 Chemische Reaktionen in flüssigem Lithium	44
7.2 Bestimmung von Nichtmetallen	45

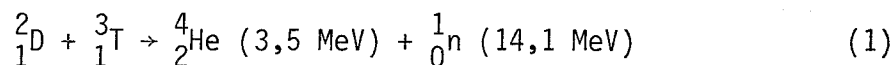
	Seite
7.2.1 Meßsonden	45
7.2.1.1 Sauerstoffsonde	46
7.2.1.2 Kohlenstoffsonden	47
7.2.1.3 Wasserstoffsonde	49
7.2.2 Folienäquibrierung	50
7.2.2.1 Theoretische Grundlagen	51
7.2.3 Vakuumdestillation	56
7.2.4 Andere Methoden	57
7.3 Bestimmung der Metallgehalte	58
7.4 Reinigung des Lithiums	58
8. Literaturübersicht zur Korrosion von Vanadium bzw. Vanadin- legierungen in flüssigem Lithium	61
9. Experimentelles	65
9.1 Versuchswerkstoffe und deren Vorbehandlung	65
9.1.1 Lithium	65
9.1.2 Vanadium	66
9.1.3 V 3Ti 1Si	67
9.1.4 Chrom-Nickelstahl AISI-304	68
9.2 Kapselexperimente	72
9.3 Lithiumkreislauf	73
9.4 Untersuchungsmethoden	80
9.4.1 Gewichtsänderungen	80
9.4.2 Metallographie	81
9.4.3 Mikrohärtmessungen (HV 0,025)	81
9.4.4 Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und Glimment- ladungsspektroskopie (GDOS)	82
9.4.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	83
9.4.6 Röntgenstrukturanalyse	83
9.4.7 Analytisch-chemische Methoden	84
10. Versuchsergebnisse	85
10.1 Untersuchungen zur Äquibrierung des 18 9 Chrom-Nickelstahls AISI-304 in statischem Lithium	85

	Seite
10.1.1 Experimentelle Durchführung	85
10.1.2 Austausch von Kohlenstoff und Stickstoff zwischen dem Stahl AISI-304 und flüssigem Lithium	85
10.1.3 Korrosionsverhalten des Stahls AISI-304 in statischem Lithium unter den Bedingungen der Folienäquilibration	88
10.2 Kreislaufexperimente mit Reinvanadium	94
10.2.1 Kurzzeitversuch in einem Lithiumkreislauf ohne Magnetfalle	95
10.2.1.1 Experimentelle Durchführung	95
10.2.1.2 Bestimmung der Gewichtsänderungen und Austausch von interstitiellen Elementen	96
10.2.1.3 Metallographie und Rasterelektronenmikroskopie	100
10.2.1.4 Röntgenbeugungsuntersuchungen	104
10.2.1.5 Mikrohärtmessungen HV 0,025	106
10.2.1.6 Messung von Konzentrationsprofilen mit der AES bzw. GDOS	108
10.2.1.7 Berechnung von Stickstoffkonzentrationsprofilen aus gemessenen Mikrohärtkurven sowie der Vergleich mit den entsprechenden GDOS-Spektren	115
10.2.2 Versuche in einem Lithiumkreislauf mit Magnetfalle	117
10.2.2.1 Experimentelle Durchführung	117
10.2.2.2 Bestimmung der Gewichtsänderungen und Austausch von interstitiellen Elementen	118
10.2.2.3 Metallographie und Rasterelektronenmikroskopie	128
10.2.2.4 Röntgenbeugungsuntersuchungen	132
10.2.2.5 Mikrohärtmessungen HV 0,025	135
10.2.2.6 Messung von Konzentrationsprofilen mit der AES	135
10.2.2.7 Berechnung von Stickstoffkonzentrationsprofilen aus gemessenen Mikrohärtkurven	143

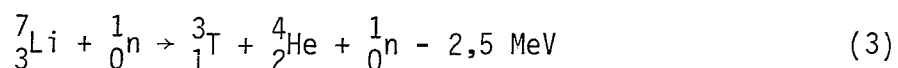
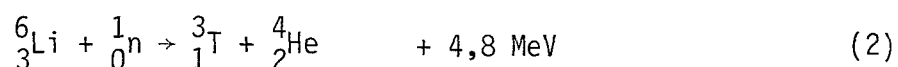
	Seite
10.3 Kreislaufexperimente mit der Legierung V 3Ti 1Si	144
10.3.1 Experimentelle Durchführung der Versuche im Lithiumkreislauf mit Magnetfalle	145
10.3.1.1 Bestimmung der Gewichtsänderungen und Austausch von interstitiellen Elementen	145
10.3.1.2 Metallographie und Rasterelektronenmikroskopie	154
10.3.1.3 Röntgenbeugungsuntersuchungen	157
10.3.1.4 Mikrohärtemessungen HV 0,025	159
10.3.1.5 Messung von Konzentrationsprofilen mit der AES	159
11. Diskussion der Versuchsergebnisse	166
12. Zusammenfassung	197
13. Literaturverzeichnis	200

1. Einleitung

Zur Sicherung der weltweiten Energieversorgung im nächsten Jahrhundert werden neben den schon seit langer Zeit laufenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zum Schnellen Brutreaktor auch Untersuchungen über die nukleare Energiegewinnung durch kontrollierte Kernfusion von Deuterium und Tritium angestellt. Von allen möglichen Fusionsprozessen hat dabei die D-T-Reaktion am ehesten eine Chance der Realisierung. Es gibt unter den leichten Atomkernen nur wenige, die unterhalb einer kinetischen Temperatur von 100 keV miteinander reagieren. Unter diesen besitzen Deuterium und Tritium die höchste Reaktionswahrscheinlichkeit bei hoher Energieausbeute pro Kernverschmelzung /1/. Erste Studien über diese Art der Energieerzeugung reichen schon bis in die frühen fünfziger Jahre zurück /2/. Nach einer langen Phase, in der hauptsächlich mathematisch-physikalische Untersuchungen erfolgten /3-8/, konnte ein Höhepunkt der Entwurfsstudien Anfang der siebziger Jahre beobachtet werden. Speziell aus den USA kamen dazu viele Denkanstöße und Überlegungen. Die Realisierung der eigentlichen Kernverschmelzungsreaktion erfordert zur Überwindung der abstoßenden Coulomb-Kräfte das Vorliegen der beiden Reaktionspartner in Form eines sehr heißen Plasmas.



Die durch den Massendefekt freigesetzte Energie erscheint dabei als kinetische Energie der Reaktionspartner. Sie übersteigt die bei chemischen Reaktionen freiwerdenden Werte etwa um einen Faktor 10^6 . Da das für den Fusionsprozeß benötigte Tritium in der Natur praktisch nicht vorkommt, ist seine Herstellung auf künstlichem Wege erforderlich. Diese Tatsache führte zwangsläufig zur Auswahl des Elements Lithium als Brutstoff. Das in der Natur vorhandene Lithium besteht zu 7,52% aus dem Isotop ${}^6_3\text{Li}$ und zu 92,48% aus dem Isotop ${}^7_3\text{Li}$. Entsprechend den Gl. (2) und (3) sind deshalb durch Wechselwirkung der beiden Lithiumisotopkerne mit den Fusionsneutronen zwei verschiedene Reaktionsabläufe gegeben.



Wegen des exothermen Charakters von Gl. (2) und der Tatsache, daß Gl. (3) einen positiven Einfluß auf die Neutronenbilanz besitzt, ist es überhaupt erst möglich, mehr Tritium zu erzeugen als durch den Fusionsprozeß verbraucht wird. Es ist aber zu bedenken, daß speziell Gl. (2) für unterschiedliche Neutronenenergien sehr verschiedene mikroskopische Wirkungsquerschnitte besitzt /9/. Ein möglichst effektiver Tritiumbrutprozeß erfordert deshalb eine Moderation der freiwerdenden Fusionsneutronen.

Zur kontrollierten Stabilisierung und Steuerung des Plasmas werden weltweit zwei unterschiedliche Konzepte verfolgt. Die eine Entwicklungsrichtung befaßt sich mit dem magnetischen Einschluß, wobei man zwischen Spiegelmaschinen mit linearer Plasmaanordnung sowie toroidalem Einschluß nach Art des Tokamaks und Stellarators unterscheiden kann /10-13/. Eine andere Überlegung beruht dagegen auf dem sogenannten Trägheitseinschluß des Reaktionsplasmas /14-16/. Eine eingehende Übersicht über die einzelnen Reaktortypen wird in /17/ gegeben.

Die meiste Beachtung hat aber das Tokamakprinzip erfahren. Der prinzipielle Aufbau eines Fusionsreaktors besteht aus der Plasmaeinschließenden "Ersten Wand", dem Blanket, der Abschirmung und den supraleitenden Magnetspulen. Den für die spätere Stromerzeugung wichtigsten Bereich des Reaktorkerns stellt aber das Blanket dar. Hier soll die kinetische Energie der beim Fusionsprozeß freigesetzten Neutronen durch Kernstöße und -reaktionen in geeigneter Weise in Wärme umgesetzt werden. Hier laufen auch die in den Gl. (2) und (3) vorgestellten Kernreaktionen zur Tritiumgewinnung ab. Das Blanket ist somit Kühl- und Brutzone zugleich.

Fragen zum physikalischen und chemischen Zustand des Lithiums werden weltweit unterschiedlich diskutiert und beantwortet. Es werden dabei Konzepte untersucht, die sowohl das reine Lithium in flüssiger Form /18/ sowie die eutektische Lithium-Bleilegierung $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ /19, 20/ als auch feste oxidkeramische Verbindungen (Feststoffblankets) /21, 22/ berücksichtigen. Das Flüssigmetallblanket bietet dabei den Vorteil der kontinuierlichen Abführung des erzeugten Tritiums sowie der freigesetzten Wärme durch Umwälzung in einem geschlossenen Kreislaufsystem d.h., es kann Brut- und Kühlaufgaben zugleich erfüllen. Dies trifft speziell auf das reine Lithium wegen seiner ausgezeichneten Wärmeleitfähigkeit, weniger aber für $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, zu. Hier muß die Wärmeabfuhr mit

Wasser- oder Gaskühlung erfolgen. Letztere ist auch als Kühlung eines Feststoffblankets vorgesehen.

Die Werkstoffauswahl für die "Erste Wand" eines Fusionsreaktors muß nach bestimmten Kriterien, nämlich den Hochtemperaturfestigkeitseigenschaften, dem Korrosionsverhalten, den nuklearen Eigenschaften sowie dem Bestrahlungsverhalten erfolgen. Eine ausführliche Übersicht hierzu wird von Ehrlich in /171/ gegeben. Dabei wurden aufgrund der mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen bisher austenitische und ferritische Stähle, Nickellegierungen, Titanlegierungen sowie Legierungen auf der Basis von Vanadium, Niob oder Molybdän in die engere Wahl gezogen. In den letzten Jahren wurden, auch bedingt durch das vorhandene Entwicklungspotential aus der Brüterforschung, die Vanadinlegierungen stärker in die Diskussion gebracht. Es hob sich hierbei, auch aufbauend auf den Erfahrungen aus Zeitstandsfestigkeits- und Kriechuntersuchungen an Vanadium-Basislegierungen Anfang der siebziger Jahre /23, 24/, die Gruppe der Vanadium-Titan-Silizium-Legierungen, mit und ohne Zusatz von Niob, hervor. Diese weisen für den Einsatz bei hohen Temperaturen hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften deutliche Vorteile gegenüber Stählen und einigen Nickelbasislegierungen auf.

Neben den mechanischen Eigenschaften muß aber das Korrosionsverhalten der in Frage kommenden Werkstoffe mit dem Lithium im Blanket als unter Umständen den Einsatz begrenzendes Auswahlkriterium angesehen werden. So scheiden aufgrund der hohen Nickellöslichkeit im Lithium alle hoch-nickelhaltigen Werkstoffe (austenitische Stähle, Nickelbasislegierungen) als Strukturmaterialien für ein Flüssig-Lithium-Blanket aus. Trotz der niedrigen Nickelgehalte (~ 1 Gew.-%) sowie der im Vergleich zu austenitischen Stählen besseren Korrosionsbeständigkeit der ferritischen Stähle bei hohen Temperaturen, muß von einem Einsatz dieser Werkstoffe wegen einer gewissen Neigung zur Flüssigmetallversprödung ($473\text{K} < T < 523\text{K}$) möglicherweise Abstand genommen werden. Die Korrosionstendenzen, die im wesentlichen von der Löslichkeit der beteiligten Legierungselemente im Lithium bestimmt werden lassen aber erwarten, daß Legierungen auf Vanadium-Basis relativ resistent gegenüber flüssigem Lithium sein sollten.

Betrachtungen zur Sicherheit von Fusionsanlagen lenken die Aufmerksamkeit bei der Werkstoffauswahl auf die Möglichkeit der Bildung von langlebigen Radionukliden. Untersuchungen zu dieser Problematik belegen die geringere Aktivierung der Vanadinlegierungen gegenüber den austenitischen Stählen. Aus Sicherheitsgründen erscheinen weiterhin Vanadinlegierungen ohne Niob vorteilhafter, da das Niob in Kernreaktionen äußerst langlebige Radionuklide bildet /29/, die das System aktivieren. Es wird deshalb auch im Rahmen des amerikanischen Fusionsprogramms zur Zeit eine Legierung vom Typ V 5Ti 15Cr, bei der das Niob durch Chrom substituiert ist, favorisiert.

Obwohl nur wenige Resultate auf dem Gebiet der Bestrahlungsschädigungen vorliegen läßt sich doch absehen, daß die Vanadium-Basislegierungen eine geringere Anfälligkeit gegenüber Strahlenschäden wie der Hochtemperaturversprödung aufweisen als die austenitischen Stähle. In dieser Beziehung dürften die Vanadinlegierungen eine interessante Alternative zu den Stählen für den Einsatz im Fusionsreaktor darstellen.

Bewertet man die für die Werkstoffvorauswahl wichtigen Kriterien, so weisen die Vanadinlegierungen im Vergleich zu den weiteren Mitbewerbern deutliche Vorteile auf. Die vielversprechenden Eigenschaften dieser Legierungen im Hinblick auf ihren Einsatz in Fusionsreaktoren mit Lithiumblanket machen Versuche zur Klärung der Korrosionsproblematik in strömendem Lithium unumgänglich.

2. Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, das Korrosionsverhalten von unlegiertem Vanadium und der hochwarmfesten Legierung V 3Ti 1Si in strömendem Lithium bei Temperaturen um 823K aufzuklären. Die Parameter im Lithium - Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit - wurden so gewählt, daß den Bedingungen im Lithiumblanket und an der "Ersten Wand" Rechnung getragen wird. Aufgrund von Voruntersuchungen und thermodynamischen Überlegungen war bekannt, daß die Werkstoffschädigung sehr weitgehend durch den Austausch von Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt sein dürfte. Die Ausschaltung von Quellen für diese Verunreinigungen war deshalb von besonderer Wichtigkeit. Es stand zur Untersuchung, wie weit sich die Kohlung und Stickung der Proben begrenzen läßt. Eine Entoxidation von Vanadium durch Lithium mit interkristalliner Hohlraumbildung war in Voruntersuchungen beobachtet worden. Durch Zulegierung von Titan ist dieses Problem aber beherrschbar.

Die Voruntersuchungen geben keine Hinweise auf Probleme der auflösenden Korrosion und des Massetransports. Die Untersuchungen zur Beurteilung der technischen Verwendbarkeit mußten daher Versuche in dynamischen Systemen einschließen. Das setzte die Erstellung eines Lithiumkreislaufs voraus, mit dessen Hilfe ein genaueres Bild über die Vorgänge der Korrosion und des Massetransports in einer Lithiumströmung mit Temperaturgradienten gewonnen werden sollte.

Ferner waren Methoden zu entwickeln oder zu übernehmen, die eine Kontrolle der chemischen Zusammensetzung des Lithiums ermöglichen. Die Notwendigkeit, einen Kreislauf aus einem hitzebeständigen Chrom-Nickelstahl zu konstruieren, mußte hinsichtlich der daraus entstehenden Massetransportprobleme in Kauf genommen werden. Daraus ergab sich jedoch die Chance, das Problem der Kombination zweier verschiedener Werkstoffe auf Eisen- und Vanadiumbasis in einem Lithiumsystem zu untersuchen.

Die Parameteruntersuchungen auch in Bezug auf die Lithiumreinheit sollten neben den Aussagen zum Korrosionsverhalten der Vanadiumlegierung auch Hinweise auf die Spezifikation des Lithiums zur Minimierung der Korrosions-

effekte geben. Die Ergebnisse aller Versuche und Nachuntersuchungen sollten Grundlagen für die Auslegung von größeren Versuchsanlagen unter Verwendung von Vanadinlegierungen liefern, wozu auch die Erfahrungen mit den Techniken und den Komponenten des Lithiumkreislaufs an sich beitragen sollten.

3. Lösungen nichtmetallischer und metallischer Elemente in flüssigem Lithium

3.1. Löslichkeit der Nichtmetalle in flüssigem Lithium

In diesem Abschnitt wird eine Literaturübersicht über die Löslichkeit der Nichtmetalle Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Deuterium und Tritium in flüssigem Lithium gegeben. Dabei wird versucht, eine kritische Diskussion der Literaturdaten vorzunehmen. Die meisten der aufgeführten Löslichkeiten wurden im Argonne National Laboratory, USA, sowie in der Universität Nottingham, UK, bestimmt.

Kohlenstoff

Die der Literatur entnommenen Angaben sind in Abb. 1 zusammengefaßt. Zur Kohlenstofflöslichkeit in flüssigem Lithium existieren nur wenige Arbeiten /32, 33/. Als einzige neuere Untersuchung kann dabei die von Yonco et al. /33/ angesehen werden.

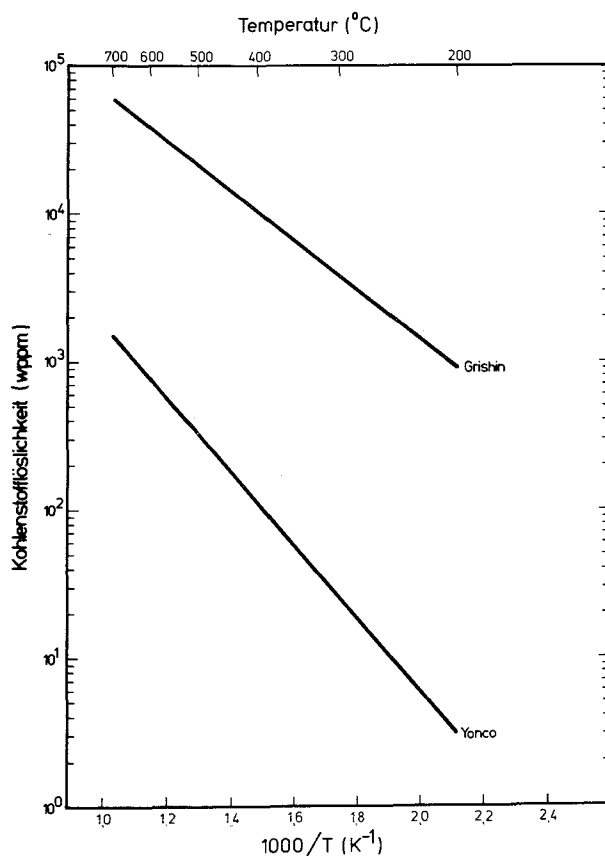


Abb. 1 :
Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Lithium nach Grishin /32/ und Yonco /33/.

Die deutlichen Unterschiede zwischen beiden Angaben sind hauptsächlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß die experimentellen Bedingungen von Grishin /32/ eine Kontamination der Proben mit Luft zuließen und somit höhere Löslichkeitswerte vortäuschen. Yonco und Homa /33/ ermittelten dagegen ihre Daten unter Helium-Schutzgas mit Hilfe einer direkten Probenentnahmetechnik. Zur Kohlenstoffbestimmung wurde ein Gas-Chromatograph der das nach der Hydrolyse der Lithiumprobe freigesetzte C_2H_2 analysierte, verwendet.

Die Temperaturabhängigkeit beider Löslichkeitsangaben wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt (x = Molenbruch):

$$\text{Grishin: } \ln x_C = 0,618 - \frac{3855}{T} \quad (4)$$

$$\text{Yonco: } \ln x_C = 1,100 - \frac{5750}{T} \quad (475K < T < 975K) \quad (5)$$

Stickstoff

Über die Löslichkeit des Stickstoffs im Lithium findet sich umfangreiche Literatur. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Daten gibt Abb. 2.

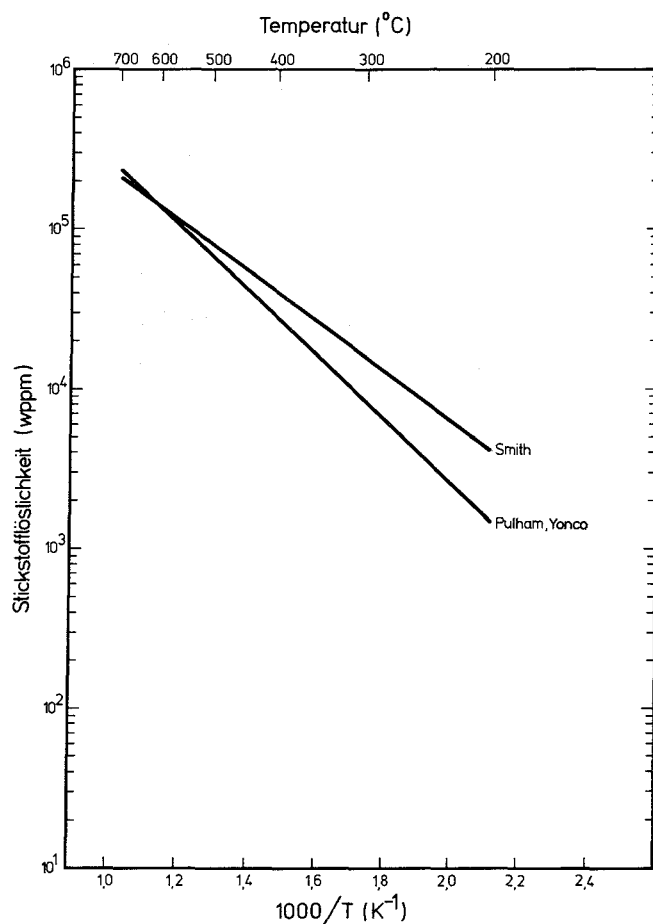


Abb. 2:

Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Lithium nach Smith /36/, Pulham /37/ und Yonco /38/.

Sehr frühe Untersuchungen erfolgten von Hoffmann /34/ durch Analyse gefilterter Proben aus gesättigten Lösungen. Durch Auswertung der Ergebnisse von Bolshakov et al. /35/ und Kombination mit den entsprechenden Angaben von Hoffmann /34/, gelangten Smith und Natesan /36/ später zu folgender Beziehung:

$$\ln c_N = 6,583 - \frac{3539}{T} \quad (\text{Gew.-% N}) \quad (6)$$

Neuere Resultate zur Stickstofflöslichkeit wurden hauptsächlich von Pulham et al. /37/ bzw. Yonco et al. /38/ veröffentlicht. Pulham benutzte dazu die "Elektrische Widerstandsmethode", die sehr genau auf Änderungen des elektrischen Widerstands des Lithiums, verursacht durch Veränderungen des Stickstoffgehalts, reagiert. Dieses Verfahren besitzt den Vorteil, daß bei entsprechender Kalibrierung der Meßanordnung sehr kleine Veränderungen im Stickstoffgehalt nachgewiesen werden können. Weiterhin scheidet eine atmosphärische Kontamination des Lithiums vor oder während der Messung aus. Die auf diesem Wege ermittelten Löslichkeiten lassen sich durch die nachfolgende Gleichung ausdrücken.

$$\log x_N = 1,168 - \frac{2036}{T} \quad (473\text{K} < T < 708\text{K}) \quad (7)$$

Yonco /38/ verwendete dagegen für seine Untersuchungen die schon zur Kohlenstoffbestimmung angewandte direkte Probenentnahme mit nachfolgender Hydrolyse des Lithiums. Der Stickstoffgehalt wurde anschließend nach der Mikro-Kjeldahl-Methode bestimmt. Die so erhaltenen Löslichkeiten werden durch folgende Gleichung repräsentiert.

$$\log c_N = 3,323 - \frac{2107}{T} \quad (\text{Mol-% Li}_3\text{N}) \quad (468\text{K} < T < 825\text{K}) \quad (8)$$

Der Vergleich aller Daten bestätigt die sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse von Pulham /37/ und Yonco /38/ trotz unterschiedlicher Meßmethoden. Die Abweichung der Resultate von Smith /36/, speziell bei tieferen Temperaturen, mag zum Teil an den experimentellen Bedingungen gelegen haben. Im interessierenden Temperaturbereich um 823K sind jedenfalls die Unterschiede zwischen den Angaben aller Autoren vernachlässigbar gering.

Sauerstoff

Die Löslichkeit des Sauerstoffs in flüssigem Lithium wurde ebenfalls von verschiedenen Autoren untersucht. Aus der Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten ging Abb. 3 hervor.

Die frühesten Untersuchungen stammen, wie im Falle des Stickstoffs, von Hoffman /34/. Eine neuere Bewertung dieser Daten durch Smith /36/ ergibt dabei folgende Gleichung:

$$\ln c_0 = 4,208 - \frac{4662}{T} \quad (\text{Gew.-% O}) \quad (9)$$

Wie man aus Abb. 3 gut erkennen kann, liegen diese Werte vor allem bei tieferen Temperaturen, deutlich höher als die Ergebnisse von Yonco et al. /39/ bzw. Adams et al. /40/. Die Ursache mag hierfür vor allem in der Verwendung eines gröberen 20 μm - Filters von Hoffman, gegenüber einem 2 μm - Filter von Yonco gelegen haben. Ungelöstes und vom gröberen Filter nicht zurückgehaltenes Li_2O hatte somit die Möglichkeit, höhere Löslichkeiten vorzutäuschen.

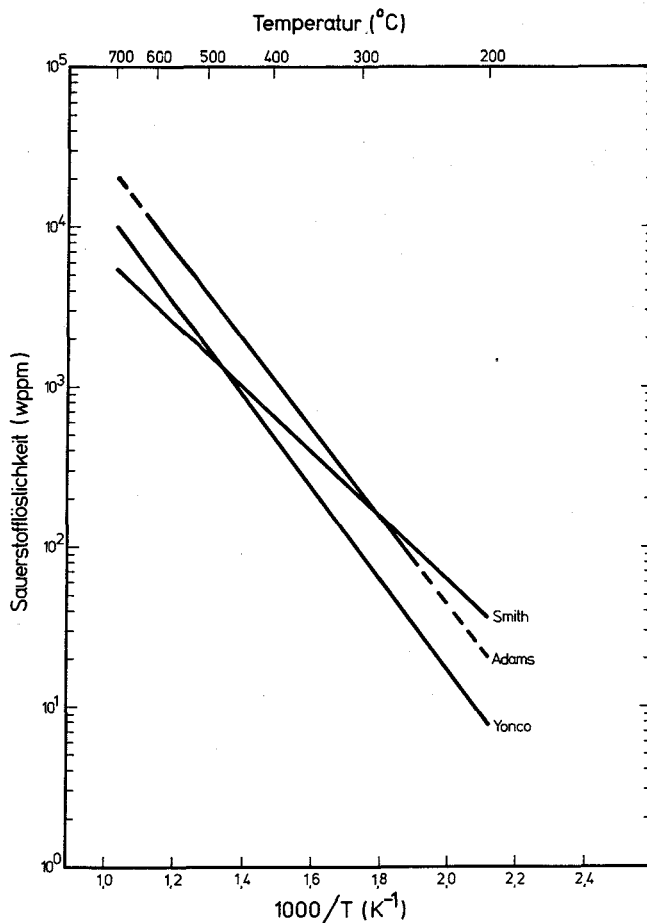


Abb. 3 :

Löslichkeit von Sauerstoff in flüssigem Lithium nach Smith /36/, Yonco /39/ und Adams /40/.

Im Gegensatz zu der relativ einfachen Analysenmethode von Hoffman verwendeten Yonco et al./39/ die Aktivierung des im Lithium vorhandenen Sauerstoffs mit Hilfe von 14 MeV- Neutronen. Die von ihnen ermittelte Beziehung lautet:

$$\log c_0 = 6,992 - \frac{2896}{T} \quad (\text{wppm O}) \quad (10)$$

Diese sehr aufwendige Methode ist zwar ebenfalls durch entsprechende experimentelle Bedingungen beeinflussbar, bietet aber doch die Möglichkeit, bei genauer und vorsichtiger Handhabung reproduzierbare Werte im ppm- Bereich zu erfassen.

Eine kritische Würdigung verschiedener Arbeiten wurde von Adams et al. /40/ vorgenommen. Dabei zeigten sich besonders bei höheren Temperaturen nur geringe Abweichungen in den einzelnen Versuchsserien. Die Kombination der Daten im Bereich von 523- 908K ergab folgende Gleichung:

$$\log c_0 = 2,773 - \frac{2740}{T} \quad (\text{Mol- \% O}) \quad (523\text{K} < T < 908\text{K}) \quad (11)$$

Wasserstoff, Deuterium, Tritium

Untersuchungen zur Löslichkeit der verschiedenen Wasserstoffisotope in flüssigem Lithium wurden hauptsächlich von Adams et al. /41, 42/ sowie Veleckis et al. /43/ vorgenommen. Adams verwendete zur Bestimmung der Wasserstoff- bzw. Deuteriumgehalte ebenfalls die schon bei anderen Nichtmetallen benutzte "Elektrische Widerstandsmethode". Es ergaben sich dabei folgende Abhängigkeiten:

$$\log x_H = 1,523 - \frac{2308}{T} \quad (523\text{K} < T < 775\text{K}) \quad (12)$$

$$\log x_D = 2,321 - \frac{2873}{T} \quad (549\text{K} < T < 724\text{K}) \quad (13)$$

Veleckis /43/ ermittelte die Deuteriumlöslichkeit durch indirekte Probenentnahme aus der Reaktionsschmelze in einer Helium-Gasatmosphäre. Das anschließend durch thermische Zersetzung bei 1123K freigesetzte Deuteriumgas wurde mit einem Massenspektrometer analytisch bestimmt. Eine von Hubberstey et al./44/ durchgeführte kritische Würdigung der Ergebnisse von Veleckis /43/ und Adams /42/ führte schließlich zu dieser Gleichung:

$$\ln x_D = 3,101 - \frac{5082}{T} \quad (472\text{K} < T < 771\text{K}) \quad (14)$$

Ein Vergleich der Daten in Abb. 4 zeigt die geringen Unterschiede in den Löslichkeiten der beiden Wasserstoffisotope bei tiefen Temperaturen. Es ist gut erkennbar, daß die "Elektrische Widerstandsmethode" für sehr verdünnte Lösungen etwas niedrigere Werte als die analytischen Verfahren liefert.

Leider ist es bis zu diesem Zeitpunkt nicht möglich, exakte Löslichkeiten von Tritium in flüssigem Lithium anzugeben. Extrapolationen der Li-LiH- bzw. Li-LiD-Löslichkeiten in das Li-LiT-System lassen aber erkennen, daß die Tritiumlöslichkeit etwas niedriger als die der anderen beiden Isotope sein dürfte, wobei aber die tatsächlichen Unterschiede äußerst gering sind /44/.

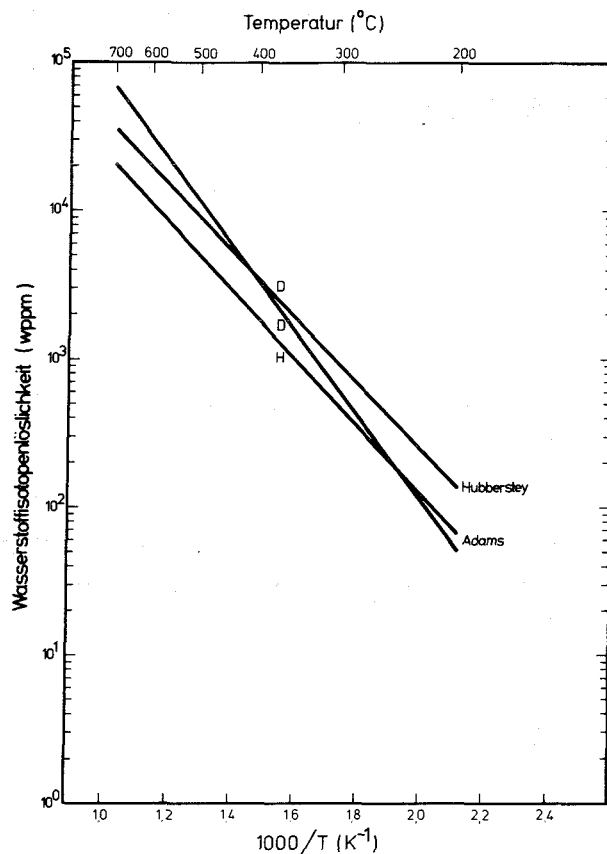


Abb. 4 :

Löslichkeit von Wasserstoff und Deuterium in flüssigem Lithium nach Hubberstey /44/ und Adams /42/ .

3.2. Löslichkeiten von Metallen in flüssigem Lithium

Da die Korrosion metallischer Werkstoffe in flüssigem Lithium unter anderem durch Lösungsprozesse der einzelnen Legierungselemente beeinflusst wird, ist die Kenntnis der entsprechenden Löslichkeiten von wesentlicher Bedeutung. Es werden deshalb im Rahmen dieses Abschnitts die Löslichkeiten der wichtigsten Metalle in flüssigem Lithium vorgestellt.

Eisen

Zur Löslichkeit des wohl wichtigsten Stahlelements liegen verschiedene Arbeiten aus den frühen sechziger Jahren vor /45-47/. Die umfassendste Untersuchung ist dabei die von Leavenworth et al. /47/. Er benutzte dazu eine Apparatur, in der das Lithium in einem Eisen-Behälter für 24 Stunden bei den gewünschten Temperaturen gesättigt wurde. Anschließend erfolgte die Probenentnahme mit einem kleinen Tiegel aus Titan oder Molybdän unter Argon-Schutzgas. Die auf diesem Wege erhaltenen Proben wurden dann in 10%-iger Salzsäure aufgelöst und der Eisengehalt später colorimetrisch bestimmt. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Resultate wurde der Stickstoffgehalt ebenfalls bestimmt. Eine statistische Auswertung der Ergebnisse nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate /48/ führte zu folgender Gleichung:

$$\log x = - 2,3492 - \frac{3034,3}{T} \quad (15)$$

Byckow /45/ verwendete ebenfalls Eisentiegel für seine Untersuchungen. Der Eisengehalt wurde nach dem Abschrecken der Lithiumprobe auf colorimetrischem Wege bestimmt. Über die vorhandenen Nicht-Metallgehalte wurde dabei nichts ausgesagt. Eine Auswertung von Anthrop /48/ nach der gleichen Methode wie o.a. erbrachte diesen Zusammenhang:

$$\log x = 2,6248 - \frac{8749,6}{T} \quad (16)$$

Minushkin /46/ untersuchte die Eisenlöslichkeit mit einer ähnlichen Meßtechnik wie Byckow. Die Experimente erfolgten bei zwei Temperaturen mit jeweils zwölf verschiedenen Proben. Der Eisengehalt wurde ebenfalls colorimetrisch bestimmt, wobei der Stickstoffgehalt etwa 100 wppm betrug. Die Auswertung von Anthrop /48/ lieferte folgende Beziehung:

$$\log x = - 0,1822 - \frac{4390}{T} \quad (17)$$

Eine abschließende kritische Würdigung aller Daten zeigte eine relativ gute Übereinstimmung der Ergebnisse von Leavenworth /47/ und Minushkin /46/. Dies ist nicht allzu verwunderlich, da in beiden Fällen die Stickstoffgehalte ähnlich hoch waren. In Abb. 5 wurde zum Vergleich der Löslichkeiten der verschiedenen Metalle die von Anthrop nach den Daten von Leavenworth ermittelte Beziehung berücksichtigt.

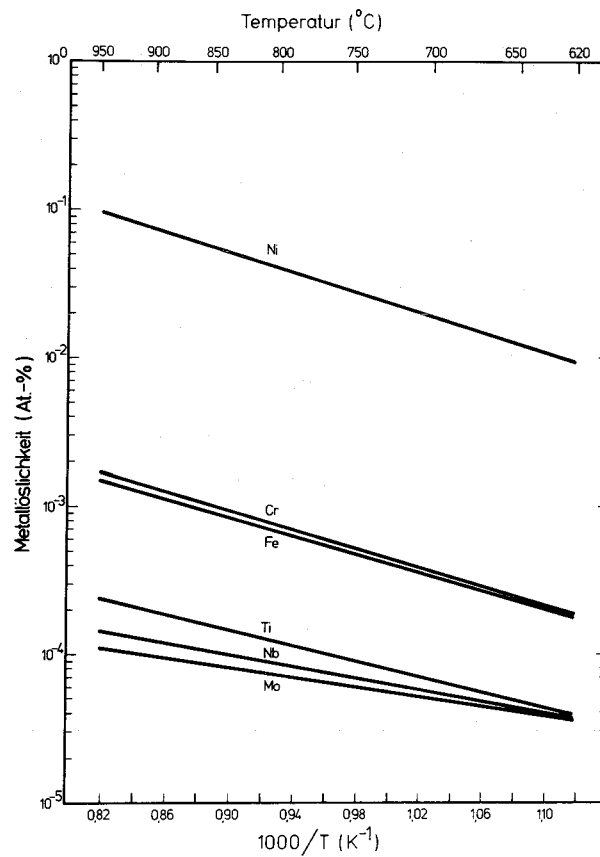


Abb. 5 : Löslichkeit von Eisen, Chrom, Nickel, Molybdän, Niob und Titan in flüssigem Lithium nach Leavenworth /47/.

Chrom

Die Löslichkeit von Chrom wurde hauptsächlich von Leavenworth /47/ und Beskorovaynyy /49/ untersucht. Leavenworth verwendete hierzu die gleiche Versuchsanordnung wie zur Messung der Eisenlöslichkeit. Versuche bei unterschiedlichen Stickstoffgehalten ergaben eine eindeutige Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration im Lithium. Die Auswertung von Anthrop /48/ führte zu folgenden Gleichungen:

$$\text{bei 150 wppm: } \log x = -2,1364 - \frac{3219,3}{T} \quad (18)$$

$$\text{bei 790 wppm: } \log x = -1,1138 - \frac{3909,6}{T} \quad (19)$$

Beskorovaynyy /49/ bestimmte die Chromlöslichkeit durch Erhitzen von reinem Lithium bzw. Lithium- Chrom- Mischungen in Chrom- und Armco- Eisentiegeln. Der Chromgehalt wurde anschließend chemisch- analytisch ermittelt. Auf eine Messung des Stickstoffgehalts wurde aber leider verzichtet. Nach Anthrop /48/ werden diese Daten durch die folgende Gleichung repräsentiert:

$$\log x = -1,4362 - \frac{2225,1}{T} \quad (20)$$

Für die Darstellung in Abb. 5 wurden die Daten von Leavenworth bei dem niedrigeren Stickstoffgehalt gewählt. Insgesamt gesehen erscheinen seine Ergebnisse als in sich konsistenter und mehr den tatsächlichen Gegebenheiten entsprechend. Anschließend sei noch auf die Ähnlichkeit zur Eisenlöslichkeit hingewiesen.

Nickel

Die Nickellöslichkeit wurde im wesentlichen von den gleichen Autoren wie die entsprechenden Daten von Eisen und Chrom untersucht. Leavenworth /47/ bestimmte auf die gleiche Weise wie schon zuvor beschrieben die Nickellöslichkeit bei zwei verschiedenen Stickstoffgehalten. Es zeigte sich auch hier die deutliche Zunahme der Löslichkeit mit steigender Stickstoffkonzentration, bei zusätzlich wesentlich höherem Niveau. Nach Anthrop ergeben sich für beide Stickstoffgehalte die folgenden Zusammenhänge:

$$146 \text{ wppm: } \log x = -0,2679 - \frac{3364,2}{T} \quad (21)$$

$$220 \text{ wppm: } \log x = 0,3446 - \frac{3002}{T} \quad (22)$$

Byckow /45/ sättigte das Lithium in Nickeltiegeln, schreckte es von der Testtemperatur ab und analysierte den Nickelgehalt auf chemischem Wege. Leider wurde von ihm keine Angabe zum Stickstoffgehalt gemacht. Die Auswertung von Anthrop führte zu folgender Gleichung:

$$\log x = 2,6442 - \frac{6127,2}{T} \quad (23)$$

Minushkin /46/ verwendete für seine Untersuchungen zum Erhitzen und Sättigen des Lithiums einen Nickelbecher. Den Nickelgehalt ermittelte er colorimetrisch mit Hilfe der Dimethylglyoxim- Methode. Obwohl die Streuung der Daten speziell bei tieferen Temperaturen relativ groß war, bestimmte Anthrop die Temperaturabhängigkeit der vorliegenden Meßwerte zu:

$$\log x = 1,7015 - \frac{4774,5}{T} \quad (24)$$

Wie aus Abb. 5 deutlich erkennbar ist, liegt die Nickellöslichkeit um etwa zwei Zehnerpotenzen über den entsprechenden Werten von Chrom und Eisen. Diese Tatsache ist von äußerst wichtiger Bedeutung für das Korrosionsverhalten der Chrom- Nickel- Stähle, wie sich später noch zeigen wird. Als Ursache für diese hohe Löslichkeit kann möglicherweise die Bildung von intermetallischen Li- Ni- Verbindungen angesehen werden.

Molybdän

Die Löslichkeit des Molybdäns wurde ebenfalls von Leavenworth /47/ untersucht. Er fand dabei nur sehr geringe Werte, die sich im Temperaturbereich von 940 bis 1190K zwischen 6 und 11 wppm bewegten. Als Stickstoffgehalt wurde 100 wppm genannt. Die Auswertung von Anthrop brachte diesen Zusammenhang:

$$\log x = -4,7299 - \frac{1509,5}{T} \quad (25)$$

Eine spätere Untersuchung von Cleary /50/ kam zu dem Ergebnis, daß die Löslichkeit bei etwa 1600K kleiner als 1 wppm ist und keine Abhängigkeit vom Sauerstoff- bzw. Stickstoffgehalt besteht, wenn diese 5000 bzw. 500 wppm nicht überschritten. Der Vergleich zu den anderen Metallen ist aus Abb. 5 ersichtlich.

Niob und Vanadium

über die Löslichkeit des Niobs wird von Leavenworth /47/ und Cleary /50/ berichtet. Leavenworth benutzte die gleiche Meßmethode wie zur Bestimmung der Löslichkeiten der bisher erwähnten Metalle. Die Untersuchungen wurden bei 38, 70 und 260 wppm Stickstoff durchgeführt. Es bestätigte sich auch hier die deutliche Zunahme der Löslichkeit mit steigendem Stickstoffgehalt. Anthrop errechnete für die beiden höheren Konzentrationen die Ausgleichsgeraden zu:

$$70 \text{ wppm: } \log x = -3,7381 - \frac{1268,4}{T} \quad (26)$$

$$260 \text{ wppm: } \log x = -2,6435 - \frac{1952,4}{T} \quad (27)$$

Cleary /50/ fand dagegen im Rahmen seiner Untersuchungen keine Stickstoffabhängigkeit. Anthrops Auswertung ergab:

$$\log x = -4,475 - \frac{1430}{T} \quad (28)$$

Letztendlich erscheinen aber die Daten von Leavenworth wegen der geringeren Streuung der Meßwerte begründeter und glaubwürdiger. In Abb. 5 wurden die Daten für 38 wppm Stickstoff berücksichtigt.

Zur Löslichkeit von Vanadium liegen leider nur zwei widersprüchliche Angaben von Jesseman et al. /51/ vor. Er bestimmte die Löslichkeit durch chemische Analyse von äquilibrierten Proben bei 1000 bzw. 1277K zu 150 bzw. 65 wppm. Die absolute Höhe dieser Werte scheint, wenn man sie mit den entsprechenden Löslichkeiten der beiden Metalle Titan und Niob vergleicht, realistisch zu sein. Die gemessene Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur muß dagegen als äußerst unwahrscheinlich angesehen werden.

Titan

Die Löslichkeit des Titans wurde ebenfalls von Leavenworth /47/ untersucht. Die Messungen erfolgten bei 55 bzw. 210 wppm Stickstoff im Lithium. Eine spätere Durchsicht der verschiedenen Daten durch Anthrop führte zu folgenden Gleichungen:

$$55 \text{ wppm: } \log x = -3,4883 - \frac{2613,1}{T} \quad (29)$$

$$210 \text{ wppm: } \log x = -3,4707 - \frac{1564,9}{T} \quad (30)$$

Der Vergleich in Abb. 5 zeigt aber recht eindrucksvoll die geringe Löslichkeit des Titans, wenn es gelingt den Stickstoffgehalt sehr niedrig zu halten.

Zirkonium

Hierzu gibt es lediglich eine Untersuchung von Byckow /45/ im Temperaturbereich von 973 bis 1473K. Die Löslichkeiten erreichten dabei Werte von etwa 300 wppm bei 1273K bzw. 1500 wppm bei 1473K. Infolge der großen Streuung der Meßdaten ist eine gewisse Vorsicht bei der Anwendung der Ergebnisse angebracht.

Blei, Silizium und Germanium

Hubberstey et al. /44/ ermittelte die Löslichkeit dieser Metalle mit Hilfe der "Elektrischen Widerstandsmethode". Die Löslichkeiten aller drei Metalle waren dabei sehr ähnlich, zeigten aber eine Tendenz der Zunahme mit zunehmendem metallischen Charakter des gelösten Metalls. Es zeigte sich weiterhin, daß die Löslichkeiten in Metall-Salz-Systemen sehr empfindlich auf die Art der im Gleichgewicht ausgeschiedenen Phase Li_xMe_y (Me = Metall) reagieren. Da aber alle drei Metalle als Verbindungen der Stöchiometrie $\text{Li}_{22}\text{Me}_5$ (Me = Pb, Si, Ge) ausgeschieden werden, sind die gefundenen Ähnlichkeiten in den Löslichkeiten nicht allzu verwunderlich. Die entsprechenden Gleichungen lauten:

$$\ln x_{\text{Pb}} = 5,717 - \frac{6722}{T} \quad (550 < T < 670\text{K}) \quad (31)$$

$$\ln x_{\text{Si}} = 5,548 - \frac{6775}{T} \quad (500 < T < 700\text{K}) \quad (32)$$

$$\ln x_{\text{Ge}} = 5,459 - \frac{6630}{T} \quad (530 < T < 715\text{K}) \quad (33)$$

Andere Metalle

Angaben zur Löslichkeit von anderen Metallen sind in der Literatur äußerst selten zu finden. In /52/ wird unter anderem auch über die Löslichkeit von Beryllium, Tantal, Uran und Wolfram berichtet. Dabei zeigte sich, daß die Daten teilweise sehr widersprüchlich und mit großen Streuungen versehen sind. Die Löslichkeit des Berylliums wurde bei 1008 bzw. 1273K mit einem Sauerstoffgehalt des Lithiums von 2400 wppm in Eisentiegeln gemessen. Die entsprechenden Löslichkeiten betragen 3000 bzw. 2500 wppm. Diese Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur ist sicherlich kein tatsächlicher Effekt, sondern wahrscheinlich den Versuchsbedingungen zuzuschreiben.

Die Löslichkeit des Tantals wurde bei 998 und 1273K und einem Sauerstoffgehalt von 2400 wppm bestimmt. Das Tiegelmaterial war ebenfalls aus Eisen. Die gefundenen Löslichkeiten betragen 19 bzw. 1850 wppm. Inwieweit dieser hohe Wert bei 1273K den Tatsachen entspricht, muß offen bleiben. Möglicherweise ist auch wie im Falle des Nickels die Bildung von intermetallischen Phasen für diese starke Erhöhung verantwortlich.

Zur Löslichkeit des Urans im Lithium liegen zwei verschiedene Literaturangaben vor /52, 45/. In /52/ wurde die Löslichkeit bei 1073 und 1273K zu 70 bzw. 560 wppm gemessen. Als Tiegelmaterial fand dabei Molybdän Verwendung. Über die Nicht-Metallgehalte im Lithium wurden aber leider keine Angaben gemacht.

Byckow /45/ bestimmte dagegen die Löslichkeit des Urans mit frisch destilliertem Lithium in Urantiegeln unter Argon-Schutzgas. Eine eigene Auswertung seiner Ergebnisse nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab im Temperaturbereich von 973 bis 1173K folgende Gleichung:

$$\ln c = 18,625 - \frac{15319}{T} \quad (\text{wppm U}) \quad (34)$$

Der Vergleich zu den Daten von McKisson et al. /52/ zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der Meßwerte. Bei höheren Temperaturen treten dagegen sehr deutliche Abweichungen zwischen den Meßergebnissen von Byckow und den errechneten Daten aus Gl. (34) auf, so daß ihre Gültigkeit auf den angegebenen Bereich beschränkt bleiben muß.

Angaben zur Löslichkeit des Wolframs sind dagegen äußerst schwierig zu erhalten. In /52/ wird lediglich über eine Messung bei 988K mit einem Sauerstoffgehalt des Lithiums von 2400 wppm berichtet. Als Löslichkeit wurde dabei ein Wert von 1050 wppm ermittelt. Der verwendete Tiegel war in diesem Experiment aus Eisen. Da leider nur ein Meßwert vorliegt, ist über die Temperaturabhängigkeit keine Aussage möglich.

3.3. Freie Bildungsenthalpien der Lithiumverbindungen Li_2C_2 , Li_3N , Li_2O , $\text{Li}(\text{H},\text{D},\text{T})$

Zum genauen Verständnis der ablaufenden Korrosionsprozesse in Lithium-Salz-Systemen ist es notwendig, die entsprechenden thermodynamischen Daten der Bildung der Lithiumverbindungen Li_2C_2 , Li_3N , Li_2O und $\text{Li}(\text{H},\text{D},\text{T})$ zu kennen.

Freie Bildungsenthalpie von Li_2C_2

Zur Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie des Lithiumacetylid sind in der Literatur nur wenige brauchbare Angaben verfügbar. Viele Veröffentlichungen basieren dabei auf russischen Untersuchungen der sechziger Jahre /53-55/. Eine kritische Würdigung und Zusammenfassung der verschiedenen Arbeiten erfolgte später von Smith /36/ und Rumbaut /57/. Die entsprechenden Gleichungen lauten:

$$\text{Smith: } \Delta G_{\text{Li}_2\text{C}_2}^0 = -32,66 + 0,0297T \quad (\text{kJ/g-atom C}) \quad (35)$$

$$\text{Rumbaut: } \Delta G_{\text{Li}_2\text{C}_2}^0 = -29,73 + 0,0234T \quad (\text{kJ/g-atom C}) \quad (36)$$

Für die eigenen Betrachtungen wurden dagegen die Ergebnisse von Douglas /56/ herangezogen, da sie eigentlich als die einzigen brauchbaren Hochtemperaturdaten angesehen werden können.

$$\text{Douglas: } \Delta G_{\text{Li}_2\text{C}_2}^0 = -31,17 + 0,0089T \quad (\text{kJ/g-atom C}) \quad (37)$$

Der Vergleich mit den Bildungsenthalpien der anderen Lithiumverbindungen ist aus Abb. 6 ersichtlich.

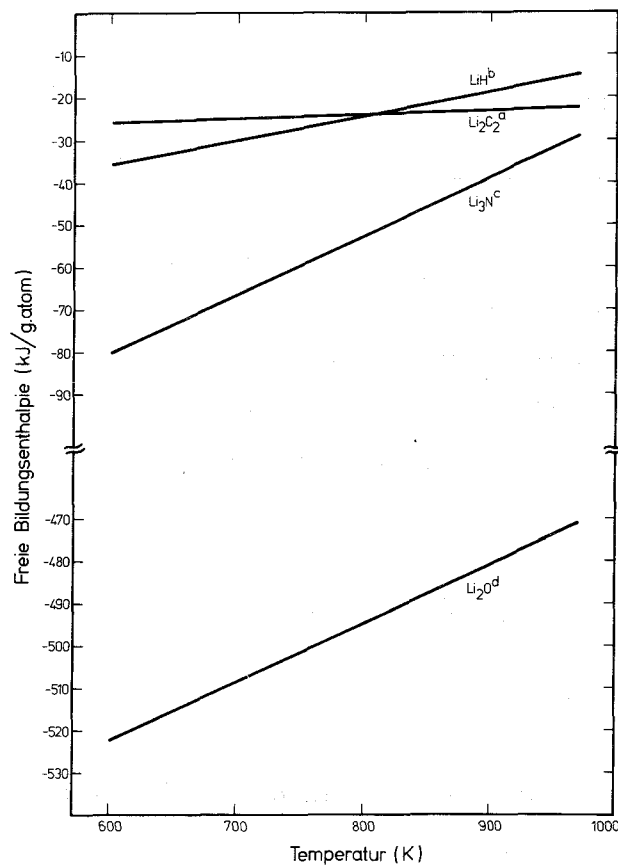


Abb. 6: Freie Bildungsenthalpien der Lithiumverbindungen Li_2C_2 , Li_3N , Li_2O und LiH (a: /37/, b: /63/, c: /38/, d: /60/)

Freie Bildungsenthalpie von Li_3N

Die freie Bildungsenthalpie des Lithiumnitrids wurde von einer Vielzahl von Autoren untersucht. Eine gute Übersicht dazu wird von Asano et al. in /58/ durch Vergleich der bekanntesten Veröffentlichungen gegeben. Dabei zeigte sich, daß die Gleichungen von Wicks und Block /59/ sowie der

JANAF Tables /60/ deutlich negativere Werte als die Arbeiten von Yonco /38/, Bonomi /61/, Osborne /194/ und Asano /58/ ergeben. Die Ursachen für die entsprechenden Abweichungen sind sicherlich in den unterschiedlichen Meßverfahren der einzelnen Autoren zu sehen. Bonomi benutzte EMK-Messungen in einer galvanischen Zelle zur Bestimmung seiner Daten. Yonco errechnete dagegen aus der Stickstofflöslichkeit sowie dem Stickstoffdampfdruck über Lithiumnitrid die Werte der freien Bildungsenthalpie von Li_3N . Für die eigenen Rechnungen wurde auf die Daten von Yonco zurückgegriffen. Die entsprechende Gleichung lautet (Abb. 6):

$$\Delta G_{\text{Li}_3\text{N}}^0 = -163,72 + 0,139T \quad (\text{kJ/g-atom N}) \quad (38)$$

Freie Bildungsenthalpie von Li_2O

Obwohl zur freien Bildungsenthalpie des Lithiumoxids mehrere Veröffentlichungen vorliegen /36, 57, 59/, basieren doch die meisten Arbeiten auf den Daten der JANAF-Tables /60/. Lediglich von Wicks and Block /59/ liegen dazu noch vergleichbare Ergebnisse vor. Insgesamt gesehen erscheinen aber die JANAF-Daten (Abb. 6) als mit den meisten Ergebnissen verträglicher.

$$\Delta G_{\text{Li}_2\text{O}}^0 = -604,36 + 0,137T \quad (\text{kJ/g-atom O}) \quad (39)$$

Freie Bildungsenthalpie von LiH , LiD , LiT

Zur freien Bildungsenthalpie von LiH , LiD bzw. LiT liegen im wesentlichen die Arbeiten von Veleckis /62/, Maroni et al. /63/ und Ihle /64/ vor. Dabei zeigte sich, daß die Ergebnisse für das Lithiumhydrid bis auf die Daten von Veleckis sehr nahe beieinander liegen, obwohl die benutzten Arbeitsmethoden teilweise verschieden waren. Das relativ starke Abweichen der Resultate von Veleckis verwundert etwas, da der Autor an der Untersuchung von /63/ ebenfalls beteiligt war, aber in seiner späteren Veröffentlichung /62/ keinerlei Begründung für die Unterschiede gab.

Die Ergebnisse von Ihle haben den Nachteil, daß sie nur im Temperaturbereich zwischen 700 und 975K ermittelt wurden, also nur bedingte Aussagemöglichkeiten für höhere bzw. niedrigere Temperaturen besitzen. Im folgen-

den werden alle relevanten Gleichungen zur freien Bildungsenthalpie des LiH vorgestellt.

$$\text{Maroni: } \Delta G_{\text{LiH}}^{\circ} = -69,50 + 0,0565T \quad (\text{kJ/g-atom H}) \quad (40)$$

$$\text{Ihle: } \Delta G_{\text{LiH}}^{\circ} = -80,30 + 0,0730T \quad (\text{kJ/g-atom H}) \quad (41)$$

$$\text{Veleckis: } \Delta G_{\text{LiH}}^{\circ} = -94,75 + 0,0827T \quad (\text{kJ/g-atom H}) \quad (42)$$

Zum Vergleich wurde in Abb. 6 die Beziehung von Maroni /63/ berücksichtigt.

Über die freien Bildungsenthalpien von LiD und LiT wurde bisher nur in den Arbeiten von Veleckis /62/ bzw. Maroni /63/ berichtet. Die beiden Gleichungen der freien Bildungsenthalpien des LiD lauten:

$$\text{Maroni: } \Delta G_{\text{LiD}}^{\circ} = -66,57 + 0,0553T \quad (\text{kJ/g-atom D}) \quad (43)$$

$$\text{Veleckis: } \Delta G_{\text{LiD}}^{\circ} = -95,17 + 0,0850T \quad (\text{kJ/g-atom D}) \quad (44)$$

Die freie Bildungsenthalpie des LiT ist dagegen bisher nur von Veleckis /62/ angegeben worden. Sie lautet:

$$\Delta G_{\text{LiT}}^{\circ} = -95,54 + 0,0864T \quad (\text{kJ/g-atom T}) \quad (45)$$

Inwieweit die beiden Angaben der freien Bildungsenthalpien des LiD bzw. LiT von Veleckis ebenfalls zu hohe Werte, ähnlich wie beim LiH darstellen, kann mangels vergleichbarer Daten momentan nicht beantwortet werden. Es zeigte sich aber die Tendenz, daß die Stabilität der Lithium-Wasserstoffverbindungen, ausgehend vom LiH über das LiD zum LiT hin, leicht abnimmt.

4. Reaktionen nichtmetallischer Elemente mit Vanadium

4.1. Löslichkeiten der Nichtmetalle in Vanadium

Für das Verständnis der Art und des Umfangs der Wechselwirkung von Vanadium mit den im Lithium gelösten Nicht-Metallen ist deren Löslichkeitsverhalten im Vanadium von großer Bedeutung. Es soll nun in diesem Abschnitt eine Übersicht über das vorhandene Datenmaterial mit entsprechenden kritischen Anmerkungen gegeben werden.

Kohlenstoff

Ausgehend vom Phasendiagramm Vanadium- Kohlenstoff, erscheint die Löslichkeit des Kohlenstoffs äußerst gering zu sein. In der Literatur findet sich hierzu lediglich eine Angabe von Gebhardt et al./65/, der Vanadiumproben unter Vakuum in Graphit- Hohlzylindern, allerdings bei Temperaturen zwischen 1773 und 1873K , geglüht hatte. Die auf diese Weise erhaltene Löslichkeit läßt sich durch folgende Gleichung errechnen:

$$\log c_c = 7,4 - \frac{12800}{T} \quad (1773-1873K), \text{ (At.-%C)} \quad (46)$$

Eine Abschätzung in dem Temperaturbereich von etwa 823K ergäbe Konzentrationen in der Größenordnung von ungefähr $7 \cdot 10^{-9}$ At.-%. Die maximale Löslichkeit bei der eutektischen Temperatur von 1903K dagegen, beträgt ca. 5 At.-%C.

Stickstoff

Über die Löslichkeit von Stickstoff in Vanadium liegen nur wenige Arbeiten teilweise qualitativer Art vor. Ein zusammenfassender Vergleich der verschiedenen Veröffentlichungen, die mehr oder weniger ausgeprägte Unterschiede aufweisen, wird von Hörz in /66/ gegeben. Ob dies an den verschiedenen Methoden der Bestimmung, wie z.B. elektrische Widerstandsmessungen, Metallographie, Innere Reibung u.s.w. liegt, kann nur vermutet werden. Aus Angaben von Hörz /66/ ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Stickstoffsättigungskonzentration im α - Mischkristall folgender Zusammenhang:

$$\ln c_N = 2,166 - \frac{1914}{T} \quad (\text{Gew.-%N}) \quad (47)$$

Die mit dieser Gleichung errechneten Konzentrationen weisen zwar Abweichungen gegenüber früheren Messungen des gleichen Autors auf /67/, zeigen aber eine gute Übereinstimmung mit der von Henry et al. /68/ ermittelten Beziehung. Für 823K ergeben sich nach dieser Gleichung ca. 0,85 Gew.-%.

Sauerstoff

Die Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen von Sauerstoff in Vanadium erfolgte durch Fromm und Kirchheim /69/, Alexander /70/ sowie Smith /71/ mit Hilfe verschiedener experimenteller Methoden. Die untersuchten Temperaturen überdeckten dabei den Temperaturbereich von etwa 473 bis 1373K.

$$\text{Smith: } \log c_0 = 1,20 - \frac{515}{T} \quad (473- 1023\text{K}) , (\text{At.-% O}) \quad (48)$$

$$\text{Fromm: } \log c_0 = 1,35 - \frac{482}{T} \quad (823- 1373\text{K}) , (\text{At.-% O}) \quad (49)$$

Fromm et al. verwendete für seine Bestimmungen EMK- Messungen, während Smith Verteilungsgleichgewichte des Sauerstoffs zwischen Vanadium und Natrium heranzog. Der Vergleich beider Gleichungen zeigt, daß die Daten von Smith etwas niedrigere Werte als die Ergebnisse von Fromm et al. liefern. Insgesamt liegen die Löslichkeiten etwas über dem Niveau des Stickstoffs, aber deutlich höher als die Kohlenstoffwerte.

Wasserstoff, Deuterium

Vanadium bildet mit Wasserstoff im Bereich von 0 - 40 At.-% Wasserstoff feste Lösungen. Lediglich bei sehr tiefen Temperaturen tritt eine Mischungslücke auf /72/. Die Löslichkeiten von Wasserstoff und Deuterium wurden sowohl von Veleckis /72/ und Maréché /73/, als auch von Westlake /74, 75/ gemessen. Dabei gehen die Meinungen inwieweit ein Isotopieeffekt vorliegt deutlich auseinander. Während Westlake im Temperaturbereich zwischen 223 und 423K einen deutlichen Unterschied der Löslichkeiten nachwies, konnten Veleckis sowie Maréché diesen Effekt zwischen 673 und 1073K nicht beobachten. Leider sind von Veleckis und Maréché keine Löslichkeitsgleichungen für den Hochtemperaturbereich veröffentlicht worden. Die von Westlake angegebenen

Gleichungen sind aber für fusionsrelevante Anwendungen nicht brauchbar, da sie lediglich bis zu Temperaturen von etwa 423K Gültigkeit besitzen.

Im Gegensatz zu den beiden Isotopen Wasserstoff und Deuterium existieren zur Tritiumlöslichkeit keine Angaben. Vergleiche zum System Li-T lassen aber erkennen, daß wenn überhaupt ein Isotopieeffekt vorhanden ist, die Unterschiede zur Wasserstoff- bzw. Deuteriumlöslichkeit sehr gering sein müssen.

4.2. Freie Bildungsenthalpien des Vanadium- Karbids, -Nitrids , -Oxids , -Hydrids und Deuterids

Vanadium- Kohlenstoff

Vanadium ist in der Lage mit Kohlenstoff zwei verschiedene Karbide, eine kubisch- flächenzentrierte Struktur der Stöchiometrie VC (NaCl- Typ), die im allgemeinen als δ - Phase bezeichnet wird, sowie eine annähernd hexagonal dichteste Subphase der Stöchiometrie V_2C mit der Bezeichnung β - Phase zu bilden /76,77/. Die Phasengrenzen der δ -Phase ergeben sich dabei genaugenommen zu $VC_{0,74}$ - $VC_{0,92}$ /78/. Höhere Kohlenstoffgehalte als $VC_{0,92}$ wurden nicht gefunden, es sei denn als freier Kohlenstoff im Karbidgitter. Über die Stöchiometrie der β - Phase liegen etwas widersprüchliche Angaben vor. Storms /76/ sieht als Phasengrenze $VC_{0,43}$ - $VC_{0,50}$ an, während Schönberg /77/ im Gegensatz dazu eine untere Grenze von $VC_{0,37}$ erwähnt. Aufgrund dieser Ausführungen erscheint es klar, daß die Angabe genauer thermodynamischer Daten schwierig ist, da sie letztlich von der chemischen Zusammensetzung der Karbide abhängen. In der Literatur wird lediglich über die beiden stöchiometrischen Karbide VC und V_2C berichtet /36, 59/.

$$\text{Wicks \& Block : } \Delta G_{VC}^0 = -117,06 + 6,41 \cdot 10^{-3}T \quad (\text{kJ/g-atom C}) \quad (50)$$

$$\text{Smith : } \Delta G_{V_2C}^0 = -147,38 + 4,19 \cdot 10^{-3}T \quad (\text{kJ/g-atom C}) \quad (51)$$

Stabilitätsbetrachtungen zeigen einerseits die schwache Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpien beider Karbide, andererseits auch die Tendenz zur Bildung der β -Phase bei ausreichend hohem Kohlenstoffangebot.

Vanadium-Stickstoff

Aus den Arbeiten von Hahn /79/ und Schnell /80/ ergibt sich sowohl die Existenz einer hexagonalen β -Phase der Stöchiometrie $\text{VN}_{0,37} - \text{VN}_{0,43}$ als auch einer kubischen δ -Phase der Zusammensetzung $\text{VN}_{0,71} - \text{VN}_{1,00}$. Rostocker und Yamamoto /81/ erwähnen dagegen eine tetragonale Phase mit der Zusammensetzung $\text{VN}_{0,19}$. Nach Schönberg /82/ ist diese Verbindung jedoch auf die Gegenwart von Sauerstoff zurückzuführen. Ähnlich wie auch im Falle des Kohlenstoffs hängen die thermodynamischen Daten deutlich von der Stöchiometrie der Nitride ab. Für die kubische δ -Phase VN bzw. die hexagonale β -Phase V_2N kann man aus /36/ folgende Beziehungen für die freien Bildungsenthalpien entnehmen:

$$\Delta G_{\text{VN}}^0 = -169,15 + 8,4 \cdot 10^{-2} T \quad (\text{kJ/g-atom N}) \quad (52)$$

$$\Delta G_{\text{V}_2\text{N}}^0 = -194,27 + 8,4 \cdot 10^{-2} T \quad (\text{kJ/g-atom N}) \quad (53)$$

Aussagen über die Stabilität beider Verbindungen sind zwar möglich, behalten ihre Gültigkeit aber nur solange sie auf das Zweistoffsystem Vanadium-Stickstoff beschränkt bleiben. Die thermodynamischen Gegebenheiten im System Lithium-Vanadium-Stickstoff können aber bei entsprechend hohen Stickstoffkonzentrationen im Lithium die Bildung des ternären Nitrids Li_7VN_4 gegenüber den binären Nitriden begünstigen /31/.

Vanadium-Sauerstoff

Das System Vanadium-Sauerstoff ist im Gegensatz zu den anderen Vanadium-Nichtmetallsystemen wesentlich komplizierter aufgebaut /70, 83, 84/. Es existiert eine tetragonal-raumzentrierte α' -Phase (V_9O), eine tetragonal-raumzentrierte β -Phase ($\text{VO}_{0,15} - \text{VO}_{0,28}$), eine monokline γ -Phase (V_2O), die kubisch-flächenzentrierte δ -Phase ($\text{VO}_{0,85} - \text{VO}_{1,24}$) sowie einige triklone, rhomboedrische und martensitische Phasen unterschiedlicher Struktur. Welche Phasen sich letztlich bilden hängt von den vorhandenen Sauerstoffaktivitäten, der Temperatur, der Versuchszeit und unter Umständen von der Abkühlrate ab. Die Thermodynamik vermag also nicht allein Aussagen über die Existenz der einzelnen Verbindungen zu treffen. Aus der Literatur sind wie man sich leicht vorstellen kann, nur begrenzt thermodynamische Daten erhältlich. Angaben der freien Bildungsenthalpien des VO bzw. V_9O sind

/85, 36/ zu entnehmen.

$$\Delta G_{V_0}^0 = -555,75 + 7,5 \cdot 10^{-2} T \quad (\text{kJ/g-atom O}) \quad (54)$$

$$\Delta G_{V_9O}^0 = -531,72 + 0,198 T \quad (\text{kJ/g-atom O}) \quad (55)$$

Thermodynamische Daten zu anderen Vanadiumoxiden sind in der Veröffentlichung von Walker und Price /86/aufgeführt.

Vanadium- Wasserstoff

Dieses System unterscheidet sich deutlich von den bisher beschriebenen Phasenbeziehungen. Es existieren zwar ebenfalls mehrere Verbindungen, eine tetragonal- raumzentrierte β - Phase ($VH_{0,45}$ - $VH_{0,95}$) mit verschiedenen Ordnungsstrukturen sowie eine kubisch- flächenzentrierte γ - Phase (VH_2). Die thermische Stabilität dieser Hydride ist aber nur bis zu Temperaturen von etwa 473K gegeben. Oberhalb dieser Temperaturschwelle bildet das Vanadium mit dem Wasserstoff über einen weiten Bereich feste Lösungen ohne Ausscheidung einer zweiten Phase. Für den Bereich der Bildung der β - Phase (283- 313K) ergibt sich die freie Bildungsenthalpie aus /87/ zu:

$$\Delta G_{VH}^0 = -41,55 + 6,45 \cdot 10^{-2} T \quad (\text{kJ/g-atom H}) \quad (56)$$

Das Phasendiagramm Vanadium- Deuterium zeigt ein sehr ähnliches Aussehen. Als wichtigster Unterschied sei die niedrigere Auflösungstemperatur der β - Phase von etwa 373K angemerkt. Thermodynamische Daten zur Bildung der β - Phase konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Für das System Vanadium- Tritium liegen nur wenige Arbeiten vor. In einer Untersuchung von Lässer et al./88/ über das Verhalten von Tritium in Metallen wird auch ein Ausschnitt des entsprechenden Phasendiagramms vorgestellt. Es zeigte sich dabei die Ähnlichkeit zum V-D System. Die obere Grenztemperatur der Auflösung der β - Phase beträgt etwa 348K. Angaben zu freien Bildungsenthalpien von Vanadiumtritriden konnten dieser Untersuchung leider nicht entnommen werden.

4.3. Bildung von Karbonitriden

Aufgrund von thermodynamischen Gegebenheiten ist Vanadium in der Lage, neben den binären Karbiden und Nitriden auch Karbonitride zu bilden /80, 89/. Dies ist für die Korrosionsexperimente von Vanadium in flüssigem Lithium von großer Bedeutung, da man immer mit dem gleichzeitigen Vorhandensein von Kohlenstoff- und Stickstoffverunreinigungen rechnen muß. Gegenüber den bekannten Phasen aus den beiden binären Randsystemen V-C bzw. V-N treten keine neuen Phasen auf. Es existieren neben der metallischen α -Phase sowohl die β -Phase, die etwa der Formel $V_2(C, N)$ entspricht und eine hexagonal dichteste Packung der Metallatome aufweist, als auch die δ -Phase vom NaCl-Typ mit ungefähr der Näherungsformel $V(C, N)$. Das Phasendiagramm für die vanadiumreiche Ecke des Systems V-C-N wurde in /78, 80/ vorgestellt. Dabei wird deutlich, daß die ternäre δ -Phase ein sehr breites Homogenitätsfeld aufweist, das die δ -Kamid- und Nitridphase kontinuierlich miteinander verbindet. Die Phasengrenzen verlaufen fast geradlinig zwischen $VC_{0,92}$ und $VN_{1,00}$, sowie $VC_{0,74}$ und $VN_{0,72}$. Im Falle der β -Phase kann ebenfalls von einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen ausgegangen werden. Da diese Phase aber sehr empfindlich auf kleine Sauerstoffgehalte reagiert, ist es äußerst schwierig das Existenzfeld gegenüber dem $(\alpha+\beta)$ -Feld bzw. $(\beta+\delta)$ -Feld genau abzugrenzen. Als obere Phasengrenze wird eine Zusammensetzung entlang $V(C, N)_{0,50}$ angenommen. Der Verlauf der unteren Phasengrenze kann im Gegensatz dazu nur vermutet werden.

5. Mechanismus der Wechselwirkung zwischen flüssigem Lithium und festen metallischen Werkstoffen

Umfangreiche Erfahrungen und Erkenntnisse zur Wechselwirkung flüssiger Alkalimetalle mit festen metallischen Werkstoffen sind im Rahmen der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zum natriumgekühlten Brutreaktor gewonnen worden. Grundsätzlich kann ein ähnliches Verhalten der Werkstoffe auch gegenüber anderen Alkalimetallen wie z. B. Lithium, beobachtet werden. Ein wesentlicher Unterschied zu den anderen Flüssigmetallen wie Natrium oder Kalium besteht jedoch in dem deutlich größeren Lösungsvermögen des Lithiums für andere Elemente, sowie einer stärkeren Affinität zu den nicht-

metallischen Elementen wie Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff. Dies hat auch ein anderes Verhalten der Werkstoffe in flüssigem Lithium zur Folge /90/. Als Korrosionsphänomene, die durch die Wechselwirkung von flüssigem Lithium mit festen metallischen Werkstoffen verursacht werden, können folgende Erscheinungen beobachtet werden:

- Massenverlust durch Materialabtrag in heißen Zonen
- Materialabscheidung in kälteren Zonen
- Veränderungen der chemischen Zusammensetzung
- Veränderungen der Mikrostruktur und der Oberflächenmorphologie
- Veränderungen physikalischer Eigenschaften (Festigkeit, Duktilität, elektrische und thermische Leitfähigkeit usw.)

5.1. Lösung von Metallen in flüssigem Lithium

Nach einer Regel von Mott /91/ sollten Elemente wie Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co und Ni in flüssigem Lithium nur sehr gering löslich sein. Werkstoffe, die also im wesentlichen aus diesen Elementen aufgebaut sind, sollten deshalb von einer Lithiumschmelze nur wenig angegriffen werden. Als wichtigste Einschränkung dieser Regel muß allerdings gelten, daß Werkstoffe mit hohem Nickelgehalt wie z. B. alle Nickelbasislegierungen, wegen der hohen Nickellöslichkeit ungeeignet für einen Einsatz in flüssigem Lithium sind. Würde nun die Lithiumkorrosion auf einer Lösung der o. a. Metalle im Flüssigmetall beruhen, so sollten die Elemente Ti, Zr, (Abb. 5, S.14) und wegen der physikalischen Ähnlichkeit zu diesen Elementen auch V, Nb und Ta eine hervorragende Verträglichkeit mit flüssigem Lithium besitzen. Da aber in realen technischen Lithiumkreisläufen zusätzliche Parameter wie Temperaturgradienten und Verunreinigungsgehalte im Lithium an Bedeutung gewinnen, sind die tatsächlich beobachteten Korrosionseffekte unter Umständen wesentlich stärker und komplizierter in ihrem Ablauf.

5.2. Austausch nichtmetallischer Elemente

Die Festigkeitseigenschaften der meisten metallischen Werkstoffe werden im großem Umfang von den vorhandenen Gehalten an Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff (Wasserstoffversprödung !) beeinflußt. Geringe Veränderungen in den Nichtmetallkonzentrationen können deshalb die Einsatzbereitschaft dieser Werkstoffe deutlich verändern.

Flüssiges Lithium besitzt ein beträchtliches, aber stark von der Temperatur abhängiges Lösungsvermögen für nichtmetallische Elemente. Die chemische Affinität zur gemeinsamen Verbindungsbildung zeigt eine ähnlich starke Temperaturabhängigkeit. Das Lithium erweist sich deshalb als hervorragendes Transportmedium für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff sowie Wasserstoff. Letztlich ausschlaggebend für die Stärke der Wechselwirkung der Lithiumschmelze mit den Werkstoffen ist der Umfang und die Richtung der Nichtmetall- Austauschreaktionen.

Für die thermodynamische Beschreibung der ablaufenden Korrosionsvorgänge sind aber nicht die Unterschiede im Nichtmetallgehalt zwischen dem Lithium und einer festen Legierung von Bedeutung, sondern Differenzen im chemischen Potential bzw. der Aktivität des nichtmetallischen Elements in den beteiligten Phasen. Die Aktivität a ist bei gegebener Konzentration c in verdünnten Lösungen näherungsweise gegeben durch,

$$a = \frac{c}{c_s} \quad (57)$$

wobei c_s die Sättigungskonzentration des Nichtmetalls bei der entsprechenden Temperatur ist. Für Verbindungen mit sehr ausgeprägter Bildungstendenz wie z.B. Li_2O und Li_3N , müssen allerdings zusätzlich die freien Bildungsenthalpien bei den thermodynamischen Stabilitätsbetrachtungen berücksichtigt werden. Da die Aktivität eine temperaturabhängige Größe ist kann man leicht einsehen, daß das Lithium bei gleichem Nichtmetallgehalt entlang eines Temperaturgradienten verschiedene Nichtmetallaktivitäten d.h. also unterschiedliche Wirkungen auf die betroffenen Werkstoffe besitzt. Diesem durch Temperaturdifferenzen entstandenen Aktivitätsunterschied kann aber eine weitere Aktivitätsdifferenz z.B. durch Kombination von Werkstoffen unterschiedlicher Zusammensetzung in einem Lithiumkreislauf überlagert werden. Diese Wechselwirkung ist analog der Korrosion durch Lokalelementbildung in wässrigen Elektrolytssystemen.

Eine thermodynamische Beschreibung der Richtung des Nichtmetallaustauschs zwischen Lithium und den meisten Metallen wie Ti, V, Cr, Fe, Ni usw. ist mit Hilfe des Nernst'schen Verteilungskoeffizienten K möglich,

$$K = \frac{c_{\text{Me}}}{c_{\text{Li}}} = \frac{c_{\text{Me}}^{\text{S}}}{c_{\text{Li}}^{\text{S}}} \exp. \frac{\Delta G_{\text{Li}}^{\text{O}} - \Delta G_{\text{Me}}^{\text{O}}}{RT} \quad (58)$$

wobei c_{Me} und c_{Li} die Nichtmetallkonzentrationen im festen Metall bzw. Lithium, c_{Me}^{S} und c_{Li}^{S} die entsprechenden Sättigungskonzentrationen und $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{O}}$ und $\Delta G_{\text{Me}}^{\text{O}}$ die freien Bildungsenthalpien der Nichtmetall- Lithium bzw.- Metallverbindungen sind. Nach dieser Definition bedeutet ein K - Wert > 1 einen Transport des Nichtmetalls vom Lithium in die feste Metallphase, bei einem K - Wert < 1 dagegen in die andere Richtung. Eine gute Übersicht der Verteilungskoeffizienten des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs zwischen Lithium und den wichtigsten Metallen wird von Smith in /36/ gegeben.

Wie man aus der Definition für K erkennen kann, beeinflußt die Differenz der freien Bilungsenthalpien der beteiligten Phasen die Richtung des Nichtmetallaustauschs. So ergibt sich z.B. für das System Li- O- V, da eine deutlich höhere Stabilität des Lithiumoxids gegenüber dem Vanadiumoxid bei allen Temperaturen vorliegt, ein Austausch des Sauerstoffs in die Richtung der stabileren Phase, d.h. vom Vanadium zum Lithium. Eine Abschätzung der Gleichgewichtsverteilung des Nichtmetalls zwischen dem Lithium und einem beliebigen Metall läßt sich also durch Vergleich der entsprechenden freien Bildungsenthalpien der in Frage kommenden Phasen durchführen. Eine ebenfalls von Smith /36/ durchgeführte sehr interessante Rechnung stellt die Nichtmetallgehalte c'_{Li} im Lithium, die für die Bildung der Nichtmetall- Metall- Verbindungen notwendig sind, vor.

$$\ln c'_{\text{Li}} = \ln c_{\text{Me}}^{\text{S}} - \ln K \quad (59)$$

Aus dieser Übersicht geht klar hervor, daß die meisten Refraktärmetallkarbide und- Nitride schon bei äußerst niedrigen Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen gebildet werden. Da aber insgesamt gesehen die thermodynamischen Gegebenheiten der Nichtmetall- Metall- Verbindungen des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs teilweise etwas unterschiedlich sind, soll im folgenden noch auf besondere Eigenheiten der einzelnen Nichtmetalle eingegangen werden.

Kohlenstoff

Kohlenstoff ist in Lithium im Temperaturbereich von 600 bis 900K zwischen 0,04 und 0,9 Gew.-% löslich /33/. Als einzige stabile Verbindung tritt dabei das Acetylid Li_2C_2 auf. Infolge dieser guten Löslichkeit ist flüssiges Lithium als hervorragendes Transportmedium für Kohlenstoff anzusehen. Diese Tatsache kann unter gewissen Umständen allerdings zu nicht tolerierbaren Werkstoffschädigungen führen. Wie schon zuvor angedeutet, ist für die Richtung des Kohlenstoffaustauschs die Stabilität der in Frage kommenden Karbide von ausschlaggebender Bedeutung. Betrachtet man nun die freien Bildungsenthalpien der wichtigsten Karbide /36/ so zeigt sich, daß die meisten Metalle wie Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W und Mn weitaus stärkere Karbidbildner als das Lithium sind. Als Konsequenz daraus ergibt sich, daß in den meisten Fällen ein Kohlenstofftransport aus dem Lithium in das feste Metall mit einer dadurch verbundenen Aufkohlung stattfindet; selbst wenn dieses deutlich an Kohlenstoff untersättigt ist. Als Beispiel hierzu kann das System Lithium-Kohlenstoff- 18 9 CrNi- Stahl dienen, wo je nach Temperatur entweder Aufkohlung oder Entkohlung des Stahls zu beobachten ist /92/. Die Entkohlung des Stahls läßt sich am wirkungsvollsten durch eine Stabilisierung mit stark karbidbildenden Elementen wie Titan und Niob verhindern. Beide Metalle sind in der Lage durch Ausscheidung von Karbiden den im Stahl vorhandenen Kohlenstoff teilweise abzubinden und somit eine Ausdiffusion bei entsprechenden äußeren Bedingungen abzuschwächen.

Stickstoff

Der Stickstoff zeigt im Vergleich zum Kohlenstoff ein ähnliches Verhalten. Er ist im Lithium im gesamten Temperaturbereich gut löslich. Bei Temperaturen zwischen 773 und 873K werden Größenordnungen von etwa 10 Gew.-% erreicht. Weiterhin kann eine hohe chemische Affinität des Lithiums zur Verbindungsbildung beobachtet werden. Als einzige stabile Verbindung tritt dabei das Nitrid Li_3N auf /38, 93/. Ein Vergleich der freien Bildungsenthalpien des Lithiumnitrids mit den Nitriden der wichtigsten Metalle zeigt, daß Lithium den Stickstoff an Elemente wie Ti, V und Nb selbst bei stark verdünnten Lösungen abgibt, aber ein umgekehrter Massetransport, d. h. eine Entstickung für Cr, Mo, Mn, Fe oder Ni, typische Stahlelemente, zu erwarten ist /94, 95/. Somit ist der im Lithium gelöste Stickstoff in der Lage,

das Korrosionsverhalten der meisten Werkstoffe wesentlich zu verschlechtern /96, 97/. Als Schädigungsarten können dabei ähnlich wie für Kohlenstoff, Versprödung, äußere Schichtbildung, Abtragung sowie selektive Korrosion zu Tage treten. Im Falle der Vanadinlegierungen können durch Stickstoffaufnahme sehr harte Randschichten mit Stickstoffgehalten, die sich im Prozentbereich bewegen, entstehen /26, 27/. Eine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften kann dabei als gegeben angesehen werden.

Sauerstoff

Der Sauerstoff zeigt zumindest im Lithium im Vergleich zum Kohlenstoff und Stickstoff ein deutlich anderes Verhalten. Aufgrund der stark negativen freien Bildungsenthalpie des Lithiumoxids ist die Richtung des Sauerstoffaustauschs im wesentlichen vorgegeben. Das hat zur Folge, daß fast alle Metalloxide (selbst von gesättigten Sauerstofflösungen) vom Lithium reduziert werden. Da bei Werkstoffen auf der Basis von Ti, Zr, V, Nb und Ta Sauerstoffaustauschvorgänge zu den wichtigsten Korrosionsreaktionen zählen, ist vor einem Einsatz dieser Metalle in sauerstoffhaltigem Lithium die Verträglichkeit zu ermitteln /98/. Als Schädigungsphänomen kann dabei die Bildung von Hohlräumen in der Matrix sowie entlang von Korngrenzen eintreten /27, 28/. Die Vermeidung solcher Effekte ist sowohl durch niedrige Sauerstoffgehalte im festen Metall, als auch durch Zulegieren von bestimmten Elementen möglich. Nach Beobachtungen von Klueh /99/ zeigte Tantal mit einem Sauerstoffgehalt > 1000 wppm nach der Auslagerung in Lithium deutliche Spuren der Entoxidation, während bei Gehalten < 200 wppm keine Hohlraumbildung festgestellt wurde. Durch Zulegieren von Titan kann Vanadium gegen Entoxidation geschützt werden. Ähnliches gilt für das Zulegieren von etwa 1 Gew.-% Zr zu Niob. Beide Elemente verhindern die Ausdiffusion des Sauerstoffs durch feinverteiltes Ausscheiden von TiO- bzw. ZrO₂-Teilchen.

Wasserstoff

Wasserstoff ist in Lithium bei höheren Temperaturen gut löslich. Es werden dabei Konzentrationen von etwa 1 - 2 Gew.-% erreicht. Als einzig stabile Verbindung wird das Hydrid LiH gebildet. Rechnungen zu Verteilungsgleichgewichten des Wasserstoffs zwischen Lithium und Metallen wie Ti, Zr, V, Nb, Cr und Mo ergeben, daß der Wasserstoff die Tendenz zeigt eher im Lithium zu verblei-

ben, als sich in den o.a. Metallen anzureichern /100, 107/. Ähnliche Aussagen gelten auch für die Verteilungsgleichgewichte des Tritiums. So erhält man z.B. bei 973K bei etwa 1 wppm Wasserstoff im Lithium ca. 0,1 wppm Wasserstoff im Titan und Zirkonium bzw. 0,01 wppm Wasserstoff im Niob und Vanadium. Die entsprechenden Wasserstoffgehalte im Chrom und Molybdän sind nochmals um einige Größenordnungen geringer.

Für den späteren Betrieb eines Fusionskraftwerks sind diese Faktoren von großer Bedeutung da sie doch zeigen, daß bei Verwendung eines Lithium-Blankets nicht mit einer Anreicherung des Tritiums in den Strukturwerkstoffen gerechnet werden muß. Diese Tatsache kann sicherlich bei etwaigen Sicherheitsbetrachtungen eine wesentliche Rolle spielen.

5.3. Strukturelle Veränderungen in den Werkstoffen

In den Kapiteln 5.1 und 5.2. wurden Wechselwirkungen beschrieben, denen feste metallische Werkstoffe in flüssigem Lithium unterliegen können. Im Rahmen dieses Kapitels soll nun aufgezeigt werden, welche Veränderungen dadurch in oder an den Oberflächen dieser Werkstoffe möglich sind und welchen Gesetzmäßigkeiten sie unterliegen.

5.3.1. Phaseninstabilitäten

Die Korrosion metallischer Werkstoffe in Lithium kann zur teilweisen oder völligen Instabilität vorhandener Phasen führen /97, 101- 104/. Als wichtigstes Beispiel sei hier die Ferritschichtbildung an der Oberfläche austenitischer Stähle erwähnt. Durch Herauslösung des relativ hohen Nickelanteils auf Gleichgewichtswerte in der Größenordnung von etwa 3 Gew.-% je nach Versuchsbedingungen, wird die Austenitphase destabilisiert und geht in das Ferritgitter über. Bis zur Ausbildung dieser neuen Gleichgewichtszusammensetzung in der Oberfläche folgt die Auflösungsrate einem parabolischen Zeitgesetz /103/. Die geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte können sowohl die Festkörperdiffusion des Nickels als auch die Phasengrenzreaktion an der Flüssig-Fest-Grenzfläche sein. Ist der stationäre, d.h. zeitunabhängige Zustand erreicht, verhält sich der Austenit wie ein ferritischer Stahl und zeigt ein lineares Korrosionsverhalten. In diesem Zustand bleibt die Dicke der Ferritschicht konstant, da die Wanderungsgeschwindigkeit der Ferritschicht nach In-

nen genau der Auflösungsrate an der Oberfläche entspricht. Somit ist es möglich, durch Messung der zeitlichen Veränderung der Ferritschichtdicke den Zeitpunkt der Dickenkonstanz, d.h. also den Beginn des "steady-state regime" zu bestimmen.

Im Gegensatz zur reinen Ferritschichtbildung der CrNi-Stähle, zeigen die MnCr-Stähle etwas kompliziertere Phasenänderungen /105/. Nach einer Auslagerung von 1500h bei 873K in Lithium ergab sich ein mehrlagiger Schichtaufbau. Zuerst tritt eine Korrosionsschicht auf deren oberste Lage austenitisch ist, die darunter liegende wird durch die Manganverarmung ferritisch, darunter wird eine hexagonale ϵ -Martensitphase beobachtet. Durch Vergleich mit Proben die unter Abwesenheit von Lithium die gleiche Wärmebehandlung erfahren haben zeigte sich, daß die Martensitbildung auf die Lithiumeinwirkung zurückzuführen war und beim Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte. EDX-Messungen im Bereich der ϵ -Phase ergaben Kohlenstoffwerte, die etwa um einen Faktor drei unter dem Matrixgehalt lagen. Dieser Tatsache sowie der völligen Abwesenheit von Karbiden in diesem Bereich wird diese Phasenänderung zugeschrieben.

5.3.2. Ausscheidung neuer Phasen

Neben der Auflösung oder Umwandlung bestehender Phasen ist das Lithium auch in der Lage, eine Ausscheidung neuer Phasen zu bewirken /31, 97, 101, 106, 108/. Dabei werden die Phasenveränderungen oft nicht vom Lithium selbst, sondern von den in ihm gelösten Elementen wie Kohlenstoff und Stickstoff hervorgerufen.

Aufgrund thermodynamischer Gegebenheiten ist das Eisenkarbid Fe_3C bei mittleren Temperaturen ($<900\text{K}$) in Lithium instabil. Es kann deshalb das Fe_3C zugunsten des Li_2C_2 aufgelöst werden. Dieser Umstand führt speziell bei Eisen und niedriglegierten Stählen zu einer Penetration des Lithiums entlang der Korngrenzen /101/. Im Falle der höherlegierten chromhaltigen Stähle wird fast ausschließlich die Bildung des M_{23}C_6 -Karbids ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}$) gefunden /37, 106, 108/. Die Ausscheidung dieses Karbids erfolgt ebenfalls bevorzugt auf den Korngrenzen. Eine Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften kann dadurch erfolgen. Waren schon vor der Auslagerung im Lithium M_{23}C_6 -Karbide vorhanden, so zeigte sich nach den Experimenten eine Umorientierung der Ausscheidungen /106/. Weiterhin wurden Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Karbide von CrMn-Stählen gefunden. Nach der

Lithiumeinwirkung waren die Karbide angereichert an Chrom und Nickel, dagegen verarmt an Eisen und Mangan /106/.

Über die Bildung anderer Karbide wird nur sehr wenig berichtet /31/. Nach einer Auslagerung des Stahls AISI-316 über 672h in Lithium bei 873K, wurden neben dem Hauptanteil von $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen auch geringe Mengen an M_7C_3 gefunden.

Neben der Ausscheidung von Karbiden in Stählen oder anderen Legierungen besteht ebenfalls die grundsätzliche Möglichkeit der Bildung von Nitriden des Typs MN bzw. M_2N (M= Ti, V, Nb, Cr). Aufgrund von Untersuchungen zeigte sich aber, daß im System Li-N-Cr nicht die binären Nitride CrN bzw. Cr_2N im Inneren der entsprechenden Stähle, sondern vielmehr das ternäre Nitrid Li_9CrN_5 auf der Oberfläche oder an Korngrenzen, die eine Verbindung zum Lithium besaßen, gefunden wurde /109,110/.

5.3.3. Penetration entlang von Korngrenzen

In den vorangegangenen Ausführungen war die Möglichkeit der Penetration von Lithium entlang von Korngrenzen angedeutet worden. Untersuchungen zu dieser Art der Korrosion erfolgten hauptsächlich an Eisen- Basislegierungen /106, 111, 114/. Als Triebkraft dieses Korrosionsphänomens erweist sich immer die Instabilität der vorhandenen Korngrenzenausscheidungen gegenüber einem Lithiumangriff. Das Lithium allein vermag allerdings eine Penetration nicht auszulösen. In allen Fällen sind entsprechende Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalte im Lithium eine notwendige Voraussetzung für eventuelle Phasenänderungen.

Der Vergleich zwischen dem Kohlenstoff und Stickstoff zeigt eindeutig die stärkere Aggressivität des Stickstoffs bei der Korngrenzenpenetration. Die Ursache hierfür ist in der Tatsache zu sehen, daß der Stickstoff über die Bildung von ternären Nitriden in der Lage ist, eine Umorientierung oder Auflösung der auf den Korngrenzen vorhandenen Phasen herbeizuführen /106/. Über die Bildung von Karbiden des Typs $Li_xM_yC_z$ mit ähnlicher Wirkung ist in diesem Zusammenhang nichts bekannt.

Ruedl et al. schlagen in /111/ einen mehrstufigen Mechanismus für den Ablauf der Korngrenzenpenetration vor. Dabei ist die erste Phase durch die Bildung einer äußeren Schicht, in der Änderungen der Zusammensetzung eintreten können, geprägt. Unterhalb dieser Schicht werden auf den Korngrenzen Karbide ausgeschieden, die sich allerdings in der Zusammensetzung von Karbiden, die

in Vergleichsproben ohne Lithiumeinwirkung entstanden sind, deutlich unterscheiden. Die zweite Phase, die mit einer gewissen Inkubationszeit verbunden ist, wird durch einen Angriff entlang von Großwinkelkorngrenzen gekennzeichnet. Die Penetration selbst ist dabei mit der Ausscheidung eines Korrosionsprodukts auf den Korngrenzen gekoppelt. Als mögliche Phase wird das ternäre Nitrid Li_9CrN_5 vorgeschlagen.

5.3.4. Bildung äußerer und/oder innerer Korrosionszonen

Diese Art der Korrosion kann wohl als die am häufigsten auftretende bezeichnet werden. Die gebildeten Schichten können dabei oxidischer, karbidischer und auch nitridischer Natur sein. Welche Verbindungen nun auf oder in den Werkstoffen gebildet werden, hängt von verschiedenen Parametern ab. Auf eine Beschreibung der oxidischen Phasen, seien es nun binäre oder ternäre Oxide, kann aber im Zusammenhang mit Lithium (siehe Kapitel 5.2.) verzichtet werden. Nicht zu vernachlässigen ist dieses Problem allerdings bei der Wechselwirkung mit Natrium /90, 115/, wo je nach Sauerstoffgehalt des Natriums äußere, teilweise schlecht haftende Komplexoxide oder keine äußeren Schichten aber innere Oxidation, auftreten können.

Unabhängig vom untersuchten System haben die auf den Oberflächen gebildeten Schichten einen bedeutenden Einfluß auf die Korrosionsraten der meisten Werkstoffe. Sind die äußerden Phasen dicht aufgebaut, so besteht eine räumliche Trennung der Reaktionspartner, d.h. Festkörperdiffusionsvorgänge müssen für eine Nachlieferung der beteiligten Atomsorten sorgen. Das hat aber eine mit der Zeit abnehmende Korrosionsgeschwindigkeit, ausgedrückt durch ein parabolisches Zeitgesetz, zur Folge. Ähnliches gilt für die Bildung innerer Korrosionszonen wie z.B. bei der inneren Oxidation von V-Ti-Legierungen in Natrium, oder bei den stark aufgekohlten bzw. aufgestickten Bereichen von Stählen in Lithium. Für beide Systeme kann die Diffusion durch die gebildete innere Oxidationszone, sowie die stark aufgekohlten bzw. aufgestickten Bereiche geschwindigkeitsbestimmend werden. Als Konsequenz daraus kann ebenso mit einem parabolischen Verhalten des Korrosionsangriffs gerechnet werden.

Bleiben die gebildeten Schichten allerdings porös und lassen eine direkte Einwirkung des angreifenden Elements zu, so wird keine Verlangsamung des Angriffs mit der Zeit zu erwarten sein. Die bisherigen Aussagen treffen

aber strenggenommen nur auf statische Systeme bei konstanter Temperatur zu. In Lithiumkreisläufen so zeigen die Ergebnisse, hängt die Korrosionsrate von der Temperatur, dem Temperaturgradienten im Kreislauf, der Position in der Testzone, der Lithiumgeschwindigkeit sowie einigen geometrischen Parametern des Kreislaufs ab. Es tritt also eine Überlagerung vieler Einflußfaktoren ein, wodurch eine klare Deutung der Meßergebnisse erschwert wird.

Betrachtet man den Ablauf der Korrosion von Stählen in Lithium, so erfolgt zuerst wegen der stark reduzierenden Wirkung des Lithiums eine Auflösung der vorhandenen oxidischen Passivschichten. Je nach der Höhe des Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalts im Lithium zeigen sich anschließend unterschiedliche Reaktionsprodukte auf der metallischen Stahloberfläche.

Frankham /31/ führte Messungen zum Korrosionsverhalten des Stahls AISI-316 sowohl in stickstofffreiem Lithium bei verschiedenen Kohlenstoffaktivitäten, als auch in kohlenstofffreiem Lithium bei verschiedenen Stickstoffaktivitäten durch. Im Falle der Experimente in stickstofffreiem Lithium bildete sich immer eine Ferritphase als äußere Korrosionsschicht mit darunterliegenden $M_{23}C_6$ -Karbiden, wobei allerdings die Menge der Ausscheidungen abhängig von der Kohlenstoffaktivität war. In kohlenstofffreiem Lithium dagegen wurden keine Karbide gefunden. Es bildete sich in allen Untersuchungen, mit Ausnahme der Versuche bei Stickstoffaktivitäten um $6 \cdot 10^{-4}$, eine dicke braune Schicht aus Li_9CrN_5 mit darunterliegender Ferritschicht auf der Oberfläche. Aus den metallographischen Ergebnissen zeigte sich weiterhin, daß bei beiden Versuchsreihen den äußeren Korrosionsschichten stark aufgekohlte bzw. aufgestickte Bereiche, die bis in Tiefen von ca. 80 μm reichten, folgten.

In der gleichen Arbeit wurden auch die Reaktionen zwischen den Metallen Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Fe und Ni mit kohlenstoff- bzw. stickstoffhaltigem Lithium untersucht. Bis auf Eisen, das keine Reaktionsprodukte aufwies, und Nickel, das sich nahezu völlig auflöste, wurden auf allen Oberflächen entweder Karbide oder binäre bzw. ternäre Nitride gefunden.

6. Korrosionsphänomene in Lithiumkreisläufen

Die bisher ausgeführten Bemerkungen zur Wechselwirkung fester metallischer Werkstoffe in flüssigem Lithium beschrieben immer den in praktischen Versuchsanlagen selten erreichten Idealzustand der Gleichgewichtseinstellung. Der Begriff Idealzustand bezieht sich dabei auf Bedingungen, in denen die thermodynamischen Gegebenheiten immer exakt definiert und auch bekannt sind, eine Temperaturkonstanz gilt und keine Abhängigkeit der gemessenen Daten von systemgeometrischen Größen gegeben ist. Aufgrund der vorliegenden Erkenntnisse aus vielen Untersuchungen ist aber bekannt, daß die genannten Parameter sehr wohl einen Einfluß auf die Ergebnisse von Korrosionsexperimenten besitzen. Will man nun die reaktortypischen Korrosionsprobleme studieren, so sind Experimente in Kreisläufen unerläßlich. Das hat aber zur Folge, daß bei der Gesamtbetrachtung von Versuchsergebnissen die kreislaufspezifischen Korrosionsphänomene berücksichtigt werden müssen.

6.1. Materialabtrag in Hochtemperaturzonen

In jedem den Reaktorbetrieb simulierenden Versuchskreislauf sind Bereiche in denen eine starke Wärmezufuhr d.h. Aufheizung, bzw. Wärmeabfuhr d.h. Kühlung erfolgt, vorhanden. Die vorliegenden Erfahrungen zeigen nun, daß im Bereich der Aufheizung teilweise Gewichts- bzw. Wandstärkenverluste sowie selektive Erscheinungen auftreten. Die Oberflächenform und auch ihre Zusammensetzung sind bei diesen Vorgängen deutlichen Veränderungen unterworfen. Die bei der Rohrherstellung entstandenen Bearbeitungsspuren verschwinden nach einiger Zeit vollständig. Besteht das Kreislaufmaterial wie in nahezu allen Fällen aus einem Austenit, so kommt noch eine Ferritschichtbildung auf der Oberfläche sowie eine Penetration entlang der Korngrenzen dazu. Spektrometrische Analysen zeigen eine deutliche Verarmung des Stahls in diesem Bereich an Nickel und weniger ausgeprägt auch an Mangan und Chrom. Versuche zur quantitativen Erfassung der Korrosionsraten in Lithiumkreisläufen sind bis zum jetzigen Zeitpunkt erfolglos geblieben /116/. Die Resultate deuten an, daß der Auflösungsprozeß der die Korrosion von Eisen- Basis- Legierungen in Lithium kontrolliert, eine viel kompliziertere Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, als z.B. in Natrium .

6.2. Abscheidung in Abkühlungsbereichen

In allen Wärme-Transportkreisläufen bestehen aufgrund technischer Notwendigkeiten mehr oder weniger stark ausgeprägte Temperaturgefälle. Diese Temperaturgradienten führen nun dazu, daß die in den Hochtemperaturzonen aus dem Strukturmaterial herausgelösten Bestandteile an kühleren Stellen des Kreislaufsystems wieder abgeschieden werden. Chemische Analysen zeigen, daß diese Abscheidungsprodukte hauptsächlich aus Chrom, Eisen und Nickel, wobei sich die Zusammensetzung mit der Zeit verändern kann, bestehen /117/. Es existieren aber in allen Kreisläufen bestimmte Bereiche, in denen eine Materialabscheidung schädlich ist und unter gewissen Umständen zum Versagen des Systems führen kann. Zu diesen sehr empfindlichen Stellen zählen vor allem die Wärmetauscher. Durch die Abscheidung von Korrosionsprodukten verändern sich vor allem die Wärmeübergänge zwischen dem Lithium und den Rohrwänden sehr deutlich. Das führt letztlich dazu, daß die ursprüngliche Auslegung der Wärmetauscher und somit auch die thermischen Gleichgewichte verändert werden. Ist die Abscheidung entsprechend hoch und erfolgt sie ungestört, so kann es im Extremfall zu einer völligen Blockierung des Rohrquerschnitts kommen. Als besonders gefährdete Stellen erweisen sich dabei die Rohrverengungen in Wärmetauschern oder Pumpenkanälen. Sind zusätzlich noch magnetische Felder wie in elektromagnetischen Durchflußmessern und Pumpen vorhanden, so können besonders dort im Lithium vorhandene magnetische Partikel abgeschieden werden und ebenfalls zu einer vollständigen Verstopfung der Rohre führen /118/.

6.3. Einflußparameter auf die Korrosionsraten metallischer Werkstoffe

Die Systemparameter die die Korrosion metallischer Werkstoffe in Lithiumkreisläufen beeinflussen, zeigen eine viel größere Variationsbreite als in entsprechenden Natriumversuchsanlagen bei gleichzeitigem geringeren Kenntnisstand über die ablaufenden Mechanismen. Dementsprechend ist es noch nicht möglich, Gleichungen für Korrosionsgeschwindigkeiten (z.B. in $\mu\text{m}/\text{Jahr}$) in Abhängigkeit von der Temperatur, den Verunreinigungsgehalten sowie der Fließgeschwindigkeit des Lithiums zu entwickeln. Trotz dieser unbefriedigenden Situation soll anhand der wichtigsten Einflußgrößen deren Wirkung auf das Korrosionsverhalten von Werkstoffen in einem Lithiumkreislauf erläutert werden.

Maximaltemperatur und Temperaturgradient

Der stärkste Materialabtrag in einem anisothermen Kreislauf ist bei der höchsten Temperatur zu erwarten. Dies wird auch durch die umfangreichen Untersuchungen von Tortorelli und DeVan /117, 119, 120/ mit Hilfe von Thermokonvektionskreisläufen bestehend aus dem Stahl AISI-316 belegt. Die Erhöhung der Maximaltemperatur von 773 auf 823 und schließlich auf 873K ließ eine deutliche Zunahme der Auflösungsraten erkennen. Die Korrosionsgeschwindigkeiten der Proben die sich auf niedrigeren Temperaturen befanden, lagen immer unter den entsprechenden Werten der Proben bei den Maximaltemperaturen. Daß dies nicht immer der Fall sein muß, belegen dagegen die Arbeiten von Smith /121/ und Bauer /122/ durch Untersuchungen in gepumpten Lithiumkreisläufen. Die höchsten Korrosionsraten lagen nach Smith nicht bei 755K, sondern bei der niedrigeren Temperatur von 700K. Für den Stahl AISI-316 fand Bauer geringere Langzeit-Auflösungsraten bei 763 als bei 713K. Ähnliches beobachtete auch Tortorelli /123/ für die Korrosionsraten des ferritischen Stahls HT-9 (Fe 12Cr 1Mo) bei einer Maximaltemperatur von 773K und einem ΔT von 150K. Die Gewichtsverluste über einem Zeitraum von über 13000 Stunden waren sehr gering, allerdings mit dem Maximum eher bei den tieferen als bei den höheren Temperaturen.

Position im Kreislauf (downstream effect)

Nach der Definition des Effekts sollte die Korrosionsrate in einer isothermen Zone vom Eintritt bis zum Austritt dieser Teststrecke abnehmen. Ist diese isotherme Zone außerdem noch von konstanter Geometrie, so sollte die Korrosionsrate proportional dem Verhältnis L/D sein, wobei L die Entfernung vom Ende der vorangegangenen Aufheizzone und D den hydraulischen Durchmesser bedeutet. Zur Theorie des downstream effects gibt es viele verschiedene Ansätze wobei allen aber gleich ist, daß sie nur Teilaspekte deuten, nicht aber eine Gesamterklärung geben können. Die Annahme, daß die abnehmende Korrosionsrate durch eine kontinuierliche Sättigung des Flüssigmetalls an Korrosionsprodukten erfolgt, ist dabei die am weitesten verbreitete. Eine andere Überlegung geht von einer Getterung des für den Korrosionsangriff wichtigsten nichtmetallischen Elements (z.B. Sauerstoff im Natrium) entlang der isothermen Zone aus. Weeks und Issacs /124/ sprechen dagegen im

Zusammenhang mit der Korrosion von CrNi-Stählen in Natrium von einer "katalytischen Wirkung" des downstream effects. Durch die Wiederabscheidung von Chrom und Nickel auf aktiven Korrosionsplätzen soll die Auflösungsrate des Eisens reduziert werden. Ein Vergleich der Befunde in Flüssigmetallen zeigt, daß lediglich in Natrium eine mehr oder weniger ausgeprägte Positionsabhängigkeit des Korrosionsangriffs auftritt /183/. Für das Lithium liegen zu diesem Thema nur widersprüchliche Ergebnisse vor. Bauer berichtet in /122/ von nahezu keiner L/D-Abhängigkeit, während Bagnall /125/ nach über 2000h nur einen äußerst geringen downstream effect bei der Korrosion des Stahls AISI-304 in Lithium beobachtet hatte. Konvicka /108/ dagegen fand einen deutlich höheren Korrosionsangriff zu Beginn (853K) als am Ende der Teststrecke (873K) des Lithiumloops (AISI-316). Inwieweit der downstream effect auch bei anderen Werkstoffen in Lithium auftritt, kann zum jetzigen Zeitpunkt wohl noch nicht geklärt werden.

Lithiumgeschwindigkeit und Systemgeometrie des Kreislaufs

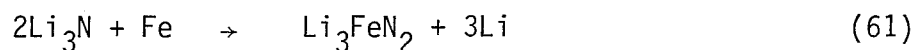
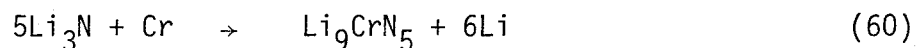
Zur Abhängigkeit der Korrosionsraten von Werkstoffen in Lithiumkreisläufen von der Fließgeschwindigkeit des Lithiums sowie den geometrischen Abmessungen der Teststrecken liegen nur sehr wenige Untersuchungen vor. Bauer /122/ fand zwar eine deutliche Zunahme der Korrosion des Stahls AISI-316 nach der Erhöhung der Geschwindigkeit auf 0,5m/s. Trotzdem war die Abhängigkeit der Korrosionsraten von der Lithiumgeschwindigkeit auch bei sehr niedrigen Werten viel geringer als in entsprechenden Natriumsystemen. Zu anderen Ergebnissen kam dagegen Selle /126/ bei der Bestimmung der Lithiumkorrosion austenitischer Stähle. Es ergaben sich Wandstärkenverluste von bis zu 3mm in sehr schnell strömendem Lithium (> 10m/s) bei Temperaturen um 973K. Lagen die Geschwindigkeiten unter 1m/s, so wurden nur noch Abträge von ungefähr 50µm pro Jahr beobachtet. Beide Werte sind aber eindeutig zu hoch und für eine technische Anwendung nicht akzeptabel. Untersuchungen zum Einfluß der Lithiumgeschwindigkeit auf die Korrosion von Nichteisen-Werkstoffen liegen praktisch nicht vor. In allen in Frage kommenden Arbeiten blieb die Geschwindigkeit konstant, d.h. eine Abhängigkeit der Korrosionsraten von der Fließgeschwindigkeit konnte nicht ermittelt werden. Da die Korrosion ebenfalls von geometrischen Größen wie Durchmesser des Rohrquerschnitts, Länge der Teststrecke sowie dem Oberflächen zu Volumenverhältnis Stahl/Lithium abhängt,

sind die Resultate verschiedener Lithiumkreisläufe untereinander nur bedingt vergleichbar. Für bestimmte Temperaturbedingungen sind die Ergebnisse von Kreisläufen der gleichen Geometrie allerdings sehr gut reproduzierbar /119/. Verändert man dagegen die Dimensionen des Kreislaufs bei gleicher Temperaturverteilung, so treten deutliche Änderungen der Korrosionsraten auf /119, 120/.

7. Analytische Chemie der Lösungen in Lithium

7.1. Chemische Reaktionen in flüssigem Lithium

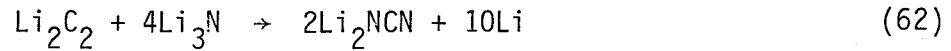
Zum besseren Verständnis der ablaufenden Korrosionsvorgänge ist es notwendig, die unter bestimmten Voraussetzungen im Lithium stattfindenden chemischen Reaktionen umfassender zu verstehen. Dabei soll hier nur beispielhaft auf die beiden wichtigsten Reaktionstypen eingegangen werden. Aus den vorangegangenen Ausführungen über die Löslichkeit ist bekannt, daß das Lithium Nichtmetalle und Metalle teilweise nicht unerheblich zu lösen vermag. Allerdings ergeben sich für die Übergangsmetalle nur Werte im 10 wppm- Bereich bei 973K, wenn reines Lithium vorliegt. Im Lithium gelöste Nichtmetalle wie z.B. Stickstoff sind aber in der Lage, die entsprechenden Löslichkeiten drastisch zu erhöhen. Diese deutlichen Zunahmen können in nahezu allen Fällen durch die Bildung ternärer Nitride erklärt werden. Der Reaktionsablauf soll am Beispiel des ternären Chrom- bzw. Eisennitrids aufgezeigt werden.



Inwieweit nicht auch durch andere Nichtmetalle wie z.B. Kohlenstoff oder Sauerstoff eine Löslichkeitszunahme verursacht werden kann, ist in der Literatur nicht mit Sicherheit belegt.

Das Lithium bildet mit den üblichen Nichtmetallen Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff die bekannten Verbindungen Li_2O , Li_2C_2 , Li_3N und LiH . Nach übereinstimmender Meinung ist dabei das Lithiumatom völlig zum Li^+ und einem Elektron e^- ionisiert. Die Verbindungen haben somit einen Salz-Charakter, wobei sich der Aufbau zu Li^+X^- (X = Nichtmetall) beschreiben läßt.

Neben den Nichtmetall-Metall-Reaktionen im Lithium sind auch solche des Typs Nichtmetall-Nichtmetall denkbar und auch möglich. In diesem Zusammenhang wird vor allem über die Reaktion des Lithiumnitrids mit dem Lithiumacetylid zum Dilithiumcyanamid Li_2NCN berichtet /127/.



Diese Reaktion findet statt unabhängig davon, in welcher Reihenfolge der Kohlenstoff und Stickstoff dem Lithium zugesetzt wurde, oder welches der beiden Nichtmetalle im Überschuß vorhanden ist. Die Problematik dieser Reaktion erwächst aus der Tatsache, daß nun neben dem karbidischen und möglicherweise auch freien Kohlenstoff eine dritte kohlenstoffhaltige Verbindung im Lithium stabil sein kann. Ähnliches gilt auch für das System Lithium-Stickstoff. Bei der üblichen Bestimmung der Kohlenstoff- bzw. Stickstoffkonzentrationen im Lithium werden normalerweise die Gesamtgehalte der jeweiligen Nichtmetalle ermittelt. Für die Deutung der auftretenden Korrosionseffekte kann aber unter Umständen eine Aufschlüsselung in die entsprechenden Konzentrationen des karbidischen, freien und des im Li_2NCN gebundenen Kohlenstoffs von besonderer Wichtigkeit sein.

7.2. Bestimmung von Nichtmetallen

Um die Korrosion der Werkstoffe von Komponenten in Alkalimetallkreisläufen ausreichend verstehen und damit auch beherrschen und kontrollieren zu können ist es notwendig, die Gehalte der Verunreinigungen im Alkalimetall zu kennen. Für die Messung dieser geringen Konzentrationen im ppm- Bereich stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Eine nähere Beschreibung der am häufigsten angewandten Verfahren wird nachfolgend gegeben.

7.2.1. Meßsonden

Die Anwendung von Meßsonden zur Nichtmetallbestimmung kann nach vielen Jahren der Erprobung als etabliert betrachtet werden. Meßsonden der verschiedensten Art wurden mittlerweile als Analysengeräte zur Routinebestimmung von Nichtmetallen in größeren Flüssigmetallanlagen eingebaut und erfolgreich betrieben /128, 131/.

In Bezug auf das physikalische Meßprinzip kann man zwischen Diffusionssonden und elektrochemischen Sonden unterscheiden. Beiden Sondentypen ist aber gemeinsam, daß sie eigentlich Nichtmetallaktivitäten und erst bei entsprechender Kalibrierung Nichtmetallkonzentrationen im Alkalimetall anzeigen. In dem in dieser Arbeit eingesetzten Lithiumkreislauf sind solche Sonden aus technischen Gründen nicht eingesetzt worden.

7.2.1.1. Sauerstoffsonde

Die Sauerstoffsonde gehört zur Kategorie der elektrochemischen Sonden. Die Meßmethode beruht dabei auf dem Prinzip der galvanischen Konzentrationszelle. Als Elektrolyt findet bei dieser Meßanordnung ein sauerstoffionen- halbleitender Festelektrolyt, bestehend aus Thoriumoxid dotiert mit bis zu 15 Gew-% Yttriumoxid, Verwendung. Neben der Erfüllung der Voraussetzungen zur Anwendbarkeit als Elektrolyt in dieser Sonde ist eine andere wichtige Bedingung, nämlich eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit dieser halbleitenden Keramik in den flüssigen Alkalimetallen, zumindest für das Natrium, Rubidium, Kalium und unter gewissen Voraussetzungen auch für das Lithium, erfüllt. Als Referenzsysteme sind $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, Sn/SnO_2 , Sauerstoff von 1 bar, Luft ($p_{\text{O}_2} = 0,209$ bar) oder $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ möglich. Die EMK solch einer Zelle läßt sich aus $\frac{1}{z}$ der freien Enthalpie ΔG der Zellreaktionen, der Zahl der umgesetzten Elektronen z und der Faradaykonstanten F errechnen.

$$E = - \frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (63)$$

Für eine Zelle mit z.B. Au/O_2 als Referenzelektrode und sauerstoffhaltigem Lithium als Arbeitselektrode gilt /129/,

$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{O}}^{\text{Li}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (64)$$

wobei a_{O}^{Li} die Sauerstoffaktivität des Lithiums und p_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck des Referenzsystems bedeuten. Unter der Annahme, daß das Henry'sche Gesetz auf die Sauerstofflösungen des Lithiums anwendbar ist, sowie durch die Benutzung der Daten der freien Bildungsenthalpie des Li_2O und der Sauerstofflöslichkeit des Lithiums, erhält man die folgende Abhängigkeit der EMK (in Volt) bei z.B. 753K von der Sauerstoffkonzentration c_{O}^{Li} (in wppm) im Lithium /129/.

$$E = 2,669 - 0,075 \log c_0^{\text{Li}} \quad (65)$$

Geht man anstatt von Luft zu reinem Sauerstoff als Referenzgas über, so erhält man nur eine geringe Erhöhung der EMK um 26mV. Diese Zunahme ist allerdings in Übereinstimmung mit der entsprechenden Vorhersage in Gl. (64). Die praktische Überprüfung der Anwendbarkeit dieser Sonde in Lithium erbrachte zufriedenstellende Ergebnisse /129/. Die Sonde zeigte während eines Einsatzes von über 1500h bei 753K EMK-Werte die sich im Bereich von 2,39 - 2,47 Volt, also nur geringfügig unter der theoretischen EMK, bewegten. Bewußt zugesetzte Mengen an Sauerstoff offenbarten ein relativ schnelles Ansprechen auf veränderte Sauerstoffaktivitäten im Lithium.

7.2.1.2. Kohlenstoffsonden

Für die Kohlenstoffbestimmung in Alkalimetallen stehen sowohl elektrochemische als auch Diffusionssonden zur Verfügung. Vom letzteren Typ ist die Harwell-Sonde die bekannteste. Bei beiden Sondentypen kann man dabei auf mehr oder weniger umfangreiche Erfahrungen aus einer Vielzahl von Untersuchungen in Natrium zurückgreifen /130, 132, 134, 135/. Vergleichbare Experimente in Lithium wurden aber nur vereinzelt und leider oft mit nicht allzu großem Erfolg durchgeführt /31/. Als Versagensursache stellte sich in allen Fällen eine Korrosion infolge eines zu hohen Stickstoffgehalts im Lithium heraus /136/. Trotzdem soll der prinzipielle Aufbau beider Sonden kurz beschrieben werden, da bei entsprechender Vorreinigung des Lithiums (niedriger Stickstoffgehalt) einer grundsätzlichen Anwendung nichts im Wege steht.

Harwell-Sonde

Die Harwell-Sonde hat durch Einbau in größeren Natriumversuchskreisläufen ihre Gebrauchstüchtigkeit unter Praxisbedingungen längst bewiesen /132, 134, 135/. Ihr Aufbau beruht auf einer Kapillarrohrspule aus α -Eisen mit möglichst großer Oberfläche, die in das Flüssigmetall eintaucht. Die Innenseite der dünnen Kapillare (25 μ m Wandstärke) ist durch Voroxidation mit einer dünnen Schicht aus FeO belegt. Aufgrund von Aktivitätsdifferenzen diffundiert Kohlenstoff aus dem Flüssigmetall durch die α -Eisenmembran und reagiert auf der Innenseite mit dem FeO zu:



Das im Inneren der α - Eisenrohrspule vorhandene hochreine Argon- Trägergas transportiert das gebildete CO über einen Katalysator, wo durch Reaktion mit Wasserstoff Methan entsteht. Das gebildete Methan wird dann in einem Flammen-Ionisationsdetektor (FID) bestimmt. Bei entsprechender Kalibrierung der Sonde läßt sich das FID- Signal leicht in Kohlenstoffaktivitäten umrechnen. Die Ansprechzeit auf Änderungen der Kohlenstoffaktivität in Natriumsystemen ist vergleichsweise schnell. Schon nach weniger als einer Stunde erfolgt die erneute Gleichgewichtseinstellung auf in diesem Falle niedrigere Aktivitäten /134/. Als Schwachpunkt dieser Sonde in Lithiumsystemen hat sich aber die schlechte Korrosionsbeständigkeit der α - Eisenmembran erwiesen /31/. Bei einer Temperatur von 873K ergab sich schon nach 48h noch vor der Gleichgewichtseinstellung ein Versagen durch Penetration des Lithiums entlang der Korngrenzen der Eisenspule. überhaupt zeigte sich, daß die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts in Lithium wesentlich länger dauert als in Natrium bei gleichen Kohlenstoffaktivitäten. Ebenso ist die Empfindlichkeit der Harwell-Sonde in Lithium deutlich niedriger als in Natrium bei gleichen Kohlenstoffaktivitäten.

Elektrochemische Kohlenstoffsonde

Diese Kohlenstoffsonde ist in ihrem prinzipiellen Aufbau deutlich verschieden von der vorher vorgestellten Sauerstoffsonde, obwohl beide Sonden die Aktivitäten auf elektrochemischem Wege bestimmen. Als Elektrolyt dieser Konzentrationszelle dient hier die bei 778K flüssig werdende eutektische $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ -Salzschmelze. Der flüssige Elektrolyt befindet sich in einem dünnwandigen Rohr aus α - Eisen, das zur Messung der gewünschten Kohlenstoffaktivitäten in das entsprechende Alkalimetall, ähnlich wie bei der Harwell- Sonde, eingetaucht wird. Als Referenzsysteme stehen sowohl Fe_3C - als auch Graphitelektroden zur Verfügung.

Die EMK dieser Sonde läßt sich aus den elektrochemischen Gesetzmäßigkeiten der Konzentrationszellen ableiten und ergibt sich zu ,

$$E = - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{C}}^{\text{Li}}}{a_{\text{C}}^{\text{R}}} \quad (67)$$

wobei a_{C}^{Li} die Kohlenstoffaktivität des Lithiums und a_{C}^{R} die Kohlenstoffaktivi-

tät des Referenzsystems bedeuten. Für den Fall der Verwendung von Graphit als Referenzelektrode gilt:

$$a_C^R = 1$$

Die gesammelten Erfahrungen mit diesem Sondentyp sind nicht allzu günstig. Es liegen zwar einige mehr oder weniger positive Versuchsergebnisse über Messungen in Natrium vor /134, 135, 137, 138/. Das Resümee aller dieser Untersuchungen in Natrium aber deutet auf beträchtliche noch zu bewältigende Entwicklungsarbeiten hin. Die bisher vorliegenden Ergebnisse aus Lithiumversuchen sind dagegen ausnahmslos negativ /136/. Ähnlich dem Versagen der Harwell- Sonde zeigte auch die elektrochemische Kohlenstoff- Sonde schon nach relativ kurzer Zeit eine Lithiumpenetration entlang der Korngrenzen der α - Eisenmembran. Als auslösende Ursache wird auch für diesen Fall ein zu hoher Stickstoffgehalt angenommen. Untersuchungen in gereinigtem Lithium werden zwar an der Universität Nottingham durchgeführt /139/, Ergebnisse sind aber noch nicht veröffentlicht.

7.2.1.3. Wasserstoffsonde

Die Wasserstoffsonde gehört wie die Harwell- Kohlenstoffsonde zu den Diffusionssonden. Die Sonde selbst besteht im wesentlichen aus einer wasserstoffdurchlässigen Niobmembran (Nickel für Messungen in Natrium), sowie einer leistungsfähigen Iongetterpumpe. Nach dem Eintauchen der sehr dünnen Nb- Membran in das Lithium diffundiert der Wasserstoff in eine Zelle und wird dort von der Iongetterpumpe abgesaugt. Da der Pumpenstrom eine direkte Funktion des durch die Membran diffundierenden Wasserstoffs ist, besteht die Möglichkeit mit Hilfe des Sieverts'schen Gesetzes die entsprechenden Wasserstoffkonzentrationen im Lithium zu berechnen. Dieses Meßprinzip garantiert dabei sehr kleine Ansprechzeiten die sich im Sekundenbereich bewegen. Die Abhängigkeit des Pumpenstroms I in μA von der Wasserstoffkonzentration im Lithium C_H^{Li} in wppm ergibt sich zu,

$$I = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot A}{K_3 \cdot L} \cdot C_H^{Li} \quad (68)$$

wobei A die Membranoberfläche in cm^2 und L die entsprechende Dicke in cm , K_1 die Sievertskonstante in $\text{Pa}^{1/2} \text{wppm}^{-1}$, K_2 die Permeationskonstante des Wasserstoffs im Membranmaterial in $\text{Pa}^{1/2} \text{l s}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und K_3 der Ionengetterpumpenfaktor in $\text{Pa l s}^{-1} \mu\text{A}^{-1}$ bedeuten. Ergebnisse aus zwei Untersuchungen von Down /133/ in statischen Lithiumgefäßen bei 748 bzw. 793K offenbarten ein schnelles Ansprechen der Sonde auf Wasserstoffzugaben, sowie den in Gl. (68) vorhergesagten linearen Zusammenhang zwischen Pumpstrom und Wasserstoffkonzentration. Der Beweis der Gebrauchstüchtigkeit in größeren Lithiumkreisläufen steht allerdings noch aus. Erfahrungen aus entsprechenden Natriumanlagen zeigten allerdings, daß einer Anwendung als Analysengerät zur Detektierung von Wasserstoff im Routinebetrieb nichts im Wege steht.

7.2.2. Folienäquilibrierung

Stickstoff ist ebenso wie Kohlenstoff als Verunreinigung im ppm- Bereich im Lithium vorhanden. Da aus vielen Arbeiten der Einfluß speziell des Stickstoffs auf die Korrosivität des Metalls bekannt ist ist es notwendig, die Gehalte im Lithium genau zu kennen /96, 97, 140-142/. Eine direkte analytische Bestimmung der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte im Lithium ist zwar möglich, aber von einer Probennahme und Analysemöglichkeit die jede Kontamination durch die Atmosphäre ausschließt, abhängig.

Deshalb bietet sich die sogenannte "Folien- Äquilibrierungsmethode" an, die ursprünglich von Natesan und Kassner /143, 144/ nur für das System Stahl-Kohlenstoff- Natrium entwickelt wurde. Die Beziehungen zwischen den Kohlenstoffaktivitäten und den Kohlenstoffkonzentrationen in verschiedenen Stählen wurden über Gleichgewichtseinstellungen in CH_4 - H_2 - Gasmischen bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten. Zur Ermittlung der entsprechenden Konzentrationen im Flüssigmetall muß lediglich die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Natrium oder Lithium bei Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für verdünnte Lösungen bekannt sein. Die Anwendbarkeit dieser Methode für Kohlenstoff wurde schon mehrfach nachgewiesen /92, 145, 146/.

Prinzipiell ist die Folienäquilibrierung natürlich auch zur Stickstoffbestimmung in Natrium und Lithium geeignet. Leider gibt es aber in der Literatur keine ausreichenden thermodynamischen Daten über die Aktivitäts- Konzentrationsbeziehungen des Stickstoffs im Stahl wie für das System Stahl- Kohlenstoff. Im folgenden soll nun aufgezeigt werden wie es trotzdem möglich ist,

mit Hilfe von Stickstofflöslichkeiten im Stahl sowie den thermodynamischen Daten der Chromnitridbildung entsprechende Abhängigkeiten abzuleiten /95/.

7.2.2.1. Theoretische Grundlagen

Aktivitäts- Konzentrationsbeziehungen für Kohlenstoff

Befinden sich dünne Stahlfolien in kohlenstoffhaltigem Lithium, so erfolgt eine Diffusion des Kohlenstoffs im Stahl solange bis im Gleichgewicht die chemischen Potentiale des Kohlenstoffs im Stahl und im Lithium identisch sind. Dies läßt sich folgendermaßen ausdrücken,

$$\mu_{\text{C}}^{\text{St}} = \mu_{\text{C}}^{\text{Li}} \quad (69)$$

wobei gilt
$$\mu_{\text{C}}^{\text{St}} = \mu_{\text{C}}^{\text{O}} + RT \ln a_{\text{C}}^{\text{St}} \quad (70)$$

$$\mu_{\text{C}}^{\text{Li}} = \mu_{\text{C}}^{\text{O}} + RT \ln a_{\text{C}}^{\text{Li}} \quad (71)$$

$\mu_{\text{C}}^{\text{O}}$ ist das chemische Potential des Standardzustands. Bezieht sich der Standardzustand des Kohlenstoffs auf Graphit so gilt,

$$\mu_{\text{C}}^{\text{O}} = \mu_{\text{C}}^{\text{Gr}} = 0 \quad (72)$$

Durch Einsetzen in Gl.(70) und (71) erhält man beim Gleichgewicht,

$$a_{\text{C}}^{\text{St}} = a_{\text{C}}^{\text{Li}} \quad (73)$$

wobei

a_{C}^{St} = Aktivität des Kohlenstoffs im Stahl

a_{C}^{Li} = Aktivität des Kohlenstoffs im Lithium

Somit läßt sich die Kohlenstoffaktivität im Lithium über eine Bestimmung der Kohlenstoffaktivität im Stahl ermitteln. Zu diesem Zweck ist es notwendig, exakte Aktivitäts- Konzentrationsabhängigkeiten des Kohlenstoffs im Stahl zu kennen. Natesan und Kassner führten eine Vielzahl von Experimenten in CH_4 - H_2 - Gasmischen durch /143, 144/. Für den Fall der Chrom- Nickel- Stäh-

1e mit Chromgehalten bis 22 Gew.-% und Nickelkonzentrationen bis zu 16 Gew.-%, erhielten sie den folgenden Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \ln a_C^{St} = & \ln (0,048 \text{ Gew.-% C}) + (0,525 - \frac{300}{T}) \text{ Gew.-% C} - 1,845 + \frac{5100}{T} - \\ & - (0,021 - \frac{72,4}{T}) \text{ Gew.-% Ni} + (0,248 - \frac{404}{T}) \text{ Gew.-% Cr} - \\ & - (0,0102 - \frac{9,422}{T}) \text{ Gew.-% Cr}^2 \end{aligned} \quad (74)$$

Gl.(74) ist sowohl auf einphasige (Austenit) als auch auf zweiphasige (Austenit + Karbid) Legierungen anwendbar. Eigene Erfahrungen /95/ zusammen mit experimentellen Ergebnissen von Thorley et al. /132/ deuten an, daß diese Gleichung etwas zu hohe Werte für in Lithium aufgekohltes Probenmaterial, aber korrekte Resultate für entkohlte Stähle liefert.

Aus Gl.(73) folgt, daß im Gleichgewicht die Aktivität des Kohlenstoffs im Stahl und im Lithium identisch ist. Es sollte somit möglich sein, bei Kenntnis der Kohlenstoffaktivität mit Hilfe entsprechender thermodynamischer Zusammenhänge Kohlenstoffkonzentrationen im Lithium zu berechnen. Die erste Annahme geht davon aus, daß die Lithium-Kohlenstofflösungen das Henry'sche Gesetz erfüllen. Wird Graphit ebenfalls als Standardzustand des Kohlenstoffs gewählt so gilt,

$$a_C^{Li} = \gamma_C \cdot x_C^{Li} \quad (75)$$

wobei

$$x_C^{Li} = \text{Molenbruch des Kohlenstoffs im Lithium}$$

$$\gamma_C = \text{Aktivitätskoeffizient des Kohlenstoffs im Lithium}$$

Im Falle der Sättigung gilt $a_C^{Li} = \gamma_C \cdot x_{C,sat}^{Li}$, wobei $x_{C,sat}^{Li}$ die Löslichkeit in Molenbruch ist. Deshalb erhält man bei Sättigung, falls Graphit ebenso als Standardzustand gewählt wird,

$$a_C = a_{Gr} = 1 \quad (76)$$

$$\gamma_C = 1/x_{C,sat} \quad (77)$$

Durch Einsetzen von Gl.(77) in Gl. (75) erhält man schließlich

$$a_C^{Li} = \frac{x_C^{Li}}{x_{C,sat}^{Li}} \quad (78)$$

Für sehr niedrige Konzentrationen zeigt sich, daß x proportional c ist, wobei c die Konzentration in beliebigen Einheiten darstellt. Dies führt zu:

$$a_C^{Li} = \frac{c_C^{Li}}{c_{C,sat}^{Li}} \quad (79)$$

$c_{C,sat}^{Li}$ ist die Kohlenstofflöslichkeit im Lithium bezogen auf Graphit. Kohlenstoffaktivitäten lassen sich deshalb auch als Grad der Sättigung einer Lösung ausdrücken. Für diese Zwecke wurde auf die Löslichkeitsgleichung von Smith /36/ zurückgegriffen.

$$\ln c_{C,sat}^{Li} = 5,772 - \frac{3885}{T} \text{ (Gew.-% C)} \quad (80)$$

Kombiniert man Gl.(74) und Gl.(80) und die freie Bildungsenthalpie des Li_2C_2 /56/ in Verbindung mit der Grundbedingung ausgedrückt in Gl.(73), so erhält man aus Gl.(81) die tatsächliche Kohlenstoffkonzentration im Lithium.

$$\ln c_C^{Li} = 2 \ln a_C^{St} + 3,642 + \frac{3612}{T} \quad (81)$$

Der analytische Teil der Kohlenstoffbestimmung erfordert also lediglich die genaue Ermittlung der Kohlenstoffkonzentration in der Stahlfolie nach dem Versuch.

Aktivitäts- Konzentrationsbeziehungen für Stickstoff

Eine exakte Aktivitäts- Konzentrationsbeziehung für Stickstoff in Chrom-Nickelstählen, ähnlich dem System Stahl- Kohlenstoff, bestand bislang nicht. Die Aufgabe dieser theoretischen Abschätzung war es nun, mit Hilfe thermodynamischer Daten einen Zusammenhang zwischen beiden Größen herzustellen. Aus Abb. 7 ist ersichtlich, daß im interessierenden Temperaturbereich das Chromnitrid Cr_2N die stabilste Stickstoffverbindung in einem Chrom- Nickelstahl ist. Unter Verwendung der Stickstofflöslichkeit in Edelmetallen und der freien Bildungsenthalpie des Cr_2N ist es möglich, Stickstoffaktivitäten aus analytisch bestimmten Stickstoffkonzentrationen zu errechnen. Für die Stickstofflöslichkeit in einem 18 10 CrNi- Stahl gilt /147/:

$$\log c_{N,\text{sat}}^{\text{St}} = 1,733 - \frac{2830}{T} \quad (\text{Gew.-% N}) \quad (82)$$

Die freie Bildungsenthalpie des Cr_2N wurde /36/ entnommen.

$$\Delta G_{\text{Cr}_2\text{N}}^0 = -101,512 + 0,0497T \quad (\text{kJ/g-atom N}) \quad (83)$$

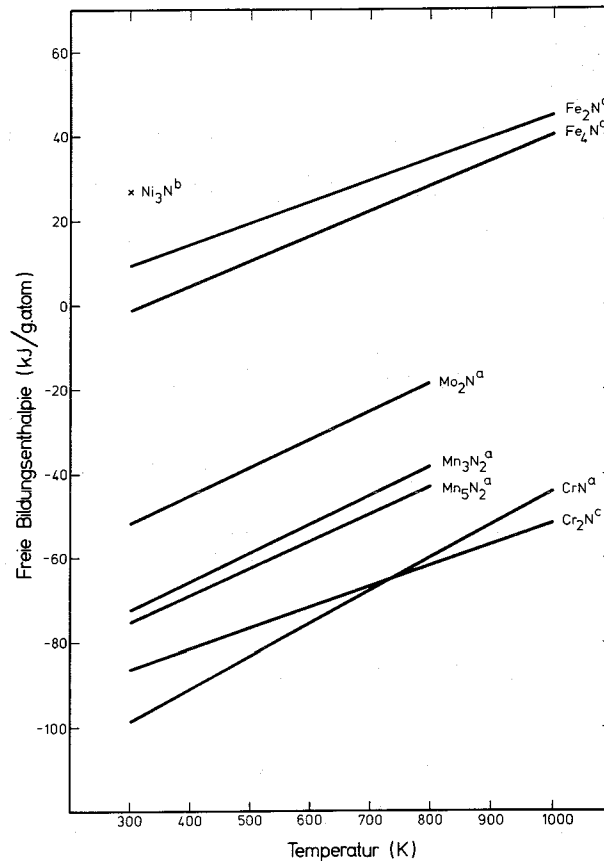
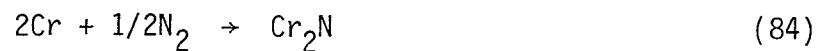


Abb. 7 : Freie Bildungsenthalpien der Nitride der wichtigsten Stahllegierungselemente (a: /59/, b: /185/, c: /186/)

Mit Hilfe der Gl. (82) und (83) lassen sich nun sowohl die Aktivitäts-Konzentrationsbeziehungen für gesättigte als auch für ungesättigte Stickstofflösungen herleiten.

Für die Bildung des Cr_2N gilt:



Die freie Enthalpie dieser Reaktion ergibt sich zu:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{Cr}_2\text{N}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Cr}_2\text{N}}}{a_{\text{Cr}}^2 \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2}} \quad (85)$$

Für den Fall des chemischen Gleichgewichts d.h. $\Delta G = 0$, und der Verwendung der Stickstoffaktivität anstelle des Stickstoffpartialdrucks ergibt sich folgender Zusammenhang.

$$\ln a_{\text{N}}^{\text{St}} = \frac{2\Delta G_{\text{Cr}_2\text{N}}^0}{RT} + 2 \ln a_{\text{Cr}_2\text{N}} - 4 \ln a_{\text{Cr}} \quad (86)$$

Läge eine ideal verdünnte Lösung des Chroms im Chrom-Nickelstahl vor so könnte man $a_{\text{Cr}} = x_{\text{Cr}}$ setzen, wobei x_{Cr} der Molenbruch des Chroms im Stahl ist. Frühere Untersuchungen haben aber nachgewiesen, daß die Abweichungen vom idealen Zustand nicht zu vernachlässigen sind /195/ d.h., der Aktivitätskoeffizient γ_{Cr} des Chroms im Stahl von 1 verschieden ist. Aus /195/ läßt sich für die Temperaturabhängigkeit von γ_{Cr} die nachfolgende Beziehung ableiten.

$$\ln \gamma_{\text{Cr}} = 2,44 - 1,33 \cdot 10^{-3} T \quad (87)$$

Eine Abhängigkeit von γ_{Cr} von der Chrom- bzw. Nickelkonzentration im Stahl konnte aus der Arbeit von Mazandarany /195/ nicht entnommen werden.

Die Umformung von Gl. (86) unter Berücksichtigung der Gl. (82), (83) und (87) sowie einem Wert von 0,1997 (18,75 Gew.-%) für den Molenbruch x_{Cr} des Chroms im Stahl, ergibt schließlich die in Gl. (88) dargestellte Aktivitäts-Konzentrationsbeziehung des Stickstoffs in einem 18 10 Chrom-Nickelstahl.

$$\ln a_{\text{N}}^{\text{St}} = - \frac{11401}{T} + 5,32 \cdot 10^{-3} T + 0,66 + 2 \ln c_{\text{N}}^{\text{St}} \quad (88)$$

Der Gültigkeitsbereich dieser Gleichung ist bis zur Sättigungsgrenze des Stickstoffs im Stahl gewährleistet.

Für die thermodynamische Herleitung der Lithium-Stickstoff-Aktivitäts-Konzentrationsbeziehung wurde entsprechend dem System Lithium-Kohlenstoff (Gl. (75) - (79)) verfahren. Die Daten der freien Bildungsenthalpie des

Li_3N (Gl. (89)) sowie der

$$\Delta G_{\text{Li}_3\text{N}}^0 = -163,72 + 0,139T \quad (\text{kJ/g-atom N}) \quad (89)$$

Löslichkeit des Stickstoffs im Lithium wurden /38/ bzw. /39/ entnommen. Somit erhält man als Aktivitäts-Konzentrationsbeziehung des Stickstoffs in Lithium folgende Abhängigkeit,

$$\ln a_{\text{N}}^{\text{Li}} = -\frac{14820}{T} + 8,372 + \ln c_{\text{N}}^{\text{Li}} \quad (90)$$

wobei c_{N}^{Li} in Gew.-% anzugeben ist.

Durch Kombination der Gl. (89) und (90) erhält man schließlich die gewünschte mathematische Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration im Lithium von der entsprechenden Konzentration im Stahl.

$$\ln a_{\text{N}}^{\text{Li}} = 2 \ln c_{\text{N}}^{\text{St}} + \frac{3419}{T} - 7,713 + 5,324 \cdot 10^{-3}T \quad (91)$$

Ähnlich wie im Falle des Kohlenstoffs besteht die wesentliche Aufgabe darin, die Stickstoffkonzentration im Stahl nach dem Versuch möglichst genau zu bestimmen.

7.2.3. Vakuumdestillation

Die chemische Analyse geringer Mengen an Verunreinigungen in den Alkalimetallen gelingt nach der Abtrennung des reinen Metalls von den gelösten Bestandteilen. Dabei hat sich die Anreicherung der gelösten Stoffe durch Vakuumdestillation seit Jahren bewährt. Zur Durchführung dieser Methode werden lediglich ein gasdichtes evakuierbares Destillationsgefäß, in das ein mit Alkalimetall gefüllter Tiegel eingehängt werden kann, ein Pumpstand sowie ein HF-Generator zur induktiven Beheizung des Tiegels benötigt. Auf diese Weise wurden die Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium zur Nichtmetallbestimmung destilliert. Die weitaus häufigste Anwendung fand dabei aber die Vakuumdestillation bei der Sauerstoffbestimmung im Natrium. Für das Lithium kann allerdings die Vakuumdestillation noch nicht als etablierte Methode zur Bestimmung von Verunreinigungen angesehen werden.

Der erschwerende Umstand ist dabei die höhere Siedetemperatur des Lithiums (823 - 873K) und die Reaktivität gegenüber vielen Werkstoffen. Eigene Erfahrungen mit der Lithiumdestillation offenbarten sowohl Probleme mit dem Tiegelmateri al als auch mit dem Glas des verwendeten Destillationsgefäßes. Infolge der wesentlich höheren Destillationstemperatur kann das Lithium mit Al_2O_3 -Tiegeln vollständig reagieren /182/, andererseits aber auch die Wände des relativ kalten Destillationsgefäßes aus Glas unter Ribbildung angreifen. Verbesserungsmöglichkeiten könnten in der Verwendung von Armco-Eisentiegeln, die sich besser induktiv ankoppeln lassen und kürzere Destillationszeiten bei niedrigeren Wandtemperaturen ermöglichen, liegen. Zur eigentlichen Bestimmung der Nichtmetallgehalte im Destillationsrückstand werden die Proben anschließend einer chemischen Analyse zugeführt. Eine ausführliche Übersicht zu den einzelnen Methoden ist der Arbeit von Schneider et al. /148/ zu entnehmen.

7.2.4. Andere Methoden

Neben den bisher beschriebenen Möglichkeiten der Nichtmetallbestimmung in Alkalimetallen hat sich in den letzten Jahren vor allem durch Arbeiten an der Universität Nottingham die "Electrical-Resistivity"-Methode, d.h. die Messung des elektrischen Widerstands von Lithium-Nichtmetalllösungen, durchgesetzt /37, 41, 44, 149/. Die Methode begründet sich dabei auf der Tatsache, daß ausgehend von reinem Lithium eine Zugabe von Nichtmetallen immer eine Erhöhung des elektrischen Widerstands bewirkt. So ergibt sich z.B. pro Mol-% Stickstoff eine Zunahme um $7 \cdot 10^{-8} \Omega$. Besitzt man nun eine Eichkurve des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von bestimmten Nichtmetallgehalten, so lassen sich damit auch in Lösungen unbekannter Zusammensetzung durch Widerstandsmessungen die entsprechenden Gehalte ermitteln. Dabei nimmt der Widerstand linear mit steigender Nichtmetallkonzentration zu /150/. Die Methode hat in einer Vielzahl von Untersuchungen bewiesen, daß sie nicht nur zur Nichtmetallbestimmung geeignet ist, sondern auch die Möglichkeit gibt, chemische Reaktionen im Lithium zu verfolgen. So konnte sehr deutlich nach der Zugabe von Kohlenstoff zu einer Lithium-Stickstofflösung eine sofortige zeitlich lineäre Abnahme des Widerstands auf einen nahezu konstanten Wert festgestellt werden /37/. Die Analyse des Destillationsrück-

stands ergab ausschließlich das Vorhandensein der nach Gl.(62) gebildeten Verbindung Li_2NCN . Der Steilabfall des Widerstands läßt sich somit direkt auf die Abbindung von zwei Stickstoff bzw. einem Kohlenstoffatom pro Mol gebildetem Li_2NCN zurückführen. Eine Begrenzung der Anwendbarkeit dieses Verfahrens könnte aber aus der geringen Empfindlichkeit bei Nichtmetallkonzentrationen im ppm-Bereich gegeben sein. Weiterhin zeigt sich, daß diese Methode sehr störanfällig auf dritte Stoffe reagiert. Bei etwas höheren Gehalten stellt die "Electrical-Resistivity"-Methode allerdings eine echte Alternative zu den bisher etablierten Analyseverfahren dar.

7.3. Bestimmung der Metallgehalte

Die Bestimmung der Metallgehalte im Lithium geschieht nach den gleichen Grundprinzipien wie die Nichtmetallanalyse, d.h. im wesentlichen mit Hilfe der Vakuumdestillation und anschließender Lösung des Rückstands in bidestilliertem Wasser oder ultrapurer Säure und nachfolgender Atom-Absorption oder Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Vor der eigentlichen AAS- oder RFA-Bestimmung kann allerdings noch eine Anreicherung in einem geeigneten Gruppenfällungsmittel erfolgen /151/. Bei entsprechend hohen Metallgehalten kann aber eventuell auf eine Destillation verzichtet und das Lithium direkt hydrolysiert werden. Eine genaue und ausführliche Beschreibung aller Verfahren wird ebenfalls in /148/ gegeben.

7.4. Reinigung des Lithiums

Die große Anzahl der bisher durchgeführten Untersuchungen hat eindeutig gezeigt, daß die Gehalte der nichtmetallischen Verunreinigungen Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff einen starken Einfluß auf das Korrosionsverhalten der meisten Werkstoffe in flüssigem Lithium ausüben. Das hat zur Folge, daß das Lithium im vom Hersteller gelieferten Zustand, im Hinblick auf einen späteren Einsatz in einem Fusionsreaktor, wegen seiner Korrosivität noch nicht brauchbar ist. Da eine weitgehende Verminderung der Gehalte an Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff wie man aus Abb. 8 erkennen kann, mit einer Kaltfalle aber nicht möglich ist, muß eine selektive Entfernung der Verunreinigungen mit verschiedenen Methoden erfolgen. Die Verringerung der oxidischen Bestandteile in dynamischen Lithiumsystemen wird am besten mit Hilfe einer Kaltfalle, die bei Temperaturen knapp oberhalb des Schmelzpunkts des Lithiums

betrieben wird (463K), erreicht. Durch die Unterschreitung der temperaturabhängigen Löslichkeitsgrenze des Oxids im Lithium findet eine Ausfällung mit anschließender Ablagerung in der Kaltfalle statt. Der Wirkungsgrad der Kaltfalle hängt deutlich davon ab, ob man es mit einer statischen, d.h. einer Diffusions-Kaltfalle, oder mit einer von langsam fließendem Lithium durchströmten Kaltfalle zu tun hat. Im letzteren Fall lassen sich Sauerstoffgehalte in der Größenordnung von etwa 4 - 6 wppm erzielen. Es muß dabei lediglich gewährleistet sein, daß durch entsprechende konstruktive Maßnahmen ein Zurückhalten der ausgeschiedenen Oxide gegeben ist.

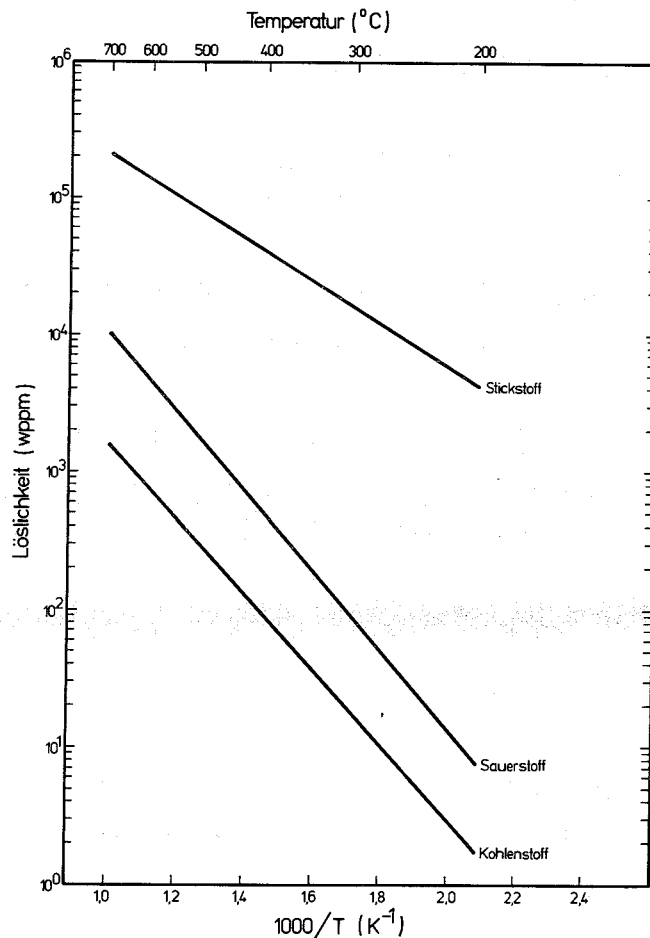
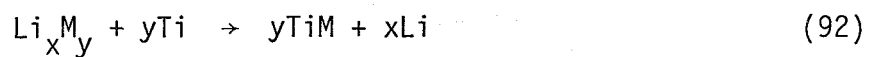


Abb. 8: Löslichkeiten von Kohlenstoff /33/, Stickstoff /36/ und Sauerstoff /39/ in flüssigem Lithium

Wegen der zu hohen Löslichkeit des Stickstoffs bei der realisierbaren Kaltfallentemperatur muß deshalb ein anderer Weg zur Verringerung dieser Verunreinigung gegangen werden. Dies geschieht am sinnvollsten mit einer sogenannten Heißfalle, d. h. einer Getterung mit einem für Stickstoff affinen

Material bei hohen Temperaturen. Als Gettermaterial findet aufgrund thermodynamischer Gegebenheiten Titan in der Form von Titanschwamm die häufigste Verwendung. Die Gettertemperatur liegt sowohl aus Gründen der Thermodynamik, als auch der Kinetik der stattfindenden Reaktionen üblicherweise bei 973K. Obwohl die Kohlenstofflöslichkeit nach Yonco /39/ relativ gering ist und somit eine Entfernung aus dem Lithium mit einer Kaltfalle möglich sein müßte, hat sich ebenfalls die Getterung mit Titan bei 973K als effektivstes Verfahren durchgesetzt. Mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen ist es möglich, den im Gleichgewicht verbleibenden Verunreinigungsgehalt im Lithium zu berechnen,



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{TiM}}^y \cdot a_{\text{Li}}^x}{a_{\text{Ti}}^y \cdot a_{\text{Li}_x\text{M}_y}} \quad (93)$$

wobei ΔG die freie Bildungsenthalpie der Verbindung TiM ($M = \text{N}, \text{C}$), ΔG^0 die freie Standardbildungsenthalpie dieser Reaktion und a die entsprechenden Aktivitäten bedeuten.

Da sowohl das Lithium, das Titan sowie das gebildete TiM als reine Phasen vorliegen, können die entsprechenden Aktivitäten als 1 angenommen werden. Somit ergibt sich im Gleichgewicht bei $\Delta G = 0$,

$$\ln a_{\text{Li}_x\text{M}_y} = \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (94)$$

mit
$$\Delta G^0 = yG_{\text{TiM}}^0 + xG_{\text{Li}}^0 - yG_{\text{Ti}}^0 - G_{\text{Li}_x\text{M}_y}^0 \quad (95)$$

Unter der Annahme der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für verdünnte Lösungen ergibt sich schließlich der verbleibende Nichtmetallgehalt $c_{\text{Li}_x\text{M}_y}$ zu,

$$c_{\text{Li}_x\text{M}_y} = c_{\text{Li}_x\text{M}_y, \text{sat}} \cdot a_{\text{Li}_x\text{M}_y} \quad (96)$$

wobei $c_{\text{Li}_x\text{M}_y, \text{sat}}$ die entsprechende Nichtmetalllöslichkeit im Lithium bedeutet. Die Einheiten von c sind dabei willkürlich festlegbar und hängen im Prinzip von der verwendeten Löslichkeitsgleichung für $c_{\text{Li}_x\text{M}_y}$ ab. Unter der Annahme der Getterung von Kohlenstoff und Stickstoff ergäben sich aus den Gl. (92) - (96) Konzentrationen, die sich im ppb-Bereich bewegen würden. In der Praxis lassen sich solch niedrige Gehalte allerdings nicht realisieren, da immer Kohlenstoff- bzw. Stickstoffquellen vorhanden sind (Behälterwerk-

stoffe!) und ein mehr oder weniger starkes kontinuierliches Nachliefern, allerdings auf relativ niedrigem Niveau, ermöglichen. Erfahrungen aus vielen Untersuchungen haben gezeigt, daß das Gewichtsverhältnis Titan/Lithium etwa 1:3 bis 1:5 betragen soll. Die schon angedeutete Verwendung von Titanschwamm gegenüber Titanfolien hat den Vorteil der entschieden größeren wirksamen Oberfläche.

Die schon im Zusammenhang mit der Bestimmung von Verunreinigungen im Lithium erwähnte Methode der Vakuumdestillation bietet sich aber auch als Reinigungsmöglichkeit, allerdings mehr für kleinere Mengen Lithium, an. In diesem Fall ist lediglich dafür Sorge zu tragen, daß das abdestillierte Lithium wieder aufgefangen und einer erneuten Verwendung zugeführt wird, ohne daß es kontaminiert werden kann. Eine genauere Beschreibung des Verfahrens sowie Angaben zur Anwendung sind /31/ zu entnehmen. Allerdings haben die Erfahrungen gezeigt, daß Stickstoff und Wasserstoff nur schwerlich auf diese Weise abzutrennen sind, da sich Lithiumnitrid bzw. Lithiumhydrid schon unterhalb der Destillationstemperatur zu zersetzen beginnt. Eine Rekombination des so freigesetzten Stickstoffs und Wasserstoffs mit dem im kälteren Teil der Apparatur kondensierten Lithium kann deshalb nicht ausgeschlossen werden /31/.

8. Literaturübersicht zur Korrosion von Vanadium bzw. Vanadinlegierungen in flüssigem Lithium

Die Anzahl der Veröffentlichungen über die Verträglichkeit von Vanadium und Vanadinlegierungen mit flüssigem Lithium ist im Vergleich zu den austenitischen und ferritischen Stählen gering. Die wenigen vorliegenden Arbeiten stammen dabei alle aus den sechziger bzw. frühen siebziger Jahren. Als Ursache hierfür läßt sich anführen, daß vor dem jetzt entstandenen Interesse im Rahmen der weltweiten Fusions- Energieprojekte keinerlei Bedarf an einer technischen Anwendung der Vanadinlegierungen in flüssigem Lithium bestand. Deshalb erfolgten mit Vanadinlegierungen systematische Untersuchungen, wie sie für die Stähle durchgeführt wurden, nicht.

Die ersten Ergebnisse zur Lithiumverträglichkeit von Vanadium wurden von Hoffman /152/ veröffentlicht. Reines Vanadium mit 1500 wppm O_2 , 1400 wppm C, 400 wppm N_2 und 1 wppm H_2 wurde unter statischen und halb- dynamischen (Schaukelkapsel) Bedingungen bei 1089K 100 Stunden ausgelagert. Das Lithium enthielt dabei etwa 200 - 600 wppm Stickstoff sowie 100 - 400 wppm Sauerstoff. Die Proben aus dem statischen Experiment zeigten nach Versuchsende eine Gewichtszu-

nahme von 13 g/m^2 , jene aus der Hochtemperaturzone (1089K) des dynamischen Tests etwa 2 g/m^2 Gewichtsverlust, während die entsprechenden Proben aus der Tieftemperaturzone (755K) keine Gewichtsänderungen auswiesen. Freed und Kelly /153/ berichteten über ein ähnliches dynamisches Experiment mit Temperaturen zwischen 1144 und 924K bei einer Versuchsdauer von 1194h. Angaben zur Lithiumreinheit wurden nicht gemacht. Die qualitativen Resultate offenbarten keinen Angriff in der Hochtemperaturzone und keine Abscheidungen im Tieftemperaturbereich.

DiStefano /154/ berichtete über eine isotherme Versuchsserie bei 1089K über 100 Stunden. Die Versuchskapseln waren ebenso wie das Probenmaterial aus Vanadium. Die Vanadiumfolien wurden vor den eigentlichen Experimenten mit bis zu 2200 wppm Sauerstoff beladen und anschließend einer Homogenisierungsglühung unterzogen. Mikrohärtemessungen dienten zur Überprüfung der gleichmäßigen Verteilung des Sauerstoffs. Alle Proben wiesen allerdings nach den Versuchen deutlich geringere Sauerstoffgehalte auf. Die Proben mit 2200 wppm erfuhren eine Reduktion auf etwa 180 wppm. Eine Penetration konnte unabhängig vom Sauerstoffgehalt bei keiner der Folien festgestellt werden.

In einer späteren Arbeit von DeVan und Klueh /155/ wurden Ergebnisse über Experimente mit Vanadium in Vanadiumkapseln sowie V 20Ti-Proben in Molybdänkapseln im Temperaturbereich von 881 bis 1273K veröffentlicht. In allen Fällen erfolgte eine Abgabe des Sauerstoffs an das Lithium, obwohl der Li_2O -Gehalt oberhalb der Sättigungskonzentration lag. Es wurden ebenfalls keine Anzeichen für eine Penetration durch Lithium gefunden. In reinem Vanadium wurde der Sauerstoffgehalt bei 973K von ursprünglich 1336 wppm auf <15 wppm erniedrigt. Die Legierung V 20Ti wurde bei Temperaturen von 1073 und 1273K ebenfalls entoxidiert, wobei der Vorgang allerdings etwas träger als im Vergleich zum Vanadium verlief. Nach dem 1273K-Versuch konnte zudem noch ein Massetransport zwischen der Molybdänkapsel und den V 20Ti-Proben festgestellt werden. Beide Autoren folgerten aus diesen Befunden, daß die Erniedrigung der Sauerstoffgehalte für Legierungen deren Festigkeit auf gelöstem Sauerstoff oder der Ausscheidung von Oxidteilchen beruht, eine deutliche Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bedeutet.

Borgstedt /28/ berichtete über Tests von Vanadium sowie der Legierung V 3Ti 15Nb bei 973K über 310 bzw. 500 Stunden. Alle Versuche erfolgten in Kapseln aus dem Stahl X 2 CrNiMo 18 10. Die Gewichtskontrolle ergab, daß die Vana-

diumfolien eine Gewichtszunahme von $2,9 \text{ g/m}^2$ erfahren hatten. Weiterhin zeigte sich, daß der Sauerstoffgehalt des reinen Vanadiums von ursprünglich 1450 wppm nach 310 h auf 570 bzw. nach 500 h auf 275 wppm reduziert wurde. Der Kohlenstoffgehalt stieg im Gegensatz dazu von 800 auf 1300 wppm, als Folge der Verwendung eines unstabilierten Stahls als Kapselwerkstoff. Als Resultat der Entoxidation konnte bis zu einer Tiefe von etwa $100 \mu\text{m}$ ein lokaler Angriff, der zur Bildung von Hohlräumen geführt hatte, beobachtet werden. Härtemessungen an Korrosionsproben ergaben im Mittel Werte um $190 \text{ HV } 0,025$, wobei die Ausgangshärte etwa $155 \text{ HV } 0,025$ betrug. Die Legierung V 3Ti 15Nb erfuhr während der Lithiumexposition eine Gewichtszunahme von $4,4 \text{ g/m}^2$. Das Ergebnis der chemischen Analyse zeigte, daß aus dieser Legierung der Sauerstoff nicht herausgelöst wurde, aber eine deutliche Kohlenstoffzunahme von 480 auf 1055 wppm zu verzeichnen war. Als Kohlenstoffquelle konnte auch hier das unstabilierte Kapselmaterial identifiziert werden. Nach den metallographischen Befunden entstand durch die Aufkohlung an der Oberfläche eine etwa $50 \mu\text{m}$ dicke innere Korrosionszone.

In späteren Untersuchungen berichtete Borgstedt /27, 30, 94/ weiterhin über die Verträglichkeit der Legierungen V 5Ti 2Cr, V 3Ti 5Nb 10Cr und V 3Ti 1Si bei 973K und Versuchszeiten zwischen 500 und 1000 Stunden. Als Kapselwerkstoffe kamen sowohl der unstabilierte Stahl X5 CrNiMo 18 10 als auch der stabilisierte Stahl X10 CrNiMoTi 18 10 zum Einsatz. Im Falle der Legierung V 5Ti 2Cr ergaben sich unabhängig vom Kapselwerkstoff, nahezu keine Veränderungen im Sauerstoffgehalt. Die Gehalte an Kohlenstoff in der Vanadinlegierung zeigten aber bei Verwendung der unstabilierten Stahlkapsel eine Zunahme von 550 auf 1200 wppm, während im Falle des stabilisierten Kapselwerkstoffs ein leichter Rückgang auf 400 wppm festzustellen war. Mikrohärtmessungen bestätigten diese Befunde durch unterschiedliche Randzonenversprödungen. Während bei der Verwendung der Kapseln aus unstabiliertem Stahl deutliche Härtezunahmen bis in Tiefen von etwa $50 \mu\text{m}$ gemessen wurden, konnten nach den gleichen Experimenten, allerdings in stabilisierten Stahlkapseln, nur leichte Versprödungen bis etwa $20 \mu\text{m}$ beobachtet werden. Eine Beeinflussung der Stickstoffaufnahme durch den Behälterwerkstoff hatte nicht stattgefunden. In beiden Arten von Kapseln verläuft die Austauschreaktion am Beispiel der Legierung V 3Ti 5Nb 10Cr, nach einem parabolischen Zeitgesetz. Die absoluten Werte betrugen dabei bei 973K ausgehend von 200 wppm, etwa 3100 wppm nach 500 Stunden sowie 4300 wppm nach 1000 Stunden.

Diese drastische Stickstoffaufnahme führte bei dieser Legierung zu einer deutlich erkennbaren Ausbildung von Versprödungszonen.

In Bezug auf den Sauerstoffaustausch zeigte die Legierung V 3Ti 1Si ein erwartetes Verhalten. Es ergab sich nach 500 Stunden bei 973K lediglich ein leichter Rückgang von 1000 auf 900 wppm. Der Kohlenstoffgehalt zeigte allerdings bei Verwendung der unstabilisierten Stahlkapsel eine Zunahme nach 500 Stunden von 430 auf 1550 wppm. Stabilisierte Stähle waren auch wie im Falle der beiden anderen Legierungen in der Lage, die Aufkohlung auf ein erträgliches Maß zu reduzieren. Casteels /156/ berichtete über Untersuchungen der Legierung V 20Ti in einem gepumpten Lithiumkreislauf. Die Proben befanden sich dabei in der Hochtemperaturzone des Kreislaufs bei 673K, während die Temperatur der Niedertemperaturzone etwa 623K betrug. Das Lithium wurde vor dem Versuch bei 973K durch Getterung mit Titan gereinigt. Nach 833 Stunden und einer Lithiumgeschwindigkeit von 0,87 m/s ergab sich aus Gewichtsverlustmessungen, eine Korrosionsrate von 1 - 2,6 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$. Dieser Wert lag etwa um einen Faktor Hundert unter den entsprechenden Korrosionsraten der gleichzeitig mituntersuchten CrMn-Stähle. Die Oberfläche der Vanadiumlegierung zeigte nach dem Versuch eine leichte Aufräuhung, allerdings ohne erkennbaren Korrosionsangriff. Analysen mit der Mikrosonde offenbarten einen Verlust an Titan, der aber durch eine Aufnahme von Eisen gewichtsmäßig nahezu ausgeglichen wurde. Die im gleichen Versuch im Niedertemperaturbereich ausgelagerten V 20Ti-Proben wiesen dagegen eine deutlich andere Oberflächenmorphologie auf. Alle Folien waren nach dem Experiment mit einer Schicht, die hohe Gehalte an interstitiellen Elementen aufwies, bedeckt.

Im Gegensatz zu Casteels, der für seine Studien der Legierung V 20Ti einen Lithiumkreislauf aus dem Stahl AISI-316 verwendete, benutzte Smith /107/ für seine Korrosionsuntersuchungen einen vollständig aus der Legierung V 15Cr gefertigten gepumpten Kreislauf. Zum Schutz vor einer atmosphärischen Oxidation waren die V 15Cr-Rohre mit dem Stahl AISI-304 überzogen. In der Anfangszeit wurde der Kreislauf hauptsächlich für analytische Untersuchungen, wie Lithiumprobenentnahmen sowie der Folienexposition verschiedener Werkstoffe zur Bestimmung der Verteilung von Wasserstoff und Stickstoff zwischen dem Lithium und den Folienwerkstoffen, verwendet. Es zeigte sich dabei, daß die Wasserstoffgehalte nach Versuchen bei 873K und Versuchszeiten von 110 - 470 Stunden, in den Vanadiumfolien bzw. den Folien aus der

Legierung V 5Ti 15Cr äußerst gering waren d.h., aufgrund der Verteilungsgleichgewichte eine Tendenz des Verbleibens des Wasserstoffs im Lithium beobachtet wurde. Diese Tatsache ist besonders wichtig für zukünftige Fusionsanlagen, die flüssiges Lithium als Blanket bzw. Vanadinlegierungen als Strukturwerkstoffe verwenden. Infolge anderer thermodynamischer Gegebenheiten zeigten sowohl die Folien aus Vanadium als auch die aus der Legierung V 5Ti 15Cr deutliche Stickstoffaufnahmen nach Experimenten bei 873K und Versuchszeiten bis zu 470 Stunden. Im Falle des Vanadiums stieg der Stickstoffgehalt von anfänglich 396 wppm auf maximal 836 wppm, während für die Legierung eine Zunahme von 778 wppm auf etwa 950 wppm beobachtet wurde. Eine abschließende Untersuchung des V 15Cr-Rohrmaterials nach über 10000 h Betriebszeit bei 873K ergab günstige Resultate, die einen späteren Einsatz in einem Fusionskraftwerk, wenn man lediglich den Korrosionsaspekt berücksichtigt, möglich erscheinen lassen /157/.

In der Vergangenheit befaßten sich die Untersuchungen fast ausschließlich mit Verträglichkeitsproblemen der Vanadinlegierungen in statischen Systemen. Es besteht deshalb ein Mangel an Informationen über die Korrosionsbeständigkeit von Vanadinlegierungen in strömendem Lithium bei Temperaturen zwischen 823 und 873K. Dabei ist ein besonderes Augenmerk auf die Nichtmetallgehalte im Lithium sowie auf die durch den Nichtmetallaustausch in den Vanadinlegierungen verursachten mikrostrukturellen Veränderungen zu richten.

9. Experimentelles

9.1. Versuchswerkstoffe und deren Vorbehandlung

9.1.1. Lithium

Das sowohl für die statischen Kapselexperimente als auch zur Füllung des Kreislaufs verwendete Lithium wurde in technischer Qualität in Form von Stäben von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, geliefert. Vor der eigentlichen Verwendung des Lithiums mußte eine Verminderung der Gehalte an Fremdstoffen erfolgen. Die für die statischen Versuche benötigten geringen Lithiummengen wurden in einer Argon-Schutzgasbox gereinigt. Dazu wurde das Lithium für mehrere Stunden auf einer Temperatur kurz oberhalb des Schmelz-

punkts gehalten, wobei die auf der Oberfläche schwimmende Oxid/Nitridhaut entfernt wurde. Die anschließend analytisch bestimmten verbliebenen Verunreinigungen sind Tab.1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Gehalte des Lithiums an metallischen Verunreinigungen

Element	Konzentration wppm	Element	Konzentration wppm
Fe	34	Cd	< 5
Cr	4	Ag	< 5
Ni	10	Bi	< 3
Mn	< 1	Sn	< 5
Co	< 1	Ca	43
Cu	< 1		

Über die Reinigung des Lithiums das zur Füllung des Kreislaufs verwendet wurde soll hier nicht berichtet werden, da dies im Rahmen der Kreislaufbeschreibung geschieht.

9.1.2. Vanadium

Die Proben aus Reinvanadium hat die Firma Goodfellow Ltd., Cambridge GB, als dünne Bleche der Abmessungen 150 x 150 x 0,5 mm geliefert. Vor der eigentlichen Verwendung in den Kreislaufexperimenten wurden die Bleche in Proben von 40 x 10 x 0,5 mm aufgeteilt. Zur Beseitigung der durch diesen Schneidvorgang bedingten inneren Spannungen sowie zur Homogenisierung des Gefüges, erfolgte anschließend eine einstündige Vakuumglühung bei 1253K. Die Mikrohärtigkeit dieses Gefügestands betrug nach der Wärmebehandlung etwa 100 HV 0,025. Die folgenden Nichtmetallgehalte ergaben sich aus den nach der Glühung vorgenommenen chemischen Analysen.

Stickstoff: <100 wppm

Kohlenstoff: 220 wppm

Sauerstoff: 245 wppm

Das Gefüge des Reinvanadiums nach der Wärmebehandlung ist in Abb. 9 dargestellt. Als Ätzmittel wurde eine Mischung aus 30 ml Glyzerin, 10 ml HNO_3 (65 %ig) und 20 ml HF (40 %ig) benutzt. Die Ätzdauer erfolgte nach Augenschein und betrug im allgemeinen etwa 20 Sekunden.

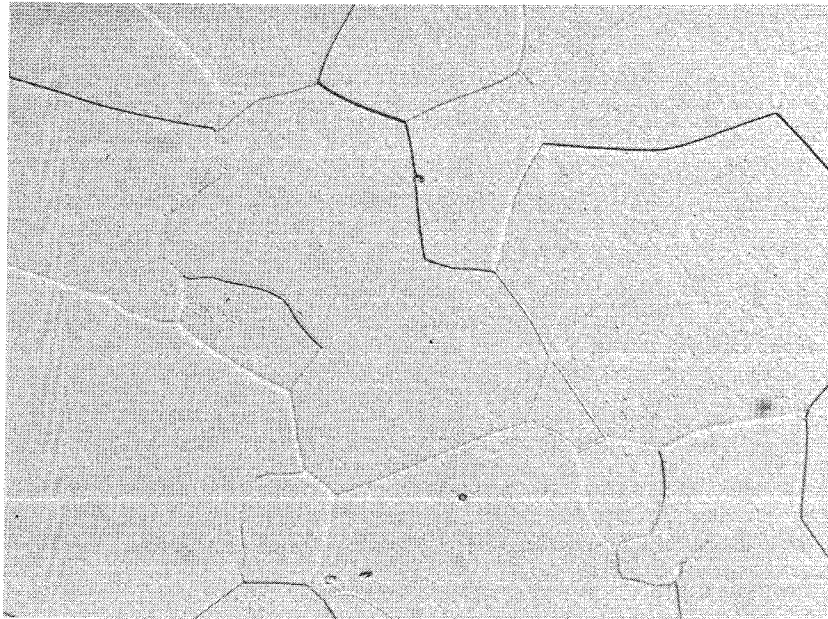


Abb. 9: Gefüge des Reinvanadiums nach der Wärmebehandlung (1 h geglüht im Vakuum bei 1253K, Vergrößerung 1000 : 1)

9.1.3. V 3Ti 1Si

Die Legierung V 3Ti 1Si wurde in Form von Blechen der Abmessungen 160 x 160 x 0,7 mm von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, hergestellt. Für den Einsatz im Lithiumkreislauf wurden diese in Proben der Abmessungen 40 x 10 x 0,7 mm zerteilt. Zur Erzielung eines homogenen Gefüges sowie zur Beseitigung der durch den Schneidvorgang erzeugten Verfestigung wurden alle Korrosionsproben einer 30-minütigen Vakuumglühung bei 1423K unterzogen. Die Mikrohärtigkeit dieses Gefüges betrug nach dieser Wärmebehandlung 185 HV 0,025. Die analytisch bestimmten Konzentrationen der Legierungselemente sowie der nichtmetallischen Verunreinigungen sind Tab. 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Gehalte der Legierungselemente sowie der nichtmetallischen Verunreinigungen in der Legierung V 3Ti 1Si

Element	Konzentration Gew.-%	Element	Konzentration Gew.-%
Ti	4,25	N	0,024
Si	1,10	C	0,040
V	Rest	O	0,100

Das Gefüge der Legierung V 3Ti 1Si nach der Wärmebehandlung ist der Abb. 10 zu entnehmen. Wie man deutlich erkennen kann, besteht eine Vorzugsorientierung einer zweiten Phase parallel zur Querrichtung der Korrosionsproben. Mit Hilfe der Elektronenbeugung konnte nachgewiesen werden, daß es sich dabei um TiO-Ausscheidungen handelt /158/. Das Ätzmittel sowie die Ätzdauer entsprachen den Bedingungen des Reinvanadiums. Weiterhin sind starke Zerklüftungen und Unebenheiten als Reste des Umform- und Walzvorgangs in Abb. 11 gut zu erkennen. Dies wird später bei der Deutung des Korrosionsangriffs von besonderer Bedeutung sein.

9.1.4. Chrom-Nickelstahl AISI-304

Dieser amerikanische Stahl wurde sowohl für die Folienäquibrierung in den statischen Kapselexperimenten als auch zur Bestimmung der Nichtmetallgehalte des Lithiums in den Kreislaufversuchen eingesetzt. Für diese Zwecke wurde er als Folie mit einer Dicke von 25 bzw. 50 μm von der Firma Goodfellow Ltd., Cambridge U.K., in den Abmessungen 150 x 150 mm, bezogen. Nach dem Zerschneiden in Folien der Größe 40 x 10 x 0,05 mm, erfolgte eine 15-minütige Vakuumglühung bei 1323K zur Beseitigung jeglicher Vorverformung sowie zum Einstellen eines homogenen Gefüges. Die chemische Zusammensetzung nach dieser Behandlung ist in Tab. 3 aufgeführt.

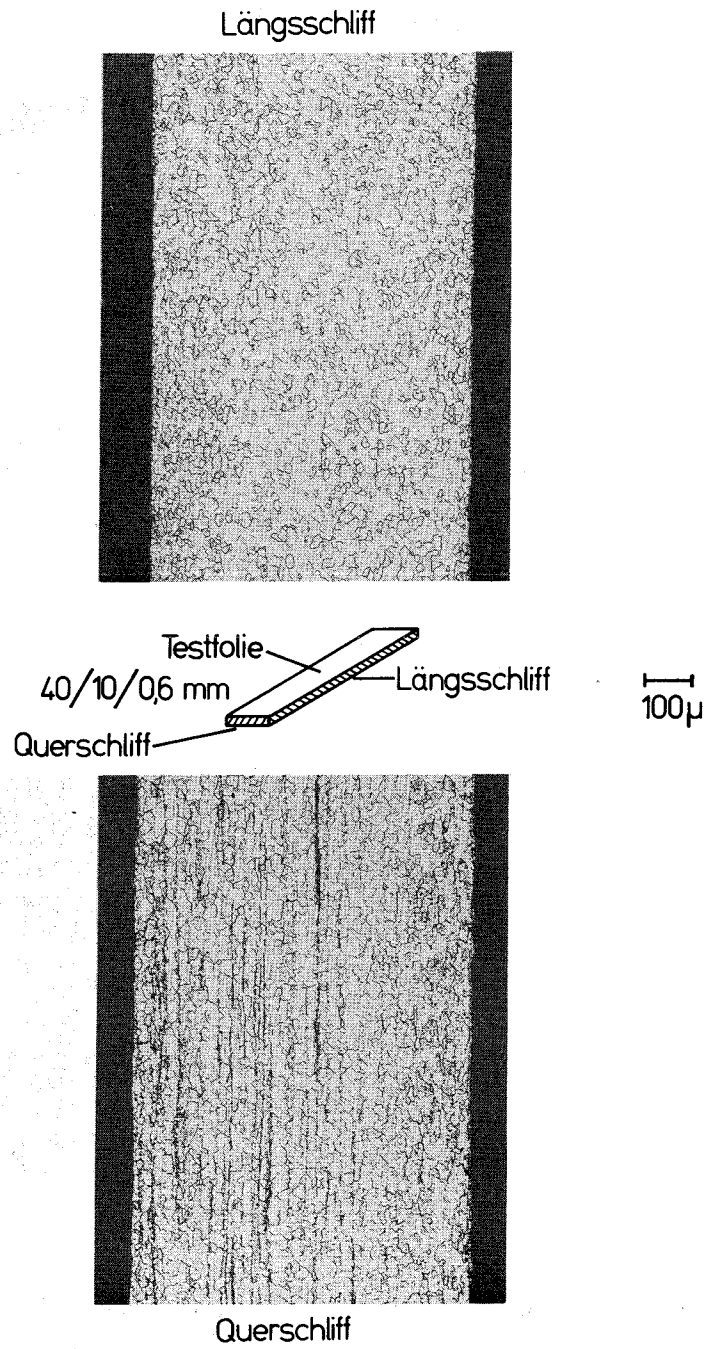
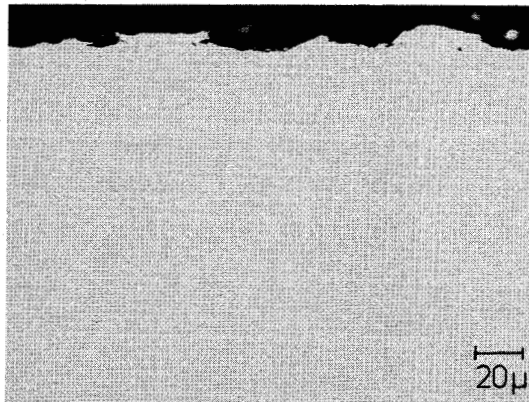
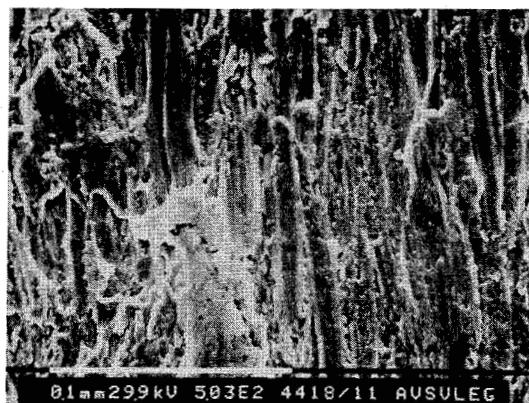


Abb. 10: Gefüge der Legierung V 3Ti 1Si nach der Wärmebehandlung (0,5 h
geglüht im Vakuum bei 1423K)

Querschliff

metallograph. Aufnahme



REM-Aufnahme

Abb. 11: Oberflächenrauigkeiten der Legierung V 3Ti 1Si, dargestellt als metallographischer Querschliff bzw. REM-Aufnahme

Tabelle 3: Gehalte der Legierungselemente im Stahl AISI-304

Element	Konzentration Gew.-%	Element	Konzentration Gew.-%
Cr	18,75	O	0,0073
Ni	8,86	N	0,045
Mn	1,81	C	0,091
S	0,0075	Fe	Rest

Die nach der Lösungsglühung vorliegende Mikrostruktur ist in Abb. 12 als voll austenitisches Gefüge deutlich erkennbar.

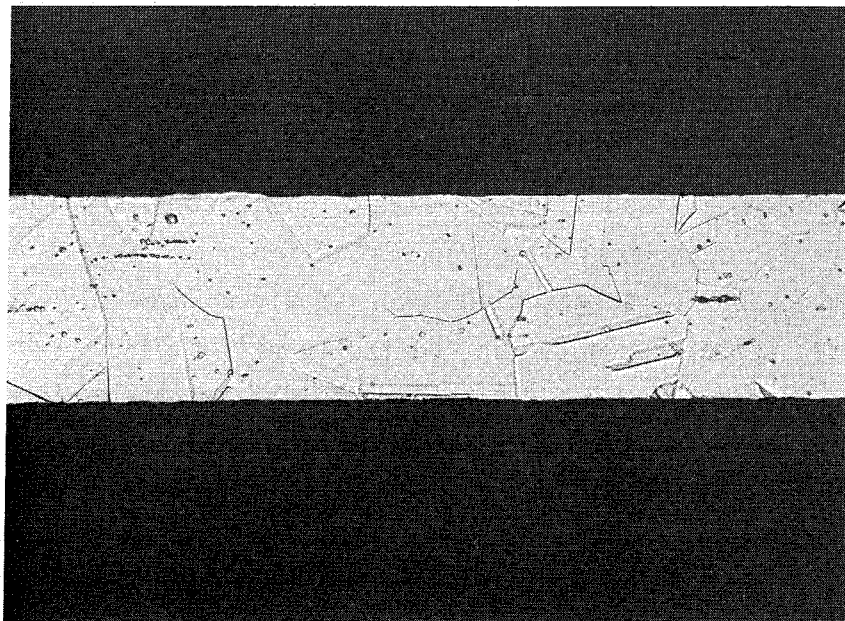


Abb. 12: Gefüge des Chrom-Nickelstahls AISI-304 nach der Wärmebehandlung (15 min lösungsgeglüht im Vakuum bei 1323K)

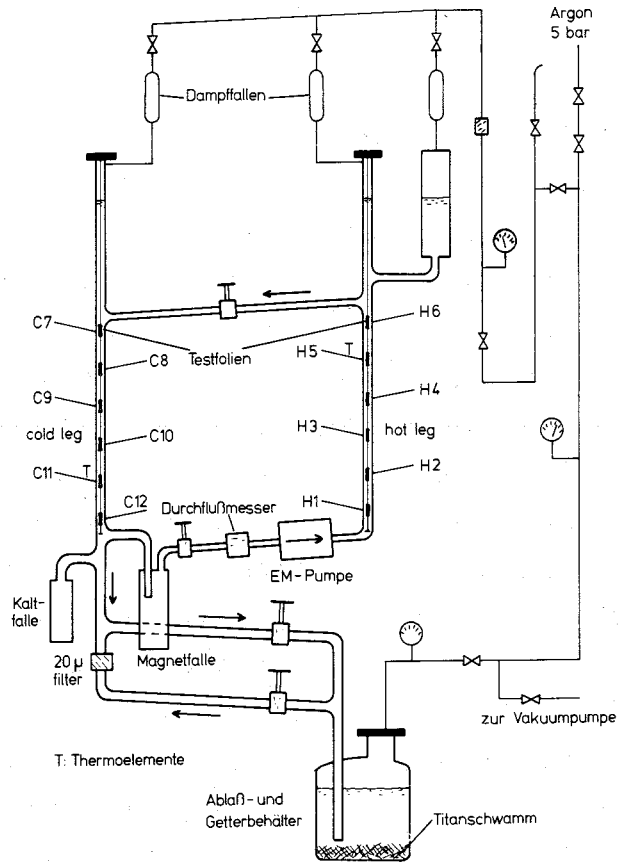
9.2. Kapselexperimente

In Kapitel 7.2.2 wurden thermodynamische Beziehungen zwischen den Kohlenstoff- bzw. Stickstoffaktivitäten in einem 18 10 Chrom-Nickelstahl und den entsprechenden Kohlenstoff- bzw. Stickstoffkonzentrationen hergeleitet. Ähnliches geschah auch mit den Aktivitäts-Konzentrationsabhängigkeiten im System Lithium-Kohlenstoff bzw. Stickstoff. Da in der Literatur derzeit keine Angaben zur praktischen Anwendbarkeit solcher theoretischen Beziehungen vorlagen, mußten experimentelle Überprüfungen der aufgestellten Gleichungen vorgenommen werden. Für diesen Zweck wurden statische Kapselversuche mit dem Stahl AISI-304 in Lithium bei Temperaturen von 873 und 973K und Versuchszeiten zwischen 150 und etwa 2000 Stunden durchgeführt. Die einzelnen Experimente erfolgten in 200 mm langen Edelstahlkapseln, die einen Innendurchmesser von 25 mm bzw. eine Wandstärke von 2 mm besaßen. Als Kapselwerkstoff fand dabei der titanstabilisierte Stahl X10 CrNiMoTi 18 10 (W. Nr. 1.4571) Verwendung. Das Füllen und Entleeren der Kapseln erfolgte in einer Argon-Schutzgasbox bei einem Sauerstoff- bzw. Feuchtegehalt von <1 vpm. Die in allen Experimenten eingefüllte Menge an Lithium betrug etwa 16 Gramm, wobei nur vorgereinigtes Lithium (Kap. 9.1.1) verwendet wurde. Zum dichten Verschuß der Kapsel diente ein Blindflansch mit "Conoseal"-Verbindung (Aeroquip Corp., Los Angeles, USA), der sich in Natriumanlagen bereits gut bewährt hatte. Zur Aufnahme der beiden Proben wurde eine Halterung an der Innenseite des Blindflanschdeckels angeschweißt. Nach dem Füllen und Verschließen der Kapsel wurde sie aus der Schutzgasbox herausgeschleust und in einen Kammerofen eingesetzt, wobei dessen Temperatur auf ± 3 K konstant gehalten werden konnte. Die Aufheizgeschwindigkeit sowie die spätere Temperaturkonstanz wurde mit einem Mantelthermoelement, das an einem Kompensationsschreiber angeschlossen war, überprüft.

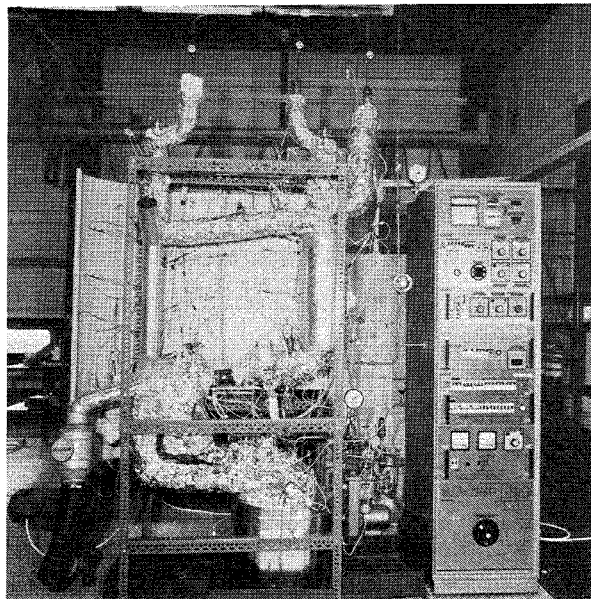
Nach Versuchsende wurden die Kapseln erneut in die Schutzgasbox eingeschleust, geöffnet, und die beiden Stahlfolien entnommen. Die Reinigung der Stahlfolien von anhaftendem Lithium erfolgte außerhalb der Box in bidestilliertem alkalifreiem Wasser. Anschließend an die Trocknung wurden die Proben gewogen und auf die verschiedenen Nachuntersuchungen aufgeteilt.

9.3. Lithiumkreislauf

Zur Untersuchung der Korrosions- und Massetransportvorgänge von Vanadium bzw. Vanadinlegierungen wurde ein Versuchskreislauf konzipiert, dessen äußere Form der eines Parallelogramms entsprach (Abb. 13). Diese Gestalt wurde gewählt, um die beim Betrieb im Rohrmaterial auftretenden Wärmespannungen möglichst gering zu halten. In die ursprünglich als Thermokonvektionskreislauf konzipierte Anlage, wurde aber noch während der Erprobungsphase wegen der zu geringen sowie nicht ganz konstanten Durchflußgeschwindigkeit des Lithiums eine Konduktionspumpe eingebaut. Die maximale Förderleistung betrug bei einem Druckverlust von 2,5 bar etwa $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$, war also für die vorliegenden Anforderungen mehr als ausreichend. Zur Messung der tatsächlich vorhandenen Lithiumgeschwindigkeiten konnte ein vor der Pumpe eingebauter elektromagnetischer Durchflußmesser benutzt werden. Während des anfänglichen Versuchsbetriebs zeigte sich, daß er zwar ein unentbehrliches, aber nicht immer völlig problemloses Meßgerät darstellte. Die auftretenden Probleme sind nicht dem Durchflußmesser selbst anzulasten, sondern sind vielmehr mit dem Meßprinzip eng verknüpft. Das hat zur Folge, daß im Bereich des von außen einwirkenden Magnetfeldes im Lithium gelöstes Material abgeschieden werden kann und es dadurch zu einer Durchflußhemmung im Rohrquerschnitt kommt. Eine Bestätigung für diese Befürchtung ergab sich schon nach Beendigung der ersten Versuche. Es trat trotz voller Pumpenleistung eine stetige Abnahme der Durchflußgeschwindigkeit des Lithiums ein. Nach Versuchsende und Zerlegung der Rohre im Bereich der Pumpe sowie des Durchflußmessers wurden in beiden Rohren, besonders im verengten Querschnitt, magnetische Ablagerungen gefunden. Diese waren teilweise so hart, daß sie nur schwer entfernt werden konnten. Die chemische Analyse ergab neben einem hohen Lithiumanteil, deutliche Mengen an Eisen, Nickel und Chrom. Zur Lösung dieses Problems wurde in den Kreislauf eine "Magnetfalle" eingebaut. In Abb. 13 ist sie ohne den sie umschließenden Permanentmagneten zwischen kältester Stelle und EM-Pumpe erkennbar. Sie besteht aus einem zylindrischen Behälter von 80 mm Durchmesser, mit dem Einlaß und Auslaß auf der Oberseite. Der Einlaß ist dabei als Tauchrohr ausgebildet und reicht bis etwa zur Mitte des Zylinders. Die Positionierung des Permanentmagneten (magn. Induktion: $3,48 \cdot 10^{-3} \text{ T}$) erfolgte am unteren Ende der Magnetfalle. Damit soll eine mögliche Verstopfung des



Schematische Darstellung



Fotographische Ansicht

Abb. 13: Schematische und fotografische Ansicht des Lithiumkreislaufs

Tauchrohrs durch magnetisches Material verhindert werden. Als weitere Problemzone erwies sich ein T-Stück, das sich zwischen der Abzweigung zur Kaltfalle und der relativ dünnen Abblöpfung befand. Es wurde deshalb ebenfalls ein Umbau in diesem Bereich des Kreislaufs vorgenommen. Die durchgeführte Aufteilung in getrennte Abblöpfung- und Füllleitungen erwies sich während der weiteren Versuchszeit als vorteilhaft. Weiterhin wurde auch der Abblöpfung- und Gettertank zu einem Behälter mit größerem Volumen zusammengefaßt. Es ergaben sich in der weiteren Versuchspraxis positive Erfahrungen durch Verwendung dieses kombinierten Systems.

Werkstoffe der Rohrleitungen und Komponenten

Der Lithiumkreislauf wurde fast ausschließlich aus dem titanstabilisierten Stahl X10 CrNiMoTi 18 10 (W. Nr. 1.4571) hergestellt. Das galt sowohl für den Ausdehnungs-, Abblöpfung- und Getterbehälter als auch für die beiden Teststrecken im Aufheiz- und Abkühlbereich des Kreislaufs. Lediglich im Bereich des Durchflüssmessers wurde von seiten des Herstellers der US-Stahl AISI-316 verwendet. Die Auswahl des Stahls 1.4571 begründete sich zum einen auf die Verfügbarkeit des Rohrmaterials in allen Dimensionen als auch auf die akzeptable Korrosionsbeständigkeit bezogen auf die zu fordernde Lebensdauer dieses Versuchskreislaufs.

Teststrecken

Aufgrund der vorgegebenen Anforderungen an den Kreislauf erfolgte eine Anordnung der Teststrecken jeweils im Bereich der höchsten sowie der niedrigsten Temperaturen. Es konnten dabei sowohl im Aufheiz (hot leg) als auch im Abkühlbereich (cold leg) je 12, also insgesamt 24 Proben exponiert werden. Der Einbau der 12 Proben in Form von Folien pro Teststrecke geschah dabei immer paarweise, wobei der Abstand zwischen den einzelnen Folienpaaren etwa 12 cm betrug. Die an den Probenpositionen herrschenden Temperaturen konnten in beiden Teststrecken mit jeweils sechs NiCr-Ni-Thermoelementen die in das Lithium eintauchten gemessen werden. Die Einbringung oder Entnahme der Proben, die zur ausreichenden Fixierung ihrer Positionen an einem Folienhalter befestigt waren, in oder aus dem Kreislauf, erfolgte über die lösbaren Flansche an den oberen Enden des hot bzw. cold legs. Die Abmessungen der Rohre im Bereich der Teststrecken betragen für die

erste Version des Kreislaufs (ohne Magnetfalle) 20 x 2 mm, für die letzte Ausführung (mit Magnetfalle) dagegen 33,7 x 3,2 mm. Aus den beiden unterschiedlichen Dimensionen, einschließlich der Berücksichtigung des Probenhalters mit den Testfolien, resultieren bei sonst gleichen Bedingungen, deutlich verschiedene Reynoldszahlen. Es ergaben sich dabei bei einer angenommenen Temperatur von 823K, einer Lithiumgeschwindigkeit von 7,2 cm/s, einer dynamischen Viskosität von $0,301 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ und einer Dichte von $480,656 \text{ Kg/m}^3$, jeweils bei der o. a. Temperatur, folgende Werte:

$$\text{Re} = 846 \quad (\text{Version 1})$$

$$\text{Re} = 2101 \quad (\text{Version 2})$$

Die Reynoldszahl der ersten Teststrecke lag mit 846 deutlich unter der kritischen Reynoldszahl Re_{krit} von 2320, die den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung kennzeichnet. Im Falle der bis zum Ende aller Versuche benutzten Teststrecke ergab sich mit 2101 dagegen ein Wert, der sich schon im Übergangsbereich von laminarer zu turbulenter Strömung befand. Da man in den komplex gebauten Teststrecken mit Störungen des Strömungsverlaufs rechnen muß, dürfte der turbulente Anteil an der Gesamtströmung sicherlich überwogen haben.

Lithiumreinigungssystem

Über die verschiedenen Reinigungsverfahren in Lithiumkreisläufen wurde schon in Kapitel 7.4 berichtet. Für die Kreislaufversuche wurde wie folgt vorgegangen:

Vor der eigentlichen Füllung des Kreislaufs wurde der zur Getterung benötigte Titanschwamm in den Ablaßbehälter als Bodensatz eingebracht. Das Verhältnis von eingefülltem Lithium zu Titanschwamm betrug dabei 5 kg/1 kg.

Aus Gründen der Kreislaufabmessungen war ein Füllen des Kreislaufs mit Lithium in der Argon-Schutzgasbox nicht möglich. Das Lithium mußte deshalb auf die gleiche Art wie der Titanschwamm in den Ablaßtank eingefüllt werden. Dazu wurde es unmittelbar neben dem Kreislauf der Argon-Schutzgasverpackung entnommen, in kleine Stücke zerschnitten und sofort in den Behälter eingebracht. Während dieser Prozedur wurde der Füllbehälter mit hohem Argondruck zur Vermeidung der Eindiffusion von Luft durchspült. Nach Beendigung des Füllvorgangs wurde der Ablaßbehälter verschlossen, bis auf $10^{-3} - 10^{-4} \text{ Pa}$ evakuiert und anschließend auf die Gettertemperatur von 973K aufgeheizt.

Die Getterdauer bei dieser Temperatur betrug im allgemeinen zwischen 350 und 400 Stunden. Danach wurde das Lithium über die Fülleitung nach passieren eines 20 μm -Filters mit Argondruck in den Kreislauf gedrückt. Der eingebaute Filter sollte gewährleisten, daß keine groben Verunreinigungen aus dem Abfaßbehälter in den Kreislauf gelangen konnten. Nach Beendigung jedes einzelnen Versuchs wurde das Lithium abgelassen und in der Versuchspause erneut bei 973K für mehrere hundert Stunden getettert. Dieser diskontinuierlichen Reinigung zwischen den Versuchen wurde der Vorzug gegenüber einer kontinuierlichen Reinigung mit einer Heißfalle während den Versuchen gegeben. Die Begründung für diese Vorgehensweise ergab sich aus den teilweise sehr negativen Erfahrungen anderer Lithiumkreisläufe auf ähnlichem Gebiet /159/. Dort wurde beobachtet, daß der Massetransport von Stahlligierungselementen aus dem Bereich der sehr hohen Temperaturen in der Heißfalle in den Teil des Kreislaufs, der bei niedrigeren Temperaturen betrieben wurde, ein beträchtliches Ausmaß annahm. Deshalb wurde ebenfalls zu einer diskontinuierlichen Getterung übergegangen, wohlwissend, daß bei einer deutlichen Erhöhung der Stickstoff- bzw. Kohlenstoffgehalte z. B. durch eine Leckage, ein erneutes Herausgettern mit einer Heißfalle vor Versuchsende nicht möglich ist.

Die Verringerung des Sauerstoffgehalts im Lithium wurde mit einer Kaltfalle, die bei 463K betrieben wurde, erreicht. Aus räumlichen und geometrischen Gründen war es nicht möglich eine von Lithium durchströmte Falle, wie sie bei größeren Flüssigmetallanlagen Verwendung findet, zu benutzen. Es mußte deshalb auf eine nach dem Diffusionsprinzip arbeitende Kaltfalle zurückgegriffen werden. Dazu wurde ein etwa 1,5 Liter fassendes Rohrstück der Nennweite 60 mm am Ende der cold leg-Teststrecke, noch vor dem Eintritt in die Magnetfalle, mit einem T-Stück angeschweißt. Oxide die in diese Falle eindiffundieren, überschreiten wegen der Kühlung die Löslichkeitsgrenze und scheiden sich ab. Die Effektivität solch einer Kaltfalle bleibt natürlich hinter denen zurück, die im bypass-Betrieb ständig von Flüssigmetall durchflossen werden.

Argonschutzgassystem

Ein direkter Kontakt des Lithiums mit der Luftatmosphäre muß auf jeden Fall verhindert werden. Deshalb wurden alle freien Lithiumoberflächen mit dem Inertgas Argon bedeckt. Gleichzeitig wurde das Argon auch zum Füllen und

Ablassen des Lithiums aus dem oder in den Abfaßbehälter verwendet. Die dazu benötigten Gasdrucke konnten durch ein eingebautes Reduzierventil eingestellt und mit Hilfe der vorhandenen Manometer kontrolliert werden.

Heizung und Kühlung des Kreislaufs

Die Heizungsregelung des Lithiumkreislaufs war zur genaueren Einstellung der gewünschten Temperaturen in acht Einzelheizkreise mit jeweils separatem Regler unterteilt. Es war somit möglich, bestimmte Temperaturprofile entlang der Teststrecken sowie die absolute Temperaturdifferenz ΔT vorzugeben. Die Wärmeeinbringung in das Lithium erfolgte mittels außen auf den Rohren befestigten ummantelten Heizdrähten unterschiedlicher Länge und Leistung. Um die im stationären Betrieb in der Aufheizzone (hot leg) eingebrachte Wärmeleistung dann in der Abkühlzone (cold leg) wieder abführen zu können, mußte von Konvektions- auf Zwangskühlung übergegangen werden. Es wurde deshalb ein den cold leg umschließendes Kühlrohr angebracht das es gestattete, mit Hilfe eines Lüfters (2,2 kW, 2800/min) kalte Luft von unten nach oben entlang der Teststrecke zu blasen. Wie die Kreislaufversuche zeigten war es mit dieser Anordnung möglich, reproduzierbare Temperaturprofile in beiden Teststrecken einzustellen und auch während der Versuche aufrecht zu erhalten.

Der Gesamtanschlußwert des Kreislaufs beträgt ca. 20 kW. Alle Heizkreise sind gegen zu hohe Berührungsspannungen durch FI-Schutzschaltungen gesichert.

Meß- und Regeltechnik

Die Temperaturmessung erfolgte einheitlich mit ummantelten NiCr-Ni-Thermoelementen mit einer Vergleichsstellentemperatur von 323K. Eine rechnerische Kompensation dieser Temperaturvorgabe wurde automatisch für jede Meßstelle in der EDV-Anlage durchgeführt.

Die Thermoelemente die zur Heizungsregelung dienten, waren teilweise ausen auf die Rohrwände aufgeschweißt, für die hot bzw. cold leg Regelung aber tauchten diese ebenso wie zur Temperaturmessung in das Lithium ein. Zur Messung der Durchflußmenge des Lithiums wurde ein elektromagnetischer Durchflußmesser der Firma GEC Energy Systems Ltd., Leicester U.K., verwendet. Da dieses Meßgerät vom Hersteller für den Einsatz in Natrium geeicht

wurde, mußte der durch die Verwendung von Lithium bedingte Fehler rechnerisch ermittelt und kompensiert werden. Die tatsächliche Durchflußgeschwindigkeit steht zur induzierten Spannung in folgendem Verhältnis /160/.

$$V = \frac{K_1}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \cdot U$$

$V \text{ (m}^3/\text{s)}$
 $U \text{ (mV)}$

Die einzige Konstante, in der die materialspezifischen Eigenschaften des durchfließenden Mediums zum Ausdruck kommen, ist K_2 . Hier wirkt sich der Unterschied der elektrischen Eigenschaften des Lithiums gegenüber dem Natrium aus. Alle anderen Konstanten beinhalten nur Parameter die vom Durchflußmedium unabhängig sind. Die maximale Abweichung bei der Benutzung in Lithium ergab sich zu 1,075%. Diese Abweichung war geringer als die Meßgenauigkeit des Instruments, die Korrektur war also unnötig, die Eichkurve konnte unverändert verwendet werden. Die im Durchflußmesser induzierte Gleichspannung wird um Störspannungen zu vermeiden, vor der eigentlichen Weiterverarbeitung, in einen entsprechenden Gleichstrom von 4 - 20 mA umgewandelt.

Datenerfassung

Eine im Laboratorium für den Betrieb von zwei Natriumkreisläufen vorhandene Meßwerterfassungsanlage wurde auch zur Datenaufzeichnung des Lithiumkreislaufs benutzt. Die gesamte Anlage bestand aus:

- Zentraleinheit AEG-80
- Magnetbandspeicher
- 2 Fernschreiber
- serieller Drucker
- Plotter
- 2 Datensichtgeräte

Alle in der Zentraleinheit aufbereiteten Daten konnten sowohl an den beiden Datensichtgeräten in Form von Tabellen als auch als graphische Darstellungen ausgegeben werden. Weiterhin war es möglich, Tagesprotokolle mit stündlichen Mittelwerten aller Meßstellen ausgedruckt zu bekommen, wobei jeweils um 24.00 Uhr der gesamte Tagesblock auf das Magnetband übernommen

wurde. Mit dem Plotter war es anschließend möglich, den Verlauf aller Meßwerte über den gesamten Versuchszeitraum ausgeplottet zu bekommen.

9.4. Untersuchungsmethoden

Nach der Entnahme der Proben aus dem Kreislauf, der Reinigung in bidestilliertem Wasser und der anschließenden Trocknung, wurde das vorhandene Probenmaterial auf die angewandten Nachuntersuchungsmethoden aufgeteilt. Im folgenden werden die benutzten Verfahren sowie ihre Bedeutung für die Interpretation der Meßergebnisse dargelegt.

9.4.1. Gewichtsänderungen

Anschließend an die Trocknung wurden die Proben einer Messung der Gewichtsänderungen unterzogen. Die Wägung der Folien erfolgte mit einer Digitalwaage Modell 2004 MP, der Firma Sartorius, Göttingen, bei einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ mg. Durch Berücksichtigung der vor den Versuchen ermittelten Oberfläche der Proben war es möglich, die Gewichtsänderungen bezogen auf die Flächeneinheit von 1 m^2 , in g/m^2 anzugeben.

Diese Methode erlaubte es, sofort Angriffe durch deutliche Gewichtsverluste sowie Materialablagerungen durch erhebliche Gewichtszunahmen festzustellen. Dabei darf aber nicht übersehen werden, daß nicht meßbare Gewichtsänderungen, nicht gleichbedeutend mit nicht stattgefundenener Wechselwirkung der Folien mit dem Lithium sind. Vielmehr können sich in einem solchen Falle der Materialverlust durch Korrosion sowie die Aufnahme von Elementen gerade in ihrer Wirkung aufheben. Trotz dieser Komplikation bietet dieses Verfahren die Möglichkeit, die kinetischen Aspekte der Austauschreaktionen mit dem Flüssigmetall zu untersuchen. Liegt der Gewichtsänderung W ein diffusionsgesteuerter Prozeß zugrunde so ist ein parabolisches Zeitgesetz der Form

$$W = (k \cdot t)^{0,5} \quad \text{in g/m}^2$$

zu erwarten, wobei t die Versuchszeit darstellt und k als Geschwindigkeitskonstante der Gewichtsänderung bezeichnet wird. Im Falle eines phasengrenzreaktionsabhängigen Vorgangs ergibt sich dagegen ein linearer Zusammenhang zwischen Versuchszeit und Gewichtsänderung.

$$W = k \cdot t \quad \text{in g/m}^2$$

Nach der Bestimmung der Gewichtsänderungen der Testfolien wurde durch graphische Auftragung über der Versuchszeit festzustellen versucht, inwieweit die gefundenen Ergebnisse eines der beiden Zeitgesetze erfüllten. Zusätzlich dazu kann eine Darstellung der Gewichtsänderungen als Funktion der Entfernung vom Eintritt in die Teststrecke Erkenntnisse liefern, ob ein solcher Einfluß der "downstream"-Länge ("downstream effect") während der Versuche vorlag.

9.4.2. Metallographie

Die Metallographie erweist sich als das beste Mittel, Wechselwirkungen von Werkstoffen mit dem umgebenden Medium darzustellen. Aus diesem Grunde wurden von allen für die Korrosionsuntersuchungen verwendeten Proben metallographische Querschliffe präpariert. Die Folien wurden dazu mit SiC-Papier bis zur Körnung 1200 naß vorgeschliffen und anschließend mit Diamantpaste hochglanzpoliert. Zur Gefügeentwicklung diente ein Gemisch aus 30 ml Glycerin, 10 ml HNO_3 (65 %ig) und 20 ml HF (40 %ig). Die Ätzdauer erfolgte nach Augenschein und betrug im allgemeinen etwa 20 Sekunden. Gefügeübersichtsaufnahmen wurden in 100- und 500-facher, Detailaufnahmen teilweise in 1000-facher Vergrößerung, im ungeätzten und geätzten Zustand, lichtmikroskopisch angefertigt.

9.4.3. Mikrohärtmessungen (HV 0,025)

Anschließend an die metallographischen Schliffpräparationen erfolgten an ausgewählten Proben Vickers-Mikrohärtmessungen mit einer Last von 25 p, an einem Mikrohärtprüfer der Firma Leitz, Wetzlar. Die Einwirkzeit der Belastung betrug dabei etwa 15 Sekunden.

Durch Messung der Mikrohärt über die gesamte Probendicke war es möglich, Mikrohärtprofile zu erhalten. Diese Profile lassen erkennen, ob eine gleichmäßige Härteverteilung in den Proben vorhanden war. Durch Aufnahme von interstitiellen Elementen in den Randzonen ist es durchaus möglich Härtesteigerungen zu erzeugen, die das 8 - 10-fache der ursprünglichen

Werte erreichen. Hat man eine Eichkurve der Härte als Funktion des Gehalts an interstitiellen Elementen zur Verfügung, so lassen sich die gemessenen Härteprofile in Konzentrationsprofile der entsprechenden Atomsorte umrechnen. Ein Vergleich mit den chemischen Profilmessungs-Verfahren (AES, GDOS) zeigte die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Methode. Allerdings existieren nur wenige Eichkurven, was die Anwendbarkeit der Methode einschränkt. Für die Betrachtungen im Rahmen der Korrosionsversuche von Reinvanadium wurde auf Angaben von Hörz /161/ sowie Fromm und Gebhardt /162/ zurückgegriffen. Ähnliche Eichwerte waren aber für die Legierung V 3Ti 1Si nicht verfügbar. Es war deshalb nicht möglich vergleichbare Berechnungen für diese Legierung anzustellen.

9.4.4. Auger-Elektronenspektroskopie (AES), Glimmentladungsspektroskopie (GDOS)

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Diffusionszonen der in Lithium korrodierten Proben erfolgte spektralanalytisch mit einer Glimmentladungslampe /179/. Die Analyse der äußersten Randbereiche ($<10\ \mu\text{m}$) wurde dagegen mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie vorgenommen /180/. Ungeachtet der Unterschiede des physikalisch-chemischen Meßprinzips eignen sich beide Verfahren hervorragend zur Messung von Konzentrationsprofilen in korrodierten Testfolien. Aus der verschiedenen Arbeitsweise beider Methoden ergeben sich deutlich unterschiedliche Eindringtiefen. So lassen sich infolge der viel langsameren Abtragsrate bei der AES, mit vertretbarem Aufwand lediglich Tiefen von etwa 5 bis maximal $15\ \mu\text{m}$ erreichen. Im Gegensatz dazu ist es mit der GDOS möglich, bis in die Mitte von etwa $500\ \mu\text{m}$ -dicken Proben vorzudringen. Eigene Erfahrungen mit stark aufgekohlten bzw. aufgestickten Vanadiumfolien zeigten allerdings mögliche Grenzen der Anwendbarkeit der GDOS auf. Trotz vorhandener Eichpräparate war es äußerst schwierig, in den äußersten Randbereichen dieser hoch-kohlenstoff- bzw. stickstoffhaltigen Proben entsprechende Profile zu messen. Erst als Konzentrationen $<1\ \text{Gew.}\%$ erreicht wurden, konnten unterscheidbare Ergebnisse erhalten werden. Im Falle der AES erwiesen sich die Resultate in diesem Randbereich als reproduzierbar und den tatsächlichen Gegebenheiten entsprechend. Es zeigte sich somit, daß keine der beiden Methoden als Universalmethode angesehen werden kann, und erst in der Kom-

bination beider Verfahren umfassende Einsichten in die Konzentrationsveränderungen der untersuchten Werkstoffe gewonnen werden konnten. Das für beide Messungen verwendete Probenmaterial erfuhr außer einer Entfettung im Ultraschallbad keine besondere Vorbehandlung. Die gemessenen Daten konnten unter Berücksichtigung vorhandener Eichkurven mit Hilfe eines Computers verarbeitet und anschließend als graphische Darstellung der Konzentration (Gew.-%) als Funktion der Entfernung von der Probenoberfläche (μm), ausgeplottet werden.

9.4.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Diese Methode wurde hauptsächlich dazu benutzt, die Oberflächenmorphologie der Korrosionsproben zu untersuchen. Durch die ausgezeichnete Tiefenschärfe dieses Mikroskoptyps ist die plastische Darstellung lokaler oder gleichmäßiger Korrosionsangriffe sowie von Abscheidungsprodukten auf der Oberfläche der Proben sehr eindrucksvoll möglich. Mit Hilfe der angeschlossenen EDAX-Analyseneinheit ist es weiterhin möglich, chemische Veränderungen in den Oberflächen durch die Wechselwirkung mit dem Lithium sowie Zusammensetzungen von Abscheidungsprodukten zu erfassen und bei Vergleich mit Eichproben zu quantifizieren.

Die zu analysierenden Folien wurden vor der Untersuchung im Phillips SEM 505 lediglich im Ultraschallbad entfettet. Die Oberflächenbetrachtung der Proben erfolgte im allgemeinen bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Spotdurchmesser von 100 nm. Alle Übersichtsaufnahmen wurden bei 600 - 5000-facher Vergrößerung aufgenommen.

9.4.6. Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse kann wohl als die am häufigsten angewandte Untersuchungsmethode zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Gitterkonstanten sowie zur Phasenidentifizierung angesehen werden. Mit Hilfe dieser Technik wurden sowohl die Gitterkonstanten der beteiligten Werkstoffe vor und nach den Korrosionsversuchen als auch in oder auf den Oberflächen der Proben gebildete Reaktionsprodukte (Siemens Kristalloflex, Cr- K_{α} - bzw. Mo- K_{α} -Strahlung, 35 kV, 25 mA) bestimmt. Die plattenförmigen Proben wur-

den dazu, nach der Reinigung von anhaftendem Lithium, in den Halter eingebaut und bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,75 Grad/min im Winkelbereich von $2\theta = 20 - 140^\circ$ untersucht. Anhand der aus den beobachteten Reflexen errechneten Netzebenenabständen, konnte eine Zuordnung der vorhandenen Phasen mit Hilfe der JCPDS-Kartei /163/ durchgeführt werden.

Für die kubisch-raumzentrierte α -Phase des Vanadiums bzw. der Legierung V 3Ti 1Si wurde der Reflex 211 vermessen und die Gitterkonstante a_0 aus folgender Gleichung berechnet,

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

wobei θ den Glanzwinkel und hkl die Millerschen Indizes des ausgewählten Reflexes sowie λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung in nm bedeuten.

Bei der hexagonalen β -Phase wurden die Reflexe 100 und 101 bzw. 101 und 110 zur Vermessung herangezogen. Die beiden Gitterkonstanten a_0 und c_0 wurden mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung ermittelt.

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{3a_0^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c_0^2} l^2$$

9.4.7 Analytisch-chemische Methoden

Neben den bisher beschriebenen Untersuchungsmethoden wurden auch andere chemisch-analytische Verfahren angewandt /181/. Dazu gehörten im wesentlichen die Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS), die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), die Heißextraktion sowie naßchemische Verfahren zur Bestimmung von Verunreinigungen im ppm-Bereich. Eine besondere Probenvorbehandlung war im allgemeinen nicht notwendig.

10. Versuchsergebnisse

10.1. Untersuchungen zur Äquilibrierung des 18 9 Chrom-Nickelstahls AISI-304 in statischem Lithium

Die Wechselwirkung des Stahls AISI-304 mit stickstoff- bzw. kohlenstoffhaltigem Lithium wurde im Temperaturbereich von 873 - 973K und über Versuchszeiten bis etwa 2000 Stunden untersucht. Dabei sollten die Experimente im wesentlichen den Nachweis der Anwendbarkeit der in Kapitel 7.2.2 hergeleiteten Gleichungen erbringen. Zusätzlich dazu ließen sich aus den ermittelten Gewichtsänderungen sowie aus metallographischen bzw. REM-Untersuchungen, weitere Informationen über das Korrosionsverhalten dieses Stahls in statischem Lithium gewinnen.

10.1.1. Experimentelle Durchführung

Hier kann auf die Beschreibung der Versuchsanordnung sowie der experimentellen Parameter in Kapitel 9.2. verwiesen werden. Die chemische Zusammensetzung des im lösungsgeglühten Zustand untersuchten Stahls ist Tab. 3 zu entnehmen. Die gewählten Temperaturen von 873 bzw. 973K sollten einerseits eine ausreichend schnelle Gleichgewichtseinstellung gewährleisten, andererseits, speziell im Falle der tieferen Temperatur, eine mögliche Einsatztemperatur in einer späteren Routineanwendung simulieren. Zur exakten kinetischen Verfolgung der Äquilibrierung der Stahlfolien, wurden Versuchszeiten zwischen etwa 150 und 2000 Stunden eingehalten.

10.1.2. Austausch von Kohlenstoff und Stickstoff zwischen dem Stahl AISI-304 und flüssigem Lithium

Die Konzentrationen des Kohlenstoffs und Stickstoffs in den Stahlfolien nach den entsprechenden Versuchen bei 873 bzw. 973K, sind aus Tab. 4 ersichtlich.

Es ist dabei offensichtlich, daß alle Folien entkohlt bzw. entstickt wurden. Lediglich die beiden bei 873K untersuchten Proben zeigen eine leichte Stickstoffaufnahme. Im Falle der Folien 2 bis 4 ist es nicht möglich genauere

Stickstoffkonzentrationen anzugeben, da nur eine begrenzte Menge an Probenmaterial für die chemischen Analysen zur Verfügung stand. Das chemische Gleichgewicht des Stickstoffaustauschs ist offensichtlich schon nach etwa 500 Stunden erreicht. Die weiteren Versuche bis etwa 2000 Stunden erbringen keine weitere Abnahme der Stickstoffgehalte. Im Gegensatz dazu zeigen die bei 873K äquilibrierten Folien von Anfang an keine wesentliche Änderung der Stickstoffkonzentrationen.

Tabelle 4: Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentration im Stahl AISI-304 nach den Versuchen bei 873 und 973K

Folien Nr.	Temperatur K	Versuchszeit h	Kohlenstoff Gew.-%	Stickstoff Gew.-%
Ausgangsgehalte:		—	0,091	0,045
1	973	149	0,073	0,04
2	973	500	0,021	<0,02
3	973	999,5	0,012	<0,02
4	973	2014	0,020	<0,02
5	873	170,5	0,0064	0,05
6	873	503	0,0051	0,06

Die Tatsache, daß alle Folien eine mehr oder weniger ausgeprägte Entkohlung aufweisen läßt den Schluß zu, daß die Kohlenstoffaktivitäten im Lithium zu Beginn der Experimente relativ niedrig waren. Für die Folien 2 bis 4 wird eine Abnahme auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Wertes beobachtet. Der im Vergleich zu den anderen Proben recht hohe Kohlenstoffgehalt der Folie 1 ist wahrscheinlich auf den noch nicht erreichten Gleichgewichtszustand zurückzuführen. Die Versuchszeit von 149 Stunden ist anscheinend nicht ausreichend, einen Ausgleich der Kohlenstoffaktivitäten im Stahl und im Lithium zu ermöglichen. Die aus den Gl. (74), (81), (90) und (91) errechneten Kohlenstoff- und Stickstoffaktivitäten bzw. Konzentrationen im

Lithium sind Tab. 5 zu entnehmen. Es zeigt sich dabei, daß bei nicht allzu unterschiedlichen Konzentrationen die Aktivitäten des Kohlenstoffs im Lithium um etwa zwei bis drei Zehnerpotenzen höher liegen als die des Stickstoffs.

Tabelle 5: Kohlenstoff- und Stickstoffaktivitäten bzw. Konzentrationen im Lithium

Folien Nr.	Temperatur K	a_C^i	c_C^i wppm	a_N^i	c_N^i wppm
1	973	$6,18 \cdot 10^{-3}$	—	$4,48 \cdot 10^{-6}$	43
2	973	$1,76 \cdot 10^{-3}$	48	$< 1,12 \cdot 10^{-6}$	< 11
3	973	$1,00 \cdot 10^{-3}$	16	$< 1,12 \cdot 10^{-6}$	< 11
4	973	$1,67 \cdot 10^{-3}$	44	$< 1,12 \cdot 10^{-6}$	< 11
5	873	$6,36 \cdot 10^{-4}$	10	$1,08 \cdot 10^{-6}$	59
6	873	$5,06 \cdot 10^{-4}$	6	$1,55 \cdot 10^{-6}$	84

Die berechneten Kohlenstoffkonzentrationen im Lithium (Gl. (81)), dargestellt in Tab. 5 sind niedriger als die erwähnten 100 wppm von Borgstedt in /164/. Diese Abweichungen können aber auf Unterschiede in den ursprünglichen Kohlenstoffkonzentrationen des Lithiums sowie auf die Verwendung anderer thermodynamischer Daten während der erfolgten Rechnungen zurückgeführt werden. Der letztere Grund hat besonders in diesem Zusammenhang einen sehr deutlichen Einfluß auf die späteren Ergebnisse. Inwieweit sich die angewandte Methode aber generell zur Kohlenstoffbestimmung im Lithium eignet, kann nur durch einen späteren Vergleich mit anderen Analyseverfahren getestet werden. In jedem Fall muß aber als wichtige Voraussetzung für eine mögliche Anwendbarkeit der Folienäquilibrium chemisches Gleichgewicht vorliegen. Mit der AES gemessene Konzentrationsprofile für Kohlenstoff und Stickstoff offenbaren aber, daß diese Annahme nur für die Folien 2 bis 4 sowie Folie 6 erfüllt ist. Obwohl die Temperaturen relativ hoch

sind zeigt sich, daß sich die Folien 1 und 5 noch nicht im Gleichgewicht befunden haben. Durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen ist es möglich, chrom- und eisenreiche Kristalle auf den Oberflächen beider Folien nachzuweisen. Im Gegensatz dazu, werden auf den Oberflächen aller anderen Proben keine derartigen Abscheidungen entdeckt. Dies ist ebenfalls ein Hinweis dafür, daß bei den vorgegebenen Temperaturen, Versuchszeiten von weniger als 500 Stunden nicht ausreichen um die Stahlfolien ins Gleichgewicht zu bringen. Inwieweit die aufgestellten Gleichungen auf aufgekohltes Probenmaterial angewandt werden können, muß durch weitere Untersuchungen belegt werden. Vom thermodynamischen Standpunkt aus gesehen gibt es dazu allerdings keine Einschränkungen.

Vergleicht man die Ergebnisse in Bezug auf den Stickstoffaustausch so stellt man fest, daß bei der höheren Temperatur eine Entstickung stattgefunden hatte. Ähnlich dem Kohlenstoff ist das Gleichgewicht auch hier nach etwa 500 Stunden erreicht. Allerdings stehen die Stickstoffaufnahmen bei 873K im Widerspruch zu den bei 973K erhaltenen Werten. Aufgrund der Resultate kann nicht entschieden werden, ob eine mögliche Kontamination mit Stickstoff während der Handhabung der Proben, Abweichungen in den Ausgangskonzentrationen des Stickstoffs im Lithium vor den Experimenten, oder die niedrigere Temperatur und somit höhere Stickstoffaktivitäten im Lithium für die erhöhten Stickstoffgehalte in den 873K-Folien verantwortlich sind. Weitere Untersuchungen über einen längeren Zeitraum, speziell in diesem Temperaturbereich sind deshalb notwendig, um über diese Diskrepanz Klarheit zu bekommen.

10.1.3. Korrosionsverhalten des Stahls AISI-304 in statischem Lithium unter den Bedingungen der Folienäquilibrierung

Neben der Überprüfung der Eignung des Stahls AISI-304 zur Folienäquilibrierung in Lithium wurden auch Untersuchungen über die Verträglichkeit mit flüssigem Lithium durchgeführt. Hierzu gehörten insbesondere die Bestimmung von Gewichtsänderungen nach den einzelnen Experimenten, metallographische Techniken zur Sichtbarmachung eines Korrosionsangriffs des Li-

thiums sowie REM-Untersuchungen, die Aufschluß über die Oberflächenmorphologie der Stahlfolien geben sollten.

Die Ermittlung von Gewichtsverlusten bzw. -zunahmen erfolgte als erste Nachuntersuchung unmittelbar nach der Entnahme aus den Versuchskapseln. Um einer Verfälschung der tatsächlichen Gewichtsänderungen vorzubeugen, wurden die Proben in bidestilliertem Wasser von anhaftendem Lithium gereinigt und anschließend getrocknet. Die erhaltenen Ergebnisse offenbaren, daß in allen Experimenten mehr oder weniger ausgeprägte Gewichtsverluste aufgetreten sind. Die von Konvicka /108, 166, 167/ beobachteten Gewichtszunahmen der Stähle AISI-304 bzw. -316, nach einer Auslagerung bis zu 10000 Stunden bei 773 und 873K, können nicht bestätigt werden.

Alle gemessenen Gewichtsverluste sowie die daraus errechneten Korrosionsgeschwindigkeiten (bei Annahme einer linearen Kinetik) können Tab. 6 entnommen werden.

Tabelle 6: Gewichtsverluste und Korrosionsraten des Stahls AISI-304 nach der Auslagerung in statischem Lithium bei 873 und 973K

Folien Nr.	Temperatur K	Versuchszeit h	Gewichtsverlust g/m ²	Korrosionsrate µm/Jahr
1	973	149	1,15	8,67
2	973	500	10,03	22,52
3	973	999,5	15,09	16,95
4	973	2014	20,12	11,22
5	873	170,5	0,69	4,55
6	873	503	1,56	3,48

Trägt man die Gewichtsverluste als Funktion der Versuchszeit auf, so gelangt man zu den in Abb. 14 aufgezeigten Abhängigkeiten. Der Vergleich beider Kurven verdeutlicht die wesentlich höheren Effekte bei 973K.

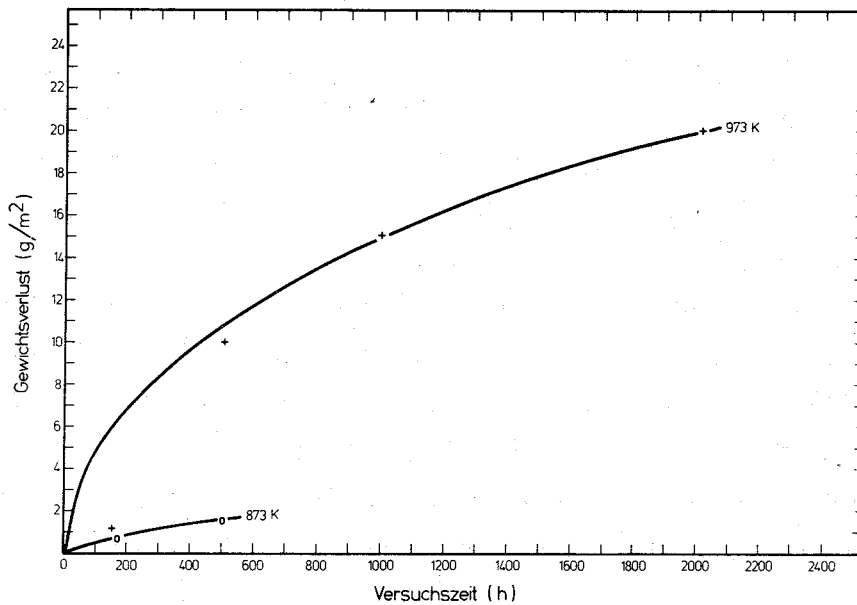
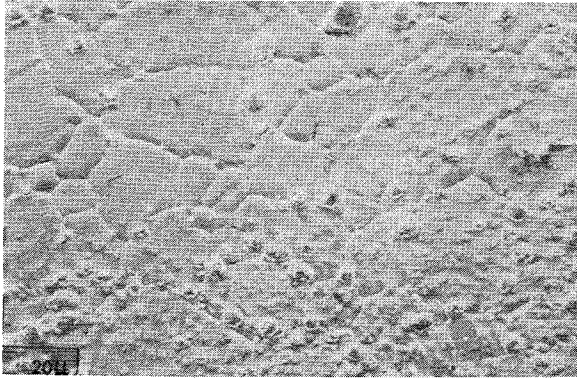


Abb. 14: Gewichtsverluste des Stahls AISI-304 bei 873 und 973K nach verschiedenen Versuchszeiten

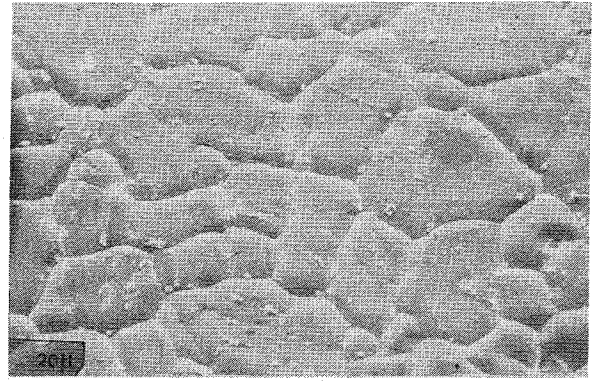
Eine Auswertung der bei 973K durchgeführten Versuche bestätigt den für diesen Werkstoff erwarteten parabolischen Zusammenhang zwischen Gewichtsverlust und Versuchszeit.

$$\Delta W_{973K} = 0,61 \cdot t^{0,46} \quad (\text{g/m}^2) \quad (97)$$

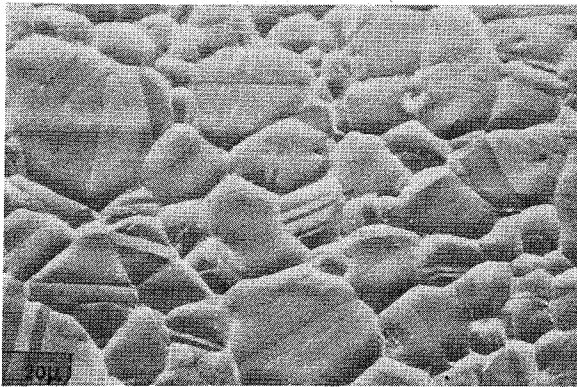
Es sei an dieser Stelle aber angemerkt, daß der gemessene Gewichtsverlust der Folie 1 als etwas zu niedrig anzusehen ist, da auf der Oberfläche dieser Probe eine Vielzahl von Abscheidungen gefunden wurde. Die Gewichtsbestimmung täuscht somit ein zu hohes Gewicht vor. Ähnliches gilt in diesem Zusammenhang auch für Folie 5 aus dem Versuch bei 873K. In beiden Fällen sind die relativ kurzen Versuchszeiten nicht ausreichend, die eingesetzten Stahlfolien mit dem umgebenden Lithium ins Gleichgewicht zu bringen. Diese Ablagerungen nach kurzen Zeiten, die sich dann mit länger werdender Versuchsdauer wieder auflösen, sind übrigens sehr typisch für statische Systeme. Eine vergleichende REM-Darstellung aller Folien wird in Abb. 15



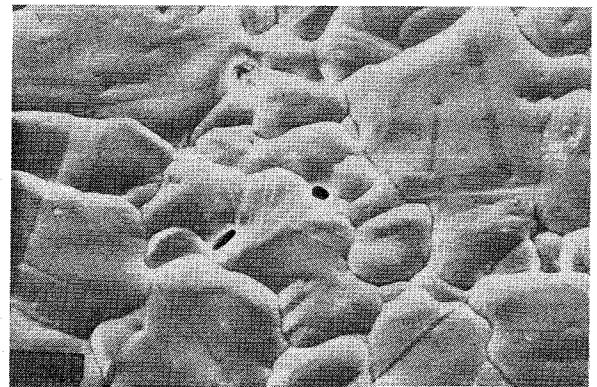
149h, 973 K



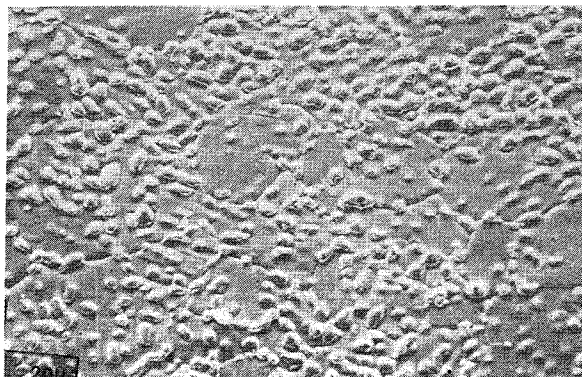
500h, 973 K



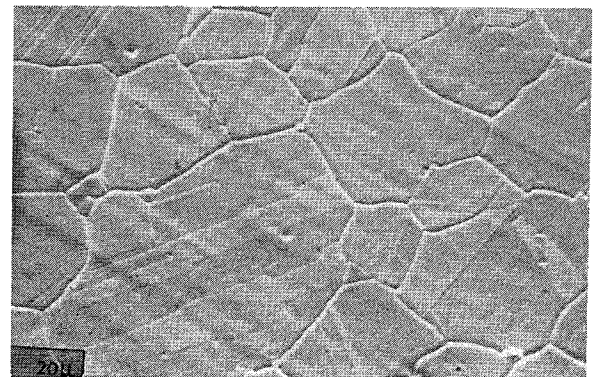
999,5 h, 973 K



2014 h, 973 K



170,5 h, 873 K



503h, 873 K

Abb. 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der AISI-304 Proben nach den Versuchen über 149, 500, 999,5 und 2014 h bei 973K sowie 170,5 und 503 h bei 873K.

gegeben. Aus den Messungen der Elementverteilungen in den Ablagerungsprodukten ist erkennbar, daß sie hauptsächlich aus Chrom und Eisen, nicht aber aus Nickel, bestehen. Weiterhin läßt Abb. 15 den Korngrenzenangriff bei längeren Versuchzeiten (grain-boundary grooving) deutlich erkennen. Bei gleicher Vergrößerung wird die Zunahme der Tiefe der Anlösungen, ausgehend von Folie 2 bis hin zu Folie 4, offensichtlich. Zusätzlich dazu sind in der Oberfläche der Folie 4 Löcher von herausgelösten Ausscheidungen zu erkennen. Diese Anlösungen werden dabei ausschließlich an Korngrenzen und dort hauptsächlich an Tripelpunkten beobachtet, wie Abb. 16 bei etwas niedrigerer Vergrößerung aufzeigt. Der Vergleich der beiden etwa 500 h

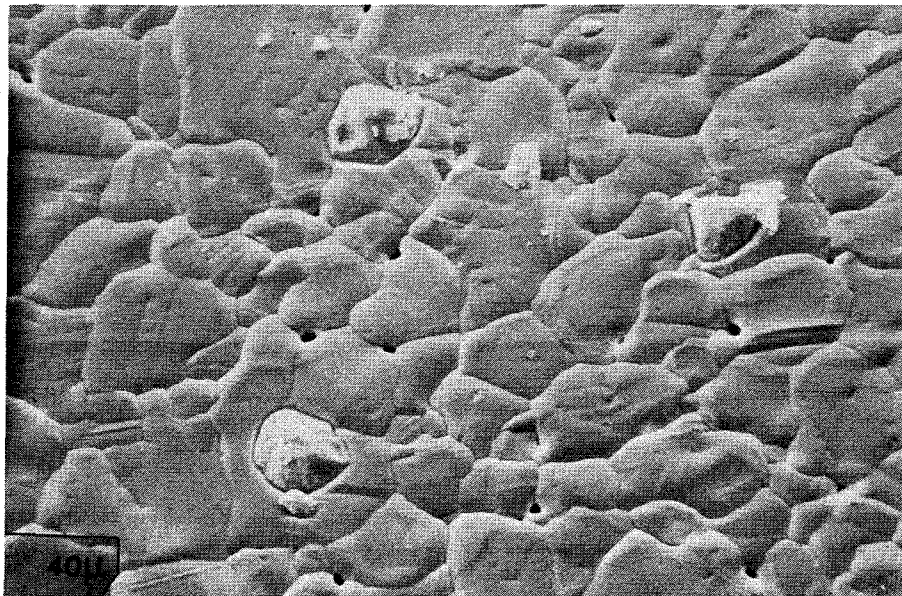


Abb. 16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der AISI-304-Probe nach 2014 h bei 973K

bei 873 bzw. 973K in Lithium ausgelagerten Proben (Abb. 15), erklärt den um ein vielfaches höheren Gewichtsverlust von Folie 2 in deutlicher Weise. Die Oberfläche dieser Folie läßt schon nach 500 Stunden eine ausgeprägte Anlösung der Korngrenzen erkennen, während nach etwa gleicher Versuchszeit Folie 6 keinen allzu großen Unterschied zum Ausgangszustand aufweist. Weiterhin ist es möglich, selbst nach 500 Stunden bei 973K, noch vereinzelt Ablagerungsprodukte auf der Oberfläche von Folie 2 zu entdecken.

Ein anderer interessanter Befund ist aus der Darstellung der metallographischen Querschliffe der AISI-304-Folien 2 - 4 und 6 in Abb. 17 ersicht-

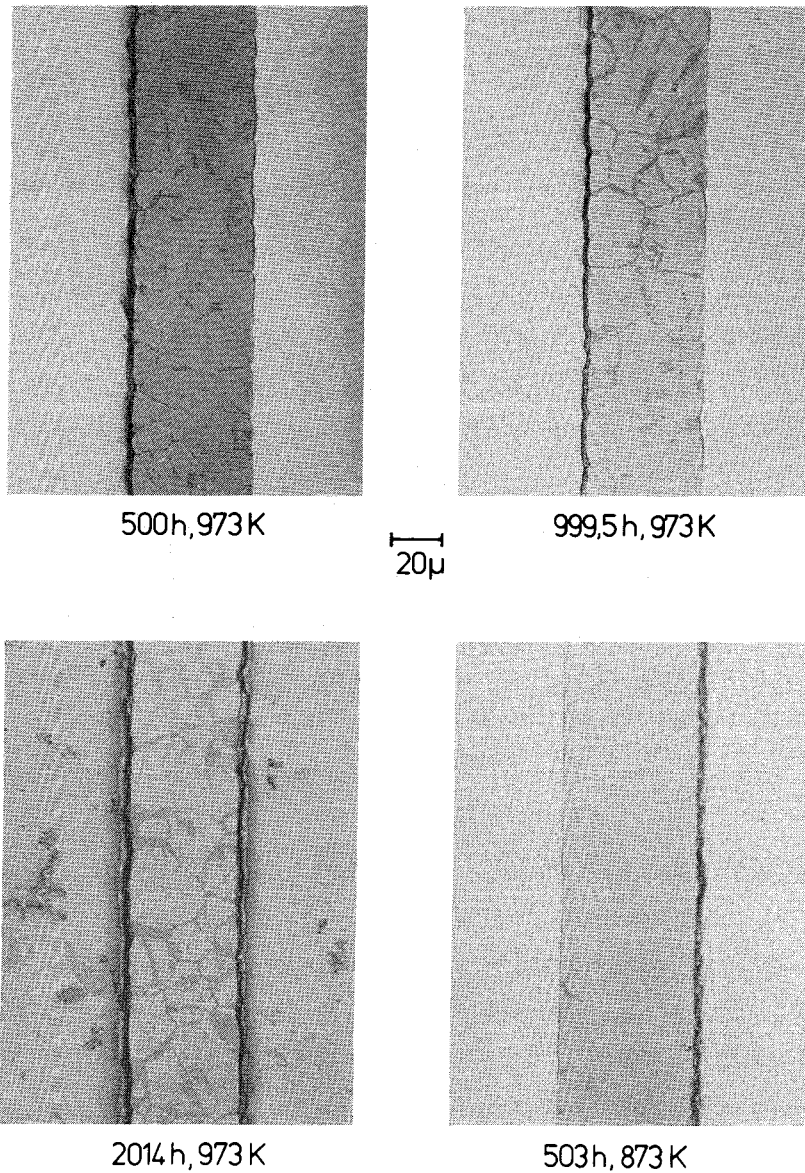


Abb. 17: Metallographische Schliffbilder der AISI-304-Proben nach 500, 999,5 und 2014 h bei 973K sowie 503 h bei 873K

lich. Wie gut zu erkennen ist, hat sich an den Korngrenzen eine zweite Phase, je nach Temperatur und Versuchszeit mehr oder weniger deutlich, ausgeschieden. Aufgrund der angewandten Ätzmethode (Lichtenegger u. Blöck),

kann diese Phase als α -Ferrit identifiziert werden. Es ist nun bekannt, daß die Ferritbildung ein typisches Korrosionsphänomen von Chrom-Nickelstählen in flüssigem Lithium ist /97, 101 - 104/. Durch die hauptsächliche Herauslösung des Nickels, wird dabei das Austenitgitter instabil und wandelt sich schließlich in den krz α -Ferrit um. Diese Reaktion wird im allgemeinen aber an der Oberfläche der Stähle, durch Ausbildung einer porösen Deckschicht beobachtet. In den hier vorgestellten Experimenten tritt aber eine derartige Schichtbildung nicht auf. Vielmehr zeigt sich je nach Versuchszeit und Temperatur, daß der Ferrit ausgehend von der Oberfläche, hauptsächlich an den Korngrenzen gebildet wird. Die dazwischenliegenden Körner weisen dabei größtenteils noch die ungestörte Austenitstruktur auf. Berücksichtigt man nun die unterschiedlichen Versuchszeiten, so ergibt sich bei 973K eine deutliche Zunahme des Ferritanteils mit der Versuchsdauer. Ebenso eindrucksvoll ist aus Abb. 17 der Einfluß der Temperatur auf die Ferritbildung ersichtlich. Vergleicht man die beiden bei 973 bzw. 873K etwa 500 Stunden ausgelagerten Folien miteinander, so zeigt sich eine wesentlich ausgeprägtere Ferritisierung bei der höheren Temperatur von 973K. Im Falle der tieferen Temperatur von 873K sind nach 503 h lediglich vereinzelte Ansätze einer nach innen gerichteten Ferritbildung an Korngrenzen zu erkennen.

10.2. Kreislaufexperimente mit Reinvanadium

Die Ergebnisse der Verträglichkeitsuntersuchungen von Reinvanadium in strömendem Lithium im Temperaturbereich von 823 - 865K werden vorgestellt. Die einzelnen Experimente wurden anfangs in einem Lithiumkreislauf ohne Magnetfalle und in einer späteren Version mit eingebauter Magnetfalle durchgeführt. Es ergab sich somit die Möglichkeit, neben der rein analytischen Erfassung des Korrosionsangriffs auch den Einfluß der Magnetfalle auf das Korrosionsverhalten des Vanadiums zu studieren. Die Maximaltemperatur lag im ersten Kurzzeitversuch bei 865K, mußte aber in der weiteren Versuchsserie aus verschiedenen Gründen auf 823K gesenkt werden.

10.2.1. Kurzzeitversuch in einem Lithiumkreislauf ohne Magnetfalle

Infolge von anfänglich in der ersten Ausführung des Lithiumkreislaufs auftretenden technischen Problemen war es nicht möglich, ohne konstruktive Änderungen das vorgesehene Versuchsprogramm abzuwickeln. Eine Blockade durch magnetische Partikel im Bereich der Pumpe und des Durchflußmessers führte zur vorzeitigen Beendigung des ersten Versuchs nach 360 h. Trotzdem konnten aus den verschiedenen Nachuntersuchungen der Vanadiumproben interessante Ergebnisse zum Korrosionsverhalten in einem gepumpten Lithiumkreislauf ohne Magnetfalle gewonnen werden.

10.2.1.1. Experimentelle Durchführung

Die Untersuchungen zur Korrosion von Vanadium in dynamischem Lithium wurden in dem in Kapitel 9.3 beschriebenen Lithiumkreislauf durchgeführt. Der Kreislauf war zur Reinigung des Lithiums mit einer Kaltfalle (463K) sowie einer Heißfalle (973K) ausgestattet. Die Reinigung des Lithiums bei 973K geschah dabei vor dem eigentlichen Versuch in dem dafür vorgesehenen Getterbehälter. Nach einer Verweildauer von etwa 360 Stunden wurde das Lithium mit Hilfe von Argongas aus dem Behälter in den Kreislauf gedrückt und auf die Versuchstemperatur aufgeheizt. Die im Kreislauf an den verschiedenen Positionen (hot leg: H1 - H6, cold leg: C7 - C12) exponierten Proben gestatteten es, die auftretenden Korrosions- und Massetransportvorgänge als Funktion der Position zu untersuchen. Die Temperaturgradienten entlang den beiden Teststrecken betragen etwa 40 - 70K, mit einer Maximaltemperatur von 865K am oberen Ende des hot legs (Pos. H6). Als Fließgeschwindigkeit des Lithiums wurden mit dem elektromagnetischen Durchflußmesser etwa 7,2 cm/s ermittelt. Die Reinheit des Lithiums bezüglich Stickstoff und Kohlenstoff wurde durch Äquilibrierung von Edelstahlfolien, die an der heißesten Stelle des hot legs (Pos H6) ausgelagert wurden, überprüft. Nach dem Experiment wurde das Lithium abgelassen und die Proben über die beiden Flansche an den oberen Enden der Teststrecken entnommen. Zur Vermeidung des Eindringens von Luft wurde im Kreislauf ein Argonüberdruck von etwa $5 \cdot 10^5$ Pa eingestellt d.h., während des Ausbaus der beiden Probenhalter erfolgte eine kontinuierliche Spülung mit dem Edelgas bei so hohem Druck,

daß eine Verunreinigung der inneren Bereiche des Kreislaufs nicht zu erwarten war. Der Entnahme der Vanadiumproben aus dem Kreislauf erfolgte eine Reinigung in entsalztem Wasser zur Beseitigung von anhaftenden Lithiumresten. Nach der Trocknung wurden die Proben gewogen und anschließend auf die anderen Nachuntersuchungen aufgeteilt.

10.2.1.2. Bestimmung der Gewichtsänderungen und Austausch von interstitiellen Elementen

Die Messung von Gewichtsänderungen stellt eine Möglichkeit dar, korrosive Wechselwirkungen zwischen dem zu untersuchenden Werkstoff und dem umgebenden Medium festzustellen. Nach der Wägung der Proben war es unter Berücksichtigung der Ausgangsgewichte möglich, Gewichtsverluste und somit Auflösungsprozesse sowie Gewichtszunahmen, verursacht durch Abscheidungsprodukte auf den Oberflächen der Folien, aufzuzeigen.

In Tab. 7 werden die Gewichtsänderungen der Vanadiumproben dieses Versuchs vorgestellt.

Tabelle 7: Gewichtsänderungen von Reinvanadium in strömendem Lithium (7,2 cm/s) nach 360 h in einem Kreislauf ohne Magnetfalle

Position	Temperatur K	ΔW_{tot} g/m ²	ΔW_{kor} g/m ²
H1	795	- 37,65	- 39,73
H2	807	- 36,88	- 43,36
H3	820	- 37,36	- 44,90
H4	839	- 77,87	- 84,02
H5	852	- 88,44	- 91,69
C7	844	- 2,67	- 5,23
C8	840	- 1,24	- 3,55
C9	830	- 0,13	- 2,14
C10	819	+ 1,40	- 0,11
C11	813	+ 0,43	- 0,05
C12	806	+ 0,15	- 0,02

Alle Vanadiumfolien bis auf die Pos. C10 - C12 haben Gewichtsverluste erfahren. Nun ist aber die gemessene Gewichtsänderung entstanden durch Auflösung von metallischen Bestandteilen, denen die Aufnahme von interstitiellen Elementen entgegengerichtet ist. Daher muß in die Betrachtung neben den Gewichtsänderungen die Zunahme an Gehalten von Kohlenstoff und Stickstoff einbezogen werden. Je nach den Temperaturen und Gehalten an Nichtmetallen im Lithium kann dabei der eine oder der andere Prozeß überwiegen. Es zeigt sich somit, daß es sinnvoller ist die Gewichtsänderungen zu korrigieren d.h., die gemessenen Gewichtsänderungen um die aufgenommenen Nichtmetalle zu vergrößern.

Eine Darstellung der korrigierten Werte wird ebenfalls in Tab. 7 gegeben. Im Vergleich mit den tatsächlichen Gewichtsänderungen fällt dabei auf, daß nun ausschließlich Gewichtsverluste auftreten. Für die hot leg-Folien hat sich dabei aber prinzipiell nichts wesentliches verändert d.h., die Zunahme der Gewichtsverluste von der Pos. H1 bis zur Pos. H5 bleibt erhalten. Im Gegensatz dazu, ergeben die korrigierten Gewichtsänderungen der cold leg-Proben für alle Positionen mehr oder weniger ausgeprägte Gewichtsverluste. Es muß dabei allerdings festgehalten werden, daß die nun für die Pos. C10 - C12 ebenfalls beobachteten Gewichtsverluste minimal sind. Die gemessenen Gewichtszunahmen sind also lediglich durch die Aufnahme von Kohlenstoff und Stickstoff verursacht worden.

Vergleicht man die Gewichtsverluste aller Proben miteinander so wird offensichtlich, daß die höchsten Werte in der Aufheizzone des Kreislaufs auftraten, obwohl die Temperaturen in dem hot leg und dem cold leg nicht allzu verschieden waren. Starke Gewichtszunahmen durch Abscheidungsprodukte von den im Bereich des cold legs exponierten Folien, wurden im Gegensatz zu Untersuchungen in anderen Kreisläufen nicht gefunden /108, 116, 119/. Chemische Analysen zeigten, daß deutliche Veränderungen der Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff eingetreten waren. Wie Tab. 8 zeigt, sind die Kohlenstoffkonzentrationen in den Folien teilweise auf etwa das dreifache der Ausgangswerte angestiegen, während die Stickstoffgehalte Werte erreichen die bis zu dem Fünffzigfachen der ursprünglichen Gehalte entsprechen. Der Vergleich der verschiedenen Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen in Tab. 8 offenbart, daß bei gleicher Temperatur die Aufstickung der Folien deutlicher ausgeprägt ist als die entsprechende Aufnahme von Kohlenstoff. Diese Tatsache ließ auf relativ hohe Stickstoffaktivitäten im Lithium während des Versuchs schließen. Zur Kontrolle der Reinheit des Lithiums wurde

Tabelle 8: Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen in den Vanadiumfolien nach Ende des 360-Stunden Versuchs

Position	Temperatur K	Kohlenstoff Gew.-%	Stickstoff Gew.-%	Sauerstoff Gew.-%
Ausgangsgehalte:		0,022	<0,01	0,0245
H1	795	0,0270	0,155	0,025
H2	807	0,0445	0,445	0,020
H3	820	0,0625	0,500	0,019
H4	839	0,0583	0,425	0,029
H5	852	0,0393	0,245	0,018
C7	844	0,0269	0,190	0,014
C8	840	0,0286	0,175	0,015
C9	830	0,0270	0,155	0,016
C10	819	0,0220	0,100	0,021
C11	813	0,0331	0,072	0,019
C12	806	0,0256	0,037	0,018

deshalb eine 50 µm-dicke Edelstahlfolie (AISI-304) an der Pos. H6 zusammen mit den Vanadiumfolien ausgelagert. Die nach dem Versuch bestimmten Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff im Stahl sowie die daraus errechneten Aktivitäten und Konzentrationen im Lithium (Kap. 7.2.2) sind Tab. 9 zu entnehmen. Die Kohlenstoffgehalte im Lithium wurden sowohl nach den Löslichkeitsangaben von Grishin⁺ /32/ als auch von Yonco^{*} /33/ berechnet. Ausführlichere Erläuterungen dazu erfolgen in Kapitel 10.2.2.2.

Als Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Folienäquibrierung zur Stickstoffbestimmung im Lithium ist aber die Unterschreitung der Löslichkeitsgrenze des Stickstoffs im Edelstahl anzusehen. Für die in Tab. 9 angegebene Temperatur war dies nicht der Fall. Es ergab sich lediglich die Möglichkeit, eine ungefähre Abschätzung durchzuführen. Die für die Stickstoffaktivität bzw. Stickstoffkonzentration im Lithium angegebenen Werte von $1,76 \cdot 10^{-6}$ und 114 wppm sind deshalb als Minimalwerte zu betrachten.

Tabelle 9: Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte im Stahl AISI-304 nach dem 360 h-Versuch sowie die entsprechenden Kohlenstoff- und Stickstoffaktivitäten bzw. Konzentrationen des Lithiums

T	AISI-304		Lithium				
	Kohlenstoff	Stickstoff	Aktivitäten		Konzentrationen		
			Kohlenstoff	Stickstoff	Kohlenstoff	Stickstoff	
K	Gew.-%	Gew.-%			wppm ⁺	wppm ⁺	wppm
865	0,0255	0,070	$2,58 \cdot 10^{-3}$	$> 1,76 \cdot 10^{-6}$	165	3	> 114

Weiterhin wird aus Tab. 8 ersichtlich, daß sowohl die Kohlenstoff- als auch die Stickstoffgehalte nicht gleichmäßig von Pos. H1 bis H5 ansteigen, wie man es infolge der zunehmenden Temperaturen erwarten würde, sondern ein Maximum bei der Pos. H3 vorliegt. Die Ursache dieses beobachteten Aufkohlungs- bzw. Aufstickungsverhaltens könnte im "downstream-effect" liegen. Eine Definition dieses Phänomens wurde schon in Kapitel 6.3 gegeben. Obwohl im vorliegenden Versuch keine streng isothermen Verhältnisse vorlagen, könnte dieser Effekt bei den relativ geringen Temperaturdifferenzen eingetreten sein. Das würde bedeuten, daß das Kohlenstoff- und Stickstoffangebot im Lithium durch die Getterwirkung der Vanadiumproben am Anfang des hot legs ab etwa der Pos. H3 merklich verringert wurde und für die weitere Aufnahme von Kohlenstoff und Stickstoff in den Pos. H4 und H 5 nur noch geringere Mengen zur Verfügung standen.

Die cold leg-Folien C7 - C12 zeigen dagegen das erwartete Bild. Die Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff haben ihre Maximalwerte bei der höchsten Temperatur (Pos. C7) und fallen dann kontinuierlich auf Konzentrationen ab (Pos. C12), die nur wenig über den Ausgangswerten liegen. Das allgemeine Niveau der Aufkohlung bzw. Aufstickung im cold leg liegt deutlich unter den entsprechenden Gehalten des hot legs. Es zeigt sich in diesem Versuch, daß die korrosive Wirkung auf das Vanadium im wesentlichen vom Stickstoff und nicht vom Kohlenstoff ausgegangen ist. Die Wechselwirkung des Vanadiums mit beiden interstitiellen Verunreinigungen ist in der Aufheizzone ausgeprägter

als im Abkühlbereich.

Die Sauerstoffgehalte der Folien beider Teststrecken zeigen im Gegensatz zu früheren Untersuchungen /26 - 28/, keine wesentlichen Veränderungen. Eine Hohlraumbildung entlang von Korngrenzen konnte nicht beobachtet werden. Die Begründung hierfür ist in jedem Fall in dem deutlich niedrigeren Sauerstoffgehalt des in dieser Untersuchung verwendeten Vanadiums (245 wppm) zu sehen. Das für die in /26 - 28/ beschriebenen Experimente zur Verfügung gestandene Vanadium hatte dagegen eine Sauerstoffkonzentration von 1450 wppm und war somit für eine Entoxidation durch das Lithium wesentlich anfälliger.

10.2.1.3. Metallographie und Rasterelektronenmikroskopie

Bei den metallographischen Nachuntersuchungen der Vanadiumfolien ergeben sich sehr deutliche Unterschiede zwischen den Proben aus dem Aufheiz-(Pos. H1 - H5) bzw. dem Abkühlbereich (Pos. C7 - C12). Die hot leg-Folien zeigen durchweg eine Vielzahl von nadelförmigen Ausscheidungen, die von der Oberfläche aus nach innen gewachsen sind. In Abb. 18 ist dies durch Vergleich der verschiedenen metallographischen Querschliffe zu erkennen. Weiterhin wird deutlich, daß die Ausscheidungsichte bis zur Pos. H3 zunimmt, während für die Pos. H4 und H5 wieder ein Rückgang auf etwa das Niveau von Pos. H1 festzustellen ist. Diese Veränderung des Ausscheidungsverhaltens der Folien im Bereich des hot legs, trotz steigender Temperatur von Pos. H1 - H5, ist ebenfalls dem "downstream-effect" zuzuschreiben. Wie man Tab. 8 entnehmen konnte, läuft dieser Zunahme der Ausscheidungsichte von Pos. H1 bis H3 und dem Rückgang von Pos. H4 bis H5 eine Zu- bzw. Abnahme der Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen in den Folien parallel. Das wiederum bedeutet, daß die ausgeschiedenen Phasen wegen der hohen Affinität des Vanadiums zu Kohlenstoff und Stickstoff, karbidischer, nitridischer oder karbonitridischer Natur sein könnten. Die Dicke dieser mit Ausscheidungen durchsetzten Zone variiert je nach der Position der Vanadiumfolien im Kreislauf zwischen 20 und 100 μm . Lokale Effekte entlang von Korngrenzen sind aber nicht beobachtet worden. Allerdings konnten vereinzelte Risse, die während der metallographischen Präparation entstanden waren und auf eine beträchtliche Versprödung hindeuteten, in oberflächennahen Bereichen entdeckt werden.

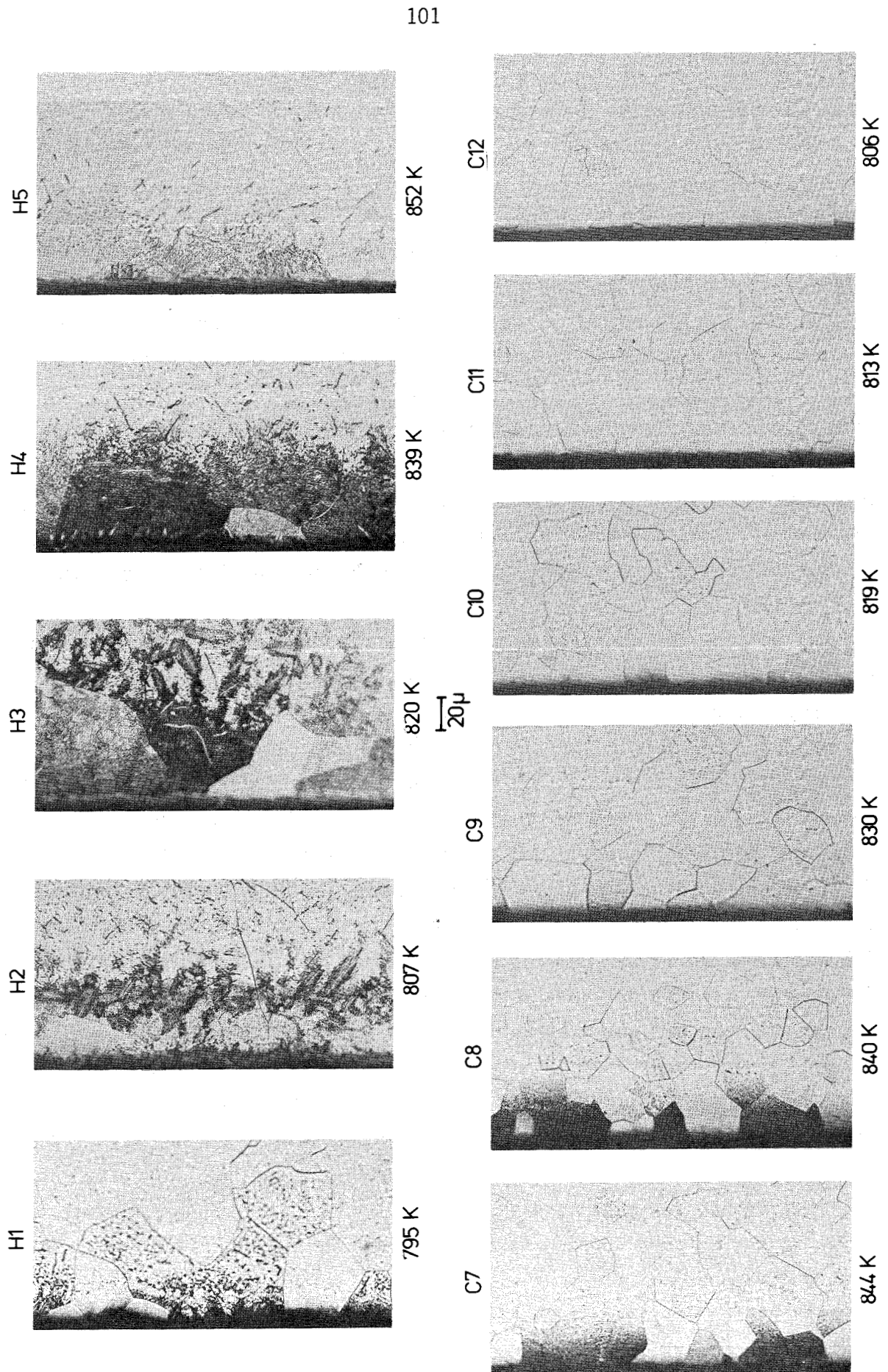


Abb. 18: Metallographische Schliffbilder der Reinvanadiumproben H1 - H5 sowie C7 - C12 nach 360 h in strömendem Lithium.

Deutlich anders dagegen zeigt sich die Mikrostruktur der cold leg-Folien C7 - C12. Dies ist ebenfalls aus Abb. 18 ersichtlich. Lediglich ein äußerst schmaler Bereich nahe der Oberfläche der Pos. C7, der bei den restlichen Proben kaum mehr erkennbar ist, zeigt eine gegenüber der Matrix erhöhte Ausscheidungsdichte. Die Form der ausgeschiedenen Phasen ist im Gegensatz zu den hot leg-Folien eher rund als nadelförmig anzusehen. Ein lokaler Oberflächenangriff sowie Abscheidungsprodukte sind ebenfalls nicht zu beobachten. Wie Tab. 8 zu entnehmen ist, deckt sich dieser metallographische Befund sehr gut mit den analytischen Ergebnissen. Die Stickstoffgehalte der Pos. C7 - C12 zeigen eine kontinuierliche Abnahme mit fallender Temperatur, bei insgesamt ebenfalls erhöhten Konzentrationen. Das absolute Niveau der Gehalte ist aber dabei so niedrig, daß der aufgenommene Kohlenstoff und Stickstoff nicht in der Lage ist, ein ähnliches Ausscheidungsverhalten zu verursachen, wie es im Falle der hot leg-Proben aufgetreten ist.

Die Betrachtung der Oberflächenmorphologie der Vanadiumfolien mit dem Rasterelektronenmikroskop offenbarte am Beispiel der Pos. H3, H5, C7 und C10, die sehr unterschiedliche Wechselwirkung der Proben mit dem flüssigen Lithium (Abb. 19). Vergleicht man die verschiedenen Aufnahmen miteinander, so bestätigt sich der schon von den metallographischen Ergebnissen bekannte deutliche Unterschied zwischen den hot leg- und den cold leg-Folien. Im Falle der hot leg-Proben H3 und H5 kann man die teilweise Aufrauhung der Kornflächen sowie das leichte "grainboundary-grooving" an den Korngrenzen gut erkennen. Allerdings sind die Unterschiede in der Struktur der Oberflächen zwischen beiden Folien, obwohl die Pos. H5 insgesamt einen stärkeren Gewichtsverlust erfahren hatte, nicht allzu ausgeprägt.

Die Oberflächen der cold leg-Folien zeigen nach der Auslagerung im Lithium nahezu keine Veränderungen. Lediglich an den heißesten Positionen des Abkühlbereichs (C7, C8) sind leichte Anlösungen zu beobachten (Abb. 19). Betrachtet man dagegen die restlichen Proben des cold legs, so zeigt sich am Beispiel der Pos. C10 (Abb. 19), daß nur noch ein geringer Korrosionsangriff stattgefunden hat. An den Proben C9 - C12 sind nach dem Versuch teilweise noch die Spuren der mechanischen Vorbehandlung mehr oder weniger deutlich zu erkennen.

Mit der an das Rasterelektronenmikroskop angeschlossenen EDAX-Analyseneinheit wurden zusätzlich alle Oberflächen der hot leg- und cold leg-Folien auf mögliche Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung untersucht.

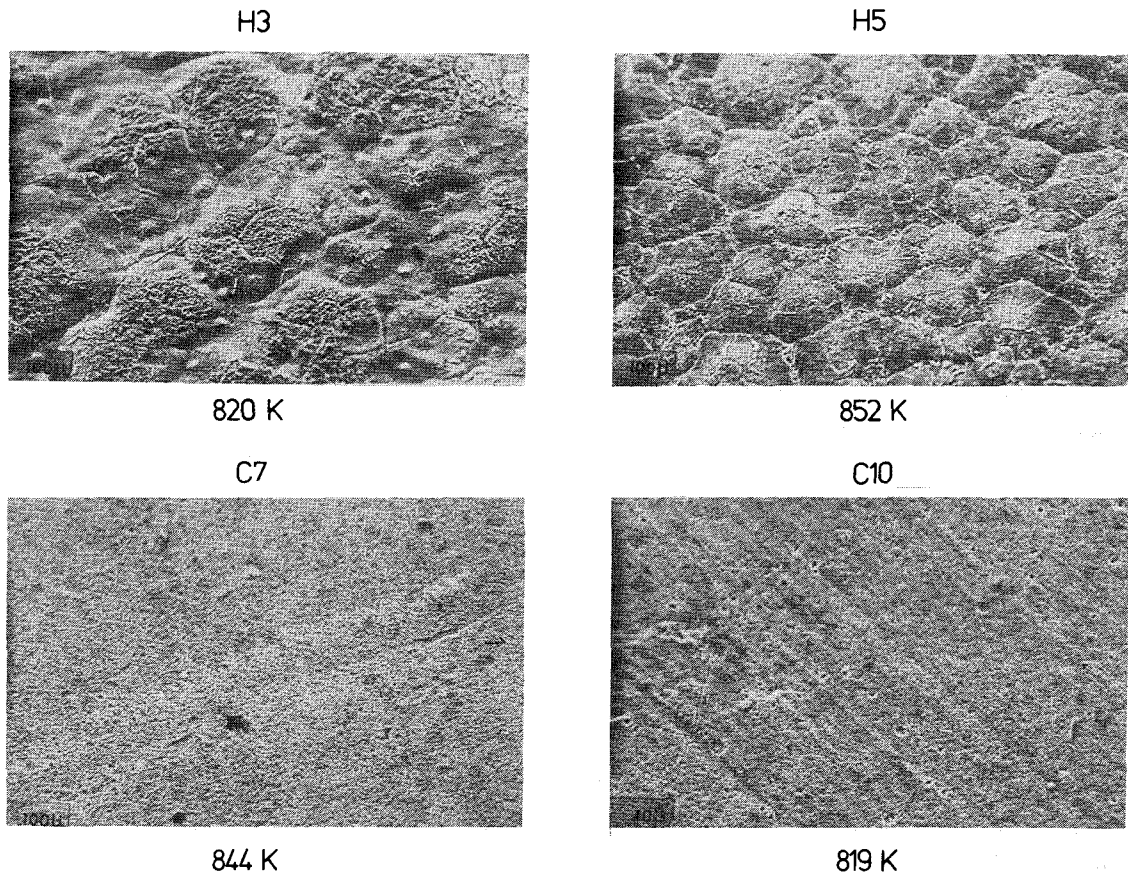


Abb. 19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der Reinvanadiumproben H3, H5, C7 und C10 nach 360 h in strömendem Lithium

Dabei stellte sich heraus, daß ein Massetransport von Chrom und Eisen aus dem Rohrmaterial des Kreislaufs hin zum Vanadium stattgefunden hatte. Das Verhältnis des K_{β}/K_{α} -peaks Cr/Fe bleibt dabei aber bis zur Pos. H4 nahezu konstant bei 1. Ab der Pos. H5 wird der Chrom- K_{β} -peak aber deutlich größer als der Eisen- K_{α} -peak, wobei sich das Verhältnis auf ungefähr 1,5 erhöht. Die absoluten peak-Höhen sind aber im Vergleich zu den Pos. H1 - H4 etwas niedriger.

Das Nickel hatte sich am Massetransport zu den hot leg-Proben offensichtlich nicht beteiligt. Es konnten auf den untersuchten Vanadiumfolien keine Spuren dieses Metalls entdeckt werden. Möglicherweise stellten sowohl die Pumpe als auch der Durchflußmesser mit ihren Magnetfeldern Senken für das Nickel dar und verhinderten dadurch eine Ablagerung auf den Vanadiumfolien. Wieviel Chrom zu den hot leg-Folien transportiert wurde, konnte durch diese

Methode nicht geklärt werden, da die Chrom- bzw. Vanadium-peaks bei nahezu identischen Energien auftreten und somit eine deutliche Trennung zugunsten der Chrom-peaks nicht möglich ist.

Die Untersuchungsergebnisse der EDAX-Spektren der cold leg-Proben zeigen, daß der Massetransport von Stahlelementen im Vergleich zu den hot leg-Folien um einige Größenordnungen geringer ist. Es werden im wesentlichen ebenfalls Chrom und Eisen, mit geringen Anteilen auch Nickel, gefunden. Die absoluten Mengen dieser Metalle sind aber äußerst gering. Das Verhältnis des K_{β}/K_{α} -peaks Cr/Fe ist nahezu temperaturunabhängig, doch konnte eine leichte Zunahme des Chromgehalts bei den höheren Temperaturen festgestellt werden.

10.2.1.4. Röntgenbeugungsuntersuchungen

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten des Vanadiums vor und nach dem 360 h-Korrosionsversuch sowie zur Identifizierung möglicher neuer Phasen wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Die genaue Vermessung des 211-Reflexes des Vanadiums nach der Wärmebehandlung ergab dabei eine Gitterkonstante von 0,30263 nm. Der Vergleich mit Literaturangaben von Seybolt /168/ zeigt, daß diesem Wert eine Sauerstoffkonzentration von etwa 460 wppm entsprechen würde. Berücksichtigt man die teilweisen hohen Abweichungen bei derartigen Eichkurven der Gitterkonstanten als Funktion der Sauerstoffkonzentration /84, 169/, so ist die Übereinstimmung mit dem chemisch-analytisch gemessenen 245 wppm als relativ gut anzusehen. Die erneute Messung der Gitterkonstanten nach dem Korrosionsversuch ergab am Beispiel der Pos. H2 schließlich 0,30334 nm. Dieser Wert ist nun infolge der starken Aufnahme von Kohlenstoff und Stickstoff deutlich größer als im Ausgangszustand. Eine ähnliche Zunahme der Gitterkonstanten des Vanadiums durch Aufnahme von interstitiellen Elementen wurde auch von Frankham /31/ beobachtet. Selbstverständlich besteht jetzt keine Möglichkeit mehr, mit Hilfe der Eichkurve von Seybolt und der gemessenen Gitterkonstanten auf den vorhandenen Sauerstoffgehalt zu schließen, da die verursachte Gitteraufweitung nicht mehr allein auf den Sauerstoff, sondern auf die ebenfalls aufgenommenen Elemente Kohlenstoff und Stickstoff zurückzuführen ist. Da alle diese Elemente im gelösten Zustand die Gitterkonstante beeinflussen, ist eine klare Zuordnung der Erhöhung zu einer Atomsorte nicht möglich /77, 161/.

Zusätzlich zu Messungen der Gitterkonstanten wurde versucht, die im metallographischen Schlibfbild erkennbaren nadelförmigen Ausscheidungen zu charakterisieren. Aufgrund der relativ hohen Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff in den Folien deutete sich schon an, daß es sich möglicherweise nicht um Karbide oder Nitride, sondern um Karbonitride handelte. Für die Auswertung der gefundenen Reflexe erwies sich aber das Fehlen von röntgenographischen Daten über die Vanadiumkarbonitride als äußerst erschwerend. Die einzigen Vergleichsmöglichkeiten bieten in diesem Zusammenhang die umfangreichen Untersuchungen von Schnell /78/ im ternären System Vanadium-Kohlenstoff-Stickstoff. Wie aus dieser Arbeit klar ersichtlich ist, zeigen die Gitterkonstanten der hexagonalen bzw. der kubischen Karbonitridphase eine starke Abhängigkeit von der jeweiligen stöchiometrischen Zusammensetzung.

Die eigentliche röntgenographische Identifizierung der gefundenen Phasen ist repräsentativ für alle anderen Folien an der Probe H2 vorgenommen worden. Eine übersichtliche Darstellung der beobachteten Reflexe sowie die Zuordnung zu bestimmten Phasen wird in Tab. 10 gegeben. Durch Vergleich

Tabelle 10: Auswertung der röntgenographischen Untersuchung der Vanadiumfolie H2 (Mo-K_α-Strahlung)

d_{gef} (nm)	I/I ₀	hkl	Phasen
0,2491		100	β -Karbonitrid
0,2184		101	β -Karbonitrid
0,2142	13	110	Vanadium
0,1514	6	200	Vanadium
0,1429		110	β -Karbonitrid
0,1263		103	β -Karbonitrid
0,1238	100	211	Vanadium
0,1118		004	β -Karbonitrid
0,1075	7	220	Vanadium
0,0986		203	β -Karbonitrid
0,0956	2	310	Vanadium
0,0877	22	222	Vanadium
0,0715	5	330	Vanadium

mit den Ergebnissen von Schnell /78/, konnten eindeutig die α -Phase des Vanadiums sowie die hexagonale β -Phase VC_xN_y nachgewiesen werden. Hinweise auf die kubische δ -Phase konnten nicht entdeckt werden.

Die Stöchiometrie der β -Phase läßt sich aber nur ungefähr bestimmen, wobei sich die Grenzzusammensetzungen folgendermaßen ergeben:

$$VC_xN_y, \quad x = 0,170 - 0,490$$

$$y = 0,130 - 0,400$$

Aus den Reflexen 100 und 101 wurden anschließend die beiden Gitterkonstanten zu

$$a_0 = 0,2877 \text{ nm}$$

$$c_0 = 0,4543 \text{ nm}$$

errechnet. Der Vergleich dieser Werte mit Angaben von Schnell für β -Phasen mit Zusammensetzungen im oben angegebenen Bereich, ergibt dabei im Rahmen der vorliegenden Meßgenauigkeiten erstaunlich gute Übereinstimmungen.

10.2.1.5. Mikrohärtemessungen HV 0,025

Unter Verwendung der metallographischen Schlitze, wurden alle Vanadiumfolien Mikrohärtemessungen (HV 0,025) unterzogen. Die Resultate zeigen dabei Härtesteigerungen nahe den Oberflächen auf Werte über 600 HV 0,025 an, wobei der Ausgangswert etwa 100 HV 0,025 beträgt. In den Abb. 20 und 21 werden die gemessenen Härteprofile der Folien H1 - H5 sowie C7 - C12 dargestellt (gestrichelt jeweils der Ausgangswert). Diese Art der Darstellung läßt sowohl die Größe als auch die Eindringtiefe der Versprödung in den verschiedenen Proben gut erkennen. Es zeigt sich, daß alle hot leg-Folien, ausgenommen Pos. H1, auch im Probeninnern starke Härtezunahmen erfahren haben. Wie in Abb. 20 deutlich erkennbar ist, gehen die Mikrohärten der Pos. H2 - H5 in der Mitte der Proben nicht mehr auf das ursprüngliche Niveau zurück. Lediglich Pos. H1 weist diesen Rückgang in einem schmalen Bereich von etwa 125 μm auf. Im Gegensatz zu diesem Verhalten zeigen die cold leg-Folien C7 - C12 diese Härtung nur in einem begrenzten Randbereich bis maximal etwa 150 μm vom Rand entfernt, obwohl die Temperaturen nicht

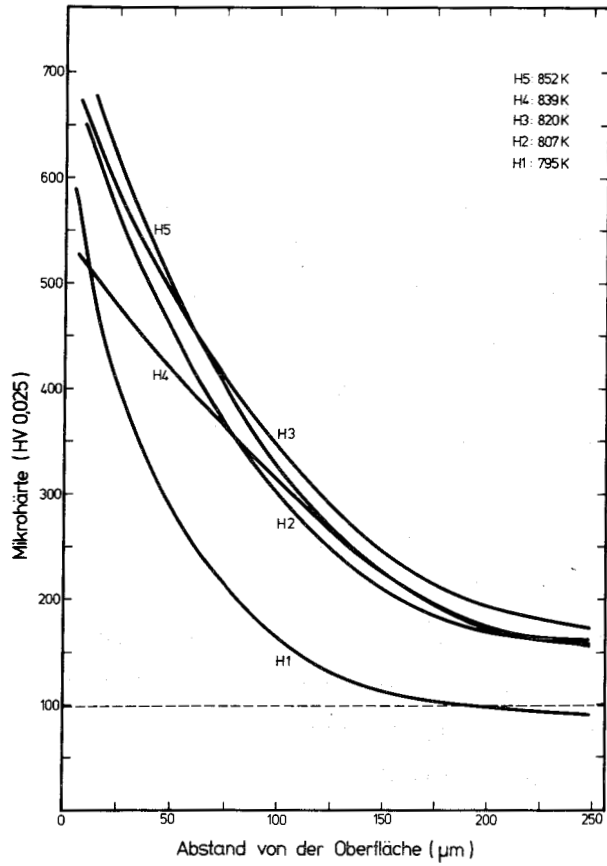


Abb. 20:

Mikrohärteprofile (HV 0,025)
der Reinvanadiumproben H1 - H5
nach 360 h in strömendem Lithium

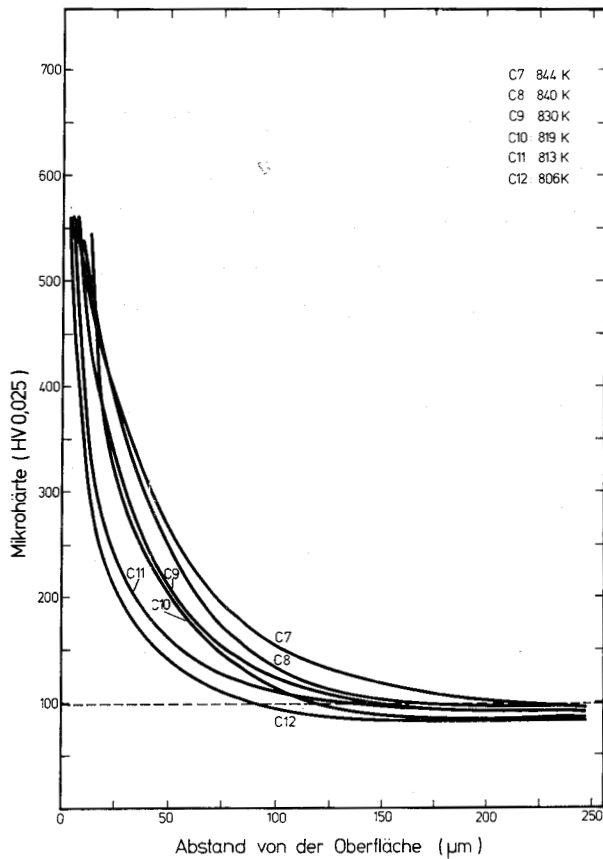


Abb. 21:

Mikrohärteprofile (HV 0,025)
der Reinvanadiumproben C7 - C12
nach 360 h in strömendem Lithium

wesentlich anders als im hot leg sind (Abb. 21). Weiterhin ist aus beiden Diagrammen deutlich die Temperaturabhängigkeit der Härtezunahme sowohl für die Pos. H1 - H3 (steigende Temperatur) als auch für die Pos. C7 - C12 (fallende Temperatur) zu erkennen. Diese Tendenz ist vor allem für die hot leg-Folien äußerst ausgeprägt, wobei allerdings die Härteprofile der Pos. H4 und H5 niedriger als die Kurve der Pos. H3 liegen. Dieser rückläufige Trend der Versprödung, obwohl die Temperaturen von Pos. H3 nach H5 noch ansteigen, deckt und erklärt sich mit den analytisch bestimmten Abnahmen der Kohlenstoff- bzw. Stickstoffkonzentrationen von Pos. H3 nach H5 (Tab. 8).

Sauerstoff könnte zwar ebenfalls für die Härtesteigerungen verantwortlich sein /161, 170/, scheidet als Ursache aber letztlich aus, da das Verteilungsgleichgewicht im System Lithium-Vanadium-Sauerstoff immer auf der Seite des Lithiums liegt d.h., mit einer Herausdiffusion des Sauerstoffs aus dem Vanadium in das Lithium zu rechnen ist. Diese thermodynamische Gegebenheit wird durch die Bestimmung der Sauerstoffgehalte in den Vanadiumfolien nach dem Versuch (Tab. 8) voll bestätigt.

10.2.1.6. Messung von Konzentrationsprofilen mit der AES bzw. GDOS

An ausgewählten Proben aus beiden Teststrecken wurden Konzentrationsprofile verschiedener Elemente mit der AES bis zu einer Tiefe von etwa 3 - 4 μm sowie mit der GDOS bis zur Probenmitte gemessen. Es zeigt sich dabei mit Hilfe der AES-Profile, daß beträchtliche Mengen an Kohlenstoff und Stickstoff in den Randbereichen aufgenommen worden sind (Abb. 22). Die Oberflächenkonzentrationen erreichen dabei Werte von ca. 10 Gew.-% für Stickstoff und etwa 5 Gew.-% für Kohlenstoff, wobei die Gehalte im untersuchten Tiefenbereich nahezu konstant bleiben. Für die Probe C12 am Ende des cold legs, konnte allerdings schon nach ca. 2 - 3 μm ein deutlicher Abfall beider Konzentrationen auf Werte unter 1 Gew.-% festgestellt werden. Dies bedeutet, daß die Eindringtiefe des Kohlenstoffs und Stickstoffs in diese Folie offensichtlich relativ gering ist, was letztlich auch durch das entsprechende Mikrohärteprofil bzw. die chemischen Analysen bestätigt wird. Der Übergang der Konzentrationen von dem hohen Niveau von 5 - 10 Gew.-% auf die niedrigeren Gehalte liegt für die anderen Proben, infolge

der höheren Temperaturen weiter im Probeninnern und wird deshalb mit der AES im Rahmen dieser Untersuchungen nicht erfaßt. Eine Positions- bzw. Temperaturabhängigkeit der Höhe der Stickstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen in den einzelnen Folien konnte aber nicht entdeckt werden.

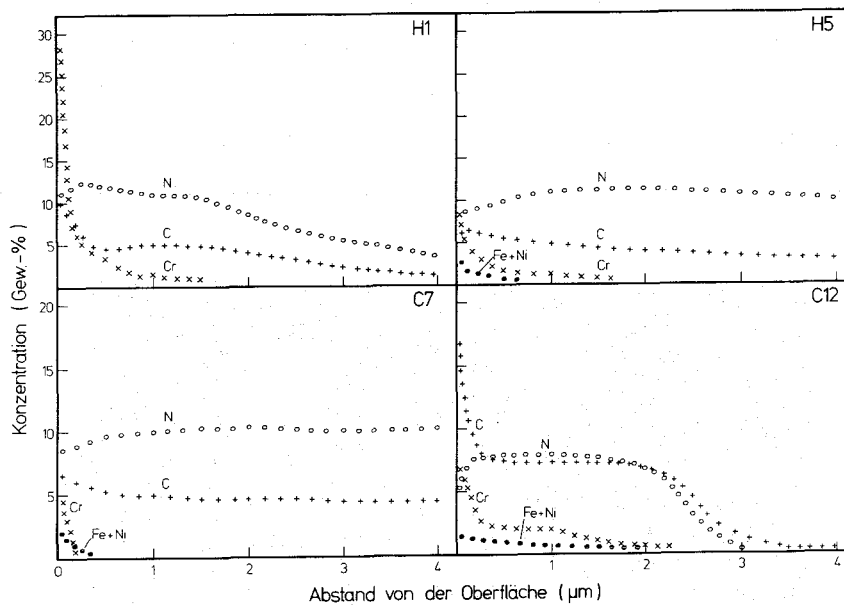


Abb. 22: Auger Elektronen Spektroskopie-Profile des Kohlenstoffs und Stickstoffs sowie der Metalle Chrom, Eisen und Nickel in den Reinvanadiumproben H1, H5, C7 und C12 nach 360 h in strömendem Lithium

Unter Berücksichtigung der Kohlenstoff- und Stickstoffprofile in Abb. 22, erfährt nun der Befund aus den vorangegangenen metallographischen-, Mikrohärt- sowie röntgenographischen Untersuchungen eine zusätzliche Bestätigung. Die Annahme, die in Abb. 18 gezeigten nadelförmigen Ausscheidungen seien karbonitridischer Natur, wird für den oberflächennahen Bereich bekräftigt. Weiterhin erklären diese hohen Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte die durch die Mikrohärtmessungen erhaltenen sehr hohen Härtezunahmen in den Oberflächen in eindrucksvoller Weise.

Eine einfache rechnerische Abschätzung für den in Abb. 22 dargestellten Randbereich bestätigt das mögliche Vorhandensein der β -Karbonitridphase $V_2(C,N)$. Die theoretischen Gehalte (Gew.-%) dieser Verbindung betragen dabei für Stickstoff etwa 6 % sowie für Kohlenstoff etwa 5 %. Allerdings so zeigt Schnell /78/, kann diese Phase über einen größeren Konzentrationsbe-

reich existieren. Die Grenzzusammensetzungen liegen dabei etwa zwischen $VC_{0,70-0,23}N_{0,70-0,33}$. Betrachtet man nun die eigenen Ergebnisse in Abb. 22 (ca. 12 Gew.-% Stickstoff und ca. 5 Gew.-% Kohlenstoff), so ergäbe sich eine Zusammensetzung von ungefähr $VC_{0,25}N_{0,53}$, also innerhalb des erwähnten Existenzbereichs.

Zur weiteren Aufklärung der chemischen Natur dieser Nadeln, erfolgte eine spezielle Punktanalyse an der Probe H3 mit einer hochauflösenden Scanning Auger Microprobe. Der minimale Strahldurchmesser während der Untersuchung betrug 35 nm. In Abb. 23 sind zwei der untersuchten nadelförmigen Ausscheidungen in einer REM-Darstellung nach dem Absputtern der ursprünglichen Ober-

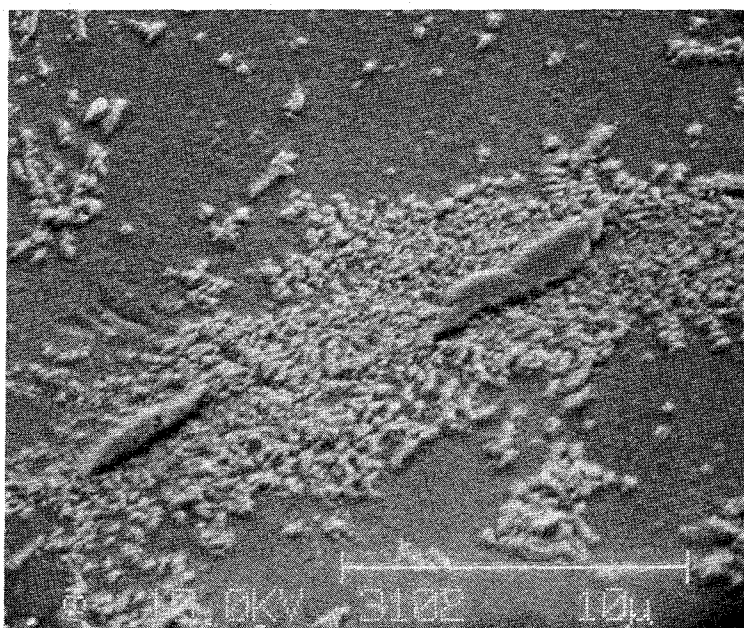


Abb. 23: REM-Aufnahme der Karbonitridnadeln der Reinvanadiumprobe H2 nach 360 h in strömendem Lithium

fläche in der Bildmitte erkennbar. Die Analyse ergibt neben dem hohen Anteil an Vanadium etwa gleiche Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff, wobei sich die absoluten Konzentrationen im Prozentbereich bewegen. Die entsprechenden Elementverteilungsbilder für Kohlenstoff und Stickstoff belegen dies recht anschaulich (Abb. 24 a, b). Punktanalysen direkt neben den Nadeln, im Bereich der aufgerauhten Oberfläche sowie in der Matrix, ergeben untereinander zwar identische Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen, aber mit deutlich geringeren Anteilen als in den ausgeschiedenen Phasen.

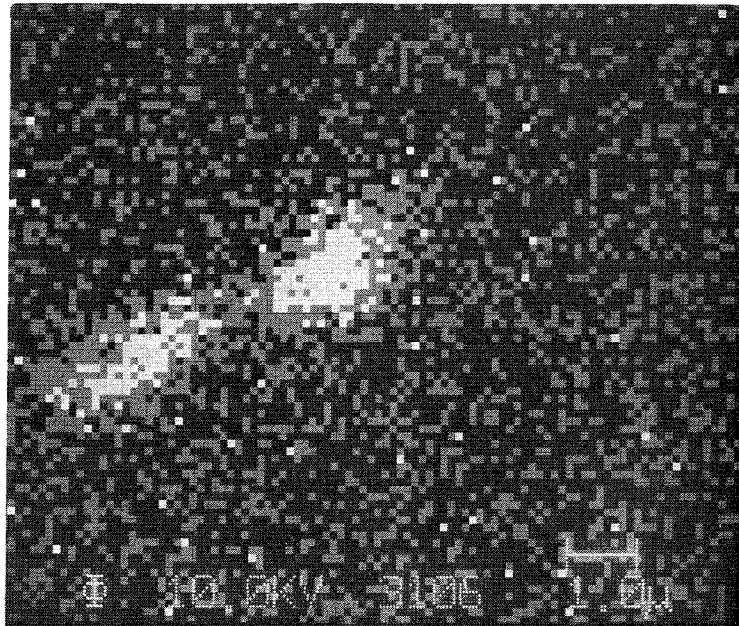


Abb. 24 a: Elementverteilungsbild des Kohlenstoffs in der Karbonitridauscheidung der Probe H2

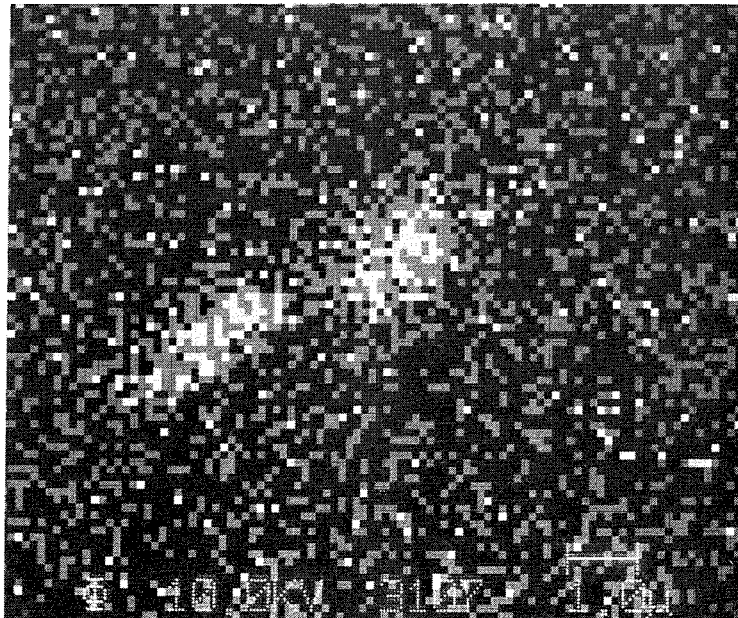


Abb. 24 b: Elementverteilungsbild des Stickstoffs in der Karbonitridauscheidung der Probe H2

Die sich um die Nadeln herum befindlichen aufgerauhten Strukturen werden deshalb als durch den Ätzzvorgang hervorgerufene Effekte gedeutet. Betrachtet man nun in Abb. 22 die Aufnahme der metallischen Elemente so stellt man fest, daß neben Vanadium im wesentlichen Chrom, Eisen und geringe Spuren an Nickel in den Oberflächen vorhanden sind. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der EDAX-Untersuchungen. Die vorliegenden Konzentrationen erreichen dabei Werte die in der Größenordnung bis maximal 30 Gew.-% liegen. Allerdings zeigt sich deutlich, daß die Eindiffusion der Metalle auf Tiefen von etwa 1 µm beschränkt bleibt. Anreicherungen in tieferen Schichten sind nicht beobachtet worden. Vergleicht man die einzelnen Profile in Abb. 22 bezüglich der Chromaufnahme so wird offensichtlich, daß entlang des hot legs von Pos. H1 - H5 die Maximalkonzentrationen trotz ansteigender Temperaturen deutlich zurückgegangen sind. Im cold leg zeigen sich die Verhältnisse dagegen genau umgekehrt. Hier nehmen die Chromgehalte vom Eintritt bei Pos. C7 bis zum Austritt bei Pos. C12, obwohl die Temperaturen abnehmen, ebenfalls deutlich zu. Die Oberflächenkonzentration des Chroms in der Folie C12 beträgt dabei noch etwa 7 Gew.-%, wobei die Abnahme des Chromgehalts auf Werte unterhalb von 1 Gew.-% nach ca. 2 µm erreicht ist.

Die anderen Metalle Eisen und Nickel spielen keine Rolle im Massetransport zwischen dem Rohrmaterial des Kreislaufs sowie den eingesetzten Vanadiumfolien. Die erhöhten Gehalte beider Elemente bleiben im Vergleich zum Chrom immer wesentlich niedriger und beschränken sich auf Schichtdicken von Bruchteilen eines Mikrometers.

Da sich aus den Mikrohärteprofilen andeutete, daß die Einhärtung der Folien bis zur Probenmitte vorgedrungen war, wurden zusätzlich zu den AES-Untersuchungen von allen Proben tieferreichende GDOS-Spektren gemessen. Die Ergebnisse zeigen dabei, daß der Kohlenstoff für die beobachteten weitreichenden Versprödungen nicht verantwortlich sein kann, da die gemessenen Konzentrationen von den anfänglich hohen Werten (Abb. 22), schon nach etwa 5 - 7 µm auf Werte unterhalb der Auflösung der GDOS zurückgegangen sind. Im weiteren Verlauf der Betrachtungen kann deshalb auf eine Berücksichtigung des Kohlenstoffs verzichtet werden.

Beschränkt man sich im folgenden auf die Verteilung des Stickstoffs in den Vanadiumfolien so wird dabei offensichtlich, daß die GDOS den Stickstoffverlauf in den tieferen Bereichen des Probenmaterials aufzeigen kann. Vergleicht man die verschiedenen Profile in den Abb. 25 und 26 miteinander,

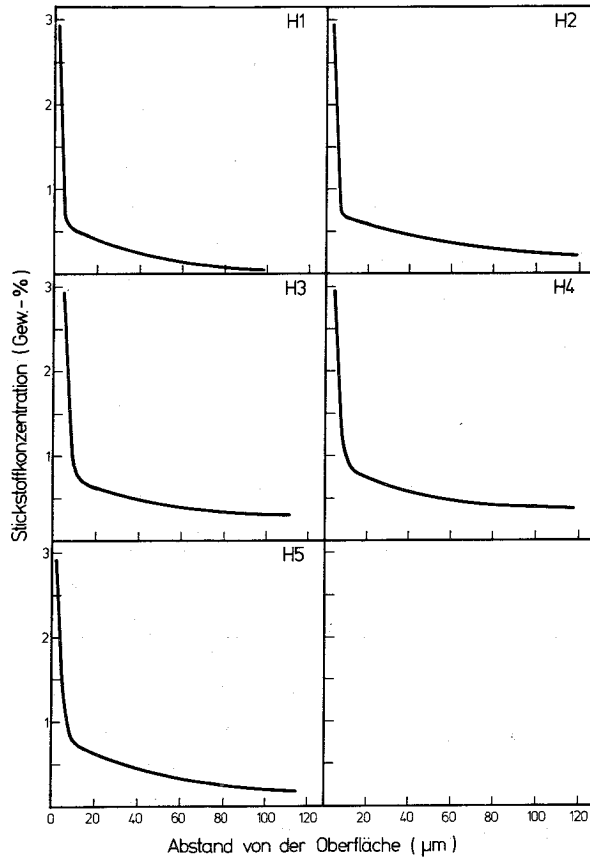


Abb. 25:
GDOS-Profile des Stickstoffs
in den Reinvanadiumproben
H1 - H5 nach 360 h in strömen-
dem Lithium

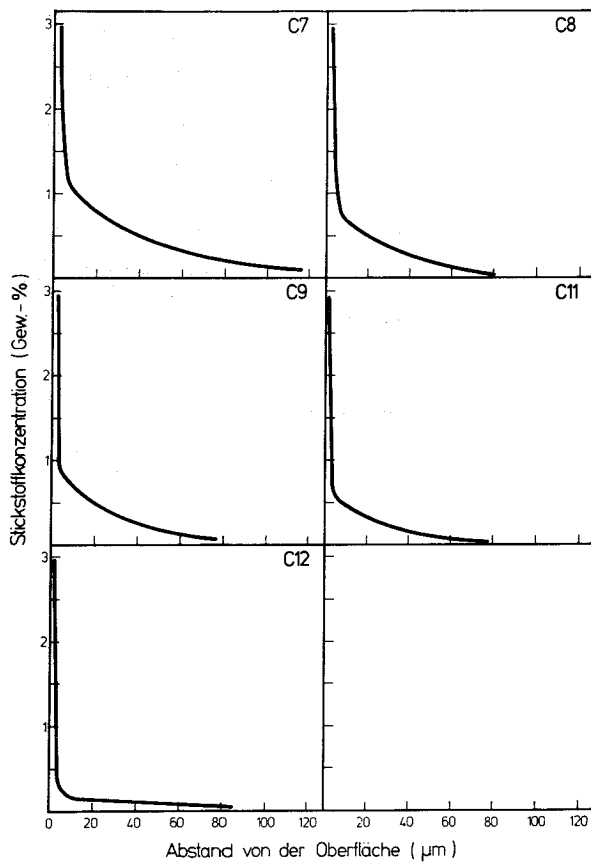


Abb. 26:
GDOS-Profile des Stickstoffs
in den Reinvanadiumproben
C7 - C12 nach 360 h in strö-
mendem Lithium

so kann man folgendes feststellen: Unabhängig von der Probenposition im Kreislauf weisen alle Folien einen sehr steilen Abfall der Stickstoffkonzentrationen innerhalb etwa der ersten 10 μm auf. Berücksichtigt man die Diffusionsgesetze so würde man bei gegebener Temperatur und Versuchszeit ein viel flacheres Auslaufen der Kurven erwarten. Für alle Folien zeigt der dem Steilabfall folgende Teil des Stickstoffprofils den erwarteten Verlauf. Die erkennbaren Unterschiede zwischen den einzelnen Proben spiegeln dabei lediglich die Positionsabhängigkeit der Menge an aufgenommenen Stickstoff wieder. Diese Menge nimmt, wie man deutlich in Abb. 25 sehen kann, im Falle der hot leg-Folien von Pos. H1 nach H3 zu, wobei die Pos. H4 und H5 allerdings wieder einen leichten Rückgang verzeichnen. Die cold leg-Folien C7 - C12 zeigen in Abb. 26 die erwartete Abnahme des Anteils an aufgesticktem Probenvolumen vom Eintritt bis zum Austritt aus der Teststrecke. Beide Befunde decken sich somit eindeutig sowohl mit den analytischen Ergebnissen in Tab. 8 als auch mit dem Verlauf der entsprechenden Mikrohärtkurven (Abb. 20, 21).

Für die weitere Interpretation der GDOS-Profile sollen aber an dieser Stelle noch einige Bemerkungen zum beobachteten Kurvenverlauf gemacht werden. Betrachtet man die verschiedenen AES-Profile (Abb. 22) so ergibt sich je nach Position im Kreislauf, ein nahezu konstanter Verlauf der Stickstoffkonzentrationen auf hohem Niveau während der ersten 3 - 6 μm , wobei dann anschließend innerhalb von etwa 1 μm ein Steilabfall (siehe AES-Profil der Pos. C12 in Abb. 22) der Stickstoffgehalte auf Werte unter 1 Gew.-% zu beobachten ist. Dieser drastische Übergang liegt aber nur für die Pos. C12 innerhalb des in den AES-Messungen untersuchten Bereichs von etwa 4 μm . Berücksichtigt man die Meßweise der GDOS so wird sofort klar, daß sie nicht in der Lage sein kann, starke Konzentrationsänderungen in Schichten von nur wenigen Mikrometern genauestens zu erfassen. Hier ist selbstverständlich die atomlagenweise arbeitende AES von entscheidendem Vorteil. Leider sind aber die Abtragungsgeschwindigkeiten der AES relativ gering, so daß Messungen in größere Tiefen mit vertretbarem Zeitaufwand kaum zu erhalten sind. Für tiefere Probenbereiche ($>10 \mu\text{m}$), in denen relativ gleichmäßige Konzentrationsverteilungen auftreten, stellt die GDOS allerdings eine aussagekräftige Meßmethode dar. Diese Voraussetzung ist in den GDOS-Profilen in den Abb. 25 und 26 für alle Abstände von der Oberfläche ab etwa 8 - 10 μm gegeben. Die Vergleiche der GDOS-Profile mit den aus den Mikrohärtkurven

(Abb. 20,21) mit Hilfe einer Eichkurve von Hörz /161/ errechneten Konzentrationsprofilen sowie die Berechnung der Diffusionskoeffizienten des Stickstoffs beziehen sich auf diese Bereiche der GDOS-Kurven.

10.2.1.7. Berechnung von Stickstoffkonzentrationsprofilen aus gemessenen Mikrohärtelkurven sowie der Vergleich mit den entsprechenden GDOS-Spektren

Im Vanadium vorhandene Nichtmetalle besitzen einen starken Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften dieses Metalls. Stickstoff und Sauerstoff bewirken dabei im Vergleich zum Kohlenstoff die größeren Härtesteigerungen. Bis zu Gehalten von etwa 1 At.-% sind sie dabei nahezu identisch /162/. Erst darüber erfolgt durch gelösten Stickstoff eine stärkere Zunahme. Will man Härtezunahmen des Vanadiums nur einer bestimmten Atomsorte zuschreiben, denn nur so ist eine sinnvolle Beziehung zwischen Härte und Konzentration ableitbar, müssen alle anderen Nichtmetalle entweder in vernachlässigbaren oder aber konstanten Konzentrationen vorliegen. In Abb. 27 ist der Härteverlauf des Vanadiums als Funktion der Stickstoffkonzentration dargestellt /161, 162/. Dabei wird für "gasfreies" Vanadium ein Wert von 55 HV 0,3 (Last 300 p) durch Extrapolation ermittelt. Da aber die eigenen Mikrohärtmessungen immer bei einer Belastung von 25 p durchgeführt wurden, mußte wegen der Vergleichbarkeit der Härtewerte, die Abhängigkeit der Härte von der gewählten Last ermittelt werden. Die bei der höheren Last von 300 p erhaltenen Härtewerte lagen dabei druchweg etwa 10 % niedriger als die entsprechenden Ergebnisse der Messungen mit einer Belastung von 25 p. Unter Berücksichtigung dieser Lastabhängigkeit der Härte des Vanadiums, ergibt sich eine Differenz von 34 kp/mm^2 zwischen dem "gasfreien" und dem für die Korrosionsuntersuchungen verwendeten Vanadium. Die Ausgangsgehalte an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff betragen dabei 220, <100 bzw. 245 wppm. Daraus läßt sich schließlich die anteilmäßige Härtezunahme des "gasfreien" Vanadiums durch die entsprechenden Gehalte an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu /161/.

$$\begin{aligned} 220 \text{ wppm Kohlenstoff} &= 13,2 \text{ kp/mm}^2 \\ 100 \text{ wppm Stickstoff} &= 6,0 \text{ kp/mm}^2 \\ 245 \text{ wppm Sauerstoff} &= \frac{14,8 \text{ kp/mm}^2}{34,0 \text{ kp/mm}^2} \end{aligned}$$

errechnen.

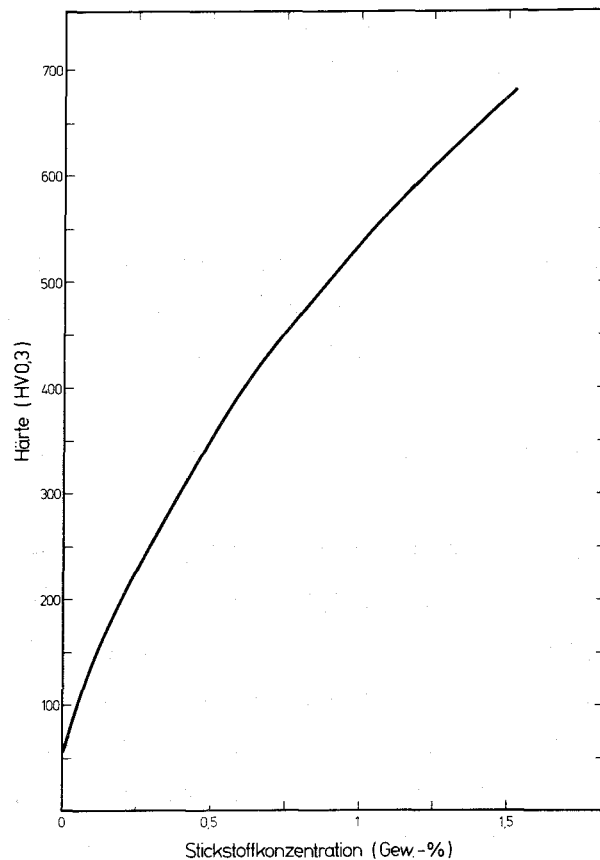


Abb. 27: Eichkurve der Härte (HV 0,3) von Reinvanadium als Funktion des Stickstoffgehalts nach Hörz /161/

Im Falle der korrodierten Vanadiumfolien zeigen nun sowohl die chemischen Analysen (Tab. 8) als auch die GDOS-Profile (Abb. 25, 26), daß die weitreichenden Versprödungen nur auf die beträchtlichen Aufnahmen von Stickstoff zurückzuführen sind. Somit lassen sich die gemessenen Mikrohärtungen (Abb. 20, 21) nach Abzug des Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffanteils mit der Eichkurve in Abb. 27, direkt in Stickstoffkonzentrationen umrechnen. Eine gewisse Unsicherheit beruht aber darauf, daß speziell im Randbereich der Folien (0 - 10 μm) der Härteverlauf nicht sehr genau meßbar ist. In Abb. 28 sind am Beispiel der Pos. H1 - H3 und C7, C9 und C12 zum besseren Vergleich sowohl die tatsächlich gemessenen GDOS-Stickstoffprofile als auch die durch Konvertierung der Härtewerte errechneten Stickstoffkurven (gestrichelt) eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend. In vereinzelt Fällen liegen die Abweichungen sogar noch innerhalb der Meßgenauigkeit der GDOS-Messungen.

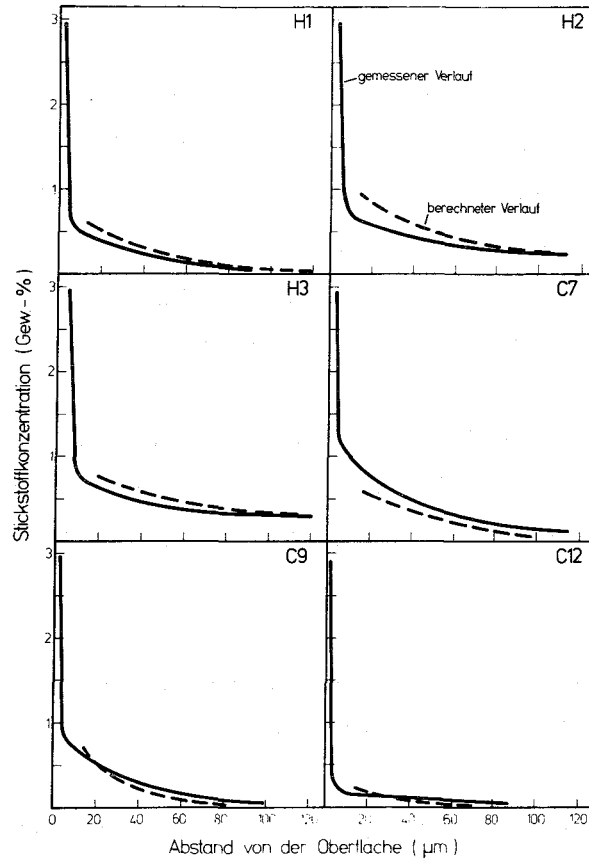


Abb. 28: Vergleich der gemessenen GDOS-Stickstoffprofile mit den aus den Mikrohärteteilkurven (Abb. 20, 21) errechneten Stickstoffverläufen der Proben H1 - H3 sowie C7, C9 und C12

10.2.2. Versuche in einem Lithiumkreislauf mit Magnetfalle

Nach dem notwendigen Umbau des Kreislaufs wurden zur Erfassung der kinetischen Aspekte der Korrosionsreaktionen Versuche über 360, 1083 sowie 2046 h durchgeführt. Gleichzeitig war es möglich, den Einfluß der Magnetfalle sowohl auf das Betriebsverhalten des Kreislaufs als auch auf das Korrosionsverhalten des Vanadiums zu untersuchen.

10.2.2.1. Experimentelle Durchführung

An dieser Stelle kann im wesentlichen auf das im Kapitel 9.3 gesagte verwiesen werden. Die Handhabungstechniken des Probenein- bzw. Ausbaus, die Getterung des Lithiums jeweils vor den einzelnen Versuchen sowie die Be-

zeichnungen der Probenpositionen (hot leg: H1 - H6, cold leg: C7 - C12) blieben unverändert. Die Maximaltemperatur an der Pos. H6 wurde aber aus technischen Gründen von knapp 873K auf etwa 823K reduziert. Die Temperaturgradienten entlang der Teststrecken betragen nun etwa 15K. Als Fließgeschwindigkeit des Lithiums wurden in allen drei Versuchen ca. 7,2 cm/s registriert. Zur Überprüfung der Reinheit des Lithiums wurde jeweils eine Stahlfolie (AISI-304) an der Pos. H6 äquilibriert. Die Dicke betrug je nach Versuchslänge 25 oder 50 μm . Nach der Entnahme der Proben aus dem Kreislauf wurden sie in entsalztem Wasser von anhaftenden Lithiumresten gereinigt. Anschließend an die Trocknung und Wägung der Folien erfolgte die Aufteilung auf die anderen Nachuntersuchungsmethoden.

10.2.2.2. Bestimmung der Gewichtsänderungen und Austausch von interstitiellen Elementen

Zur Feststellung möglicher Auflösungs- und/oder Abscheidungsprozesse wurden die Gewichtsänderungen der Proben nach den Versuchen über 360, 1083 und 2046 Stunden ermittelt. In Tab. 11 werden die tatsächlich gemessenen ($\Delta W_{\text{tat.}}$) mit den korrigierten (abzüglich der aufgenommenen Nichtmetalle) Gewichtsänderungen ($\Delta W_{\text{kor.}}$) verglichen.

Der Vergleich der verschiedenen Ergebnisse offenbart die relative Ausgeglichenheit der aufgetretenen Gewichtsverluste im hot bzw. cold leg, jeweils auf eine Versuchsserie bezogen. Die im 360 h-Versuch beobachteten leichten Gewichtszunahmen waren dabei eher unsystematisch und sind oft typisch für Kurzzeitversuche, in denen die Gleichgewichtszustände noch nicht eingestellt sind. Im Gegensatz zum vorangegangenen 360 h-Versuch in einem Kreislauf ohne Magnetfalle sind keine deutlich ausgeprägten Maxima der Gewichtsverluste entlang der beiden Teststrecken festzustellen. Die jeweiligen Unterschiede zwischen dem Aufheiz- bzw. Abkühlbereich sind dabei allenfalls gradueller Natur, wenn man die korrigierten Werte berücksichtigt. Vergleicht man aber jeweils die tatsächlichen mit den korrigierten Gewichtsverlusten so zeigt sich, daß hier allerdings deutlichere Unterschiede bestehen. Absolut gesehen bleiben die Verluste die durch die Ablösung von Vanadiumatomen entstanden sind aber auf relativ niedrigem Niveau. Vergleiche mit Löslichkeitsangaben in der Literatur /51/ sind

Tabelle 11: Gewichtsänderungen von Reinvanadium in strömendem Lithium (7,2 cm/s) nach 360, 1083 und 2046 Stunden im Lithiumkreislauf mit Magnetfalle

Position	Temperatur K	360 h		1083 h		2046 h	
		$\Delta W_{\text{tat.}}$ g/m ²	$\Delta W_{\text{kor.}}$ g/m ²	$\Delta W_{\text{tat.}}$ g/m ²	$\Delta W_{\text{kor.}}$ g/m ²	$\Delta W_{\text{tat.}}$ g/m ²	$\Delta W_{\text{kor.}}$ g/m ²
H1	809	-0,52	-3,41	-0,56	-4,27	-12,10	-18,98
H2	812	-0,42	-2,99	-0,67	-4,86	-8,10	-15,06
H3	814	+0,11	-2,99	-1,33	-6,48	-8,15	-15,03
H4	818	+0,25	-2,33	-2,83	-8,17	-5,73	-13,10
H5	822	-0,14	-2,90	*	*	-4,37	-12,08
H6	824	+0,34	-2,25	-4,45	-10,70	-5,97	-14,23
C7	826	-0,88	-4,24	-6,37	*	-11,37	-19,44
C8	822	+0,12	-2,71	-4,93	-10,87	-8,64	-16,29
C9	821	-0,46	-2,63	-3,54	-9,20	-5,78	-13,33
C10	820	-0,33	-2,43	-4,12	-9,23	-8,50	-16,25
C11	818	-0,69	-3,11	-2,19	-7,14	-6,30	-13,83
C12	816	-0,71	-3,31	-2,88	-7,77	-9,00	-16,48

* Die Gewichtsänderungen dieser Folien wurden aus versuchstechnischen Gründen nicht bestimmt

aber nur bedingt möglich, da die verfügbaren Daten auf älteren Messungen in statischen Systemen beruhen. Inwieweit die dynamischen Versuchsbedingungen einen Einfluß auf die Löslichkeit des Vanadiums hatten, kann nur vermutet werden.

In den Abb. 29 a, b werden zur besseren Übersichtlichkeit für beide Teststrecken jeweils die tatsächlichen und die korrigierten Gewichtsverluste gegenübergestellt. Trotz der nicht unerheblichen Schwankungen lassen sich alle Meßergebnisse durch Geradengleichungen d.h., lineare Zeitgesetze beschreiben.

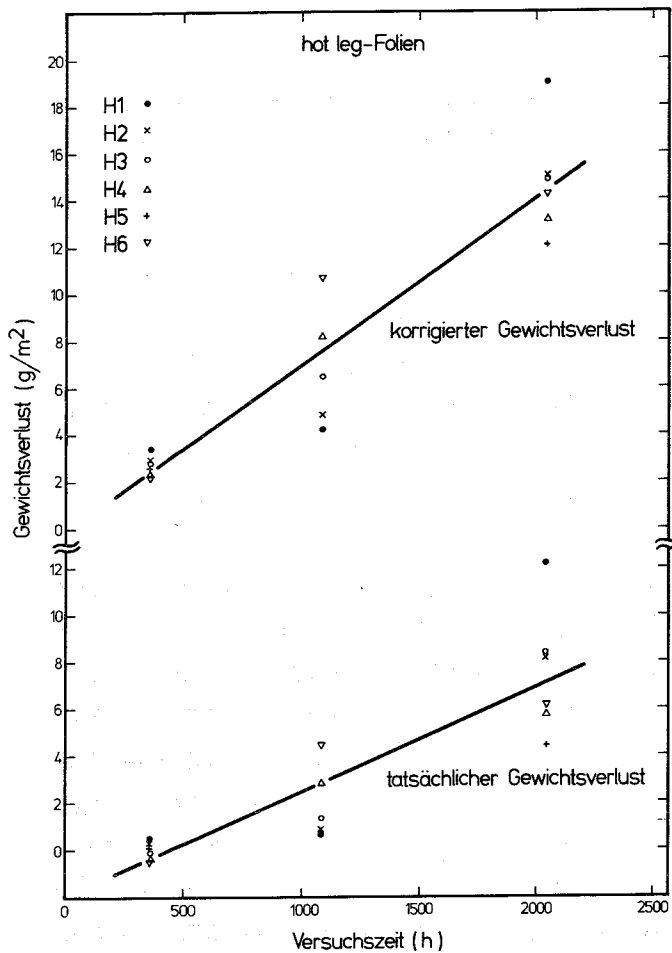


Abb. 29 a:

Korrigierte sowie tatsächliche Gewichtsverluste der hot leg-Proben H1 - H6 in strömendem Lithium als Funktion der Versuchszeit

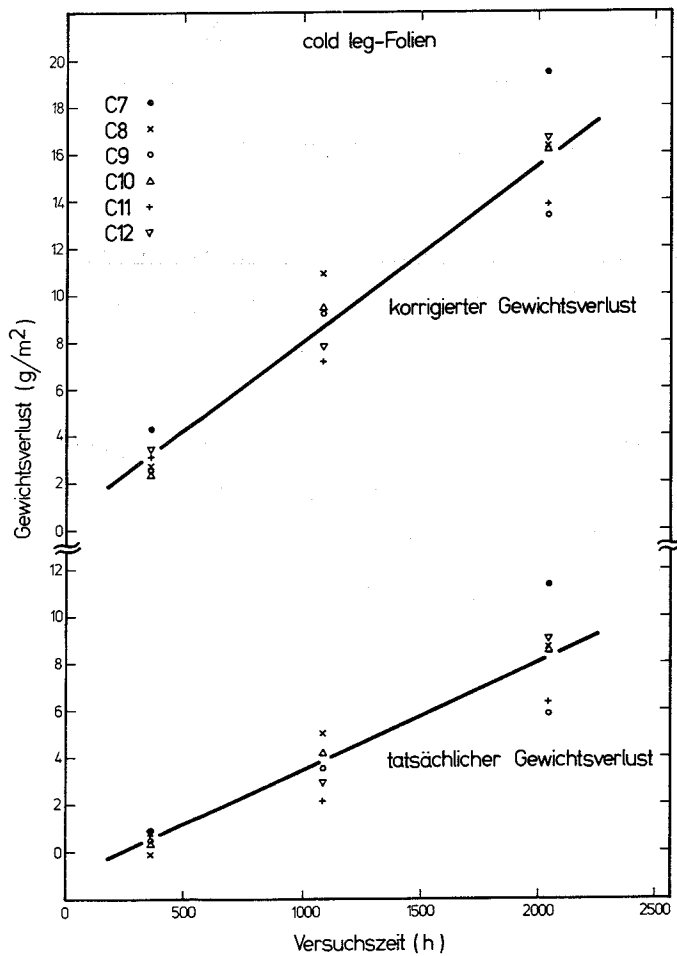


Abb. 29 b:

Korrigierte sowie tatsächliche Gewichtsverluste der cold leg-Proben C7 - C12 in strömendem Lithium als Funktion der Versuchszeit

Es gilt somit:

Abb. 29 a: tatsächlicher Gewichtsverlust:

$$\Delta W_{\text{tat.}} = - 1,941 + 4,414 \cdot 10^{-3} t \quad (\text{g/m}^2), \quad t \text{ in h} \quad (98)$$

Wie in Abb. 29 a deutlich zu erkennen ist, schneidet die Ausgleichsgerade die Zeitachse nicht bei $t = 0$, sondern bei einer Zeit von $t_{\Delta W=0} = 440$ Stunden. Die physikalische Erklärung dieser Zeit beruht darauf, daß die tatsächlichen Gewichtsänderungen von den beiden gegenläufigen Teilreaktionen, der Materialabgabe durch Ablösung sowie der Aufnahme von interstitiellen Elementen, beeinflußt werden. Ob nun insgesamt Gewichtsverluste oder Gewichtszunahmen auftreten hängt davon ab, welcher der beiden Teilschritte dominiert. Es ist weiterhin bekannt, daß Lösungsprozesse bei denen der Ausbau aus dem Metallgitter geschwindigkeitsbestimmend ist linearen Zeitgesetzen folgen, während die Aufnahme von Elementen in ein Metall nur über die Diffusion geschehen kann. Reaktionen die diffusionsgesteuert sind zeigen aber ein parabolisches Zeitverhalten, d.h. ein Abnehmen der Geschwindigkeit mit zunehmender Versuchszeit. Berücksichtigt man nun beide Zusammenhänge, so ergibt sich ein Übergewicht des parabolischen Zeitgesetzes für kürzere Versuchszeiten d.h., die starken Aufnahmen von Kohlenstoff und Stickstoff sorgen dafür, daß für Zeiten $t < 440$ h die totalen Gewichtsänderungen positiv sind. Erst für Zeiten ab etwa 440 h überwiegt das lineare Zeitverhalten der Materialablösung ausgedrückt durch Gl. (99), über die diffusionsgesteuerte Aufnahme der Nichtmetalle.

Abb. 29 a: korrigierter Gewichtsverlust:

$$\Delta W_{\text{kor.}} = - 0,082 + 7,118 \cdot 10^{-3} t \quad (\text{g/m}^2), \quad t \text{ in h} \quad (99)$$

Die Ausgleichsgerade der korrigierten Gewichtsverluste geht im Rahmen der Meßgenauigkeit durch den Koordinatenursprung. Dieser mathematische Zusammenhang drückt die Tatsache aus, daß die Ablösung des Vanadiums ohne Zeitverzögerung (Inkubationszeit) erfolgt. Für die cold leg-Folien C7 - C12 gilt im wesentlichen sowohl für die tatsächlichen als auch für die korrigierten Gewichtsverluste der gleiche physikalische Zusammenhang wie für die Proben des Aufheizbereichs.

Aus Abb. 29 b lassen sich für beide Gewichtsänderungen die folgenden Ausgleichsgeraden ableiten.

Abb. 29 b: tatsächlicher Gewichtsverlust:

$$\Delta W_{\text{tat.}} = - 1,096 + 4,600 \cdot 10^{-3} t \quad (\text{g/m}^2), \quad t \text{ in h} \quad (100)$$

Der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse für $t_{\Delta W=0}$ liegt bei etwa 260 h, also nach kürzerer Zeit als bei den hot leg-Proben. Die Ursache für das frühere Erreichen dieser Schwelle liegt nicht an der geringeren Aufnahme von Kohlenstoff und Stickstoff, sondern an der etwas stärkeren Ablösung des Vanadiums im Bereich des cold legs, ausgedrückt durch Gl. (101).

$$\Delta W_{\text{kor.}} = 0,340 + 7,664 \cdot 10^{-3} t \quad (\text{g/m}^2), \quad t \text{ in h} \quad (101)$$

Dieser ausgeprägtere Lösungsangriff durch das Lithium im Abkühlbereich ist im Vergleich zu den hot leg-Proben bemerkenswert, da in beiden Teststrecken die Temperaturbereiche annähernd gleich sind.

Untersucht man nun die örtliche Verteilung der Gewichtsverluste im Kreislauf so stellt man fest, daß die Maximalwerte fast ausnahmslos am Beginn der jeweiligen Teststrecken auftreten. Allerdings zeigt der Vergleich aller Daten in Abb. 30, daß die Unterschiede zwischen den einzelnen Probenpositionen relativ gering sind.

Wie aus Tab. 11 offensichtlich ist, bestehen zwischen den tatsächlichen und den korrigierten Gewichtsänderungen der Vanadiumfolien deutliche Unterschiede. Aufgrund der Erfahrungen aus dem vorangegangenen Versuch in dem Kreislauf ohne Magnetfalle (Tab. 8, S.98) lag die Vermutung nahe, daß eine starke Aufnahme an Kohlenstoff und Stickstoff hierfür verantwortlich ist. Die chemischen Analysen bestätigten dies auch in vollem Umfang. Wie Tab. 12 zeigt sind die Kohlenstoffkonzentrationen nach etwa 2000 Stunden teilweise bis zu dreimal bzw. die Stickstoffkonzentrationen bis zu fünfzigmal so hoch wie im Ausgangsmaterial. Der direkte Vergleich der Gehalte dieser beiden Verunreinigungen in den Folien deutet in dieser Versuchsserie die wesentlich größere Affinität des Stickstoffs zum Vanadium an. Unterschiede in den Kohlenstoff- bzw. Stickstoffkonzentrationen des Lithiums während der einzelnen Versuche sind aus den Ergebnissen der Folienäquilibrierung ersichtlich. Diese Methode wurde zur Kontrolle der Reinheit des Lithiums angewandt.

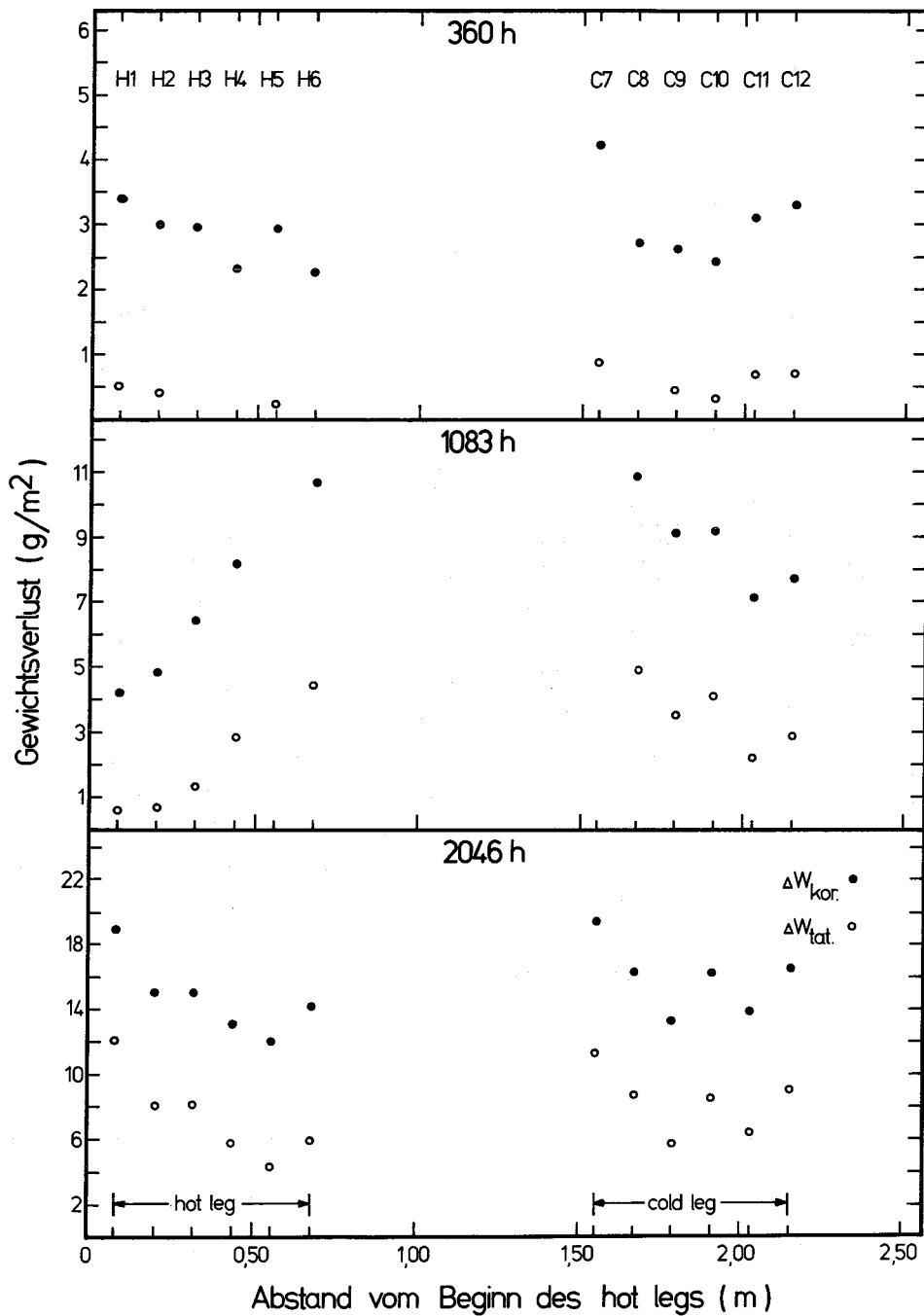


Abb. 30: Korrigierte sowie tatsächliche Gewichtsverluste der hot leg- bzw. cold leg-Proben nach 360, 1083 und 2046 Stunden in strömendem Lithium als Funktion des Abstands vom Eintritt in die hot leg Teststrecke

Tabelle 12: Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen in den Vanadiumfolien nach den Versuchen in dem Kreislauf mit Magnetfalle

Pos	T K	Kohlenstoff Gew.-%			Stickstoff Gew.-%			Sauerstoff Gew.-%		
		360 h	1083 h	2046 h	360 h	1083 h	2046 h	360 h	1083 h	2046 h
Ausgangsgehalte:			0,022			<0,01			0,0245	
H1	809	0,027	0,029	0,041	0,20	0,26	0,47	0,032	0,018	0,029
H2	812	0,030	0,027	0,045	0,18	0,31	0,47	0,026	0,025	0,032
H3	814	0,025	0,038	0,048	0,20	0,35	0,46	0,027	0,023	0,021
H4	818	0,031	0,035	0,050	0,18	0,38	0,50	0,022	0,017	0,027
H5	822	0,031	—*	0,042	0,19	—*	0,53	0,029	—*	0,023
H6	824	0,024	0,034	0,052	0,19	0,44	0,57	0,025	0,023	0,027
C7	826	0,031	—*	0,047	0,24	—*	0,56	0,025	—*	0,025
C8	822	0,029	0,035	0,044	0,20	0,42	0,52	0,025	0,020	0,023
C9	821	0,028	0,040	0,051	0,16	0,39	0,50	0,021	0,023	0,025
C10	820	0,028	0,034	0,051	0,15	0,36	0,52	0,025	0,016	0,024
C11	818	0,032	0,035	0,062	0,17	0,34	0,49	0,024	0,023	0,030
C12	816	0,032	0,034	0,053	0,18	0,34	0,50	0,026	0,026	0,030

* Die Gehalte dieser Folien wurden aus versuchstechnischen Gründen nicht bestimmt.

Die nach den verschiedenen Versuchen bestimmten Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff im Stahl sowie die daraus berechneten Aktivitäten bzw. Konzentrationen im Lithium sind Tab. 13 zu entnehmen (T = 824K).

Die Konzentrationen des Kohlenstoffs wurden nach den beiden in Abb. 1 vorgestellten Löslichkeitsangaben von Grishin /32/ und Yonco et al. /33/ errechnet. Wie in Tab. 13 zu erkennen ist, bestehen zwischen diesen beiden Möglichkeiten der Berechnung sehr deutliche Unterschiede. Die mit Hilfe der Löslichkeit von Grishin erhaltenen Ergebnisse erreichen dabei Gehalte, die sich teilweise im Zehntelprozentbereich bewegen. Dies würde aber bedeuten, daß während der Versuche ein stark kontaminiertes Lithium vorlag. Die nach den Angaben von Yonco ermittelten Kohlenstoffkonzentrationen entspre-

Tabelle 13: Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte im Stahl AISI-304 nach dem 360-, 1083- und 2046 Stundenversuch sowie die entsprechenden Kohlenstoff- und Stickstoffaktivitäten bzw. Konzentrationen des Lithiums

Zeit h	AISI-304		Lithium				
	Kohlenstoff Gew.-%	Stickstoff Gew.-%	Aktivitäten		Konzentrationen		
			Kohlenstoff	Stickstoff	Kohlenstoff wppm ⁺	Stickstoff wppm [*]	Stickstoff wppm
360	0,054	0,040	$5,99 \cdot 10^{-3}$	$2,39 \cdot 10^{-7}$	1097	20	36
1083	0,027	0,056	$2,97 \cdot 10^{-3}$	$4,78 \cdot 10^{-7}$	270	5	71
2046	0,013	0,045	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$	63	1	46

+) berechnet mit Hilfe der Löslichkeitsbeziehung von Grishin (Gl. (4))

*) berechnet mit Hilfe der Löslichkeitsbeziehung von Yonco (Gl. (5))

chen dagegen eher Werten, die für gegettertes Lithium zu erwarten sind /118/. Dies wird auch durch die Entkohlung der Stahlfolie (Tab. 13) indirekt bestätigt. Berücksichtigt man diese Erkenntnisse bei der Betrachtung der Kohlenstoffgehalte der verschiedenen Vanadiumfolien in Tab. 12, so ergibt sich recht eindeutig eine Bestätigung für die nach den Angaben von Yonco berechneten Kohlenstoffkonzentrationen des Lithiums.

Die Verteilung der Stickstoffgehalte in den beiden Teststrecken ist im Gegensatz zu dem vorangegangenen Versuch ohne Magnetfalle nun dem Temperaturprofil entsprechend d.h., je höher die Temperatur desto mehr Stickstoff wird aufgenommen. Die höchsten Werte werden nun im allgemeinen an den heißesten Stellen der Teststrecken erreicht. Die Verteilung der Kohlenstoffgehalte läßt dagegen keine eindeutige Tendenz erkennen. Ein möglicher "downstream-effect" konnte somit im Zusammenhang mit der Aufnahme nichtmetallischer Elemente nicht beobachtet werden.

Weiterhin läßt sich feststellen, daß die absolute Höhe der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte im hot bzw. cold leg nahezu identisch ist. Eine deutliche Differenz, wie sie zuvor im Versuch ohne Magnetfalle auftrat (Tab. 8), tritt nicht auf. Die Magnetfalle führte zu einer gewissen Nivellierung der Kohlenstoff- und Stickstoffaufnahme im Kreislauf.

Die Sauerstoffgehalte in den Folien zeigen, ebenso wie in der vorangegangenen Untersuchung, keine ausgeprägte Tendenz hinsichtlich des Austauschs mit dem Lithium. Die deutlich niedrigere Anfangssauerstoffkonzentration in den Proben verhinderte die aus früheren Veröffentlichungen /26 - 28/ bekannte Hohlräum- bildung entlang der Korngrenzen.

Trägt man nun jeweils die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte aus Tab. 13 als Funktion der Versuchszeit auf, so zeigen sich unterschiedliche kinetische Gegebenheiten in der Aufnahme beider Elemente. Die Aufkohlung gehorchte für beide Teststrecken einem linearen Zeitgesetz (Abb. 31). Die Ausgleichsgerade für alle Meßpunkte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, ergibt dabei für den hot leg sowie den cold leg den folgenden Zusammenhang zwischen der Konzentration c (Gew.-%) und der Versuchszeit t (h).

$$\text{hot leg: } c_C = 2,277 \cdot 10^{-2} + 1,114 \cdot 10^{-5} t \quad (\text{Gew.-%}) \quad (102)$$

$$\text{cold leg: } c_C = 2,38 \cdot 10^{-2} + 1,307 \cdot 10^{-5} t \quad (\text{Gew.-%}) \quad (103)$$

Die Abweichungen zwischen beiden Geraden sind, wie auch schon aus Tab. 12 ersichtlich, gering. Das Auftreten eines linearen Zeitgesetzes bedeutet, daß Phasengrenzreaktionen (z.B. Chemisorption des Nichtmetalls, Einbau des Nichtmetallions in das Metallgitter) geschwindigkeitsbestimmend sind. Dieser Fall ist grundsätzlich zu Beginn der Reaktion sowie eventuell beim Nichtvorhandensein von schützenden Deckschichten zu erwarten.

Die Aufstickung der Vanadiumfolien verläuft dagegen nach einem parabolischen Zeitgesetz. In Abb. 32 wird dies am errechneten Kurvenverlauf deutlich. Die prozentual stärkste Stickstoffzunahme erfahren die Proben dabei schon nach relativ kurzen Versuchszeiten. Für beide Probenserien lassen sich die entsprechenden parabolischen Kurvenverläufe durch die folgende Gleichung ausdrücken.

$$c_N = 0,01 + 7,5 \cdot 10^{-3} t^{0,55} \quad (\text{Gew.-%}) \quad (104)$$

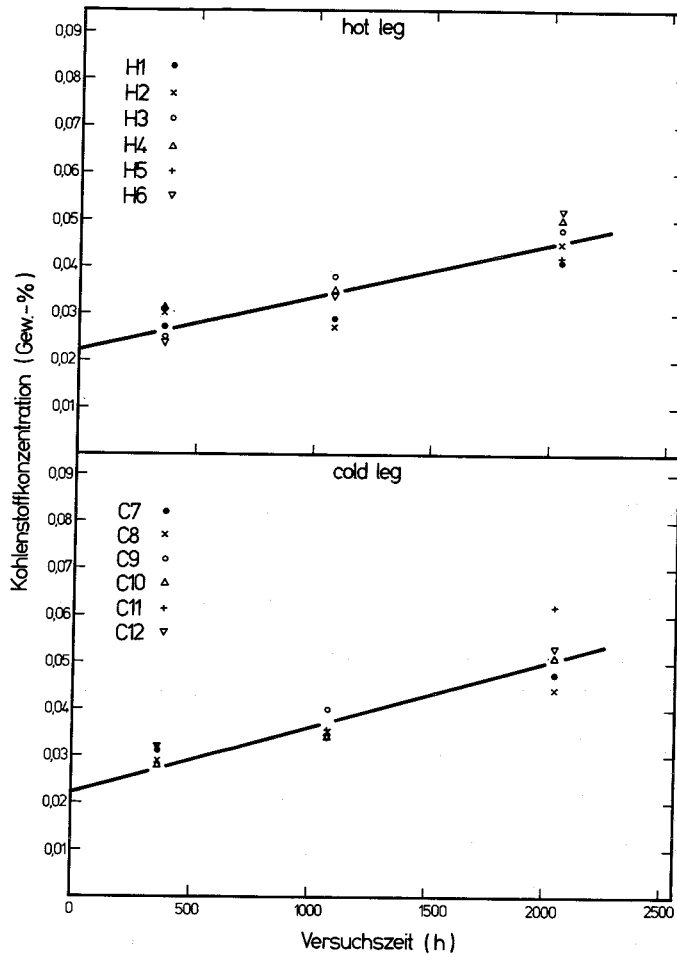


Abb. 31:

Kohlenstoffaufnahme der hot leg- und cold leg-Proben als Funktion der Versuchszeit

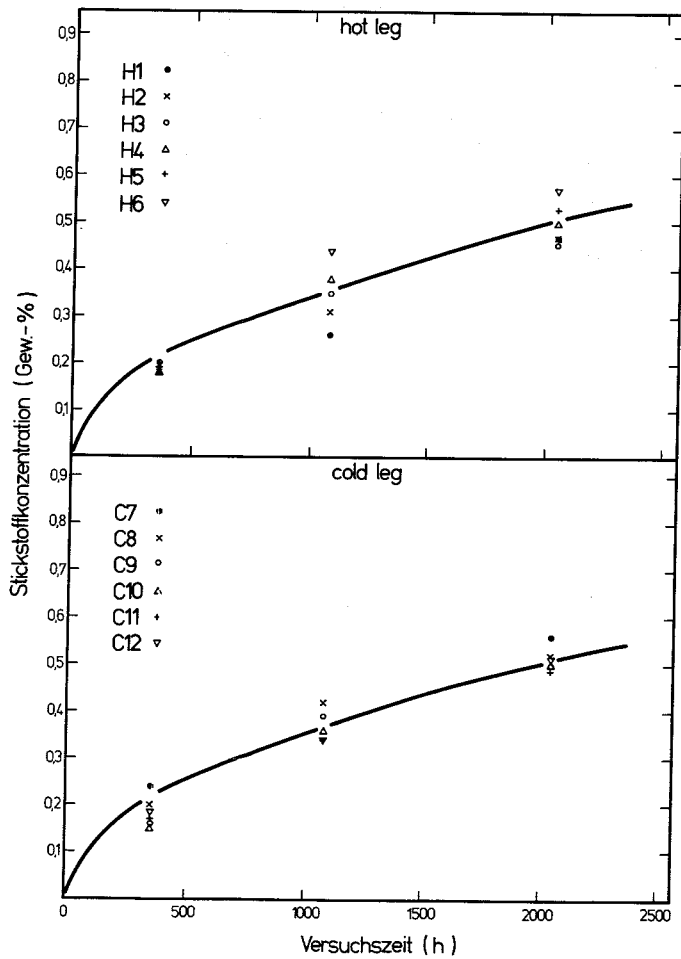


Abb. 32:

Stickstoffaufnahme der hot leg- und cold leg-Proben als Funktion der Versuchszeit

Die Übereinstimmung mit den tatsächlichen Meßpunkten ist dabei, speziell bei den cold leg-Folien, sehr gut. Die Ursache für das Auftreten eines parabolischen Zeitgesetzes der Stickstoffaufnahme ist im Gegensatz zur linearen Kinetik der Aufkohlung, in der Mikrostruktur des Vanadiums zu sehen. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann erst mit Hilfe der metallographischen Ergebnisse sowie der AES-Profile gegeben werden.

10.2.2.3. Metallographie und Rasterelektronenmikroskopie

Die nach der Bestimmung der Gewichtsänderungen durchgeführten metallographischen Untersuchungen zeigten interessante Veränderungen in der oberflächennahen Mikrostruktur der Proben. In Abb. 33 ist dies durch Vergleich der Querschliffe der Folien jeweils am Eintritt (H1, C7) bzw. am Austritt (H6, C12) der beiden Teststrecken, deutlich erkennbar. Alle Folien zeigen dabei, unabhängig von der Position im Kreislauf, eine Vielzahl von nadel-förmigen Ausscheidungen, die von der Oberfläche aus nach innen gewachsen sind. Die Unterschiede in der Ausscheidungsichte bzw. der Länge der Nadeln zwischen den einzelnen Folien einer Versuchsserie sind dabei äußerst gering, da die tatsächlichen Temperaturdifferenzen zwischen den Folien nicht sonderlich ausgeprägt sind. Ähnlich deutliche Veränderungen in der Dichte der Ausscheidungen entlang des hot legs, wie sie im Versuch ohne Magnetfalle auftraten, konnten nicht beobachtet werden. Allerdings sind nun im Gegensatz zu diesem früheren Versuch, auch in den cold leg-Folien Nadeln in großer Anzahl vorhanden. Die Unterschiede in der Dichte sowie der Länge der Ausscheidungen sind dabei ebenso wie im hot leg vernachlässigbar gering.

Wie Tab. 12 zu entnehmen ist, zeigen alle Vanadiumfolien nach den entsprechenden Versuchen bei nahezu konstanten Sauerstoffkonzentrationen mehr oder weniger deutliche Zunahmen der Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen. Weiterhin läßt Tab. 12 erkennen, daß die Aufstickung wesentlich ausgeprägter als die Aufkohlung ist. Wie im vorangegangenen Versuch kann auch hier vom Auftreten von karbonitridischen Ausscheidungen ausgegangen werden. Genauere Hinweise sollen die röntgenographischen Untersu-

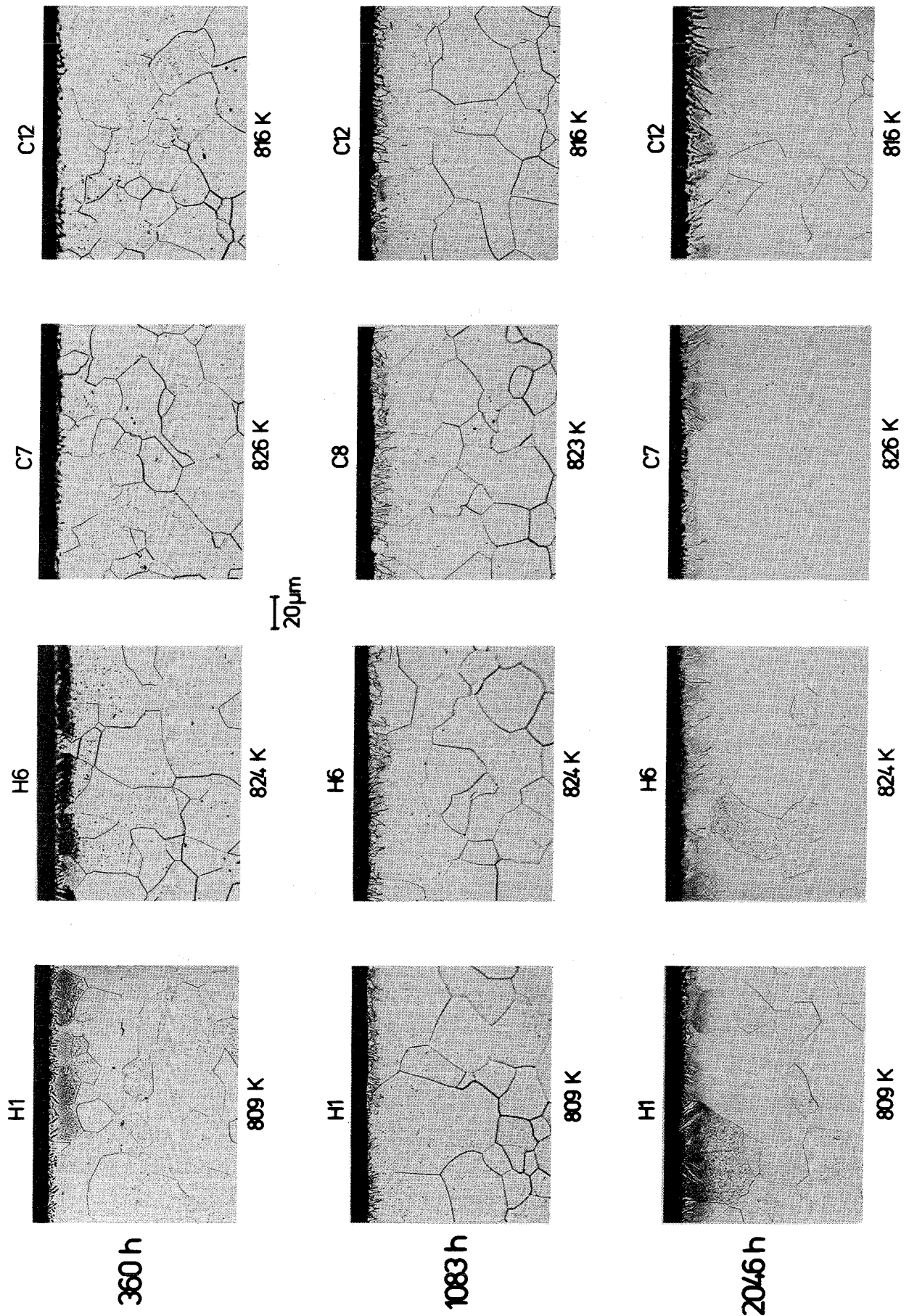


Abb. 33: Metallographische Schlißbilder der Vanadiumproben H1, H6, C7/8 und C12 nach 360, 1083 und 2046 h in strömendem Lithium

chungen liefern. Bestimmt man schließlich die mittlere Dicke dieser mit Ausscheidungen durchsetzten Zone, bzw. die Durchschnittslänge der Nadeln als Funktion der Versuchszeit, so ergibt sich am Beispiel der Pos. H6 der in Tab. 14 aufgezeigte Zusammenhang.

Tabelle 14: Mittlere Dicke der Zone hoher Ausscheidungsichte bzw. Durchschnittslänge der Nadeln der Vanadiumfolie H6 (824K) nach verschiedenen Versuchszeiten

Versuchszeit h	Dicke bzw. Länge μm
360	5-6
1083	10
2046	14-15

Die nachfolgende mathematische Analyse dieser Resultate läßt eindeutig ein parabolisches Zeitgesetz der Dickenzunahme $\Delta\xi$ dieser Randschicht, ausgedrückt durch Gl. (105), erkennen.

$$\Delta\xi = 0,335t^{0,49} \quad (\mu\text{m}) \quad (105)$$

Die absoluten Werte für $\Delta\xi$, selbst nach Versuchszeiten von über 2000 Stunden, sind im Vergleich zum vorherigen Kurzzeitversuch ohne Magnetfalle vergleichsweise gering. Lokale Angriffe an Korngrenzen wurden dagegen vereinzelt beobachtet, wobei allerdings festgehalten werden muß, daß mancher Riß erst während der Präparation, infolge der beträchtlichen Sprödigkeit der Proben, entstanden ist.

Die Untersuchungen der Oberflächen der Proben H1, H6, C7/8 und C12 mit dem Rasterelektronenmikroskop, offenbaren sehr eindrucksvoll die unterschiedliche Wechselwirkung mit dem flüssigen Lithium (Abb. 34). Da alle Einzelbilder mit gleicher Vergrößerung (2500-fach) aufgenommen wurden, ist ein direkter Vergleich sehr gut möglich. Betrachtet man in Abb. 34 die zeitliche Abfolge der Korrosion für die jeweiligen Probenpositionen, so läßt sich deutlich in vertikaler Richtung die Zunahme der Heftigkeit des Lithiumangriffs

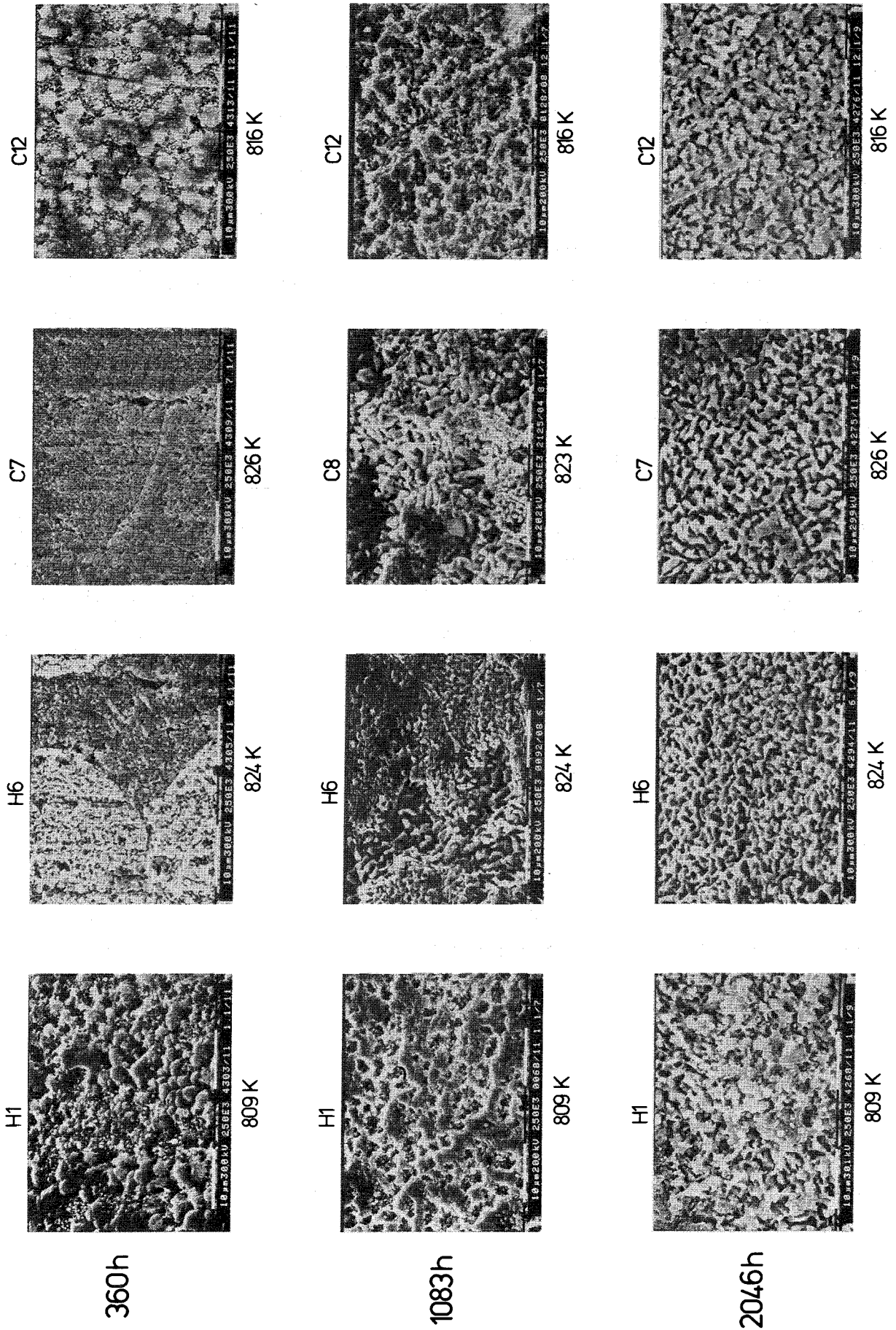


Abb. 34: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Vanadiumproben H1, H6, C7/8 und C12 nach 360, 1083 und 2046 h in strömendem Lithium

erkennen. Die Morphologie der Oberflächen zeigt dabei, je nach Versuchszeit mehr oder weniger ausgeprägt, die für Anlösungen typischen Strukturen. Nach 360 Stunden sind diese Effekte bei allen Proben erst schwach erkennbar. Mit zunehmender Versuchsdauer verschwinden aber auch die letzten Reste der ursprünglichen Oberfläche, bis schließlich nach etwa 2000 Stunden bei allen Folien eine stark aufgerauhte und "ausgewaschene" Morphologie entstanden ist. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Probenpositionen sind dabei vergleichsweise gering. Eine typische hot leg- bzw. cold leg-Oberfläche konnte nicht ausgemacht werden.

Mit Hilfe der an das Rasterelektronenmikroskop angeschlossenen EDAX-Analyse-einheit wurden zusätzlich alle Oberflächen der Vanadiumfolien auf Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung untersucht. Im Gegensatz zu dem Versuch ohne Magnetfalle konnte hier im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Masse-transport von Legierungselementen des Rohrmaterials, z.B. Chrom, Eisen oder Nickel, zu den Vanadiumfolien nachgewiesen werden. Diese Feststellung gilt sowohl für die hot leg als auch für die cold leg-Proben. Es ist deshalb davon auszugehen, daß die eingebaute Magnetfalle für die im Lithium gelösten metallischen Elemente eine Senke darstellte.

10.2.2.4. Röntgenbeugungsuntersuchungen

Diese Untersuchungsmethode wurde an den Vanadiumfolien H6 des 2000 h-Versuchs bzw. C7 des 1000 h-Versuchs sowohl zur Identifizierung der ausgeschiedenen Nadeln als auch, unter Berücksichtigung gewisser präparativer Vorkehrungen, zur Bestimmung möglicher auf der Oberfläche gebildeter Korrosionsprodukte angewandt. Daneben wurde zusätzlich die Gitterkonstante des Vanadiums (Probe H6) ermittelt, so daß durch Vergleich mit dem Ausgangsmaterial (0,30263 nm), Rückschlüsse auf die Gitterverzerrungen durch den aufgenommenen Kohlenstoff und Stickstoff gezogen werden können. Die genaue Vermessung des 211-Reflexes ergab dabei einen Wert von 0,30358 nm. Eine Zuordnung zu einem bestimmten Sauerstoffgehalt nach den Literaturangaben von Seybolt /168/, ist aufgrund der Aufkohlung bzw. Aufstickung dieser Folie nicht möglich, da die Anwendbarkeit der Seybolt'schen Beziehung zwischen der Gitterkonstante und dem Sauerstoffgehalt, konstante Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte voraussetzt. Der Vergleich mit der Gitterkonstante des Ausgangszustands verdeutlicht allerdings die starke Gitterver-

zerrung durch den Einbau des Kohlenstoffs und Stickstoffs in das Vanadiumgitter. Ähnliche Veränderungen der Gitterkonstante durch Kohlenstoff- und Stickstoffaufnahmen wurden aber auch schon von Frankham /31/ gefunden.

Die Identifizierung der beobachteten Ausscheidungen und die Überprüfung der möglichen Entstehung von Vanadiumkarbiden- oder Nitriden oder der Verbindung Li_7VN_4 auf den Oberflächen der Folien war das Hauptziel der Röntgenuntersuchungen. Dieses Vorhaben erforderte aber aus analytischen Gründen eine unterschiedliche Vorgehensweise in der Probenpräparation der beiden Vanadiumfolien.

Die Probe H6 des 2000 h-Versuchs wurde nach der Entnahme aus dem Kreislauf dem üblichen Reinigungsverfahren d.h., der Entfernung der anhaftenden Lithiumreste in bidestilliertem Wasser, unterzogen. Nach der anschließenden Trocknung wurde die Oberfläche mit dem Diffraktometer geröntgt. Aufgrund dieser Reinigungsprozedur ist es aber sehr leicht möglich, daß neben dem anhaftendem Lithium auch wasserlösliche Korrosionsprodukte, wie z.B. das Li_7VN_4 , mit abgewaschen werden. Deshalb wurde die Probe C7 des 1000 h-Versuchs unter Argongas dem Kreislauf entnommen und bis zur weiteren Verwendung in einer Argon-Schutzgasbox aufbewahrt. Im Gegensatz zur vorangegangenen Prozedur, erfolgte diesmal die Entfernung der noch vorhandenen Lithiumreste durch Ablösung in einem flüssigen Natriumbad. Das noch anhaftende Natrium wurde später durch Abdestillation bei 623 - 723K im Hochvakuum in der in Kapitel 7.2.3 beschriebenen Anlage entfernt. Nach dieser Vorbehandlung wurde die gereinigte Probe C7 in einem mit Argon gefüllten Gefäß zum Röntgengerät gebracht, eingebaut und geröntgt. Durch Wiederholung der Diffraktometeruntersuchung wurde überprüft, ob sich infolge des Luftkontakts vorhandene Korrosionsprodukte während des Röntgenversuchs zersetzt hatten. Die Ergebnisse dieser beiden Röntgenuntersuchungen sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

Durch den Vergleich mit den Ergebnissen von Schnell /78/, konnten allerdings die α -Phase des Vanadiums sowie die hexagonale β -Karbonitridphase einwandfrei nachgewiesen werden. Hinweise auf die kubische δ -Phase konnten nicht entdeckt werden. Vergleicht man die beiden Folien H6 und C7 miteinander, so ergeben sich in Bezug auf die gefundenen Phasen keinerlei Unterschiede. Die unter gewissen thermodynamischen Bedingungen mögliche Existenz der Phase Li_7VN_4 konnte an der Pos. C7 nicht bestätigt werden. Durch die Reinigung der Proben mit bidestilliertem Wasser werden vorhandene Kor-

Tabelle 15: Auswertung der röntgenographischen Untersuchungen der Vanadiumfolien H6 (2046 h) und C7 (1083 h), (Cr-K_α-Strahlung)

Pos. H6	Pos. C7		
d _{gef} (nm)	d _{gef} (nm)	hkl	Phasen
	0,2460	100	β-Karbonitrid
	0,2270	002	β-Karbonitrid
0,2170	0,2171	101	β-Karbonitrid
0,2150	0,2152	110	Vanadium
0,1670	0,1673	102	β-Karbonitrid
0,1514	0,1522	200	Vanadium
0,1420	0,1422	110	β-Karbonitrid
	0,1293	103	β-Karbonitrid
0,1239	0,1241	211	Vanadium

rosionsprodukte nicht vollständig entfernt. Die Ursache für die aus Tab. 15 ersichtliche etwas unterschiedliche Anzahl von Reflexen ist darin zu sehen, daß für die Untersuchung der Probe H6 nur eine geringere Menge an Probenmaterial zur Verfügung stand.

Aus den Reflexen 100 bzw. 110 konnten schließlich die beiden Gitterkonstanten zu

Pos. H6(2046 h)

$$a_0 = 0,2841 \text{ nm}$$

$$c_0 = 0,4608 \text{ nm}$$

Pos. C7(1083 h)

$$a_0 = 0,2841 \text{ nm}$$

$$c_0 = 0,4611 \text{ nm}$$

errechnet werden. Die Gitterkonstanten der β-Karbonitridphase sind in beiden Folien nahezu identisch. Eine Abhängigkeit von der Position im Kreislauf einerseits sowie von der Versuchsdauer andererseits ist nicht vorhanden. Eine ungefähre Zuordnung /78/ ähnlich wie in dem Versuch ohne Magnetfalle, war nicht möglich. Der Vergleich der Ergebnisse der beiden Versuchsreihen untereinander sowie mit den Daten von Schnell /78/ läßt allerdings den Schluß zu, daß diesmal aufgrund des größeren c₀-Wertes, von etwas höheren Nichtmetallgehalten ausgegangen werden kann.

10.2.2.5. Mikrohärtemessungen HV 0,025

Nach Abschluß der metallographischen Untersuchungen wurden an allen Vanadiumfolien Mikrohärtemessungen (HV 0,025) zur Ermittlung von Versprödungseffekten durchgeführt. Die gemessenen Härteprofile belegen dabei die starken Härtezunahmen im Randbereich der Proben. Nahe den Oberflächen werden speziell nach langen Versuchszeiten (2046 h) Werte von über 600 HV 0,025 erreicht, wobei der Ausgangswert ca. 100 HV 0,025 beträgt. In Abb. 35 werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Härteprofile der Pos. H1 und H6 sowie der Pos. C7 und C12, nach Versuchszeiten von 360, 1083 und 2046 Stunden verglichen. Die Profile der Pos. H2 - H5 bzw. der Pos. C8 - C11 liegen dabei jeweils zwischen den dargestellten Härteverläufen in Abb. 35.

Die absoluten Härtewerte steigen unabhängig von der Position im Kreislauf mit zunehmender Versuchsdauer deutlich an. Die entsprechende Eindringtiefe der Einhärtung beträgt zwischen 150 und 200 μm , wobei im Falle der Pos. H6 die Mikrohärtewerte nach 2046 Stunden in der Probenmitte nicht mehr auf das ursprüngliche Niveau zurückgehen. Betrachtet man in Abb. 35 jeweils nur die Härteprofile des hot bzw. cold legs, so zeigt sich die erwartete Zunahme der Härte von Pos. H1 bis H6 sowie die entsprechende Abnahme der Härte von Pos. C7 nach C12. Ein ähnlicher Härteverlauf im hot leg wie er im Versuch ohne Magnetfalle beobachtet wurde (Abb. 20), konnte in dieser Serie nicht festgestellt werden. Die Härteverteilung in beiden Teststrecken entspricht somit, wenn man die Temperaturen sowie die Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen in den Folien (Tab. 12) berücksichtigt, dem zu erwartenden Verlauf.

Vergleicht man nun die absoluten Härtewerte im hot bzw. cold leg miteinander, so ergeben sich für etwa gleiche Temperaturen und gleiche Positionen in den jeweiligen Teststrecken nur geringfügige Unterschiede. Es ist also durch die eingebaute Magnetfalle eine Nivellierung der Versprödung wie schon bei den korrigierten Gewichtsverlusten eingetreten.

10.2.2.6. Messung von Konzentrationsprofilen mit der AES

An den ausgewählten Proben H1, H6, C7 und C12 wurden jeweils nach 360, 1083 und 2046 Stunden Versuchsdauer, AES-Konzentrationsprofile zur Bestimmung der Wechselwirkung zwischen den Vanadiumfolien und dem flüssigen Li-

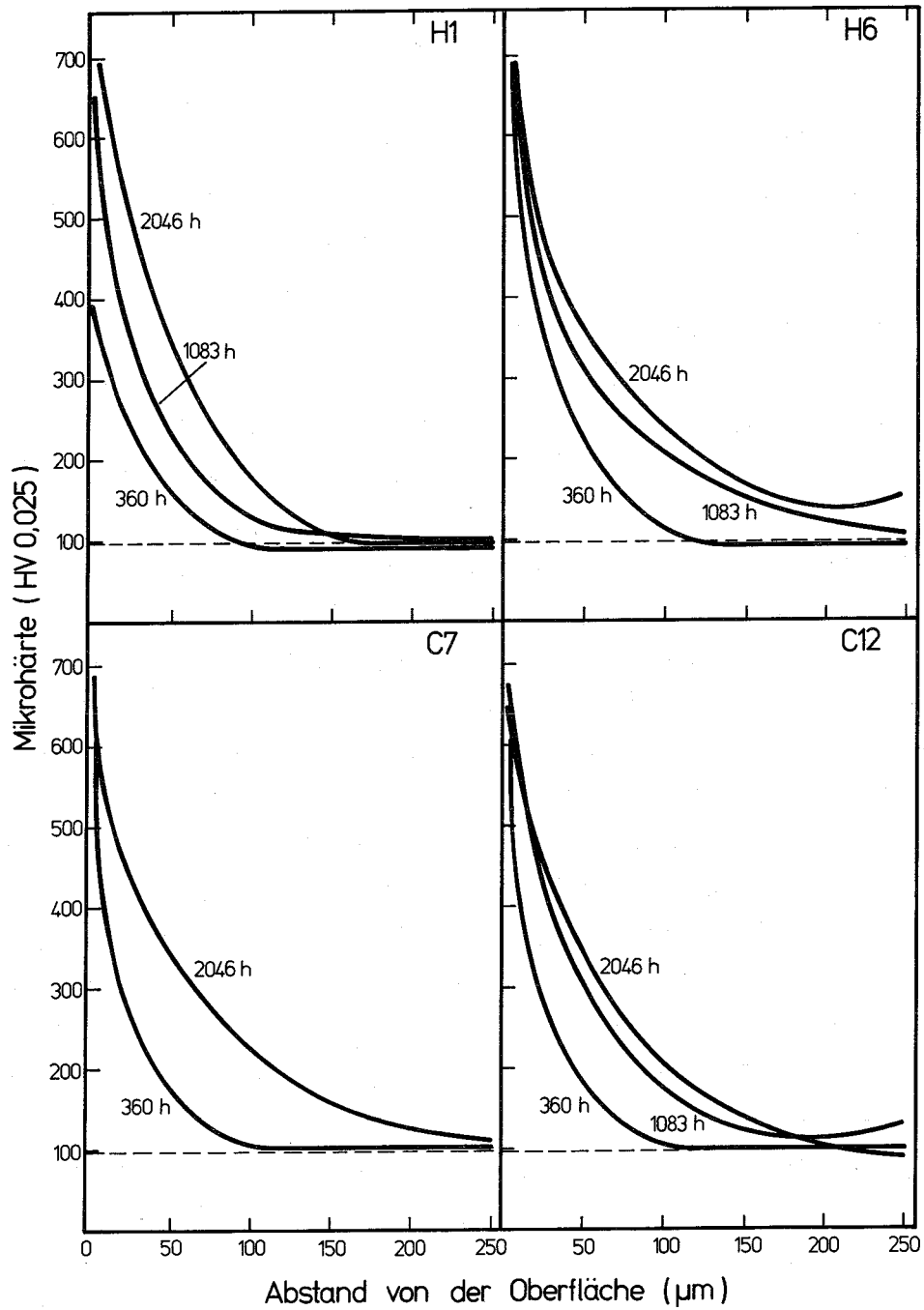


Abb. 35: Mikrohärteprofile (HV 0,025) der Reinvanadiumproben H1, H6, C7 und C12 nach 360, 1083 und 2046 h in strömendem Lithium

thium gemessen. Aus versuchstechnischen Gründen war es nicht möglich, diese Analysen auch an der Probe H6 des 2046 h-Versuchs bzw. an der Probe C7 des 1083 h-Versuchs durchzuführen. Weiterhin mußte aus Zeitmangel auch auf die Messung weitreichender Konzentrationsprofile mit der GDOS verzichtet werden. Die gemessenen AES-Profile der Proben H1, H6, C7 und C12 sind in den Abb. 36 - 38 dargestellt. Es zeigte sich, daß einerseits nur Kohlenstoff und Stickstoff aufgenommen wurden, andererseits dies aber auf hohem Niveau geschah. Für die beiden längeren Versuchsreihen sind die Konzentrationen im untersuchten Tiefenbereich nahezu konstant. Ein deutlicher Rückgang der Gehalte ist nur bei der kürzesten Versuchszeit feststellbar. Metallgehalte in den Oberflächen der Folien, wie sie nach dem Versuch ohne Magnetfalle beobachtet wurden (bis zu 30 Gew.-% Chrom), konnten nicht nachgewiesen werden. Dies ist wohl der Wirkung der Magnetfalle zuzuschreiben. Die AES-Profile zeigen weiterhin, daß unabhängig von der Position im Kreislauf deutliche Unterschiede zwischen der Kohlenstoff- bzw. der Stickstoffaufnahme bestehen. Die Kohlenstoffgehalte erreichen, außer in den Randschichten, selten Werte über 2 Gew.-%. In nahezu allen Fällen ist schon in relativ geringen Entfernungen von der Oberfläche ein Rückgang auf Konzentrationen unter 1 Gew.-% zu beobachten. Lediglich nach langen Versuchszeiten bleiben die Gehalte innerhalb des Tiefenbereichs von 4 µm auf konstantem Niveau von etwa 2 Gew.-%. Vergleicht man die Kohlenstoffprofile in den Abb. 36 - 38 für gleiche Versuchszeiten miteinander so zeigt sich, daß die Aufkohlung der Proben im hot leg von Pos. H1 nach Pos. H6 ganz leicht ansteigt. Im cold leg bleibt sie dagegen nach kurzen Zeiten von Pos. C7 bis Pos. C12 relativ konstant. Nach längeren Zeiten liegt das Kohlenstoffprofil der Folie C12 deutlich höher als das der Pos. C7. Absolut sind die Unterschiede der Kohlenstoffgehalte in den untersuchten Proben nicht sehr ausgeprägt.

Deutlich anders verhält sich die Verteilung der Aufstickung entlang der beiden Teststrecken. Unabhängig von der Versuchszeit nehmen die Stickstoffkonzentrationen im hot leg von der Pos. H1 zur Pos. H6 leicht zu. Bemerkenswert ist auch der Abfall der Konzentrationen nahe den Oberflächen der Proben H1 und H6 des 1083 h-Versuchs von über 8 auf Werte zwischen 5 und 6 Gew.-%.

Im cold leg ist dagegen bei allen Versuchszeiten ein leichter Rückgang der Stickstoffgehalte von der Pos. C7 zur Pos. C12 festzustellen. Die Stickstoffaufnahme im hot bzw. cold leg differiert aber nicht wesentlich. Es

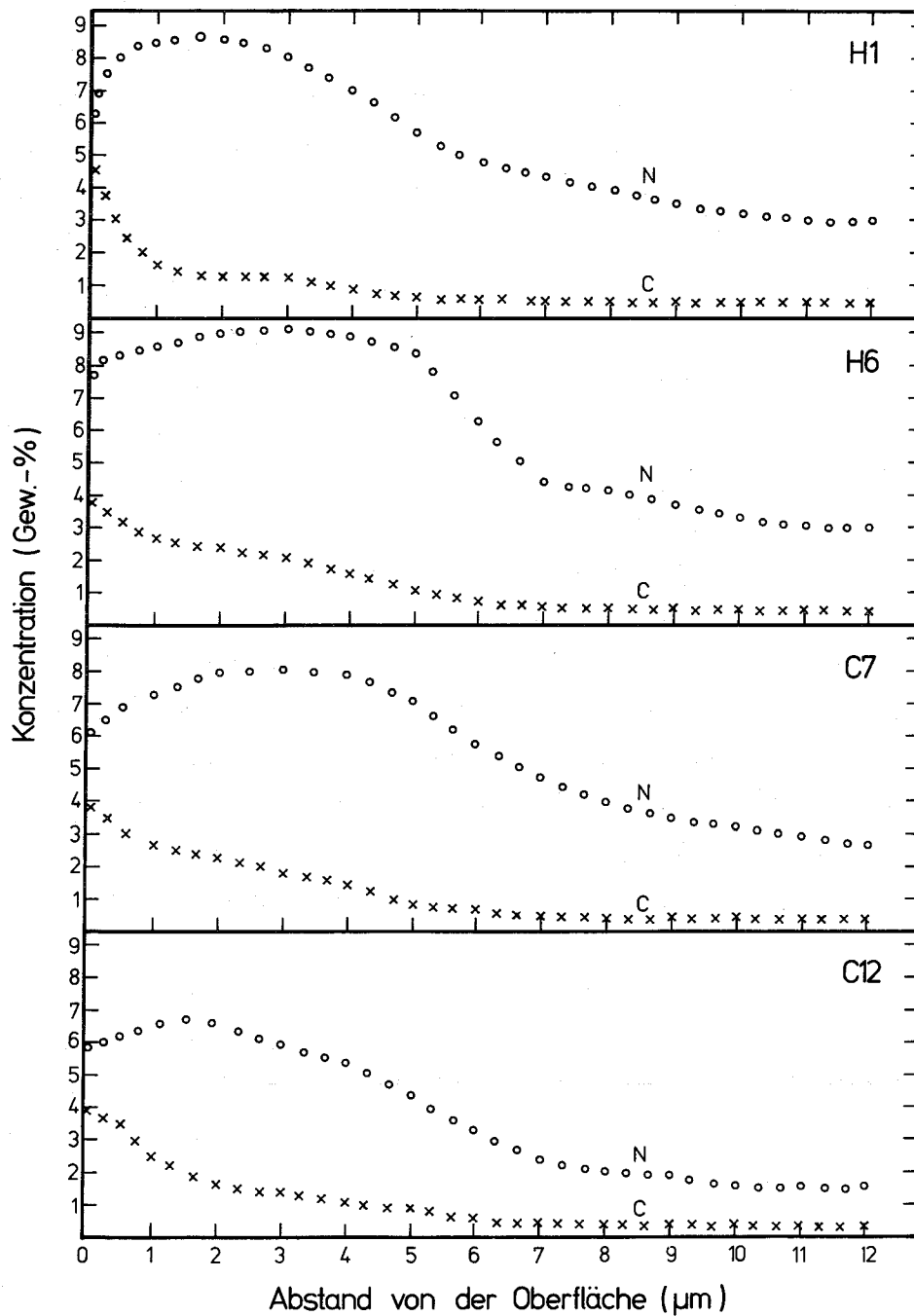


Abb. 36: Auger Elektronen Spektroskopie-Profile des Kohlenstoffs und Stickstoffs in den Reinvanadiumproben H1, H6, C7 und C12 nach 360 h in strömendem Lithium

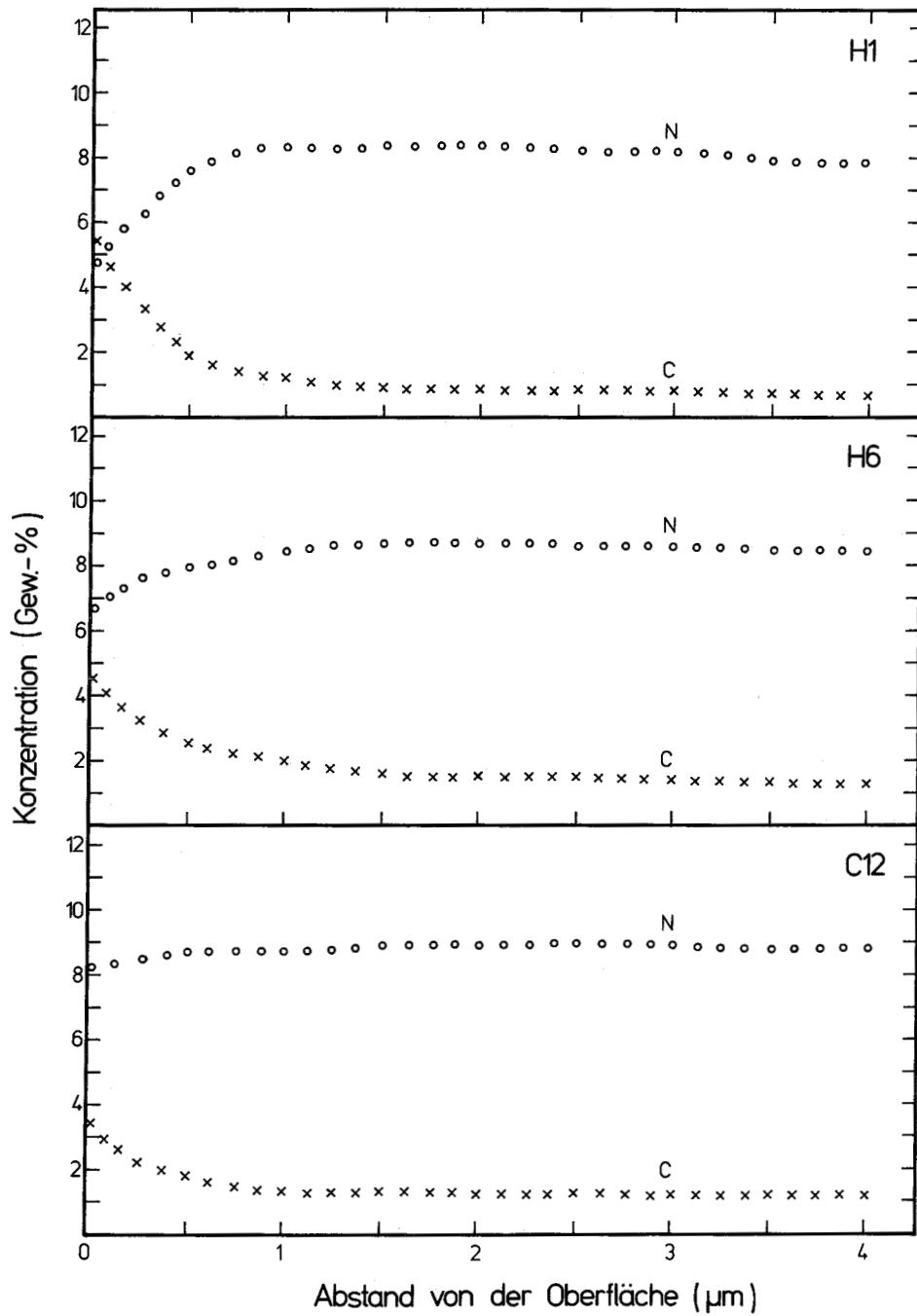


Abb. 37: Auger Elektronen Spektroskopie-Profile des Kohlenstoffs und Stickstoffs in den Reinvanadiumproben H1, H6 und C12 nach 1083 h in strömendem Lithium

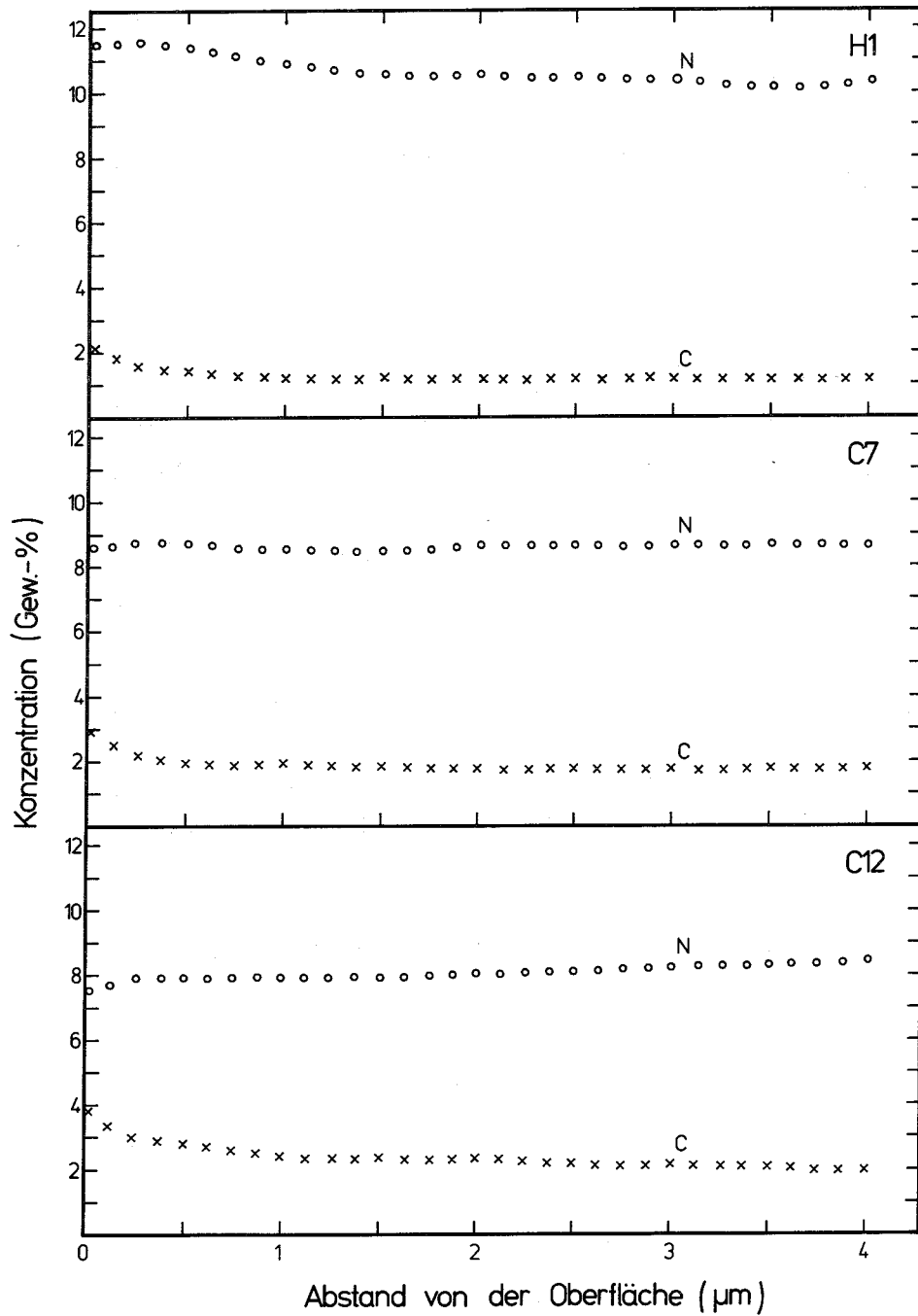


Abb. 38: Auger Elektronen Spektroskopie-Profile des Kohlenstoffs und Stickstoffs in den Reinvanadiumproben H1, C7 und C12 nach 2046 h in strömendem Lithium

zeigt sich die Tendenz, daß besonders nach längeren Zeiten die Aufstickung im hot leg etwas ausgeprägter als im cold leg verläuft.

Berücksichtigt man noch die Mikrohärteprofile so zeigt sich wie im Versuch ohne Magnetfalle, daß die weitreichenden Härtezunahmen nur dem eindiffundierten Stickstoff zuzuschreiben sind. Weiterhin ergibt sich aus den gemessenen Stickstoff- und Kohlenstoffprofilen eine zusätzliche Bestätigung für die Befunde der metallographischen bzw. röntgenographischen Untersuchungen.

In Kapitel 10.2.2.2 wurde für die Aufnahme von Stickstoff ein parabolisches Zeitgesetz formuliert. Eine Erklärung für dieses eigentlich erwartete, aber im Gegensatz zur Kinetik der Aufkohlung stehende Verhalten, ist nun mit Hilfe der vorliegenden Ergebnisse der Metallographie, der Röntgenographie sowie der AES-Profile möglich. Die metallographischen Schliffbilder (Abb.33) zeigten in allen Folien dünne, von der Oberfläche aus nach innen gewachsene, nadelförmige Ausscheidungen. Es konnte nachgewiesen werden (Gl. (105)), daß das Wachstum dieser Nadeln ebenfalls einem parabolischen Zeitgesetz gehorcht, also diffusionsgesteuert erfolgt. Mit Hilfe der Röntgenbeugung wurden die Nadeln schließlich als karbonitridische Ausscheidungen identifiziert (Tab. 15). Berücksichtigt man nun die gemessenen AES-Konzentrationsprofile so zeigt sich, daß die Aufnahme des Stickstoffs nicht nur wie im Falle des Kohlenstoffs auf eine dünne Randschicht beschränkt bleibt, sondern einen viel größeren Teil des Probenvolumens erfaßt. Durch Vergleich der Kohlenstoff- und Stickstoffprofile der Pos. H1, H6, C7 und C12 des 1083 bzw. 2046 h-Versuchs wird dies bereits angedeutet. Der Beweis dafür wird schließlich mit Hilfe von Abb. 39 gegeben.

Für diesen Zweck wurde die Probe H1 des 2046 h-Versuchs unter einem Winkel von 6° angeschliffen und präpariert. Mit Hilfe dieser besonderen metallographischen Technik ist es möglich in einer zehnfachen Spreizung, AES-Punktanalysen von der Oberfläche bis hin zur Probenmitte vorzunehmen. Die Ergebnisse des Kohlenstoffverlaufs zeigen dabei, daß schon nach etwa $5 \mu\text{m}$, Gehalte von $<1 \text{ Gew.-%}$ erreicht werden. Die entsprechenden Stickstoffgehalte weisen dagegen dieses Niveau erst zwischen 25 und $30 \mu\text{m}$ auf, also weit jenseits des in Abb. 36 angegebenen Tiefenbereichs.

In Abb. 40 wird der schematische Stickstoffverlauf in den Vanadiumfolien dargestellt.

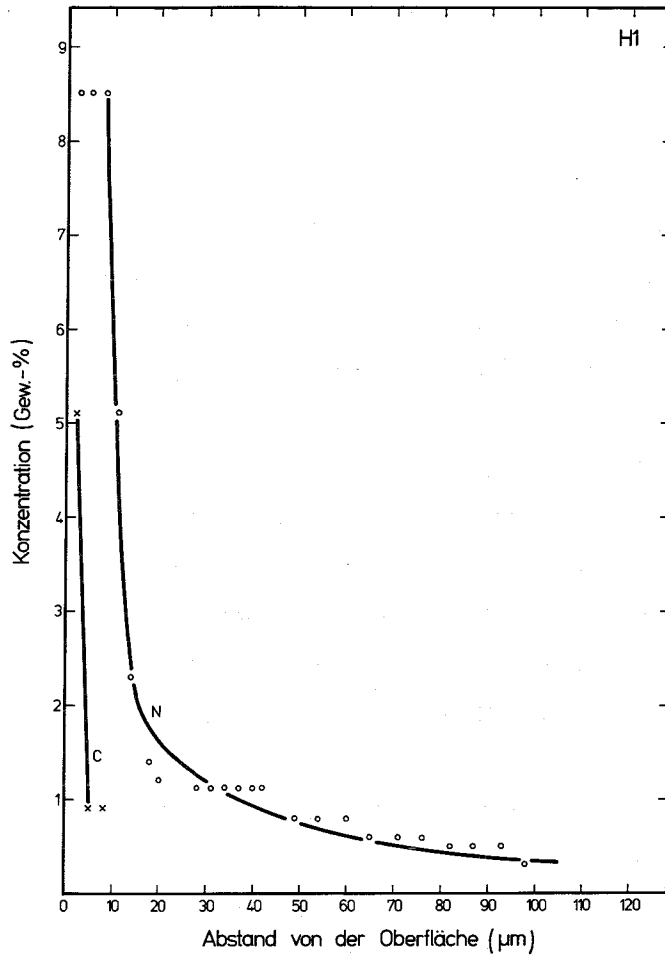


Abb. 39:

AES-Profil des Kohlenstoffs und Stickstoffs in der Probe H1 (6^0 -Querschleiff) nach 2046 h in strömendem Lithium

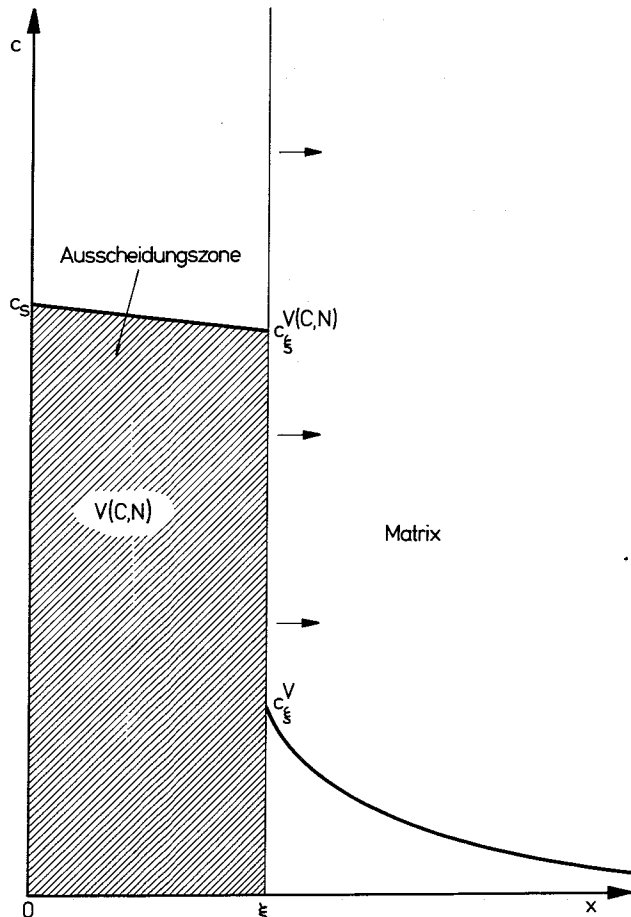


Abb. 40:

Schematischer Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Ausscheidungszone sowie der Matrix der Vanadiumproben nach der Auslagerung in flüssigem Lithium

Dabei wird deutlich, daß die Konzentrationen in der mit nadelförmigen karbonitridischen Ausscheidungen durchsetzten Zone (schraffiert angedeutet), nahezu konstant auf sehr hohem Niveau bleiben. In manchen Fällen wird allerdings auch ein leichter kontinuierlicher Rückgang, ausgehend von der Oberfläche bis hin zur inneren Phasengrenze Ausscheidungen/Matrix, beobachtet. Im Bereich der inneren Phasengrenze erfolgt aber dann ein abrupter Übergang der Stickstoffkonzentrationen innerhalb weniger Mikrometer. Von den hohen Werten in der Randschicht gehen die Gehalte auf Werte zurück, die sich im allgemeinen zwischen 1 und 2 Gew.-% bewegen. Bei Diffusionsrechnungen zur Eindiffusion des Stickstoffs in das Innere der Vanadiumfolien nimmt man als Startpunkt diese innere Phasengrenze Ausscheidungen/Matrix sowie als Ausgangskonzentration den Wert von c_{ξ} an (Abb. 40).

10.2.2.7. Berechnung von Stickstoffkonzentrationsprofilen aus gemessenen Mikrohärtkurven

Aus Gründen der Verfügbarkeit des Geräts war es leider nicht möglich, GDOS-Profile zur Sichtbarmachung der weitreichenden Aufstickungen in den Vanadiumfolien aufzunehmen. Deshalb wurde auf das in Kapitel 10.2.1.7. beschriebene und mit Erfolg an den Folien H1 - H3 sowie C7, C9 und C12 des 360 h-Versuchs ohne Magnetfalle angewandte Verfahren, der Umrechnung von Härteprofilen in entsprechende Stickstoffkonzentrationsprofile, zurückgegriffen. Da der Härteverlauf speziell im Randbereich der Folien ($<10 \mu\text{m}$) aus versuchstechnischen Gründen nicht gut definiert ist, beginnen die errechneten Stickstoffprofile erst in einer Tiefe von etwa $10 \mu\text{m}$.

In Abb. 41 werden nun die errechneten Stickstoffprofile der Pos. H1, H6, C7 und C12 des 2046 h-Versuchs vorgestellt. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben sind nicht sonderlich ausgeprägt. Das entspricht den Verhältnissen der Mikrohärtkurven, die ebenfalls nur geringe Unterschiede aufweisen. Zusätzlich ist in Abb. 41 auch der in Abb. 39 vorgestellte und mit der AES gemessene Stickstoffverlauf der Pos. H1 eingezeichnet.

Vergleicht man nun dieses AES-Profil der Pos. H1 mit dem aus der entsprechenden Mikrohärtkurve berechneten Verlauf, so zeigen sich klare Abweichungen. Das AES-Stickstoffprofil liegt im ganzen Verlauf deutlich über der errechneten Kurve. Die Gründe für diese Unterschiede können dabei sowohl in der Genauigkeit der Eichkurve als auch in den möglicherweise zu vereinfachen-

den Abschätzungen liegen. Im 360 h-Versuch ohne Magnetfalle konnte aber durch GDOS-Profilen nachgewiesen werden, daß diese Methode für dieses Experiment im Rahmen der Meßgenauigkeit brauchbare Resultate liefert.

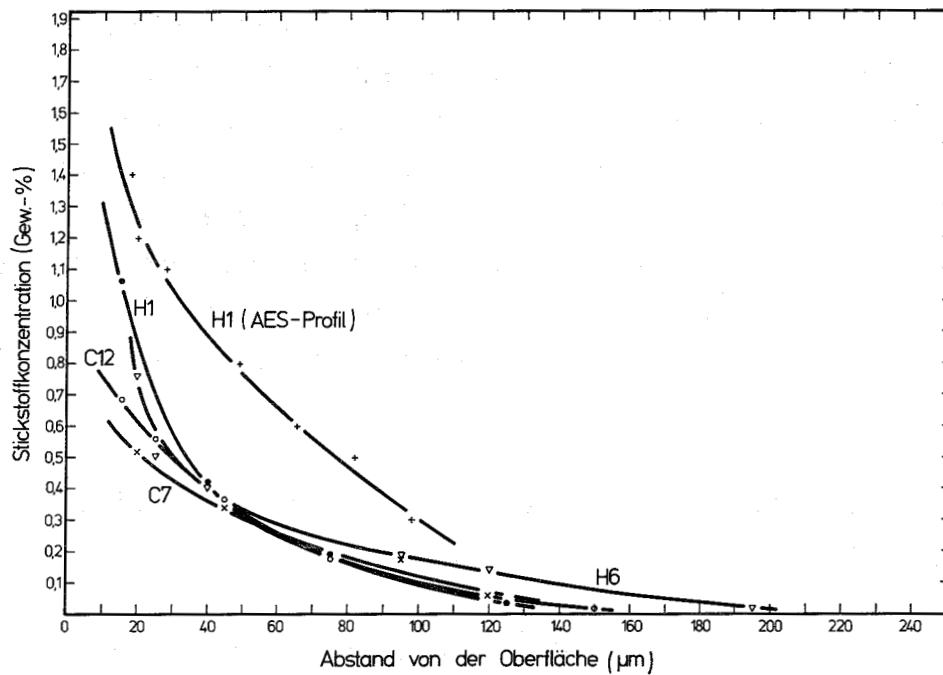


Abb. 41: Aus den Mikrohärtkurven (Abb. 35) berechnete Stickstoffprofile der Proben H1, H6, C7 und C12 nach 2046 h in strömendem Lithium. Zusätzlich ist zum Vergleich der mit der AES (Abb. 39) gemessene Stickstoffverlauf der Probe H1 aufgeführt.

10.3. Kreislaufexperimente mit der Legierung V 3Ti 1Si

Die Resultate der Korrosionsuntersuchungen der Legierung V 3Ti 1Si in strömendem Lithium im Temperaturbereich von 806 bis 823K werden dargestellt. Die Experimente wurden in dem Lithiumkreislauf mit eingebauter Magnetfalle durchgeführt. Zur Erfassung der kinetischen Aspekte der Korrosionsreaktionen wurden Versuche über 362, 1073 bzw. 2056 Stunden vorgenommen. Diese Staffelung der Versuchslängen wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit den Reinvanadiumversuchen an den dort gewählten Versuchszeiten orientiert.

10.3.1. Experimentelle Durchführung der Versuche im Lithiumkreislauf mit Magnetfalle

In Bezug auf die Handhabungstechniken des Probenein- bzw. ausbaus, der Getterung des Lithiums jeweils vor den Versuchen sowie der Bezeichnung der verschiedenen Probenpositionen (hot leg: H1 - H6, cold leg: C7 - C12), kann auf die vorangegangenen Kapitel verwiesen werden. Ähnliches gilt auch für die Maximaltemperatur von 823K sowie das Temperaturgefälle von etwa 15K in den Teststrecken. Die eingestellte Fließgeschwindigkeit des Lithiums betrug in allen Experimenten etwa 7,2 cm/s. Die Kontrolle der Lithiumreinheit bezüglich Kohlenstoff und Stickstoff wurde mit Hilfe der Folienäquilibrierung vorgenommen. Die Dicke der verwendeten AISI-304-Folien betrug je nach Versuchszeit 25 oder 50 μm .

Nach der Entnahme der V 3Ti 1Si-Proben aus dem Kreislauf erfolgte die Reinigung von anhaftenden Lithiumresten wie bisher, in bidestilliertem Wasser. Anschließend an die Trocknung wurden die Gewichte der Folien registriert und eine Aufteilung auf die entsprechenden Nachuntersuchungsmethoden vorgenommen.

10.3.1.1. Bestimmung der Gewichtsänderungen und Austausch von interstitiellen Elementen

Zur Feststellung möglicher Korrosionsreaktionen wurden die Gewichtsänderungen der V 3Ti 1Si-Proben nach Versuchszeiten von 362, 1073 und 2046 h bestimmt. Der Vergleich der tatsächlich gemessenen ($\Delta W_{\text{tat.}}$) mit den korrigierten Gewichtsänderungen ($\Delta W_{\text{kor.}}$) wird in Tab. 16 vorgenommen.

Wie Tab. 16 zeigt, haben alle Proben außer Pos. H2 des 2056 h-Versuchs Gewichtsverluste erfahren. Der Vergleich aller Daten zeigt weiterhin die Ausgeglichenheit der Gewichtsverluste sowohl in hot leg als auch im cold leg, jeweils auf eine Versuchszeit bezogen. Das Maximum der Gewichtsverluste tritt ebenso wie in den vorangegangenen Reinvanadiumversuchen am Eintritt des cold legs (Pos. C7) auf (Abb. 42). Allerdings sind die absoluten Unterschiede in den Gewichtsverlusten zwischen Aufheiz- bzw. Abkühlbereich relativ gering. Dies ist auf das Vorhandensein der Magnetfalle zurückzuführen. Über den positiven Einfluß der Magnetfalle auf das Korrosionsverhalten wurde schon in den vorangegangenen Kapiteln berichtet. Vergleicht

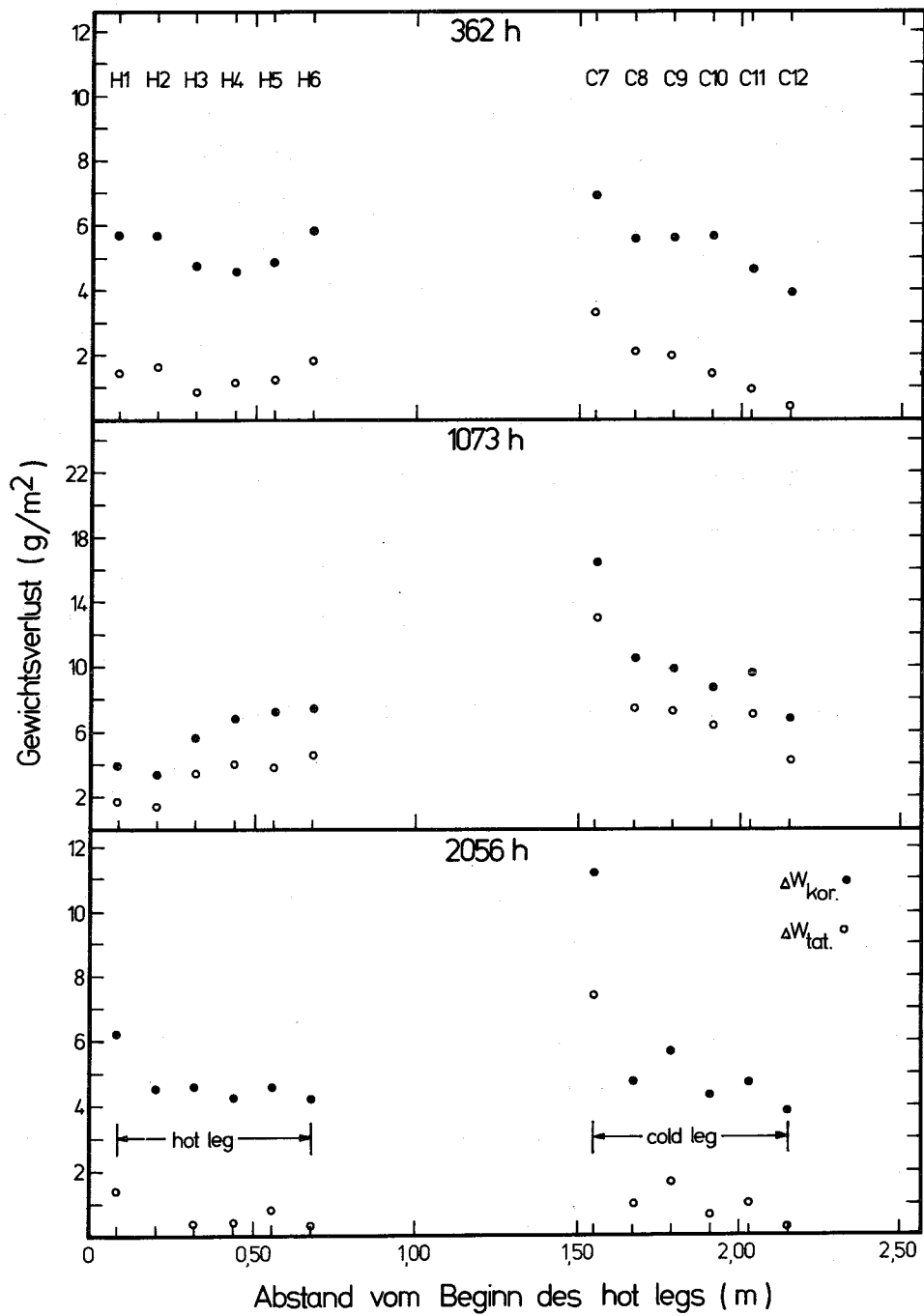


Abb. 42: Korrigierte sowie tatsächliche Gewichtsverluste der hot leg- bzw. cold leg-Proben der Legierung V 3Ti 1Si nach 362, 1073 und 2056 h in strömendem Lithium als Funktion des Abstands vom Eintritt in die hot leg-Teststrecke

Tabelle 16: Gewichtsänderungen der V 3Ti 1Si-Proben in strömendem Lithium (7,2 cm/s) nach 362, 1073 und 2056 h im Lithiumkreislauf mit Magnetfalle

Position	Temperatur K	362 h		1073 h		2056 h	
		$\Delta W_{\text{tat.}}$ g/m ²	$\Delta W_{\text{kor.}}$ g/m ²	$\Delta W_{\text{tat.}}$ g/m ²	$\Delta W_{\text{kor.}}$ g/m ²	$\Delta W_{\text{tat.}}$ g/m ²	$\Delta W_{\text{kor.}}$ g/m ²
H1	806	- 1,43	- 5,69	- 1,64	- 3,92	- 1,38	- 6,22
H2	807	- 1,66	- 5,68	- 1,39	- 3,37	+ 0,08	- 4,57
H3	812	- 0,86	- 4,74	- 3,51	- 5,69	- 0,35	- 4,60
H4	814	- 1,19	- 4,55	- 3,99	- 6,80	- 0,37	- 4,23
H5	818	- 1,22	- 4,82	- 3,82	- 7,19	- 0,79	- 4,56
H6	822	- 1,85	- 5,83	- 4,49	- 7,43	- 0,27	- 4,22
C7	823	- 3,32	- 6,92	- 13,00	- 16,38	- 7,40	- 11,18
C8	818	- 2,09	- 5,59	- 7,31	- 10,50	- 0,93	- 4,71
C9	817	- 1,96	- 5,61	- 7,25	- 9,94	- 1,59	- 5,64
C10	815	- 1,46	- 5,65	- 6,33	- 8,71	- 0,59	- 4,31
C11	814	- 0,95	- 4,66	- 6,96	- 9,61	- 0,98	- 4,70
C12	811	- 0,26	- 3,91	- 4,23	- 6,76	- 0,03	- 3,86

man die Gewichtsverluste in den einzelnen Versuchszeiten miteinander, so stellt man fest, daß für die meisten Probenpositionen nicht die erwartete Zunahme der Verluste mit steigender Versuchsdauer konstatiert werden kann. Vielmehr liegen die Resultate des 2056 h-Versuchs deutlich unterhalb den entsprechenden Werten des 1073 h-Versuchs. Obwohl der 2056 h-Versuch etwa sechsmal länger als der Kurzzeitversuch über 362 h war, können keine ausgeprägten Unterschiede in den Gewichtsverlusten beider Versuche beobachtet werden. Auf eine graphische Darstellung der Gewichtsverluste als Funktion der Versuchszeit wurde deshalb bewußt verzichtet.

Da die Versuchszeit unter den vorgelegenen Versuchsbedingungen nur einen sekundären Einfluß auf die Gewichtsverluste besaß, müssen andere Versuchsparameter bestimmend für das Korrosionsverhalten gewesen sein. Frühere Untersuchungen wiesen vor allem auf den bedeutenden Einfluß der Lithiumreinheit auf den Nichtmetallaustausch zwischen Vanadiumlegierungen und flüssi-

gem Lithium hin /26 - 28/. Hierbei spielt der Stickstoffgehalt eine wichtige Rolle. Die mit Hilfe der Folienäquilibrierung ermittelten Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff im Stahl AISI-304 sowie die daraus berechneten Aktivitäten bzw. Konzentrationen im Lithium sind Tab. 17 zu entnehmen ($T = 822\text{K}$).

Tabelle 17: Kohlenstoff und Stickstoffgehalte im Stahl AISI-304 nach dem 362-, 1073- und 2046-Stundenversuch sowie die entsprechenden Kohlenstoff- und Stickstoffaktivitäten bzw. Konzentrationen des Lithium

Zeit h	AISI-304		Lithium				
	Kohlenstoff Gew.-%	Stickstoff Gew.-%	Aktivitäten		Konzentrationen		
			Kohlenstoff	Stickstoff	Kohlenstoff wppm ⁺	Kohlenstoff wppm*	Stickstoff wppm
362	0,019	0,019	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$5,38 \cdot 10^{-8}$	135	2	8
1073	0,007	0,053	$7,71 \cdot 10^{-4}$	$4,18 \cdot 10^{-7}$	18	0,3	64
2056	0,012	0,036	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-7}$	54	1	30

+) berechnet mit Hilfe der Löslichkeitsbeziehung von Grishin (Gl. (4))

*) berechnet mit Hilfe der Löslichkeitsbeziehung von Yonco (Gl. (5))

Die Berechnung der Kohlenstoffkonzentrationen erfolgte mit Hilfe der Löslichkeitsangaben von Grishin /32/ und Yonco et al. /33/ (Abb. 1). Zur Begründung dieser Vorgehensweise wird auf Kapitel 10.2.2.2 verwiesen. Betrachtet man nun die korrigierten Korrosionsraten ($\text{g/m}^2\text{h}$) der verschiedenen V 3Ti 1Si-Proben unter fiktiver Annahme einer linearen Korrosionskinetik in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt des Lithiums, so ergibt sich der in den Abb. 43 und 44 dargestellte Zusammenhang. Wie deutlich zu erkennen ist, wurden allerdings die niedrigsten Korrosionsraten nicht bei einem Stickstoffgehalt im Lithium von 8 wppm (362 h-Versuch), sondern bei der mittleren Konzentration von 30 wppm (2056 h-Versuch) beobachtet. Dieses

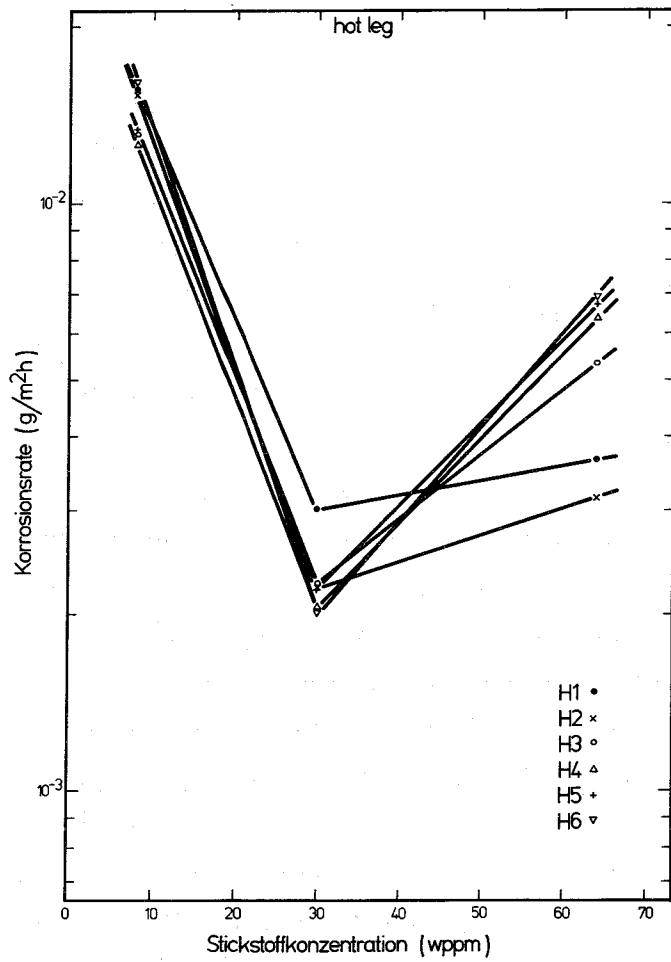


Abb. 43:

Korrigierte Korrosionsraten der hot leg-Proben H1 - H6 der Legierung V 3Ti 1Si als Funktion des Stickstoffgehalts des Lithiums

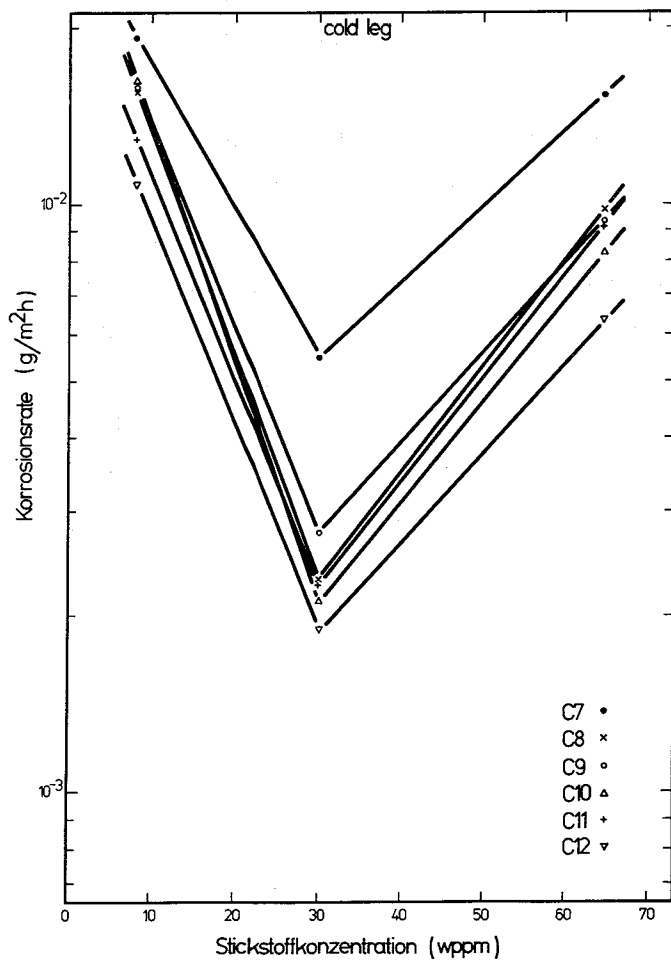


Abb. 44:

Korrigierte Korrosionsraten der cold leg-Proben C7 - C12 der Legierung V 3Ti 1Si als Funktion des Stickstoffgehalts des Lithiums

Korrosionsverhalten gilt sowohl für die hot leg- als auch für die cold leg-Proben. Nach Erreichen des Minimums der Korrosionsgeschwindigkeiten bei 30 wppm Stickstoff kann aber bei höheren Stickstoffgehalten (64 wppm) eine leichte Zunahme der Korrosionsraten festgestellt werden. Diese Abnahmen der Korrosionsgeschwindigkeiten mit steigendem Stickstoffgehalt des Lithiums bis zu einem bestimmten Schwellenwert sind wie die nachfolgenden metallographischen Untersuchungen zeigen werden, auf die Bildung von relativ dichten Deckschichten zurückzuführen.

Der Vergleich der tatsächlichen ($\Delta W_{\text{tat.}}$) mit den korrigierten Gewichtsverlusten ($\Delta W_{\text{kor.}}$) in Tab. 16 zeigt nun weiterhin, daß ebenfalls umfangreiche Nichtmetallaustauschreaktionen stattgefunden haben müssen. Die korrigierten Werte d.h., die Werte die allein auf eine Materialablösung zurückzuführen sind, betragen nahezu unabhängig von der Versuchszeit etwa das Fünffache der tatsächlichen Gewichtsverluste. Berücksichtigt man die Erkenntnisse zur Lösung des Reinvanadiums im Lithium aus der vorangegangenen Versuchsserie (Kap. 10.2.2.2.) so zeigt sich, daß die dynamischen Versuchsbedingungen anscheinend auch während der V 3Ti 1Si-Korrosionsversuche, eine Erhöhung der Vanadiumlöslichkeit im Lithium bewirkt haben. Die im Folgenden noch vorgestellten AES-Untersuchungen bestätigen, daß die Materialverluste nahezu vollständig auf die Ablösungen des Vanadiums, zu einem geringen Teil auf die des Siliziums, nicht aber auf Titanverluste zurückzuführen sind.

Die Ergebnisse der chemischen Analysen der V 3Ti 1Si-Proben nach der Auslagerung im Lithium belegen die Aufnahmen von Kohlenstoff und Stickstoff aus dem Lithium (Tab. 18). Der Vergleich der verschiedenen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte zeigt die ausgeprägtere Affinität dieser Legierung zum Stickstoff als zum Kohlenstoff. Wie Tab. 18 zeigt, sind die Kohlenstoffkonzentrationen nach etwa 2000 Stunden viel weniger als die Stickstoffkonzentrationen angestiegen. Die Verteilung der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte in den beiden Teststrecken zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von der Probenposition d.h. von der Temperatur. Die verschiedenen Werte unterscheiden sich, jeweils auf eine Versuchszeit bezogen, nicht wesentlich. Ein möglicher "downstream-effect" konnte somit nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 18: Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen in den V 3Ti 1Si-Proben nach den Versuchen im Kreislauf mit Magnetfalle

Pos	T K	Kohlenstoff Gew.-%			Stickstoff Gew.-%			Sauerstoff Gew.-%		
		362 h	1073 h	2056 h	362 h	1073 h	2056 h	362 h	1073 h	2056 h
Ausgangsgehalte:				0,04			0,024			0,10
H1	806	0,052	0,041	0,077	0,22	0,15	0,25	0,12	0,10	0,10
H2	807	0,047	0,048	0,063	0,23	0,13	0,26	0,09	0,10	0,10
H3	812	0,048	0,045	0,052	0,21	0,13	0,24	0,08	0,09	0,09
H4	814	0,046	0,045	0,051	0,20	0,16	0,22	0,10	0,09	0,10
H5	818	0,044	0,054	0,056	0,21	0,17	0,20	0,09	0,08	0,09
H6	822	0,049	0,041	0,057	0,23	0,17	0,21	0,10	0,09	0,09
C7	823	0,042	0,054	0,056	0,22	0,19	0,20	0,09	0,10	0,09
C8	818	0,048	0,052	0,065	0,20	0,19	0,20	0,09	0,10	0,09
C9	817	0,040	0,053	0,061	0,20	0,16	0,21	0,08	0,10	0,09
C10	815	0,051	0,052	0,056	0,23	0,14	0,21	0,11	0,10	0,10
C11	814	0,043	0,048	0,050	0,22	0,14	0,20	0,10	0,08	0,08
C12	811	0,046	0,044	0,050	0,21	0,14	0,21	0,11	0,08	0,09

Die Unterschiede zwischen der Höhe der Werte im hot bzw. cold leg ist vernachlässigbar gering. Eine deutliche Differenz wie sie im Reinvanadiumversuch ohne Magnetfalle beobachtet wurde, tritt nicht auf. Somit erfolgte auch im Falle der V 3Ti 1Si-Versuche durch die Magnetfalle eine gewisse Nivellierung des Nichtmetallaustauschs im Kreislauf.

Die Sauerstoffkonzentrationen der Folien zeigen ebenso wie in den vorangegangenen Reinvanadiumuntersuchungen, keine Tendenz des Austauschs mit dem Lithium. Dieser positive Befund ist umso erfreulicher, da im Gegensatz zum Reinvanadium (245 wppm), die V 3Ti 1Si-Proben einen weitaus höheren Sauerstoffgehalt von 1000 wppm besitzen. Eine Entoxidation entlang der Korngrenzen konnte trotz dieses hohen Wertes aber nicht beobachtet werden.

Betrachtet man nun die Kohlenstoff- und Stickstoffaufnahme (Tab. 18) in Abhängigkeit von der Versuchszeit, so ergeben sich die in den Abb. 45 und 46 dargestellten kinetischen Zusammenhänge. Die Aufnahme des Kohlenstoffs (Abb. 45) gehorchte in beiden Teststrecken einem linearen Zeitgesetz. Die Ausgleichsgeraden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergeben sowohl für den hot leg als auch für den cold leg den in den Gl. (106) und (107) aufgezeigten Zusammenhang zwischen der Konzentration c (Gew.-%) und der Versuchszeit t (h).

$$\text{hot leg: } c_C = 0,0424 + 7,31 \cdot 10^{-6} t \quad (\text{Gew.-%}) \quad (106)$$

$$\text{cold leg: } c_C = 0,0428 + 6,64 \cdot 10^{-6} t \quad (\text{Gew.-%}) \quad (107)$$

Die Unterschiede zwischen beiden Geraden sind gering. Das Auftreten eines linearen Zeitgesetzes bedeutet, daß Phasengrenzreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind. Ein ebensolches Verhalten der Kohlenstoffaufnahme wurde auch im Rahmen der Reinvanadiumversuche festgestellt.

Im Gegensatz dazu verläuft die Stickstoffaufnahme nach einem parabolischen Zeitgesetz. Aus Abb. 46 wird deutlich, daß die Übereinstimmung des gerechneten Kurvenverlaufs mit den Meßpunkten des 1073 h bzw. 2056 h-Versuchs ausgezeichnet ist. Dies gilt sowohl für die hot leg als auch für die cold leg-Folien.

$$\text{hot leg: } c_N = 0,024 + 2,20 \cdot 10^{-3} t^{0,59} \quad (\text{Gew.-%}) \quad (108)$$

$$\text{cold leg: } c_N = 0,024 + 3,80 \cdot 10^{-3} t^{0,51} \quad (\text{Gew.-%}) \quad (109)$$

Allerdings muß festgestellt werden, daß die Meßwerte des 362 h-Versuchs deutlich über den beiden gerechneten parabolischen Kurvenverläufen, etwa auf dem Niveau der Ergebnisse des 2056 h-Versuchs, liegen. Diese relativ hohen Werte deuten an, daß für diese Versuchsserie möglicherweise ein an-

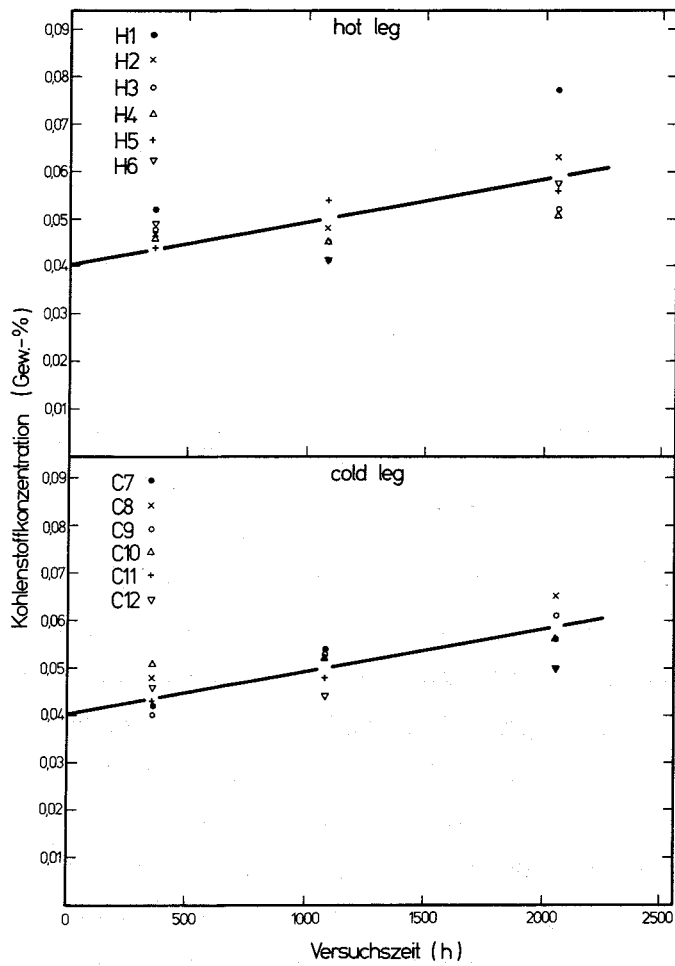


Abb. 45:

Kohlenstoffaufnahme der hot leg- und cold leg-Proben der Legierung V 3Ti 1Si als Funktion der Versuchszeit

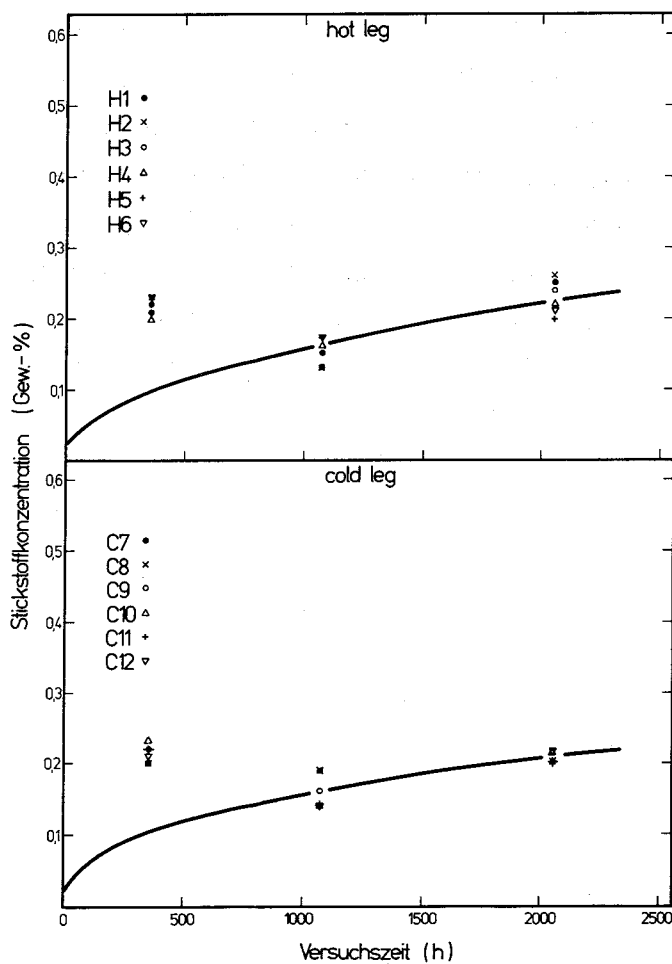


Abb. 46:

Stickstoffaufnahme der hot leg- und cold leg-Proben der Legierung V 3Ti 1Si als Funktion der Versuchszeit

derer Mechanismus der Stickstoffaufnahme vorgelegen haben könnte. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann aber erst mit Hilfe der metallographischen Untersuchungsergebnisse erfolgen.

10.3.1.2. Metallographie und Rasterelektronenmikroskopie

Die Präparationen der V 3Ti 1Si-Proben mit den üblichen metallographischen Techniken, vergleichbar den Reinvanadiumuntersuchungen, brachten zunächst nicht den gewünschten Erfolg. Die so hergestellten metallographischen Schliffe ließen nahezu keine Unterschiede in der Mikrostruktur zum Ausgangszustand der Legierung (Abb. 10, 11) erkennen. Eine durch die Auslagerung im Lithium bedingte Ausscheidung neuer Phasen, ähnlich den Karbonitridnadeln in den Reinvanadiumproben, konnte jedenfalls nicht entdeckt werden. Da aber die chemischen Analysen (Tab. 18) vermuten ließen, daß die Proben beträchtliche Mengen an Stickstoff aufgenommen hatten, mußte eine andere Methode der Probenpräparation gewählt werden. Erste Hinweise auf die Bildung einer relativ dünnen Schicht an der Oberfläche der Proben ergab die Verwendung von Immersionsöl während der Betrachtung unter dem Lichtmikroskop. Allerdings war es nicht möglich, die Fokussierung des optischen Systems des Mikroskops auf den ganzen Bereich der Schliffoberfläche auszudehnen. Es wurde deshalb in den folgenden Untersuchungen auf die weitere Benutzung der Lichtmikroskopie verzichtet und stattdessen versucht, mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops die gebildeten Schichten sichtbar zu machen. Die Ergebnisse dieser Bemühungen sind schließlich am Beispiel der Pos. H2 aus den Abb. 47 a, b ersichtlich. Beide Abbildungen lassen eine dünne (2 - 5 μm) gräuliche Schicht an den Probenoberflächen erkennen. Die gemessenen Schichtdicken waren nicht proportional zur Versuchszeit, aber deutlich beeinflusst durch den Stickstoffgehalt des Lithiums (Tab. 19).

Weiterhin ergaben die Untersuchungen, daß nicht nur die Schichtdicken, sondern in starkem Umfang auch die Kompaktheit, d.h. der Grad an Porosität der Schichten vom Stickstoffgehalt des Lithiums abhängen. Die höchste Porosität aller Versuchsserien besaßen die Proben des 362 h-Versuchs. Die Proben der anderen beiden Versuchsreihen (1073 h, 2056 h) zeigten dagegen nahezu keine Defekte in den Schichten. Berücksichtigt man diese Erkenntnisse bei der Betrachtung der Abhängigkeit der Korrosionsraten von der Stickstoffkon-

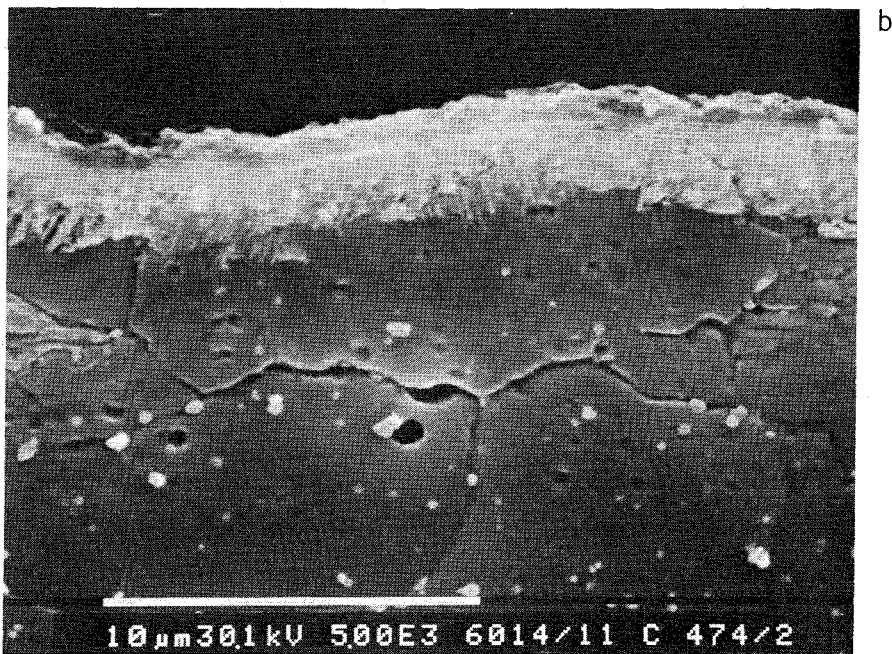
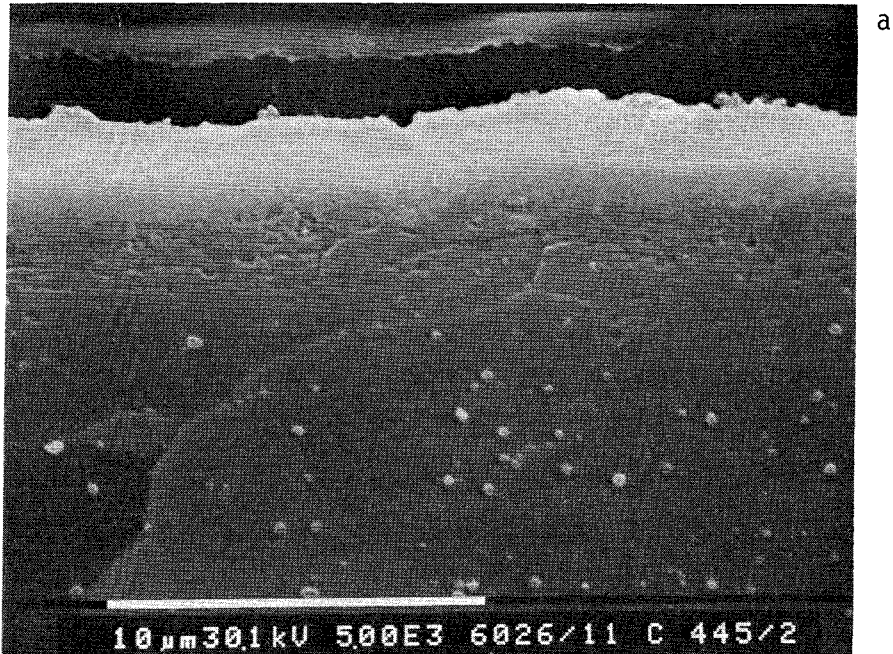


Abb. 47 a, b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Pos. H2 der Legierung V 3Ti 1Si nach 362 und 2056 h in strömendem Lithium

Tabelle 19: Schichtdicken der V 3Ti 1Si-Probe H2 in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration des Lithiums

Versuchszeit	Schichtdicke	Stickstoffkonzentration
h	μm	wppm
362	≈ 2	8
1073	4-5	64
2056	≈ 3	30

zentration im Lithium (Abb. 43, 44), so wird der aufgezeigte Kurvenverlauf leichter verständlich. Im Falle der Proben des 362 h-Versuchs war der niedrige Stickstoffgehalt des Lithiums von 8 wppm nicht ausreichend eine kompakte dichte Schicht zu bilden. Als Folge davon blieb ein direkter Kontakt der Legierungsmatrix mit dem umgebenden Lithium erhalten. Daraus resultierten sowohl höhere Korrosionsraten als auch stärkere Aufnahmen von Stickstoff als es der relativ kurzen Versuchszeit entsprechen würde (Abb. 46). Andererseits waren die Stickstoffgehalte von 30 bzw. 64 wppm ausreichend, um eine dichte schützende Schicht auf den V 3Ti 1Si-Folien zu bilden. Das bessere Korrosionsverhalten dieser beiden Versuchsserien erscheint deshalb plausibel. Durch die Schichtbildung waren Austauschreaktionen nur über die Diffusion durch diese Schicht möglich. Eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeiten resultierte daraus. Das Ansteigen der Korrosionsraten der Proben bei Stickstoffgehalten >30 wppm ist auf eine stärkere ablösende Wirkung des verunreinigten Lithiums zurückzuführen. Unterschiede in der Kompaktheit der Schichten waren hierfür nicht verantwortlich.

Da die auf den Oberflächen gebildeten Schichten sehr dünn waren, konnte eine Untersuchung mit der an das Rasterelektronenmikroskop angeschlossenen EDAX-Analyseneinheit keinen Aufschluß über die Zusammensetzung der Schichten liefern. Betrachtet man allerdings die Phasenbeziehungen im System Vanadium-Titan-Stickstoff /165/, so ergeben sich feste Lösungen im gesamten Konzentrationsbereich. Die beiden Metalle können sich dabei gegenseitig

vollständig ersetzen. Die später noch erläuterten AES-Untersuchungen bestärkten schließlich die Vermutung, daß es sich im wesentlichen um ein Vanadium-Titan-Nitrid der Form $(V,Ti)_xN$ handelte. Der stöchiometrische Parameter x variierte dabei zwischen 1,55 und 1,67.

Zusätzlich zu den bisher aufgezeigten REM-Untersuchungen der V 3Ti 1Si-Proben wurden auch Betrachtungen der Probenoberflächen mit dem REM durchgeführt (Abb. 48). Da alle Einzelbilder mit 2500-facher Vergrößerung aufgenommen wurden, ist ein unmittelbarer Vergleich sehr gut möglich. Anders als bei den Reinvanadiumversuchen sind diesmal sowohl in vertikaler Richtung (zeitliche Abfolge) als auch in horizontaler Richtung (Positionsabfolge) keine signifikanten Unterschiede in der Morphologie der Oberflächen feststellbar. In allen Fällen liegt eine sehr aufgeraute mit leichten Anlösungen versehene Struktur vor. Berücksichtigt man die Ausgangsstruktur der Oberflächen so kann man feststellen, daß der Korrosionsangriff lediglich eine Aufrauhung, nicht aber eine wesentliche Veränderung der Morphologie bewirkt hat. Eine typische hot leg- bzw. cold leg-Oberfläche konnte nicht entdeckt werden.

10.3.1.3. Röntgenbeugungsuntersuchungen

Wegen der geringen Dicke der Korrosionsschichten konnten Strukturuntersuchungen bzw. -aufklärungen mit dieser Methode nicht erfolgen. Um Vergleiche zum Reinvanadium anstellen zu können, wurden die Gitterkonstanten der Legierung sowohl vor den verschiedenen Experimenten als auch am Beispiel der Pos. H6 des 2056 h-Versuchs nach der Auslagerung im Lithiumkreislauf bestimmt. Dies ermöglichte es Rückschlüsse auf die durch den aufgenommenen Kohlenstoff und Stickstoff verursachten Gitterverzerrungen zu ziehen.

Die genaue Vermessung des 211-Reflexes ergab vor den Versuchen einen Wert von 0,30284 nm. Der Vergleich zum Reinvanadium (0,30263 nm) läßt die durch den Einbau des Titans und Siliziums vergrößerte Gitterkonstante erkennen. Bestimmt man die Gitterkonstante der Legierung nach dem Korrosionsversuch, so ergibt sich für die Pos. H6 des 2056 h-Versuchs ein Wert von 0,30631 nm. Der Vergleich mit dem Ausgangszustand belegt eine durch die Aufkohlung und Aufstickung verursachte Gitteraufweitung der Vanadinlegierung.

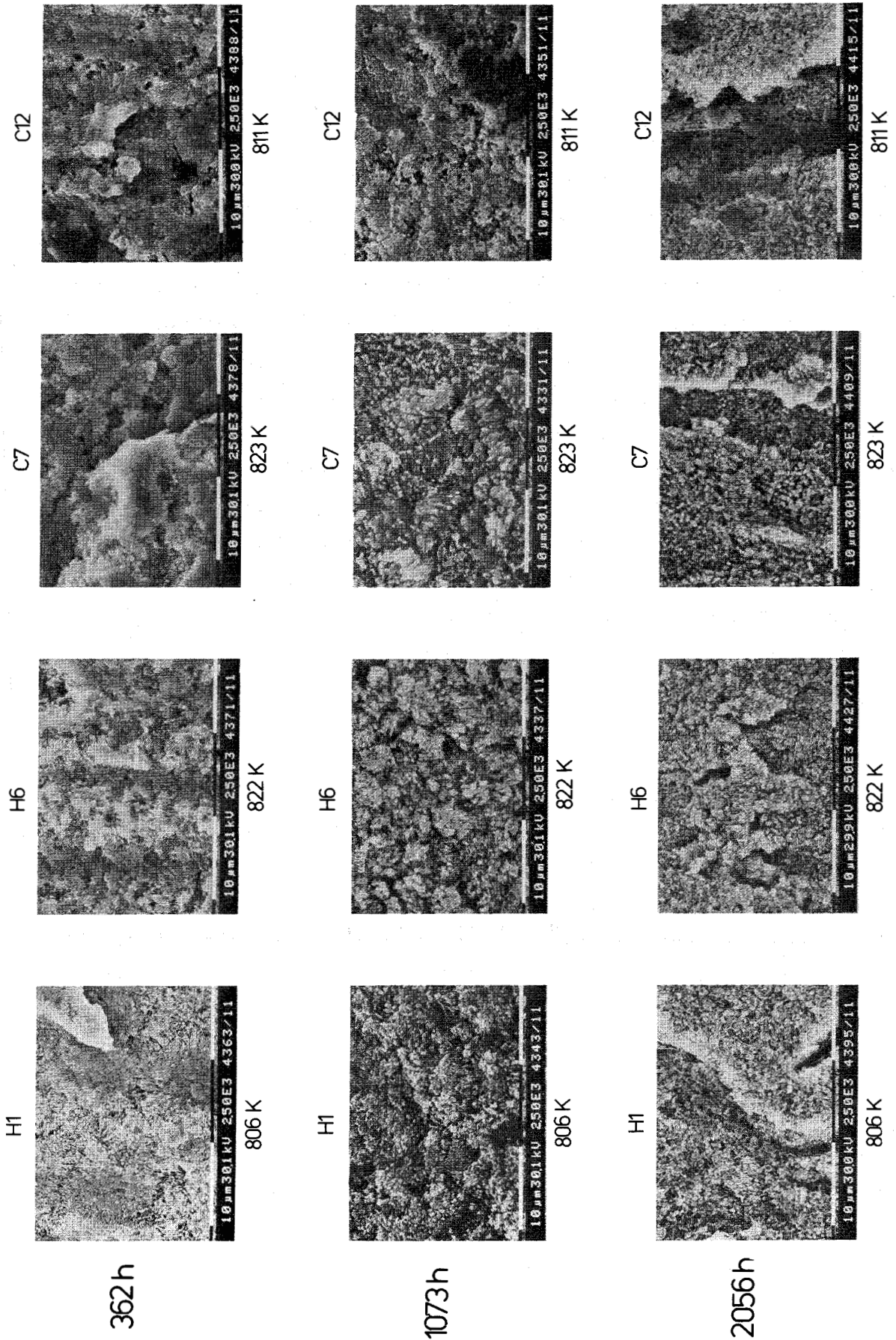


Abb. 48: REM-Aufnahmen der Oberflächen der V 3Ti 1Si-Folien H1, H6, C7 und C12 nach 362, 1073 und 2056 h in strömendem Lithium

10.3.1.4. Mikrohärtmessungen HV 0,025

Unter Verwendung der metallographischen Schliffproben wurden an allen V 3Ti 1Si-Folien Mikrohärtmessungen (HV 0,025) vorgenommen. Die gemessenen Aufhärtungen erreichen dabei nahe den Oberflächen ($\sim 5 \mu\text{m}$) Werte von deutlich über 1000 HV 0,025, wobei der Ausgangswert etwa 185 HV 0,025 beträgt. In Abb. 49 werden nun die Härteprofile der Pos. H1, H6, C7 und C12 nach Versuchszeiten von 362, 1073 und 2056 h vorgestellt.

Der Vergleich der verschiedenen Härtekurven zeigt einerseits, daß unabhängig von der Position im Kreislauf die Härtewerte mit zunehmender Versuchsdauer ansteigen. Die maximalen Eindringtiefen der Einhärtungen liegen aber mit etwa $100 \mu\text{m}$ klar unterhalb den entsprechenden Werten des Reinvanadiums (bis $200 \mu\text{m}$). In allen Fällen kann ein Rückgang der Härten in der Probenmitte auf ein Niveau etwas oberhalb von 200 HV 0,025 beobachtet werden. Vergleicht man die einzelnen Härteprofile in den beiden Teststrecken miteinander, so ergibt sich die erwartete Härtezunahme von Pos. H1 nach H6 sowie die entsprechende Abnahme von Pos. C7 nach C12. Die Härteverteilung entspricht zumindest in den Teststrecken den Temperaturen, in erster Linie aber den aufgenommenen Mengen an Kohlenstoff und Stickstoff (Tab. 18).

Allerdings ergibt der Vergleich der Härteprofile untereinander, daß im Gegensatz zum Reinvanadium leichte Unterschiede bestehen, wobei die höchsten Werte im gesamten Kreislauf an der Pos. C7 erreicht wurden. Auch die Härteprofile der Pos. C12 liegen trotz niedrigerer Temperatur noch über den Kurven der Pos. H6. Die Versprödungen der V 3Ti 1Si-Proben waren somit auch bei ähnlichen Temperaturen im cold leg merklich ausgeprägter als im hot leg.

10.3.1.5. Messung von Konzentrationsprofilen mit der AES

An den ausgewählten Proben H1, H6, C7 und C12 des 1073 h-Versuchs sowie aus Gründen der Verfügbarkeit der AES nur an der Pos. H6 des 362 bzw. 2056 h-Versuchs, wurden AES-Konzentrationsprofile der Legierung V 3Ti 1Si gemessen. Die maximal erreichbare Tiefe der Messungen beschränkte sich wegen der langsamen Sputterrate auf 6 - $7 \mu\text{m}$. Die Darstellung der gemessenen Profile ist für die Pos. H6 in Abhängigkeit von der Versuchszeit (Abb. 50) sowie in Abb. 51 für konstante Versuchsdauer (1073 h) in Abhängigkeit von der Probenposition ersichtlich.

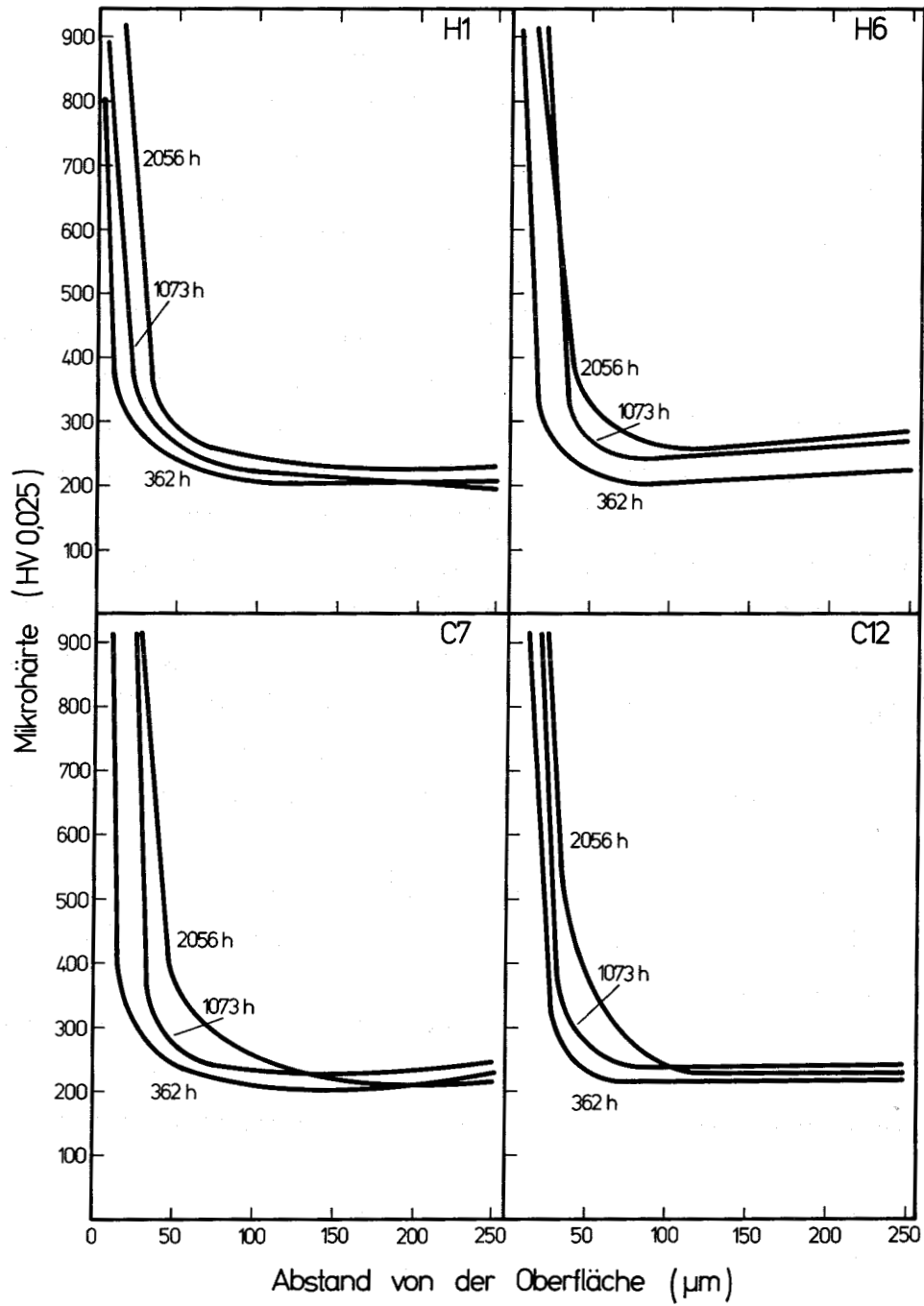


Abb. 49: Mikrohärteteprofile (HV 0,025) der V 3Ti 1Si-Proben H1, H6, C7 und C12 nach 362, 1073 und 2056 h in strömendem Lithium

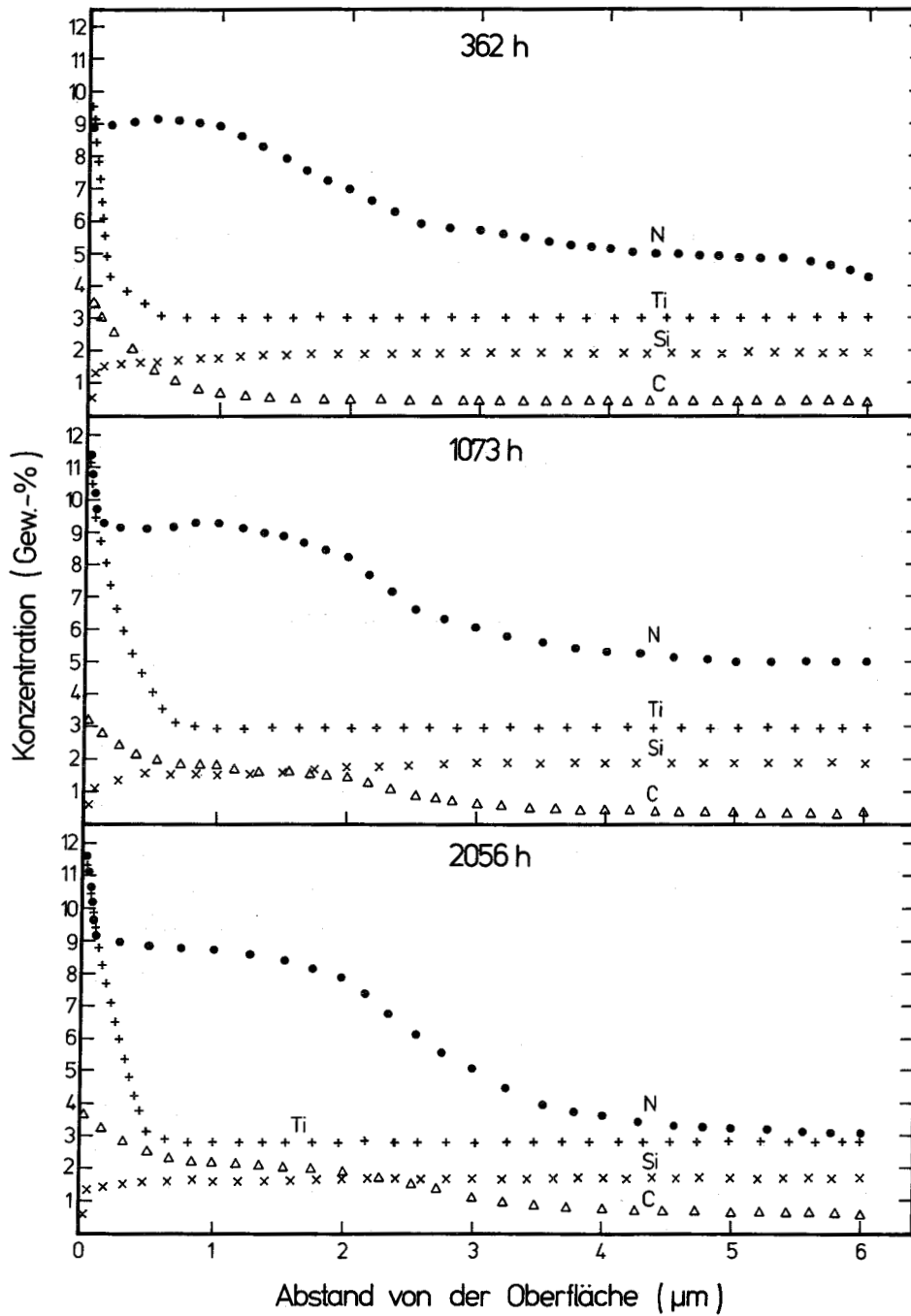


Abb. 50: Auger Elektronen Spektroskopie-Profile der Pos. H6 der Legierung V 3Ti 1Si nach 362, 1073 und 2056 h in strömendem Lithium

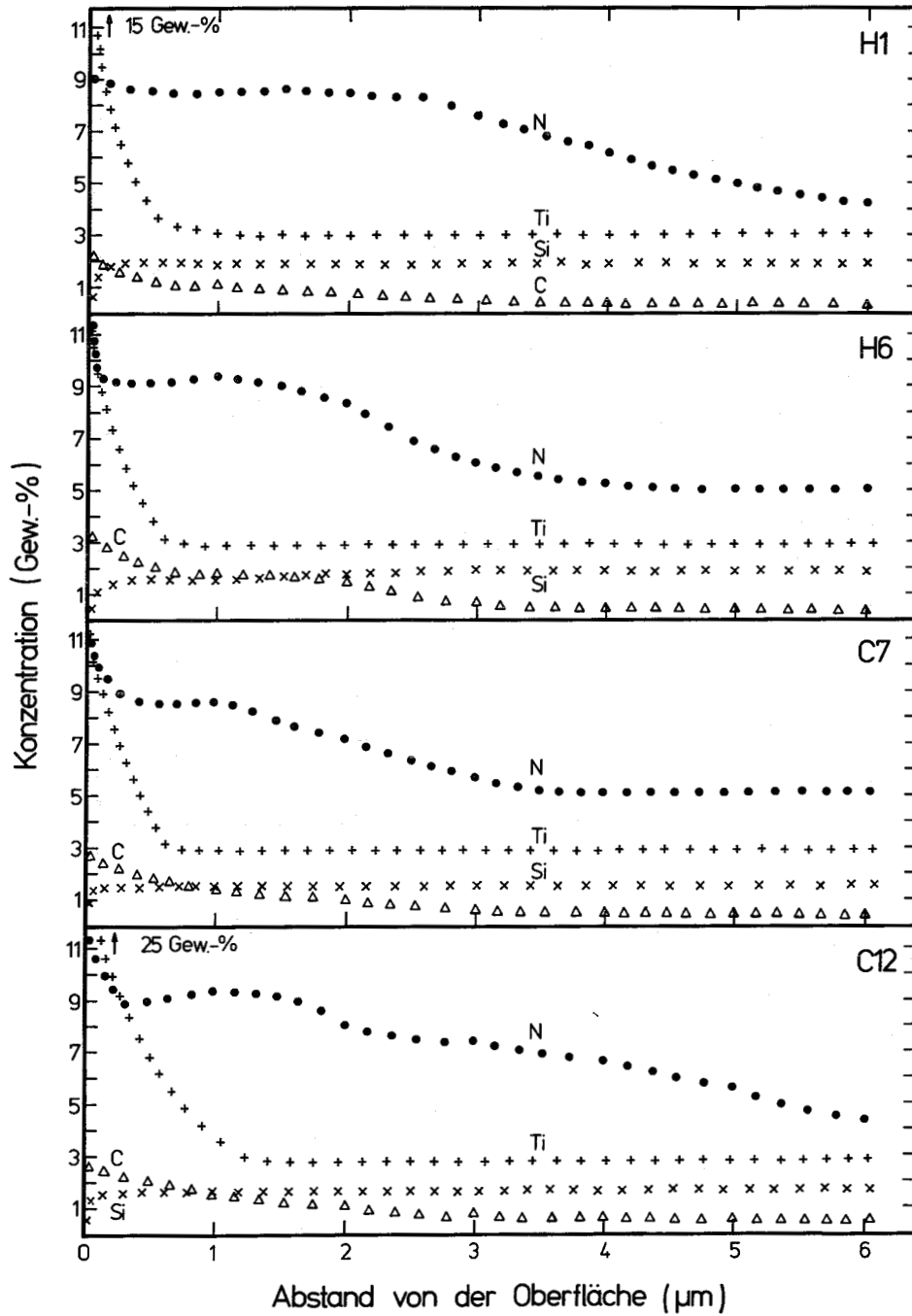


Abb. 51: Auger Elektronen Spektroskopie-Profile der V 3Ti 1Si-Proben H1, H6, C7 und C12 nach 1073 h in strömendem Lithium

Betrachtet man den Einfluß der Versuchszeit auf die Art und den Verlauf der Konzentrationsprofile so zeigt sich, daß ähnlich den Reinvanadiumversuchen ebenfalls Kohlenstoff und Stickstoff aus dem Lithium aufgenommen wurden. Dabei übersteigt die Aufstickung auch hier die Aufkohlung um ein Vielfaches. Der tatsächliche Verlauf der einzelnen Profile entspricht zumindest für den Stickstoff nicht unbedingt den jeweiligen Versuchszeiten d.h., im Falle des 2056 h-Versuchs liegt das innere Niveau der Stickstoffgehalte trotz längster Versuchszeit deutlich unterhalb der beiden Plateaus des 362 bzw. 1073 h-Versuchs. Die Maximalwerte die nahe den Oberflächen erreicht werden schwanken zwischen 9 und 11 Gew.-%. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Stickstoffkonzentrationen des Lithiums während der drei Versuche sowie die Ergebnisse der Metallographie, so werden die Abweichungen verständlich als Folge der Korrosionsschichtbildung. Infolge der porösen Deckschicht der Proben des 362 h-Versuchs wird mehr Stickstoff aufgenommen als es der relativ kurzen Versuchsdauer entspräche. Eine Diffusion von Stickstoff durch die $(V,Ti)_xN$ -Schicht ist dort also nicht erforderlich. Das relativ hohe Niveau des Stickstoffprofils der Pos. H6 des 362 h-Versuchs, im Vergleich zu den Kurven des 1073 bzw. 2056h-Versuchs, ist somit erklärbar. Die Ursache für das im Vergleich zum 1073h-Versuch etwas zu tief liegende Stickstoffprofil der Pos. H6 des 2056 h-Versuchs ist wahrscheinlich im niedrigeren Stickstoffgehalt des Lithiums während der längsten Versuchszeit zu sehen. Beeinflussungen durch Unterschiede in der Kompaktheit der Korrosionsschichten scheiden aufgrund der metallographischen Befunde aus.

Die Kohlenstoffprofile der Pos. H6 (Abb. 50) entsprechen dagegen in ihrer Lage zueinander dem erwarteten Verlauf. Die Maximalwerte nahe den Oberflächen betragen unabhängig von der Versuchszeit etwa 3 Gew.-%, wobei aber schon nach einigen Mikrometern Abstand Werte <1 Gew.-% erreicht werden.

Einen etwas unerwarteten Verlauf nehmen dagegen die Titanprofile der Pos. H6 für die verschiedenen Versuchszeiten (Abb. 50, 51). In allen Fällen kann eine deutliche Titananreicherung bis zu 25 Gew.-% in dünnen Schichten von etwa $1 \mu\text{m}$ beobachtet werden. Nach etwa $2 \mu\text{m}$ werden aber schon wieder Werte die um den Ausgangsgehalt schwanken erreicht. Die erkennbaren Unterschiede zwischen den einzelnen Titanprofilen sind dabei eher der Meßungenauigkeit zuzuschreiben. Diese Konzentrationsanstiege hin zur Oberfläche sind nicht durch eine Herausdiffusion des Titans aus dem Matrixbereich zu erklären, sondern können der Ablösung des Vanadiums aus der Legierung zugeordnet werden. Betrachtet man schließlich den Verlauf der Sili-

ziumprofile so kann festgestellt werden, daß praktisch keine Wechselwirkungen zwischen dem Lithium und dem in der Vanadinlegierung gelösten Silizium stattgefunden haben. Die minimalen Herauslösungen beschränken sich auf Tiefen von $<0,5 \mu\text{m}$.

Vergleicht man nun die Konzentrationsprofile der verschiedenen Elemente der Pos. H1, H6, C7 und C12 für die Versuchszeit von 1073 h in Abb. 51 miteinander, so ergeben sich bis auf die Stickstoffprofile keine deutlichen Abweichungen. Die gemessenen Unterschiede sind gradueller Natur und bewegen sich meist im Bereich der Meßgenauigkeiten. Prinzipiell kann dabei auf das zur Abb. 50 Gesagte verwiesen werden. Etwas anders verhalten sich die Stickstoffprofile der vier untersuchten Probenpositionen. In allen Fällen bewegen sich die Oberflächenkonzentrationen um etwa 11 Gew.-%. Der Verlauf innerhalb der Legierungsmatrix weist dagegen meßbare Differenzen auf. Betrachtet man die hot leg-Positionen H1 und H6 so zeigt sich, daß im Übergangsbereich der Konzentrationsprofile zwischen 2 und $5 \mu\text{m}$ ein höheres Niveau für die Pos. H1 (niedrigere Temperatur) beobachtet wird. Im Bereich des Plateaus ($>5 \mu\text{m}$) erfolgt dagegen wieder eine Umkehr der Verhältnisse, so daß dort die Pos. H6 (höhere Temperatur) die höheren Gehalte besitzt. Für größere Entfernungen von der Oberfläche ergeben sich somit für die Abhängigkeit der eindiffundierten Menge von der Proben temperatur die erwarteten Zusammenhänge.

Die cold leg-Proben C7 und C12 zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Oberflächenkonzentrationen des Stickstoffs liegen dabei ebenfalls in der Größenordnung von 11 Gew.-%. Nach etwa $5 \mu\text{m}$ verläuft allerdings das Profil der Pos. C7 nahezu auf konstantem Niveau, während für die Pos. C12 noch ein leichter kontinuierlicher Rückgang der Stickstoffwerte zu beobachten ist. Berücksichtigt man die höhere Temperatur der Pos. C7 gegenüber Pos. C12, so entspricht dieses Verhalten dem der hot leg-Folien. Vergleicht man aber das absolute Niveau der Aufstickung im hot bzw. cold leg so findet man die Tendenz, daß nach längeren Zeiten die Aufstickung im cold leg etwas ausgeprägter als im hot leg verläuft.

Die AES-Kurven (Abb. 50, 51) bestätigen wie in den vorangegangenen Reinvanadiumexperimenten im Lithiumkreislauf mit und ohne Magnetfalle, daß die tiefreichenden Härtezunahmen nur auf den eindiffundierten Stickstoff zurückzuführen sind. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Nichtmetalle spiegelt sich auch in den voneinander abweichenden Zeitgesetzen der Aufnahme aus dem Lithium (Abb. 45, 46) wider. Das lineare Zeitgesetz der

Aufkohlung wird verständlicher wenn man bedenkt, daß sich die Kohlenstoffaufnahme im wesentlichen auf dünne Randschichten beschränkt und somit zum Wachstum der $(V,Ti)_xN$ -Schicht nach innen nichts beiträgt. Die parabolische Stickstoffaufnahme drückt dagegen nur die Tatsache aus, daß die Aufstikung einen viel größeren Teil des Probenvolumens erfaßt. Diffusionsvorgänge haben deshalb eher die Möglichkeit geschwindigkeitsbestimmend zu werden. Zur Absicherung dieses Befundes wurde die Probe H6 des 1073 h-Versuchs unter einem Winkel von 6^0 angeschliffen und erneut in die AES eingebaut. Diese metallographische Technik macht es durch eine zehnfache Spreizung möglich, Punktanalysen von der Oberfläche bis hin zur Probenmitte vorzunehmen. Das Ergebnis dieser Untersuchung (Abb. 52) zeigt sehr eindrucksvoll, daß die Kohlenstoffgehalte schon nach etwa $10\ \mu\text{m}$ Werte deutlich unterhalb von 1 Gew.-% erreichen. Die entsprechenden Stickstoffkonzentrationen befinden sich dagegen erst ab ca. $65\ \mu\text{m}$, also weit entfernt von dem in den Abb. 50 und 51 angegebenen Tiefenbereich, auf ähnlichem Niveau.

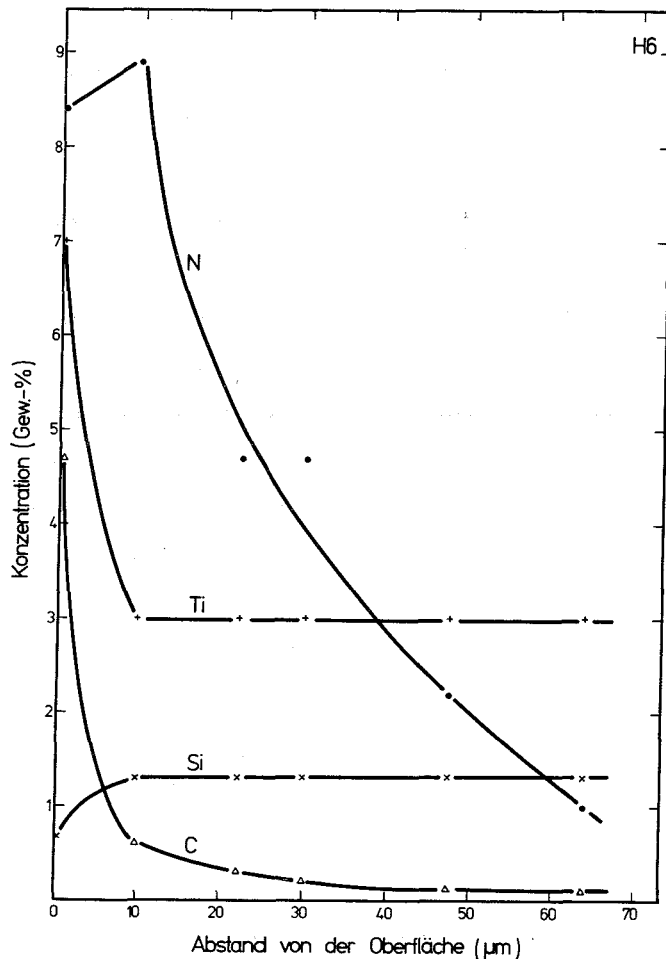


Abb. 52:

AES-Profile der Pos. H6 der Legierung V 3Ti 1Si (6^0 -Querschleiff) nach 1073 h in strömendem Lithium

11. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen im Lithiumkreislauf zeigen, daß sowohl das Vanadium als auch die Legierung V 3Ti 1Si mit dem Lithium reagieren, allerdings ist die Heftigkeit der Reaktionen und das Ausmaß der Schädigungen unterschiedlich. Die Resultate lassen weiterhin erkennen, daß in dem benutzten Lithiumkreislauf die Korrosion der Reinvanadium- bzw. V 3Ti 1Si-Proben von verschiedenen Parametern beeinflusst wird. Hierzu zählen vor allem die Lithiumreinheit, die Anlösung der Werkstoffe durch das Lithium sowie bestimmte Kreislaufeigenheiten. Im Folgenden soll nun bei der Deutung und kritischen Würdigung der Versuchsergebnisse gesondert auf die einzelnen Einflußfaktoren eingegangen werden.

Gewichtsverluste des Vanadiums und der Legierung V 3Ti 1Si durch Lösung im strömenden Lithium

Der Vergleich der Ergebnisse der Versuche an Reinvanadium bzw. der Legierung V 3Ti 1Si offenbart die relative Ausgeglichenheit der aufgetretenen Gewichtsverluste im ganzen Kreislauf. Ausgeprägte Unterschiede zwischen den beiden Teststrecken hot leg und cold leg konnten in den Versuchsserien mit beiden Werkstoffen nicht entdeckt werden. Daß dies nicht allgemein so ist, belegen Befunde in anderen Lithiumkreisläufen /119, 196/, wo im Abkühlbereich deutlich geringere Korrosionseffekte als in der Aufheizstrecke gefunden wurden. Ausschlaggebend für dieses unterschiedliche Verhalten in den erwähnten Lithiumsystemen ist sicherlich das Vorhandensein wesentlich ausgeprägter Temperaturgradienten ($\Delta T = 150-200K$) entlang der Kreisläufe. Eine Abweichung der Gewichtsverluste oder auch eventueller Gewichtszunahmen zwischen Aufheiz- und Abkühlbereich ist somit plausibel. Die Resultate ergeben weiterhin, daß die Materialverluste der Reinvanadium- bzw. V 3Ti 1Si-Proben nicht sehr von der Temperatur und der Position in der Teststrecke, sondern hauptsächlich vom Stickstoffgehalt des Lithiums abhängen. Dies ist aus den Relationen zwischen den tatsächlichen und korrigierten Gewichtsverlusten und den aufgenommenen Mengen an Stickstoff beider Werkstoffe und den entsprechenden Stickstoffkonzentrationen des Lithiums klar ersichtlich. Dagegen zeigen sich die Verluste durch die schwachen Temperaturgradienten in den Teststrecken nur wenig beeinflusst. Vergleicht man die Korrosion der beiden Werkstoffe bei ähnlichen Stickstoffkonzentrationen im Lithium, so ergeben sich für Zeiten bis 1000 h praktisch keine Unterschiede. Erst nach

2000 h liegen die Gewichtsverluste der V 3Ti 1Si-Proben deutlich unter den Werten des Reinvanadiums. Wäre der Stickstoffgehalt des Lithiums im 1073 h-Versuch mit der Vanadinlegierung allerdings noch etwas geringer gewesen, so hätte man das unterschiedliche Verhalten beider Werkstoffe sicherlich schon nach kürzeren Zeiten beobachten können.

Aus den Ergebnissen der chemischen Randschichtanalysen (mit der AES) läßt sich folgern, daß die Materialverluste auf die Herauslösung von Vanadium zurückzuführen sind. Die Elemente Titan und Silizium tragen praktisch nichts bei. Zwei Mechanismen sind denkbar für die Herauslösung von Vanadium; einer beruht auf der Lösung von Vanadium in Lithium aufgrund der Mischbarkeit im flüssigen Zustand, der andere beruht auf chemischen Reaktionen des Vanadiums mit den im Lithium gelösten Nichtmetallen, in erster Linie mit Stickstoff.

Hinsichtlich der Lösung von Vanadium in Lithium kann man die korrigierten Gewichtsverluste zu der Menge an Lithium in Bezug setzen, und die ermittelte mögliche Vanadiumkonzentration im Lithium mit den Literaturangaben zur Löslichkeit vergleichen. Nun sind die Literaturwerte sehr wenig sicher, Jesseman /51/ gibt Konzentrationen um 100 wppm im Temperaturbereich 1000 - 1277K an. Aus den Konzentrationsprofilen und den korrigierten Gewichtsverlusten kann man abschätzen, daß die Legierung V 3Ti 1Si aus einer Schicht von 1 µm Tiefe pro Probe etwa 5 - 6 mg Vanadium an die 5 kg Lithium abgibt. Bei 12 Proben führt das zu einer Konzentration von rund 10 wppm Vanadium im Lithium, und das wäre im Einklang mit den Daten zur Löslichkeit.

Aus Löslichkeitsuntersuchungen in Systemen Übergangsmetalle-Lithium ist bekannt, daß der Stickstoffgehalt des Lithiums die Werte der Sättigungskonzentrationen beeinflusst (s. Kap. 3.2). Im Falle des Vanadiums existieren dazu keine Daten, aber man muß mit analogem Verhalten zu anderen Metallen rechnen. Die Tatsache, daß die Korrosionsrate im wesentlichen nur von der Stickstoffkonzentration im Lithium abhängt, läßt eine Beeinflussung der Löslichkeit aufgrund der Bildung gelöster Komplexverbindungen von Lithium, Vanadium und Stickstoff als möglich erscheinen.

Neben einer direkten Einflußnahme des Stickstoffs auf die Vanadiumablösung durch Erhöhung der Löslichkeit im Lithium ist auch eine indirekte Beeinflussung denkbar, in der je nach Stickstoffgehalt im Lithium mehr oder weniger kompakte Schichten mit einer gewissen Schutzwirkung gegen Ablösung oder Schichten mit hoher Porosität, denen keine besondere Schutzwirkung zugesprochen werden kann, gebildet werden. Vergleicht man die zeitliche Ent-

wicklung der Gewichtsverluste beider Werkstoffe miteinander so kann man feststellen, daß die Gewichtsverluste der Legierung V 3Ti 1Si weit weniger von der Versuchszeit als vom Stickstoffgehalt des Lithiums abhängen, die Verluste des Reinvanadiums dagegen unabhängig vom Stickstoffgehalt sind. Diese mit den vorangegangenen Aussagen scheinbar im Widerspruch stehenden Ergebnisse werden aber verständlicher, wenn man die jeweilige Mikrostruktur der Oberflächenschichten beider Werkstoffe berücksichtigt. Die metallographischen Schliffbilder, REM-Aufnahmen bzw. die röntgenographischen Resultate belegen sowohl beim Vanadium als auch bei der Legierung V 3Ti 1Si die Bildung von karbonitridischen Korrosionsschichten an den Oberflächen. Dieser Befund läßt nun die Vermutung zu, daß der nur für die Legierung nachgewiesene Einfluß des Stickstoffs auf die Korrosion im wesentlichen in der Schichtbildung begründet ist. Für beide Werkstoffe kann zwar ein Wachsen der Schichten nach innen beobachtet werden. Im Aufbau und in der Morphologie dieser Schichten weisen beide Werkstoffe allerdings ein deutlich unterschiedliches Verhalten auf. Die an den Oberflächen der Vanadiumproben vorhandenen Schichten sind nicht so dicht wie bei den entsprechenden V 3Ti 1Si-Proben. Stellenweise fehlt die Schicht ganz, so daß lokal ein direkter Kontakt zwischen dem Vanadium und dem Lithium erhalten blieb. Die Gewichtsverluste durch Ablösung können deshalb einem linearen Zeitgesetz genügen, wie die kinetische Überprüfung der korrigierten Gewichtsverluste ergibt. Da nun ein direkter Einfluß der nur gering unterschiedlichen Stickstoffkonzentrationen auf die Löslichkeit des Vanadiums im Lithium nicht sehr wahrscheinlich ist und die gebildeten Korrosionsschichten des Vanadiums wegen der hohen Porosität keine Schutzwirkung besitzen, ist die fehlende Abhängigkeit der Korrosion von der Stickstoffkonzentration des Lithiums (im untersuchten Konzentrationsbereich) recht plausibel.

Im Gegensatz dazu zeigen die Schliffbilder der Vanadinlegierung, ausgenommen den 360 h-Proben, keinerlei Porosität in den Karbonitridschichten. Eine Schutzwirkung gegen eine selektive Ablösung von Legierungselementen ist somit möglich. Der Einfluß des Stickstoffs auf das Korrosionsverhalten der Legierung V 3Ti 1Si ist deshalb in der Bildung von kompakten Schichten an den Oberflächen zu sehen.

Fragen die die Thermodynamik der Vanadiumlösung in Lithium berühren, sind aufgrund des Fehlens von Literaturdaten nur unvollständig zu klären. Trotzdem soll versucht werden, mit Hilfe der korrigierten Gewichtsverluste des

Reinvanadiums eine Abschätzung der Reaktionsenthalpien der effektiven Vanadiumlösung vorzunehmen. Obwohl die Temperaturunterschiede in den Teststrecken nur gering sind, ergeben sich Werte in der Größenordnung von 115 - 118 kJ/mol (27 - 28 kcal/mol). Da sich die Reaktionsenthalpie der Lösung eines festen Metalls in einem Lösungsmittel aus der Aktivierungsenergie des Ausbaus der Metallatome aus dem Metallgitter (Schmelzwärme) und aus der Reaktionswärme der Lösungsreaktion im Lösungsmittel zusammensetzt, ist es für die Interpretation der erhaltenen Ergebnisse notwendig, in einer energetischen Betrachtung beide Teilreaktionen voneinander zu trennen. Aus /178/ ergibt sich für die Schmelzwärme des Vanadiums ein Wert von 18 kJ/mol (4,2 kcal/mol). Die verbleibende Lösungsenthalpie der Vanadiumlösung im Lithium beträgt demnach etwa 97 - 100 kJ/mol (23 - 24 kcal/mol). Vergleicht man die Lösungsenthalpien anderer Metalle miteinander, so findet man dabei eine Spannbreite der Werte von ca. 20 - 200 kJ/mol je nach Untersuchung, Element und Reinheit des Lithiums /52, 175, 176/. Umfangreiche Untersuchungen in anderen Systemen wie z. B. im System Na-Fe-O haben gezeigt, daß bei hohen Werten der Lösungsenthalpien der Metalllöslichkeit im Alkalimetall ein direktes Alkalimetall-Metall-Gleichgewicht vorliegt /177/. Niedrige Lösungsenthalpien deuten im Gegensatz dazu, auf ein Alkalimetall-Metall-Nichtmetall-Gleichgewicht hin. Da nun im flüssigen Lithium der Stickstoff die dominierende Rolle in nahezu allen Korrosionsreaktionen der verschiedensten metallischen Werkstoffe spielt /26, 27, 96, 97/, könnte auch ein Li-V-N-Gleichgewicht an allen Lösungsvorgängen beteiligt gewesen sein. Eine Klärung dieser Frage ist jedoch noch nicht möglich, da ebenfalls keine thermodynamischen Daten zu diesem Komplex existieren.

Kohlenstoff- und Stickstoffverunreinigungen des Lithiums - Messung und Möglichkeiten der Begrenzung -

Aus der Literatur ist bekannt /92, 96, 97/, daß die Aggressivität des Lithiums gegenüber nahezu allen Werkstoffen durch seinen Stickstoffgehalt bestimmt wird. Um den korrosiven Angriff in Grenzen zu halten, sind deshalb niedrige Nichtmetallkonzentrationen im Lithium anzustreben. Als einzige technische Möglichkeit geringe Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte zu realisieren (Kap. 7.4), bietet sich die Getterung mit Titan bei Temperaturen um 973K an. Aufgrund der thermodynamischen Gegebenheiten im System Li-Ti-N-C sollten sich durch die Getterung Nichtmetallgehalte im ppb-Bereich erzielen lassen. Nun haben Versuche gezeigt, daß sich in der Praxis

solch niedrige Gehalte nicht erreichen lassen, da immer Stickstoff- bzw. Kohlenstoffquellen vorhanden sind. Allerdings konnte Soenen /118/ durch eine 10-tägige Getterung mit Titanschwamm bei 923K eine Verminderung der Stickstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen im Lithium von anfänglich 1481 bzw. 108 wppm auf 12 bzw. 4 wppm erreichen. Nach seinen Aussagen sollte diese Reinheit ausreichend zur Einstellung niedriger Korrosionsraten sein. Eigene Überprüfungen der Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte des Lithiums unmittelbar nach Beendigung der Getterung konnten nicht durchgeführt werden, da dies einen sehr hohen apparativen Aufwand zur Verhinderung einer Kontamination mit Luft bedingt hätte. Von der prinzipiellen Wirksamkeit der Titangetterung kann trotzdem auch für diese Untersuchungen ausgegangen werden. Allerdings ist eine diskontinuierliche Getterung wie sie in dieser Untersuchung benutzt wurde, in einer großtechnischen Anlage nicht durchführbar. Vom Standpunkt der Effizienz muß deshalb auf eine kontinuierliche Reinigung des Lithiums während des Betriebs mit all den negativen Begleiterscheinungen eines starken Korrosionsangriffs in diesem Hochtemperaturbereich übergegangen werden.

Neben der Begrenzung der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte des Lithiums ist auch deren meßtechnische Erfassung unumgänglich. Eine kontinuierliche Möglichkeit ähnlich der Sauerstoffmessung in Natrium ist vorerst noch nicht möglich. Es gibt zwar vielversprechende Ansätze zur Lösung dieser Problematik. Sowohl an der Universität Nottingham /192/ als auch in Mol /193/ werden erste Versuche mit elektrochemischen Stickstoffsonden mit AlN als Festelektrolyt durchgeführt. Die bisherigen Ergebnisse deuten an, daß die Meßmethode prinzipiell zu funktionieren scheint, aber noch einiges an Entwicklungsarbeit erfordert.

Da aber auf eine analytische Bestimmung der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte des Lithiums nicht verzichtet werden konnte, wurde auf ein indirektes Verfahren, die Folien-Äquilibrierungsmethode, zurückgegriffen. Es wurden Aktivitäts-Konzentrationsbeziehungen für Kohlenstoff bzw. Stickstoff in einem 18 10 Chrom-Nickelstahl aus der Literatur entnommen /143, 144/ oder mit Hilfe thermodynamischer Daten zum System Chrom-Nickelstahl-Stickstoff hergeleitet. Ähnliches geschah auch mit den Aktivitäts-Konzentrationsabhängigkeiten in den Systemen Lithium-Kohlenstoff bzw. Lithium-Stickstoff. Inwieweit die aus der Literatur übernommenen Daten zur Kohlenstoffbestimmung sowie die hergeleiteten Abhängigkeiten im System Stahl-Stickstoff in der praktischen Anwendbarkeit den tatsächlichen Gegebenheiten entsprechende Er-

gebnisse liefern können, mußte die experimentelle Überprüfung zeigen, wobei die Eignung der Methode erst im Vergleich mit anderen Analyseverfahren getestet werden kann. Solange dieser Vergleich nicht möglich ist, kann eine Bewertung der erhaltenen Meßergebnisse nur im Zusammenhang mit Resultaten unter ähnlichen Bedingungen in anderen Lithiumsystemen erfolgen. Die eigenen Ergebnisse der zur Überprüfung der Anwendbarkeit durchgeführten Kapselexperimente mit dem Stahl AISI-304 lassen Kohlenstoffaktivitäten um 10^{-3} bei 973K erkennen. Diese Werte wurden mit Hilfe der Aktivitäts-Konzentrationsbeziehung von Natesan und Kassner berechnet. Die Gültigkeit dieser Gleichung kann dabei vorausgesetzt werden. Über Werte der Kohlenstoffaktivitäten um 10^{-2} wird von DeKeyser et al. /193/, der Messungen mit einem Harwell-Carbon-Meter (HCM) in einem Lithiumkreislauf durchführte, berichtet. Allerdings lag die Versuchstemperatur mit 773K niedriger als die gemessenen 973K in den eigenen Versuchen. Inwieweit die Ausgangsgehalte des jeweiligen Lithiums bzw. der verwendeten Kreislaufwerkstoffe ähnlich waren und somit vergleichbare Resultate zuließen, muß offen bleiben. Die prinzipielle Vergleichbarkeit zwischen Harwell-Carbon-Meter und der Äquilibrierung von Chrom-Nickelstahlfolien scheint aber gegeben zu sein, da aus entsprechenden Natriumsystemen bekannt ist, daß die Werte aus der Folienäquilibrierung im allgemeinen im Streubereich der Resultate aus den HCM-Messungen liegen /197/. Die aus den Kohlenstoffaktivitäten mit Hilfe der Löslichkeitsbeziehung von Yonco /33/ errechneten Kohlenstoffkonzentrationen ergeben Werte die auf ein relativ sauberes Lithium schließen lassen. Die Vergleichbarkeit der Konzentrationswerte ist aber letztlich von der Verwendung der Löslichkeiten abhängig und somit nur eingeschränkt gegeben. Aufgrund der aufwendigeren Bestimmungsmethode haben sich aber die Löslichkeiten von Yonco allgemein als die wahrscheinlicheren durchgesetzt.

Die Überprüfung der Tauglichkeit der Folienäquilibrierung zur Stickstoffbestimmung im Lithium erweist sich dagegen als weitaus schwieriger. Da bisher keinerlei Ergebnisse über Aktivitäts-Konzentrationsbeziehungen in Chrom-Nickelstählen ähnlich der Gleichung von Natesan und Kassner für Kohlenstoff veröffentlicht wurden, ist eine absolute Bewertung der eigenen abgeleiteten Gleichungen nur bedingt möglich.

Alle Resultate ergeben deutlich niedrigere Stickstoffaktivitäten im Stahl als im Vergleich zum Kohlenstoff, gleiche Konzentrationen vorausgesetzt. Rumbaut et al. berichtet in /198/ über Folien-Äquilibrierungsversuche ver-

schiedener Werkstoffe (AISI-304, Nb-Mo-Legierungen) in einem Konvektions-Lithiumkreislauf. Die Stickstoffaktivitäten liegen bei 973K zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ und $7 \cdot 10^{-5}$, jeweils für Lithium unterschiedlicher Reinheit. Die eigenen Werte die sich um 10^{-6} bewegen zeigen, daß die bei der Herleitung vorgenommenen thermodynamischen Annahmen Ergebnisse in der richtigen Größenordnung liefern können. Allerdings bleibt eine gewisse Unsicherheit bestehen die erst mit Hilfe anderer Analysenverfahren ausgeräumt werden kann.

Die aus den Aktivitäten errechneten Stickstoffkonzentrationen weisen dabei prinzipiell die gleichen Fehlermöglichkeiten wie im Falle des Kohlenstoffs auf, da sie ausschließlich von der benutzten Löslichkeitsgleichung abhängen. Die Kapselexperimente haben ergeben, daß die Folien-Äquilibriumsmethode sicherlich nicht das beste Verfahren zur Nichtmetallbestimmung in Lithium ist, bei entsprechender Überprüfbarkeit d. h. Kalibrierung durch andere Methoden aber durchaus eine Alternative in der Routineanwendung darstellen kann. Die eigenen Versuche lassen erkennen, daß sowohl die gemessenen Kohlenstoff- als auch Stickstoffaktivitäten in der Größenordnung liegen, die sich aus den Gleichgewichten der Verteilung mit dem Strukturmaterial ergeben. Eine praktische Anwendung dürfte somit, solange keine direkten und genaueren Verfahren zur Nichtmetallbestimmung in Lithium verfügbar sind, gerechtfertigt sein.

Kohlenstoff- und Stickstoffaufnahme des Vanadiums und der Legierung V 3Ti 1Si aus dem strömendem Lithium

Der Vergleich der tatsächlichen und der korrigierten Gewichtsverluste hat sowohl für das Reinvanadium als auch für die Legierung V 3Ti 1Si die Vermutung nahegelegt, daß umfangreiche Nichtmetallaufnahmen aus dem Lithium stattgefunden haben müssen. Die chemischen Analysen der Proben beider Werkstoffe bestätigen dies auch in vollem Umfang. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, daß bei ähnlichen Ausgangsgehalten an Kohlenstoff und Stickstoff im Vanadium bzw. in der Legierung deutlich mehr Stickstoff als Kohlenstoff aufgenommen wird. Einflüsse unterschiedlicher Kohlenstoff- bzw. Stickstoffaktivitäten im Lithium auf die Nichtmetallaufnahme sind abgesehen vom 362 h-Versuch der Vanadinlegierung nicht erkennbar, da in allen anderen Versuchen beider Werkstoffe die jeweiligen Aktivitäten nahe beieinander lagen d. h., Abhängigkeiten der Mengen an aufgenommenem Kohlenstoff und Stickstoff nur von der Versuchszeit zu erwarten sind.

Überprüft man die Zeitgesetze der Kohlenstoff- bzw. Stickstoffaufnahme in beiden Werkstoffen, so ergeben sich interessante Parallelen. Die Analyse ergibt sowohl für das Vanadium als auch für die Legierung eine lineare Kinetik für die Aufkohlung, dagegen ein \sqrt{t} -Gesetz für die Aufstickung. Dieses unterschiedliche Verhalten beider Nichtmetalle wird auch durch die AES-Konzentrationsprofile bestätigt. Die Profile zeigen, daß der Kohlenstoff größtenteils im nahen Randbereich abgebunden wird. Das hat zur Folge, daß Phasengrenzreaktionen einen bestimmteren Einfluß auf die Aufnahmekinetik als die Diffusion besitzen. Im Gegensatz dazu belegen die Stickstoffprofile, daß eine Eindiffusion bis weit in das Probeninnere erfolgt ist. Das ermittelte parabolische Zeitgesetz, das die geschwindigkeitsbestimmende Diffusion ausdrückt, erscheint somit als realistisch. Der direkte Vergleich der Zeitgesetze in beiden Werkstoffen weist aber auf eine etwas "schnellere" Kinetik für die Nichtmetallaufnahme in das Vanadium hin. Das Titan in der Vanadinlegierung stellt, wie auch zu erwarten war, eine Senke für beide eindiffundierenden Elemente dar. Die metallographischen Schlibfbilder belegen außerdem, daß die an den Oberflächen des Reinvanadiums gebildeten Karbonitridschichten ungleichmäßiger und weniger dicht als die entsprechenden Schichten der Vanadinlegierung sind. Beide Befunde können die leicht verlangsamte Aufnahmegeschwindigkeit des Kohlenstoffs und Stickstoffs in die Legierung V 3Ti 1Si erklären.

Die vorhandenen Karbonitridschichten haben also einen entscheidenden Einfluß sowohl auf die Kinetik der Nichtmetallaufnahme als auch auf die Ablösung des Vanadiums aus den Oberflächen beider Werkstoffe. Dieser Einfluß ergibt sich aber nicht allein aus dem Vorhandensein dieser Schichten, sondern ist vielmehr in dem jeweiligen Aufbau und der Zusammensetzung begründet.

Die Schlibfbilder belegen für beide Werkstoffe die Bildung von nach innen wachsenden Karbonitridschichten. Dies deutet aber darauf hin, daß das Wachstum im wesentlichen durch die Eindiffusion von Stickstoff und Kohlenstoff getragen wird. Wegen der geringen Beweglichkeit der Metallkationen kann deren Beitrag sicherlich vernachlässigt werden. Allerdings verläuft die Phasengrenze Korrosionsschicht/Matrix im Vanadium und in der Legierung sehr unterschiedlich. Die Reaktionsfront im Vanadium verläuft ungleichmäßig, d. h. sie ist instabil. Nach C. Wagner /189/ bedeutet dies, daß die Diffusion in der Matrix und nicht in der Korrosionsschicht zeitbestimmend ist. Es ist bekannt, daß Vanadium-Karbide, -Nitride sowie auch -Karbonitride hohe Fehl-

stellenkonzentrationen in beiden Teilgittern besitzen /190/. Eine schnellere Diffusion des Stickstoffs im gebildeten Karbonitrid erscheint deshalb durchaus plausibel.

Diese ungleichmäßigen V(C,N)-Schichten bestehen aus senkrecht zur Oberfläche wachsenden Kristalliten, was offensichtlich die Unregelmäßigkeit der Grenzfläche zur Matrix mit bedingt. Weiterhin läßt sich eine lückenhafte Bedeckung durch die Schicht erkennen. An manchen Stellen ist deshalb ein direkter Kontakt zwischen dem Lithium und dem Vanadium erhalten geblieben.

Für das Wachstum der nadelförmigen Schicht wird ein parabolisches Zeitgesetz gefunden. Die Erklärung hierfür ergibt sich aus der Tatsache, daß der zum Wachstum benötigte Stickstoff (und Kohlenstoff) nur durch Diffusion, überwiegend durch die V(C,N)-Schicht, teilweise aber auch durch die Matrix, an die Reaktionsfront gelangen kann, wobei die Diffusion im Metall geschwindigkeitsbestimmend zu sein scheint.

Die Legierung V 3Ti 1Si weist nun im Gegensatz zum Reinvanadium einen geraden Verlauf der Phasengrenzen $(V,Ti)_xN$ -Schicht/Matrix auf. Nach /189/ läßt dies auf eine stabile Grenzfläche schließen. Dabei ist die Diffusion in der Korrosionsschicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der hohe Titangehalt in der Korrosionsschicht (4 - 25 Gew.-%) vermindert wahrscheinlich die diffusionsbeschleunigende Fehlstellenkonzentration in der Nitridschicht. Abschätzungen zeigen, daß zur Bildung einer Nitridschicht im System Lithium-Vanadium-Stickstoff, Stickstoffgehalte von etwa 29 wppm im Lithium notwendig sind. Diese Konzentration wird in allen Experimenten mit Vanadium mehr oder weniger deutlich überschritten. Bei den Versuchen mit der Vanadinlegierung war der Stickstoffgehalt im Lithium nicht in allen Fällen so hoch. Im kürzesten Versuch betrug er nur 8 wppm. Unter diesen Bedingungen sollte man eigentlich keine Bildung von Karbonitridschichten erwarten. Die thermodynamischen Daten der Titanverbindungen lassen aber erkennen, daß solche bereits bei niedrigeren Stickstoffaktivitäten und -gehalten stabil sind und gebildet werden. Aus Abschätzungen für dieses System ergibt sich ein Wert von etwa 4 wppm Stickstoff, also unterhalb der niedrigsten Konzentration, als unterer Grenzwert für die Bildung von Schichten. Die an den Oberflächen der Proben dieser Versuchsserie gefundenen Schichten lassen sich also thermodynamisch durchaus erklären.

Die Stickstoffdiffusion ist wie die bisherigen Ausführungen ergeben haben, als der langsamste Teilschritt in der Bildung der Karbonitridschichten anzusehen. Es soll deshalb im Folgenden aufgezeigt werden, inwieweit gemes-

sene Konzentrationsprofile (z. B. GDOS, AES, aus Härteprofilen) am Beispiel des Reinvanadiums durch Diffusionsrechnungen beschreibbar sind. Weiterhin sollen aus den zur Verfügung stehenden experimentellen Daten die jeweiligen Diffusionskoeffizienten des Stickstoffs im Vanadium bzw. in der Legierung V 3Ti 1Si berechnet werden. Die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten des Stickstoffs erfolgt nach einem Verfahren, das von Agarwala in /172/ beschrieben wurde. Dabei benutzte er für die entsprechenden Berechnungen folgende Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes:

$$1 - \frac{c}{c_s} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (110)$$

wobei c = Konzentration der diffundierenden Atomsorte an der Stelle x
 c_s = Oberflächenkonzentration der diffundierenden Atomsorte
 x = Abstand von der Oberfläche in cm
 D = Diffusionskoeffizient der diffundierenden Atomsorte in cm^2/s
 t = Versuchszeit in s

Differenziert und logarithmiert man anschließend Gl. (110) so erhält man:

$$\ln \left(-\frac{dc}{dx} \right) = -\frac{x^2}{4Dt} + C \quad (111)$$

Trägt man nun $\ln(-dc/dx)$ als Funktion von x^2 auf, so ergibt sich die Steigung dieser Geraden zu $-1/4Dt$. Durch Auflösung dieser Gleichung nach D ergibt sich der Diffusionskoeffizient zu:

$$D = -\frac{1}{\text{Steigung d. Geraden} \cdot 4t} \quad (112)$$

Für die experimentelle Ermittlung des Diffusionskoeffizienten ist es also nur notwendig, für jedes beliebig vorgegebene x , das dazugehörige dc/dx zu berechnen. Die Bestimmung des jeweiligen dc/dx geschieht für die Vanadiumproben aus dem Versuch ohne sowie aus den Versuchen mit Magnetfalle bzw. für die V 3Ti 1Si-Probe nach unterschiedlichen Verfahren. Im Falle der Vanadiumproben aus dem 360 h-Versuch ohne Magnetfalle werden die GDOS-Profile, die den Verlauf des Stickstoffs in den tieferen Bereichen des Probenmaterials aufzeigen können, herangezogen. Betrachtet man die experimentellen GDOS-Kurven so wird dabei offensichtlich, daß verschiedene Diffusionsprozesse auf-

treten. Der gemessene Verlauf der Stickstoffkonzentrationen im Bereich von 3 - 10 μm ist nicht durch die üblichen Diffusionsgesetze beschreibbar. Dies ist dadurch bedingt, daß die Zusammensetzung dieser Schicht nach den Befunden der metallographischen Untersuchungen nicht homogen ist. Fragen der Keimbildung sowie des Wachstums der Ausscheidungen spielen für das Schichtwachstum eine wesentliche Rolle. Die Kinetik dieser Vorgänge ist deshalb deutlich anders als die Diffusionsvorgänge, die im nahezu homogenen Probeninnern verlaufen. Außerdem treten bei solch dünnen Schichten Fragen der analytischen Meßtechnik sehr stark in Erscheinung. Es erscheint deshalb sinnvoller, für die eigentlichen Diffusionsrechnungen erst den Bereich ab ca. 10 μm zu berücksichtigen. Ob nun die Diffusion des Stickstoffs durch die dünne Randschicht oder Phasengrenzreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind, kann nicht geklärt werden. Für c_s wurde ein Wert von 1 Gew.-% angenommen.

Die Bestimmung der Stickstoff- Diffusionskoeffizienten der Vanadium-Proben aus den Versuchen mit Magnetfalle konnte aber nicht auf dem gleichen Wege erfolgen, da die hierzu benötigten weitreichenden Stickstoffprofile aus zeitlichen Gründen nicht gemessen werden konnten. Es wurde deshalb die in Kapitel 10.2.1.7 beschriebene Methode der Umrechnung von Härteprofilen in Konzentrationsprofile, mit Hilfe der Eichkurve von Hörz /161/, angewandt. Eine gewisse Unsicherheit bleibt bestehen, da speziell im Randbereich der Proben (0 - 10 μm) der Härteverlauf aus versuchstechnischen Gründen nicht sehr genau meßbar ist. Der Beginn dieser Kurven wurde deshalb, ähnlich wie bei den Bestimmungen aus den GDOS-Profilen, in eine Tiefe von 10 μm verlegt. Die anschließende Berechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgte nach dem Verfahren von Agarwala.

Vergleichbar umfangreiche Rechnungen wie zur Diffusion im Reinvanadium waren für die Legierung nicht möglich, da ebenfalls keine weitreichenden Konzentrationsprofile des Stickstoffs gemessen werden konnten. Eine Umrechnung der Mikrohärteprofile in Konzentrationsprofile war infolge des Fehlens einer entsprechenden Eichkurve gleichfalls nicht durchführbar. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten des Stickstoffs in der Legierung V 3Ti 1Si konnte deshalb nur für die Pos. H6 des 1073 h-Versuchs, nach dem Verfahren von Agarwala, mit Hilfe des an einem 6⁰-Querschliff gemessenen weitreichenden AES-Profils vorgenommen werden.

In Tab. 20 sind nun die Diffusionskoeffizienten des Stickstoffs in den Vanadiumfolien sowie der V 3Ti 1Si-Folie enthalten.

Tabelle 20: Diffusionskoeffizienten des Stickstoffs in den Vanadiumfolien des Versuchs ohne Magnetfalle, den Vanadiumfolien des 2046 h-Versuchs mit Magnetfalle sowie der V 3Ti 1Si-Folie des 1073 h-Versuchs

Pos	Vanadium				V 3Ti 1Si	
	ohne Magnetfalle		mit Magnetfalle		T K	D _N cm ² /s
	T K	D _N cm ² /s	T K	D _N cm ² /s		
H1	795	2,601·10 ⁻¹²	809	1,022·10 ⁻¹²	—	—
H2	807	5,600·10 ⁻¹²	—	—	—	—
H3	820	6,185·10 ⁻¹²	—	—	—	—
H4	839	3,195·10 ⁻¹²	—	—	—	—
H5	852	5,105·10 ⁻¹²	—	—	—	—
H6	—	—	824	2,666·10 ⁻¹²	822	0,715·10 ⁻¹²
C7	844	3,278·10 ⁻¹²	826	1,660·10 ⁻¹²	—	—
C8	840	2,086·10 ⁻¹²	—	—	—	—
C9	830	1,892·10 ⁻¹²	—	—	—	—
C10	—	—	—	—	—	—
C11	813	1,804·10 ⁻¹²	—	—	—	—
C12	806	1,519·10 ⁻¹²	816	1,367·10 ⁻¹²	—	—

Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten gibt unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperaturen kein klares Bild; dies zeigt sich deutlich in der Arrhenius-Auftragung in Abb. 53. Die Werte streuen relativ stark und weichen von den verfügbaren Literaturdaten /173/ beträchtlich ab. Es sei aber angemerkt, daß die Angaben von Schmidt /173/ im wesentlichen aus Elektromessungen sowie aus der rechnerischen Neuaufbereitung älterer Arbeiten /174, 191/ gewonnen wurden. Die im Vergleich zu den Literaturangaben auftretenden Abweichungen der eigenen Ergebnisse werden so verständlicher. Aufgrund der Streuung der Diffusionskoeffizienten ist es nicht möglich eine gemeinsame Temperaturfunktion anzugeben.

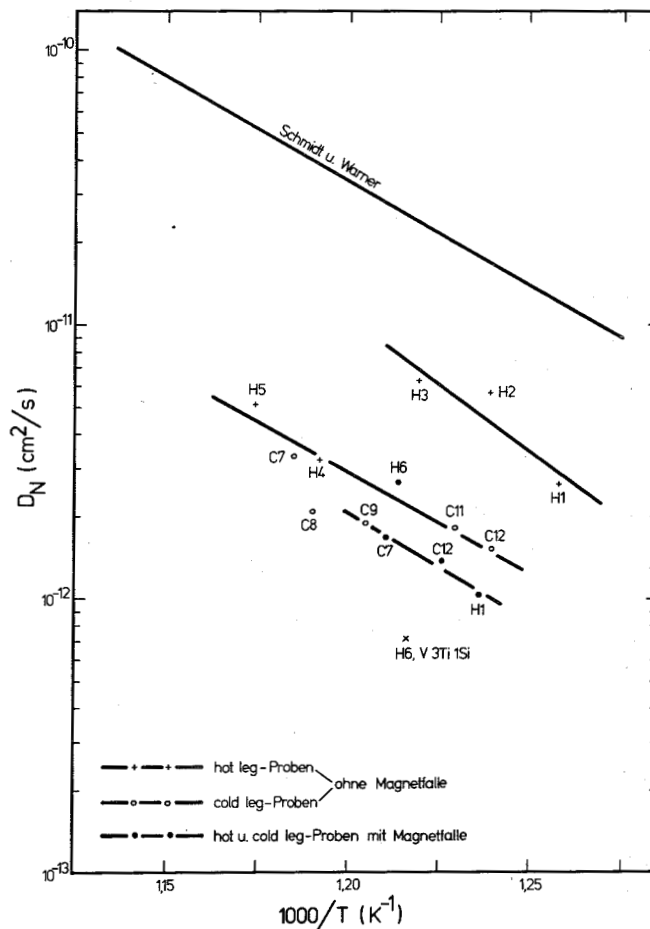


Abb. 53: Diffusionskoeffizienten des Stickstoffs in den Reinvandiumproben H1 - H5 und C7 - C12 des 360 h-Versuchs ohne Magnetfalle, H1, H6, C7 und C12 des 2046 h-Versuchs mit Magnetfalle sowie in der V 3Ti 1Si-Probe H6 des 1073 h-Versuchs

In der halblogarithmischen Darstellung läßt sich aber erkennen, daß zumindest für die Vanadium-Proben H1 - H3 sowie H4, H5 und C7 - C12 des 360 h-Versuchs ohne Magnetfalle und H1, C7 und C12 des 2046 h-Versuchs mit Magnetfalle jeweils gewisse Gemeinsamkeiten in den Temperaturabhängigkeiten bestehen. Die Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt dabei die folgenden Beziehungen:

Proben H1 - H3: Versuch ohne Magnetfalle

$$D_N = 5,312 \exp(-186689/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (113)$$

Die Aktivierungsenergie der Stickstoffdiffusion ist mit etwa 187 kJ/mol

deutlich höher als die von Schmidt /173/ genannten 148 kJ/mol. Bei diesen Folien kann aber von einer Beeinflussung der Stickstoffdiffusion durch die relativ hohen Kohlenstoffgehalte ausgegangen werden. Die gemeinsame Auswertung der Temperaturabhängigkeit der D-Werte für die Proben H4, H5 und C7 - C12 ergibt einen anderen Zusammenhang.

Proben H4, H5 und C7 - C12: Versuch ohne Magnetfalle

$$D_N = 0,0018 \exp(-140388/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (114)$$

Die resultierende Aktivierungsenergie von 140 kJ/mol ist in sehr guter Übereinstimmung mit den in der Literatur erwähnten Angaben von 140 - 150 kJ/mol /173, 175, 176/.

Für die Proben H1, C7 und C12 des Versuchs mit Magnetfalle erhält man schließlich die in Gl. (115) aufgezeigte Beziehung.

Proben H1, C7 und C12: 2046 h-Versuch mit Magnetfalle

$$D_N = 0,0113 \exp(-155334/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (115)$$

Die Aktivierungsenergie ist mit etwa 155 kJ/mol ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit der in der Literatur angegebenen Spannbreite der Werte.

Vergleicht man abschließend den in Tab. 20 dargestellten Wert des Stickstoff-Diffusionskoeffizienten in der Probe H6 der Legierung V 3Ti 1Si mit den entsprechenden Werten der Reinvanadiumproben so zeigt sich, daß die Diffusion in der Legierung etwas langsamer als im reinen Metall verläuft. Dies ist nicht unerwartet, da Titanatome Senken für den Stickstoff darstellen. Eine Bestimmung der Aktivierungsenergie der Stickstoffdiffusion war nicht möglich, da dies eine größere Anzahl von Meßwerten bei verschiedenen Temperaturen erfordert hätte. Aufgrund fehlender Literaturangaben ist leider kein Vergleich mit anderen Untersuchungen möglich.

Ein abschließender Vergleich am Beispiel der Vanadium-Probe H1 des 360 h-Versuchs ohne Magnetfalle, zwischen dem gemessenen GDOS-Stickstoffprofil und der aus dem Härteverlauf mit Hilfe einer Eichkurve berechneten Stickstoffverteilung sowie dem nach den Diffusionsgesetzen errechneten Profil des Stickstoffs ergibt das in Abb 54 dargestellte Bild. Aus Gründen die schon erläutert worden sind, wurde für die Rechnung der Diffusionsbeginn in eine Tiefe von 10 µm verlegt. Dieser Wert zeigte die beste Anpassung an die Versuchsergebnisse in verschiedenen Rechnungen im Bereich von 5 - 20 µm.

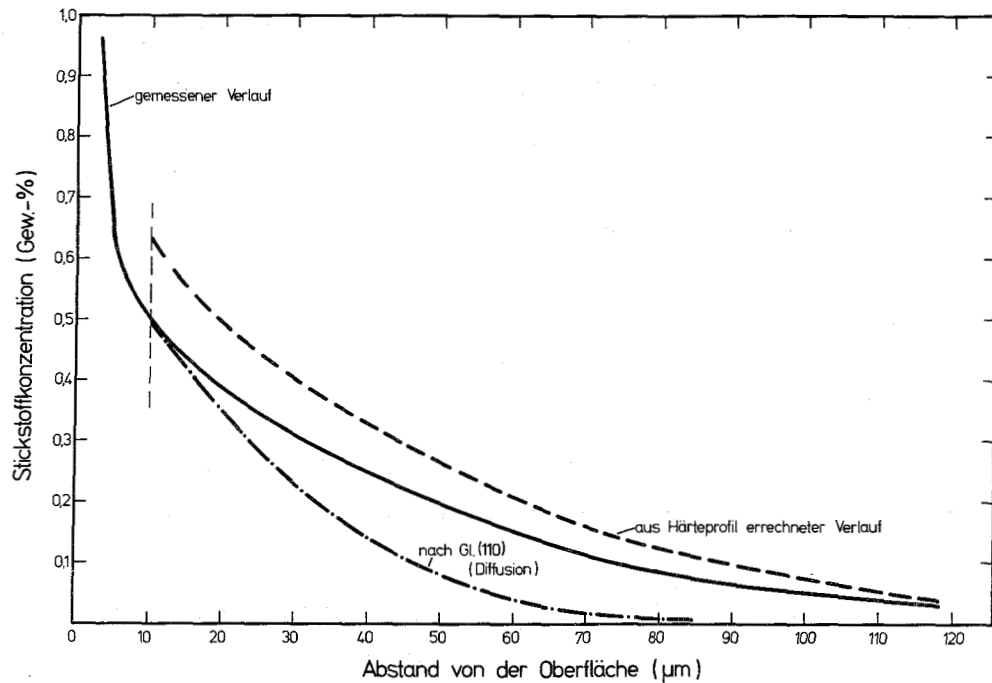


Abb. 54: Vergleich des gemessenen GDOS-Stickstoffprofils der Vanadium-Probe H1 mit dem aus der Mikrohärtkurve errechneten Stickstoffverlauf sowie mit dem nach den Diffusionsgesetzen berechneten Profil

Für c_s wurde dabei ein Gehalt von 1 Gew.-% berücksichtigt. Wie man erkennen kann, sind die Unterschiede zwischen den beiden analytischen Methoden (GDOS, Härtemessungen), die das tatsächliche Stickstoffprofil in der Probe H1 nach dem Versuch aufzeigen, und dem mit Gl. (110) gerechneten Verlauf gering ($\pm 0,1$ Gew.-%). Es ergibt sich zwar für größere Abstände von der Oberfläche eine leichte Abweichung der beiden experimentellen Verläufe von der gerechneten Kurve. Die prinzipielle Übereinstimmung der getroffenen Annahmen scheint aber davon nicht beeinträchtigt zu sein. Es läßt sich deshalb festhalten, daß die Ermittlung von Konzentrationsprofilen durch Diffusionsrechnungen ein mögliches und auch ausreichend genaues Verfahren darstellt, wenn die direkte Messung nicht möglich ist.

Alle bisherigen Ausführungen zeigen den dominierenden Einfluß der Nichtmetalle Stickstoff und Kohlenstoff auf die Wechselwirkung des Lithiums mit dem Vanadium sowie der Vanadinlegierung V 3Ti 1Si. Diese beiden Elemente bilden mit den Metallen der Probenwerkstoffe Verbindungen vergleichsweise hoher Stabilität. Das ist der Grund für eine Getterung aus dem Lithium während der Korrosionsversuche. Die Legierung nimmt wegen ihrer dichteren Korrosionsschicht etwas weniger Stickstoff aber ge-

ringförmig mehr Kohlenstoff als das unlegierte Vanadium auf, auch wenn man unterschiedliche Ausgangsgehalte berücksichtigt. Dies wird indirekt durch die entsprechenden Mikrohärtprofile bestätigt. Nach Hörz /161/ ist bekannt, daß Nichtmetalle, dabei vor allem der Stickstoff, beträchtliche Härtezunahmen in Vanadium verursachen können. Die AES- bzw. GDOS-Untersuchungen haben gezeigt, daß der Kohlenstoff hauptsächlich nahe der Oberfläche fixiert bleibt, während der Stickstoff weit ins Probeninnere diffundiert. Daraus kann geschlossen werden, daß die weitreichenden Härtezunahmen ($>10 \mu\text{m}$) allein dem Stickstoff zuzuschreiben sind. Die Eindringtiefe der Aufstickung ist im Vanadium viel höher als in der Legierung, selbst wenn man die unterschiedlichen Stickstoffaktivitäten im Lithium berücksichtigt. Entsprechend verlaufen auch die Mikrohärtprofile der Legierung im Randbereich viel steiler als im Vanadium. Allerdings muß angemerkt werden, daß die gemessenen Härten unmittelbar an den Oberflächen ($<5 \mu\text{m}$) im Falle der Legierung deutlich höhere Werte ($>1000 \text{ HV } 0,025$) erreichen als in den vergleichbaren Vanadiumproben ($\sim 600 \text{ HV } 0,025$).

Für eine technische Anwendung der Legierung V 3Ti 1Si (das Reinvanadium dient nur zu Referenzzwecken) sind so hohe Härtewerte nicht akzeptabel, da das Material in den Korrosionsschichten praktisch keine Duktilität mehr besitzt und deshalb im Falle einer Belastung oberhalb der Streckgrenze Ribildung eintritt. Erfahrungen mit Vanadinlegierungen zeigen nun, daß nicht jede Härtezunahme auch eine unzulässige Versprödung dieser Werkstoffgruppe bedeutet. Nach /188/ kann man eine Verdopplung der Ausgangshärte der Vanadinlegierungen als noch tolerierbar in Bezug auf die verbleibende Restduktilität ansehen (für die Legierung V 3Ti 1Si ergibt das einen Wert von etwa $400 \text{ HV } 0,025$). Somit sind also lediglich die Probenbereiche als irreversibel geschädigt zu verstehen, die dieses kritische Härteniveau übersteigen.

Die Kinetik dieser Korrosionsschichtbildung wird im Folgenden diskutiert: Da das Eindringen dieser Schichten ins Probeninnere durch die Diffusion des Stickstoffs bestimmt wird, ist ein parabolisches Zeitgesetz für die Dickenzunahme Δd sicherlich gerechtfertigt,

$$\Delta d^2 = k \cdot t \quad (\mu\text{m}^2) \quad (116)$$

wobei k die Eindringgeschwindigkeitskonstante in $\mu\text{m}^2/\text{h}$ und t die Versuchszeit in h bedeuten. In Tab. 21 werden die aus den Mikrohärtkurven für eine Härte von $400 \text{ HV } 0,025$ entnommenen Dicken der Versprödungszonen für die

V 3Ti 1Si-Proben H1, H6, C7 und C12 bei verschiedenen Versuchszeiten vorgestellt.

Tabelle 21: Dicke der versprödeten (>400 HV 0,025) Schicht der V 3Ti 1Si-Proben H1, H6, C7 und C12 nach verschiedenen Versuchszeiten

Zeit h	Dicke der versprödeten Schicht μm			
	H1 (806 K)	H6 (822 K)	C7 (823 K)	C12 (811 K)
362	10,0	16,6	18,3	27,1
1073	20,8	35,0	34,6	32,6
2056	33,3	40,8	51,6	45,0

Aus der Auftragung von Δd^2 als Funktion der Versuchszeit läßt sich dann für jede Probe die jeweilige Eindringkonstante ermitteln (Tab. 22).

Tabelle 22: Eindringgeschwindigkeitskonstanten der V 3Ti 1Si-Proben H1, H6, C7 und C12

Pos.	T K	k $\mu\text{m}^2/\text{h}$
H1	806	0,613
H6	822	0,797
C7	823	1,381
C12	811	0,775

Obwohl die Stickstoffgehalte des Lithiums in den Versuchen unterschiedlich waren, ist ein Einfluß auf die Eindringgeschwindigkeiten der versprödeten Zonen aus den Versuchsdaten nicht ersichtlich.

Errechnet man aus den Werten von Tab. 22 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Temperaturabhängigkeit von k , so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$k = 4,43 \cdot 10^{11} \exp(-182932/RT) \quad (\mu\text{m}^2/\text{h}) \quad (117)$$

Es muß aber angemerkt werden, daß die in Gl. (117) angegebene Temperaturabhängigkeit von k wegen des schmalen Temperaturbereichs der Meßwerte lediglich eine Abschätzung darstellen kann. Extrapolationen zu anderen Temperaturen sind mit Unsicherheiten behaftet.

Die resultierende Aktivierungsenergie ist mit etwa 183 kJ/mol auf ähnlichem Niveau wie die in Gl. (113) angegebenen 187 kJ/mol für die Stickstoffdiffusion in hoch-kohlenstoffhaltigem Vanadium. Da das Vordringen der versprödeten Schicht in die Legierung durch die Diffusion des Stickstoffs erfolgt, erscheint der ermittelte Wert der Aktivierungsenergie plausibel. Mit Hilfe von Gl. (116) und (117) ist es bei gegebener Temperatur und Versuchszeit möglich das jeweilige Eindringen der Versprödungszonen abzuschätzen. Berücksichtigt man dies bei der technischen Auslegung von Komponenten so müßten diese Schichten, da sie nahezu keine Duktilität besitzen, von vorn herein als Materialverlust betrachtet werden und der für die Festigkeit des Bauteils notwendige Querschnitt um diesen Betrag vermindert werden.

Einfluß der Magnetfalle auf die Korrosionseigenschaften des Vanadiums in strömendem Lithium

Starke Ablagerungen magnetischer Verunreinigungen im Bereich der Magnetfelder des Durchflußmessers sowie der Pumpe erforderten zur Aufrechterhaltung des Lithiumdurchflusses den nachträglichen Einbau einer Magnetfalle. Ein vor dem Einbau durchgeführter 360 h-Versuch mit Reinvanadium gestattet es, den Einfluß der Magnetfalle auf das Korrosionsverhalten des Vanadiums (die V 3Ti 1Si-Versuche erfolgten ausschließlich mit Magnetfalle) näher zu charakterisieren.

Die korrigierten Gewichtsverluste im Versuch ohne Magnetfalle weisen im Gegensatz zu den Versuchen mit Magnetfalle deutliche Unterschiede zwischen den hot bzw. cold leg-Proben auf. Während die Werte im cold leg nach 360 h ohne Magnetfalle eher etwas niedriger als im Versuch mit Magnetfalle sind, betragen die entsprechenden hot leg-Gewichtsverluste etwa das Zehnfache der

Ablösung des 360 h-Versuchs mit Magnetfalle. Diese drastischen Differenzen im hot leg lassen sich sicher nicht durch geringe Unterschiede in den experimentellen Parametern beider Versuchsserien - Temperaturen, Strömungsverhältnisse, Konzentrationen von gelösten Nichtmetallen - erklären, sondern müssen der Wirkung der eingebauten Magnetfalle zugeschrieben werden. Für die Versuche mit Magnetfalle kann eine Angleichung der Resultate beobachtet werden d. h., deutliche Abweichungen zwischen den hot bzw. cold leg-Positionen treten nicht auf.

Fragen zum physikalisch-chemischen Einfluß der Magnetfalle auf die Vanadiumlösung im Lithium sind zum momentanen Zeitpunkt aufgrund fehlender thermodynamischer Daten sowie infolge nicht ausreichender experimenteller Ergebnisse nur sehr unvollständig zu beantworten. Gezielte Untersuchungen hierzu wurden bisher noch nicht durchgeführt, da die Problematik noch sehr neu ist. Größere Lithiumversuchsanlagen müssen wegen der Konstanzhaltung der Betriebsbedingungen ohnehin mit einer Magnetfalle betrieben werden.

Erst Ansätze zur Deutung eines Einflusses der Magnetfalle auf die Korrosion metallischer Werkstoffe wurden von Casteels et al. in /199/ veröffentlicht. Die Erniedrigung der Korrosionsraten (um einen Faktor zehn) austenitischer und ferritischer Stähle durch den Einbau einer neuen Magnetfalle ist nach Casteels in der höheren Übersättigung des Lithiums, verbunden mit einer niedrigeren Triebkraft für die Ablösung, zu sehen. Als Ursache für die Erhöhung der Übersättigung des Lithiums wird das Fehlen von Keimen für die Abscheidung in der neuen Magnetfalle vermutet. Übertragen auf die eigenen Befunde würde das bedeuten, daß in dem Versuch ohne Magnetfalle eine geringere Konzentration des Lithiums an Vanadium und somit eine höhere Triebkraft zur Korrosion vorlag. Wenn aber das Lithium eine geringere Konzentration an Vanadium aufwies, müßte das abgelöste Vanadium an Stellen des Kreislaufs abgeschieden und dadurch dem Lithium wieder entzogen worden sein. Als mögliche Bereiche im Kreislauf könnten dabei die Kaltfalle, andere kältere Stellen des Rohrleitungssystems sowie die Verengungen im Durchflußmesser und in der Pumpe angesehen werden. Bei näherer Betrachtung ist diese Deutung aber nicht sehr überzeugend, da gerade die eingebaute Magnetfalle in den später durchgeführten Vanadiumversuchen eine viel bessere und kontrolliertere Abscheidung von im Lithium gelösten Verunreinigungen ermöglichte. Die Folge davon ist eigentlich, daß in den Versuchen mit Magnetfalle ein geringer vanadiumhaltiges Lithium vorgelegen haben müßte und somit nach Casteels die Korrosivität wesentlich ausgepräg-

ter sein sollte. Der Vergleich der Gewichtsverluste des Vanadiums nach 360 h mit und ohne Magnetfalle zeigt aber das gegenteilige Ergebnis d. h., der korrosive Angriff war im Versuch mit Magnetfalle meßbar geringer.

Im Folgenden soll nun ein anderer Weg zur Deutung des Magnetfalleneinflusses aufgezeigt werden. Nach Polley /200/ läßt sich der Massetransport M aus einer festen Oberfläche in das flüssige Metall (Lithium) folgendermaßen beschreiben,

$$M \sim A(c_s - c_b) \quad (118)$$

wobei A eine Konstante ist die sowohl systemgeometrische als auch strömungstechnische Größen sowie den Diffusionskoeffizienten und die Dicke der laminaren Grenzschicht beinhaltet, c_s die Sättigungskonzentration des entsprechenden Metalls im Flüssigmetall und c_b die Konzentration des Metalls (Bulk-Konzentration) in der freien Flüssigmetallströmung ist. Gleichung (118) würde ein direktes Lithium-Vanadium-Gleichgewicht voraussetzen. Es ist schwer vorstellbar, daß die eingebaute Magnetfalle die Metalllöslichkeit oder die Bulk-Konzentration des Vanadiums im Lithium beeinflussen könnte.

Verschiedene Untersuchungen in anderen Systemen haben gezeigt /200, 201/, daß in nichtisothermischen Kreisläufen die Auflösungsrate von Werkstoffen durch die Diffusion in der laminaren Grenzschicht bestimmt sein kann. Somit müßten Einflußfaktoren die eine Verringerung der Dicke dieser Schicht verursachen können, eine Erhöhung der Metallauflösung bewirken. Nach Malang /202/ besteht Anlaß zu der Vermutung, daß Magnetfelder die Dicke der laminaren Grenzschicht verringern können. Dies würde zwar in Einklang mit den Versuchsergebnissen stehen. Dem steht aber entgegen, daß durch das kontinuierliche Zuwachsen der Rohrquerschnitte mit magnetischem Material im Versuch ohne Magnetfalle, eine stetige Verlangsamung der Durchflußgeschwindigkeit erfolgte. Da aber die Dicke der Grenzschicht mit abnehmender Lithiumgeschwindigkeit zunimmt, ist ein direkter Einfluß der Magnetfalle auf die diffusionsgesteuerte Metallauflösung durch die laminare Grenzschicht unwahrscheinlich und aus den Versuchsergebnissen nicht ableitbar.

Berücksichtigt man, daß neben der reinen Metallauflösung auch die Ablösung in der Form einer Lithium-Metall-Nichtmetall-Verbindung erfolgen könnte, so ist ein Magnetfalleneinfluß auf diese Art der Wechselwirkung vorstellbar. Die Lösung über ein Li-V-N-Gleichgewicht (N = Nichtmetall) läßt sich

folgendermaßen formulieren,

$$M \sim A(c_{bM} - c_{oM}) \quad (119)$$

wobei c_{bM} die Konzentration des beteiligten Nichtmetalls (Bulk-Konzentration) in der freien Lithiumströmung und c_{oM} die Konzentration des Nichtmetalls an der Metalloberfläche ist. Im Gegensatz zur Ablösung des reinen Vanadiums ist nun ein Einfluß der Magnetfalle auf die Korrosionsrate möglich, da eine Verringerung von c_{bM} durch z. B. Abscheidung von Vanadiumverbindungen in der Falle, eine Abnahme des Massetransports aus der festen Phase in das Lithium bedeuten würde. Obwohl die Karbide, Nitride bzw. ternären Nitride des Vanadiums keinen Ferromagnetismus aufweisen sondern paramagnetisch sind, ist eine Beeinflussung durch das vorhandene Magnetfeld in der Falle denkbar und somit eine Abscheidung nicht auszuschließen /203/. Eine andere Möglichkeit der Abscheidung könnte durch Einbau von Vanadium-Nichtmetallverbindungen in oder an magnetische Eisen und Nickelverbindungen, ähnlich der Kondensation von Eisen an den Oberflächen von in Natrium vorhandenen Verunreinigungspartikeln /201/, gegeben sein. Welcher der Deutungsansätze letztlich den Magnetfalleneinfluß am besten beschreibt kann nicht entschieden werden. Allerdings ergeben sich Hinweise darauf, daß die Erniedrigung der Korrosion in den Versuchen mit Magnetfalle, durch die Verringerung der Bulk-Konzentration des Stickstoffs im Lithium verursacht werden dürfte. Der Vergleich der im Lithium gemessenen Stickstoffgehalte stützt diese Vermutung.

Vergleich des Korrosionsverhaltens von Vanadium und Vanadinlegierungen in strömendem Lithium und Natrium

Die Wechselwirkung von Vanadium und Vanadinlegierungen mit Lithium und Natrium wird im wesentlichen durch die Nichtmetallgehalte der beiden Alkali-metalle bestimmt. Lösende Korrosion spielt wie auch die eigenen Ergebnisse zeigen sowohl im Lithium als auch im Natrium nur eine untergeordnete Rolle. Der Vergleich der thermodynamischen Daten in den Systemen Lithium-Nichtmetall bzw. Natrium-Nichtmetall (Nichtmetall = Stickstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff) läßt aber erkennen, daß in den beiden Flüssigmetallen die jeweiligen Nichtmetalle eine unterschiedliche chemische Aktivität besitzen. Für das System Lithium-Vanadium-Nichtmetall ist bekannt, daß aufgrund der freien Bildungsenthalpien der Oxide, Nitride und Karbide ein Sauerstofftransport

immer aus dem Vanadium in das Lithium, dagegen ein Kohlenstoff- bzw. Stickstofftransport in umgekehrter Richtung erfolgt. Das wirksamste Nichtmetall in der Wechselwirkung zwischen Lithium und Vanadium, so zeigt eine Vielzahl von Untersuchungen (einschließlich der eigenen) /31, 96, 97/ ist der Stickstoff, da er unter Umständen in der Lage ist über ternäre Nitride die Ablösung des Vanadiums zu erhöhen. Sauerstoff hat in den Korrosionsbetrachtungen nur insofern eine Bedeutung, als durch geeignete Maßnahmen (Zulegierung von Titan) eine zu starke Ausdiffusion des Sauerstoffs, verbunden mit einer Hohlraumbildung, verhindert werden muß.

Im Falle des Natriums liegen allerdings andere thermodynamische Gegebenheiten vor. Natrium ist ebenso wie das Lithium ein starkes Reduktionsmittel und sein Oxid Na_2O ist eine thermodynamisch sehr stabile Verbindung, aber weniger stabil als Li_2O (z. B. bei 800K: $\Delta G_{\text{Na}_2\text{O}}^0 = -302,7 \text{ kJ/mol}$ /215/, $\Delta G_{\text{Li}_2\text{O}}^0 = -494,8 \text{ kJ/mol}$ /60/). Die Betrachtung der thermodynamischen Daten zeigt, daß die Bildungsenthalpie des VO im Temperaturbereich von 773 - 1073K mit der des Natriumoxids in flüssigem Natrium mit einer Oxidkonzentration von etwa 1 - 10 wppm Na_2O vergleichbar ist /205/. Für die Elemente Titan, Zirkon und Aluminium ist dies aufgrund der wesentlich stabileren Oxide dieser Metalle noch bei Gehalten von 1 wppm Sauerstoff im Natrium gegeben. Diese Oxidation des Vanadiums bzw. seiner Legierungen im Natrium kann aber wie die Erfahrungen in dynamischen Systemen zeigen, nach verschiedenen Zeitgesetzen und Mechanismen erfolgen /115, 206/, wobei die Effekte sehr stark vom Sauerstoffgehalt des Natriums abhängen. Bei Sauerstoffkonzentrationen <1 wppm folgt die Gewichtszunahme der Vanadinlegierungen einem parabolischen Zeitgesetz und es werden keine Oxidschichten beobachtet. Bei Sauerstoffgehalten von 1 - 10 wppm bilden sich dagegen poröse Oberflächenoxide und die Legierungen weisen lineare Gewichtsverluste auf. Die Auflösung kann dabei sowohl über Oxide als auch Komplexoxide erfolgen /207/. Aber auch mechanische Abtragung von wenig haftfesten und deshalb schlecht schützenden Schichten wird beobachtet.

Neben der Aufnahme von Sauerstoff aus dem Natrium ist aufgrund der geringen thermodynamischen Stabilität des Natriumkarbids bzw. -nitrids, ebenso wie im Lithium eine Aufkohlung bzw. Aufstickung der Vanadinlegierungen immer gegeben /208/. Als Kohlenstoff bzw. Stickstoffquelle erweist sich im allgemeinen der Stahl des Kreislaufmaterials. Durch Stabilisierung des Stahls läßt sich dieses Problem hinsichtlich des Kohlenstoffs aber beherrschen.

Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen von Vanadinlegierungen in Natriumkreisläufen mit den eigenen Befunden der Versuche im Lithiumkreislauf verglichen und bewertet werden. Im Rahmen der weltweiten Forschungen zum Schnellen Brutreaktor über die Verträglichkeit von Vanadinlegierungen mit Natrium in den sechziger und siebziger Jahren, wurden die verschiedenen Einflußfaktoren - Legierungszusammensetzung, Sauerstoffgehalt des Natriums, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit - auf die Korrosion dieser Legierungsgruppe sehr eingehend untersucht /115, 206, 208 - 210/. Vergleichbar umfangreiche Untersuchungen in Lithiumkreisläufen erfolgten bisher nicht. Ebenso wurde eine Überprüfung des Korrosionsverhaltens der Legierung V 3Ti 1Si in strömendem Natrium bis jetzt nicht publiziert. Ein direkter Bezug auf die eigenen Lithiumergebnisse ist deshalb nicht möglich. Trotzdem wird versucht, anhand der in beiden Alkalimetallen auftretenden Korrosionsphänomene Gemeinsamkeiten oder unterschiedliches Verhalten aufzuzeigen.

Im vorangegangenen Teil der Erläuterungen wurde auf die verschiedenen Wechselwirkungen der Vanadinlegierungen mit den Nichtmetallen in Natrium und in Lithium hingewiesen. Alle Untersuchungsergebnisse in Natriumkreisläufen lassen den dominierenden Einfluß des Sauerstoffgehalts des Natriums auf die Korrosion erkennen. So wurde von Borgstedt /115/ für die Legierung V 1Ti 15Cr (Strömungsgeschwindigkeit 0,5 m/s) bei 823K und einem Sauerstoffgehalt von 0,25 wppm im Natrium nach 2000 h eine Gewichtszunahme von etwa 5 g/m^2 , bei 1 wppm Sauerstoff dagegen 30 g/m^2 Gewichtsverlust und bei 5 - 8 wppm Sauerstoff Verluste von etwa 100 g/m^2 beobachtet. Derartig ausgeprägte Gewichtsverluste wie sie im Bereich bis 10 wppm auftreten, können nur durch massiven Materialverlust d. h. Abplatzen von Teilen der Oxidschicht erklärt werden. In einer anderen Untersuchung von Borgstedt /209/ wird über die Korrosion verschiedener Vanadium-Titan-Niob bzw. Chrom-Legierungen berichtet. Es werden nach 500 h bei 873K Gewichtsänderungen zwischen + 15 bis - 60 g/m^2 gefunden, wobei die Sauerstoffkonzentration des Natriums etwa 10 wppm betrug. Whitlow et al. /208/ führten Korrosionsversuche mit den Legierungen Vanstar 7 (V-Fe-Cr-Zr-C), Vanstar 9 (V-Fe-Nb-Zr-C) und V 20Ti in einem Natriumkreislauf im Temperaturbereich von 948 - 1073K und einer Natriumgeschwindigkeit von ca. 1,5 m/s durch. Der Sauerstoffgehalt im Natrium war <10 wppm, der Stickstoffgehalt <5 wppm und der Kohlenstoffgehalt etwa 10 wppm. Nach 1500 h bewegen sich die Gewichtszunahmen für beide Vanstar-Legierungen in der Größenordnung von 7 - 20 g/m^2 , die der Legie-

rung V 20Ti dagegen zwischen 20 und 42 g/m², je nach Temperatur. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Resultaten von Borgstedt waren keine Gewichtsverluste nachweisbar. Dies läßt deshalb auf Sauerstoffgehalte des Natriums deutlich unter 10 wppm schließen. Desweiteren wurde am Beispiel der Legierung Vanstar 9 aufgezeigt, daß sich nach 1500 h bei 1063K der Stickstoffgehalt der Probe von 79 auf 22000 wppm und der Kohlenstoffgehalt von 570 auf 6500 wppm erhöhte. Als Stickstoff- bzw. Kohlenstoffquelle wurde das Kreislaufmaterial, der unstabilisierte Stahl AISI-316, benannt. Leichte Kohlenstoffaufnahmen aus dem Natrium von V-Ti-Cr bzw. V-Zr-Cr-Legierungen hatte allerdings auch Borgstedt beobachtet /115/, obwohl als Werkstoff für den Kreislauf ein stabilisierter Stahl verwendet wurde.

Vergleicht man hierzu die tatsächlichen Gewichtsverluste der Legierung V 3Ti 1Si im Lithiumkreislauf ($T \sim 823K$), bei Stickstoffgehalten zwischen 8 und 64 wppm und Kohlenstoffgehalten zwischen 0,3 und 2 wppm nach Versuchszeiten bis 2056 h, so liegen die Verluste im Bereich von etwa 4 - 16 g/m². Berücksichtigt man die langsamere Geschwindigkeit (0,07 m/s) sowie alle kreislaufspezifischen Größen so lassen die Ergebnisse den Schluß zu, daß für ähnliche Gehalte des korrosivsten Nichtmetalls, die Korrosion der Vanadinlegierungen in Natrium ausgeprägter als in Lithium verläuft. Abplatzungen von Korrosionsschichten wie sie im Natrium teilweise beobachtet werden, sind in Lithiumkreisläufen bei Versuchen mit Vanadinlegierungen noch nicht aufgetreten. Die Ursache für das Fehlen solch schlecht haftender Schichten im Lithium ist möglicherweise in den zur Ausbildung notwendigen höheren Stickstoffaktivitäten zu sehen. Für gleiche Gehalte an Nichtmetall liegt die Stickstoffaktivität im Lithium wegen der deutlich ausgeprägteren Löslichkeit unter der entsprechenden Sauerstoffaktivität im Natrium. Könnte man andererseits im Lithium ähnlich niedrige Stickstoffgehalte wie sie für Sauerstoff in Natrium realisierbar sind (<1 wppm) erreichen, so wäre ein vergleichbares Korrosionsverhalten der Vanadinlegierungen d. h., keine Ausbildung von Deckschichten sondern Gewichtszunahmen durch Nichtmetallaufnahmen zu erwarten.

Neben der Materialschädigung durch Gewichtsverluste werden auch starke Versprödungen der Randzonen durch aufgenommene Nichtmetalle festgestellt. Sowohl Borgstedt /209/ als auch Whitlow /208/ belegen dies für Versuche in Natrium durch entsprechende Mikrohärtetekurven. Nach Borgstedt zeigt sich dabei eine Abhängigkeit der Dicke der versprödeten Zone (>400 HV 0,025) vom Titangehalt der Legierungen. Für Gehalte von 20 Gew.-% Titan beträgt die

Dicke nach 500 h bei 823K etwa 25 μm , die Dicke der Zone der Legierung V 5Ti dagegen schon ca. 220 μm . Die Ergebnisse von Whitlow zeigen für die Legierungen Vanstar 7, Vanstar 9 und V 20Ti, allerdings bei deutlich höheren Temperaturen, ein prinzipiell ähnliches Verhalten. Aufgrund der Analysebefunde müssen die starken Härtezunahmen in den Randschichten aber nicht nur dem Sauerstoff sondern auch dem aufgenommenen Kohlenstoff und Stickstoff zugerechnet werden.

Die an der Legierung V 3Ti 1Si nach 2056 h bei 823K gemessenen Härteprofile zeigen, daß die Bereiche der Proben die als versprödet angesehen werden müssen, nicht die Dicken wie in den zuvor erwähnten Natriumversuchen erreichen. Im allgemeinen werden selbst nach über 2000 h 50 μm nicht überschritten. Dieser Befund läßt sich wahrscheinlich mit der Ausbildung von relativ dichten und somit diffusionshemmenden Korrosionsschichten an den Oberflächen der Proben erklären. Vergleicht man hierzu die Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff in den Proben nach den Versuchen so haben die Kohlenstoffwerte nur unwesentlich, die Stickstoffkonzentrationen nur um einen Faktor neun zugenommen. Dies bewegt sich auf wesentlich niedrigerem Niveau als die von Whitlow erwähnten Zunahmen der Stickstoff- bzw. Kohlenstoffgehalte in der Legierung Vanstar 9 von 79 auf 22000 wppm bzw. 570 auf 6500 wppm, allerdings bei höherer Temperatur.

Zusammenfassend läßt sich feststellen: Je nach Sauerstoffgehalt im Natrium werden entweder keine oder poröse sowie teilweise schlecht haftende Oxide auf den Probenoberflächen gefunden. Eine Schutzwirkung gegen weitere Korrosion und fortgesetzte Nichtmetallaufnahme in die Legierung, verbunden mit einer Aufhärtung, kann somit nicht oder nur schlecht gegeben sein.

In Lithium wurden dagegen zumindest für die Legierung V 3Ti 1Si, je nach Stickstoffgehalt im Lithium, die Ausbildung von dichten nitridischen Deckschichten beobachtet. Das Abplatzen von Korrosionsschichten wurde anders als im Natrium nicht beobachtet. Dadurch, daß die Schichten eine weitere Aufnahme von Kohlenstoff und Stickstoff erschweren, ist die Eindringtiefe der stark versprödeten Zonen deutlich geringer als in Natrium.

Vergleich des Korrosionsverhaltens von Vanadinlegierungen mit nichtrostenden Stählen in strömendem Lithium

Aufgrund der umfangreichen Datenbasis aus der Schnellbrüter-Reaktorentwicklung (Bestrahlungsverhalten, Festigkeit) müssen die austenitischen und ferritischen Stähle kurz und mittelfristig als Alternativwerkstoffe zu den Vanadinlegierungen betrachtet werden. Auf längere Sicht gesehen so deuten die ersten Ergebnisse in strömendem Lithium an, versprechen die Vanadinlegierungen wegen ihres besseren Korrosionsverhaltens die attraktiveren Werkstoffe zu sein.

Korrosionsuntersuchungen austenitischer und ferritischer Stähle in Lithium wurden sowohl in statischen Kapseln oder Testbehältern als auch in Kreisläufen im Temperaturbereich von 673 - 973K durchgeführt /96, 97, 104, 117, 119 - 123, 126, 156, 196/. Dabei haben vor allem die Arbeiten von Olson und Barker /96, 97/ den bedeutsamen Einfluß des Stickstoffs auf das Korrosionsverhalten beider Stähle hervorgehoben. Die Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeiten mit steigendem Stickstoffgehalt wird der Bildung des ternären Nitrids Li_9CrN_5 zugeschrieben /109, 110/. Vergleicht man die Kinetik und das Ausmaß des Korrosionsangriffs austenitischer und ferritischer Stähle in Lithium, so existieren zwischen beiden Stählen jedoch deutliche Unterschiede. Austenitische Stähle weisen zunächst ein parabolisches Verhalten der Gewichtsverluste auf /96, 97, 117, 119/. In der Anfangsphase erfolgt die bevorzugte Herauslösung des Nickels aus der Stahloberfläche. Dieser Vorgang wird durch die Festkörperdiffusion des Nickels bestimmt /211/. Ein stationäres, d. h. zeitlich konstantes Auflösungsverhalten wird nach der Bildung der durch die Auflösung des Nickels entstandenen dünnen und porösen Ferritschicht erreicht. In diesem Zustand verhält sich das Material dann wie ein ferritischer Stahl. Die Dicke der Ferritschicht bleibt konstant, da das Eindringen der Ferritschicht in den Stahl genau der Ablösungsrate an der Oberfläche entspricht. Die Gewichtsverluste ferritischer Stähle resultieren dagegen im wesentlichen aus der Auflösung von Eisen, wobei im allgemeinen ein lineares Zeitgesetz gilt /103, 121/. Der direkte Vergleich der Gewichtsverluste beider Stähle läßt im Temperaturbereich um 823K nach 1000 h (Strömungsgeschwindigkeit 1,8 m/s) für die Austenite AISI-304 bzw. 316 Verluste um 30 g/m^2 , für die Ferrite mit 2 1/4 - 9 Gew.-% Chrom etwa 10 g/m^2 erkennen /104/. Der Stickstoffgehalt des Lithiums wurde mit 70 - 100 wppm angegeben. Inwieweit Aufstickungen bzw. Aufkohlungen der untersuchten Stähle vorhanden waren, wurde aber nicht überprüft.

Im Gegensatz zur Lösungskorrosion der Stähle (Nickel, Eisen) zeigen die Vanadinlegierungen aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität nahezu keine Anfälligkeit gegenüber dieser Art der Korrosion. Die durch eine starke Herauslösung von Legierungsatomen entstehenden porösen Deckschichten auf den Stahloberflächen besitzen nur eine geringe Schutzwirkung gegen einen weiteren Angriff. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, daß bei mittleren Stickstoffgehalten im Lithium nitridische Deckschichten an den Oberflächen der Vanadinlegierungen gebildet werden. Eine Verlangsamung der Korrosion durch räumliche Trennung der Reaktionspartner ist deshalb gegeben.

Vergleicht man die tatsächlichen Gewichtsverluste der Legierung V 3Ti 1Si (0,07 m/s), die bei Stickstoffgehalten des Lithiums von 8 - 64 wppm im Bereich von 4 - 16 g/m² liegen mit den Ergebnissen von Whitlow /104/ für austenitische und ferritische Stähle, so ergeben sich wenn man die Whitlow'schen Daten auf 2000 h extrapoliert (Austenite \sim 50 g/m², Ferrite \sim 20 g/m²), teilweise deutliche Unterschiede. Noch ausgeprägter werden die Abweichungen im Korrosionsverhalten beider Werkstoffgruppen wenn man die Arbeiten von Casteels betrachtet (Tab. 23), der die Korrosionseigenschaften von verschiedenen CrMn-Stählen (Nitronic 33 und 40, Carpenter 18/18 plus), des Ferrits 1.4922, der Austenite AISI-304 und 316 und der Vanadinlegierung V 20Ti miteinander verglich /156/.

Tabelle 23: Korrosionsraten verschiedener Werkstoffe in dynamischem Lithium (0,87 m/s) bei einem Stickstoffgehalt von 50 wppm

Werkstoff	Temperatur K	Versuchszeit h	Korrosionsrate $\mu\text{m}/\text{Jahr}$
Nitronic 40	675	833	97-105
Nitronic 33	675	833	112
Carpenter 18/18 plus	675	833	105
1.4922	675	833	83-88
AISI 304	675	833	119
AISI 316	675	833	103
V 20Ti	675	833	1-2,6

Die Werte in Tab. 23 zeigen trotz der relativ niedrigen Temperatur sehr interessante Befunde. Auch in dieser Untersuchung hat der ferritische Stahl ein besseres Korrosionsverhalten als die austenitischen Stähle. Im Vergleich zur Vanadinlegierung V 20Ti ergibt sich aber eine wesentlich schlechtere Beständigkeit aller Stähle. Nach etwa 800 h konnten an der Vanadinlegierung lediglich leichte Anlösungen an den Korngrenzen beobachtet werden, während die Stähle den zuvor geschilderten Prozeß der Ferritisierung (Austenite) bzw. Auflösung des Eisens (Ferrite) erfahren haben. Die ermittelte Korrosionsrate von 1 - 2,6 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ stellt selbst wenn die relativ niedrige Temperatur berücksichtigt wird, einen ausgezeichneten Wert dar.

Die Wechselwirkung der Vanadinlegierungen mit dem Lithium wird wie auch die eigenen Untersuchungsergebnisse zeigen, hauptsächlich durch die Nichtmetallaufnahme aus dem Lithium bestimmt. Nicht tolerierbare Härtezunahmen in dünnen Randschichten ($>400 \text{ HV } 0,025$) sind die Folge davon. Aus verschiedenen Untersuchungen ist bekannt /31, 97, 199/, daß nichtrostende Stähle ebenfalls beträchtliche Härtungen durch Kohlenstoff- und Stickstoffaufnahmen erfahren können. Wieviel Nichtmetalle letztlich aufgenommen werden, wird neben der Thermodynamik der Reaktionen auch von gebildeten Schutzschichten an den Oberflächen beeinflusst. Die Korrosionsschichten an den Stahloberflächen besitzen aber eine sehr große Porosität, so daß eine besondere Hemmung für eine Eindiffusion von Kohlenstoff und Stickstoff nicht zu erwarten ist.

Insgesamt gesehen können die Vanadinlegierungen als die beständigere Werkstoffgruppe für den Einsatz in Lithium bei Temperaturen $>823\text{K}$ angesehen werden, da die lösende Korrosion die die nichtrostenden Stähle bei einem Lithiumeinsatz in großem Umfang erfahren, für die Vanadinlegierungen keinerlei Problem darstellt. Betrachtet man weiterhin den Nichtmetallaustausch so hätte man zwar für die Stähle aufgrund der thermodynamischen Daten eine geringere Anfälligkeit gegenüber einer Aufkohlung bzw. Aufstickung zu erwarten. Die Ausbildung kompakter Schichten auf den Vanadinlegierungen ist allerdings besser in der Lage die Kinetik der Kohlenstoff- und Stickstoffaufnahme zu verlangsamen, so daß das Eindringen der Nichtmetalle im Ausmaß beschränkt bleibt.

Technisches Blanketkonzept für den Einsatz der Vanadinlegierung V 3Ti 1Si in einem Fusionsreaktor

Technische Konzepte für Fusionsanlagen sind zur Zeit in Amerika am Argonne National Laboratory (ANL) sowie im Rahmen der europäischen Fusionsforschung für NET (Next European Torus) erstellt worden. Die für NET favorisierten Blanketkonzepte lassen sich dabei wie folgt charakterisieren:

- Flüssigmetall ($\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$) als Brutstoff, Wasserkühlung
- Keramisches Feststoffblanket, Beryllium-Neutronenvervielfacher, Heliumkühlung
- Keramische Brutstoffpartikel vermischt mit Beryllium als Schüttung, Heliumkühlung

Für die Kühlung des Blankets wird momentan für NET Flüssigmetall nicht in Betracht gezogen.

Im Gegensatz dazu befindet sich in der amerikanischen Blanketstudie ein ANL-Konzept mit Flüssigmetallkühlung, wobei als Flüssigmetalle sowohl Lithium als auch $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ berücksichtigt werden. Als mögliche Strukturwerkstoffe sind in beiden Studien in erster Linie austenitische und ferritische Stähle für Lithium und $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ vorgesehen. Aufgrund der bisher vorliegenden Korrosionsdaten sind die maximalen Temperaturen bei der Verwendung von Stählen allerdings relativ niedrig anzusetzen. Erst der Einsatz von Vanadinlegierungen (wie in der ANL-Studie auch vorgesehen) ermöglicht aus Gründen der Korrosionsbeständigkeit, Temperaturen oberhalb von 823K wie sie in einem kommerziellen Reaktor erreicht werden. In Tab. 24 werden die Temperaturgrenzen für austenitische und ferritische Stähle sowie Vanadinlegierungen in Lithium und $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ aufgezeigt.

Tabelle 24: Maximale Einsatztemperaturen für austenitische und ferritische Stähle und Vanadinlegierungen in Lithium und $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ aus der Sicht akzeptabler Korrosionsraten (<20 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$)

Flüssigmetall	austenit. Stahl	ferrit. Stahl	Vanadinlegierung
Lithium	723 K	773 K	> 823 K
$\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$	673 K	723 K	> 823 K

In einer neueren Studie von Malang /213/ wird für NET ein flüssigmetallgekühltes Blanket ($\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, austenitischer Stahl) vorgestellt, das ein ANL-Konzept fortentwickelt, wobei Verbesserungen in Bezug auf die Strömungsführung sowie Vereinfachungen im Design vorgenommen wurden.

Geht man auf Lithium und ferritischem Stahl über so läßt sich bei Beibehaltung des Konzepts die Maximaltemperatur um 50K sowie die Neutronenwandbelastung von 1,3 auf 3 MW/m^2 erhöhen. Würde man Vanadinlegierungen anstelle des Ferrits als Strukturmaterial verwenden, so ließe sich aufgrund der vorliegenden Erkenntnisse eine weitere Erhöhung der Einsatztemperatur auf mindestens 823K erreichen.

Die Legierung V 3Ti 1Si, die aus den Untersuchungen über den Einsatz von Vanadinlegierungen in flüssigem Natrium sowohl in Bezug auf die Hochtemperaturfestigkeitseigenschaften als auch was das Korrosionsverhalten in Natrium anbelangt als die beste niobfreie Legierung hervorging, ist innerhalb des nationalen Fusions-Forschungsprogramms als Referenzmaterial für ein Lithium ($\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$)-Vanadinlegierungsblanket zu betrachten. Im Vergleich zu der in der ANL-Studie erwähnten Legierung V 5Ti 15Cr besitzt sie weiterhin das deutlich bessere Bestrahlungsverhalten /214/.

Die eigenen Untersuchungen lassen erkennen, daß die Vanadinlegierung V 3Ti 1Si unter Gesichtspunkten der Korrosionsbeständigkeit für eine technische Anwendung in einem Fusionsreaktor mit Lithiumblanket sehr gut geeignet ist. Als einsatzbegrenzendes Kriterium muß allerdings ein zu hoher Stickstoffgehalt im Lithium angesehen werden. Es ist deshalb dringend notwendig, sowohl ein Lithium hoher Reinheit gewährleisten zu können als auch entsprechende Kontrollmöglichkeiten der Verunreinigungsgehalte vorzusehen. Ausreichend niedrige Stickstoffgehalte (um 30 wppm) dürften aber selbst in einer Anlage technischen Maßstabs keine allzu großen Probleme aufwerfen, wobei die Getterung mit Titan im Labormaßstab ihre Gebrauchstüchtigkeit längst bewiesen hat. Das Gebiet der Messung bzw. kontinuierlichen Kontrolle der Verunreinigungen im Lithium befindet sich allerdings noch in einem Anfangsstadium der Entwicklung. Stickstoff- und Kohlenstoffsonden wie sie teilweise in der Natriumtechnologie Stand der Technik sind, werden zur Zeit für einen Lithiumeinsatz entwickelt und erprobt. Die ersten Ergebnisse sind vielversprechend lassen aber erkennen, daß noch einiges an Optimierungsarbeit zu leisten ist. Die in dieser Arbeit verwendete Folien-Äquilibrierungs-

methode muß für eine großtechnische Anwendung ausscheiden, da sie nicht geeignet ist, auf kurzfristige Änderungen der Verunreinigungsgehalte zu reagieren. Im störungsfreien Betrieb stellt sie aber als Routinemethode ein einfach zu handhabendes Verfahren dar.

12. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Untersuchungen war es, detaillierte Informationen über das Korrosions- und Massetransportverhalten von Vanadium sowie der Vanadinlegierung V 3Ti 1Si in flüssigem Lithium unter kreislaufspezifischen Bedingungen zu bekommen.

Zu diesem Zweck wurde ein Versuchskreislauf aus dem titanstabilisierten Stahl X10 CrNiMoTi 18 10 (W. Nr. 1.4571) aufgebaut und über nahezu 7500 h problemlos betrieben. Die Erreichung dieses Zustands erforderte allerdings den Einbau einer Magnetfalle im kälteren Teil des Kreislaufs. Ein vor dem Umbau durchgeführter Korrosionsversuch mit Reinvanadium gestattete es aber, Rückschlüsse auf den Einfluß der Magnetfalle auf das Korrosionsverhalten zu ziehen.

Die Ergebnisse der Korrosionsversuche an den Werkstoffen Vanadium sowie der Legierung V 3Ti 1Si im Lithiumkreislauf lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Vanadium

- Die Gewichtsverluste durch Ablösung betragen je nach Versuchszeit im hot leg zwischen 3 und 19 g/m² bzw. im cold leg zwischen 2 und 20 g/m². Dabei bestehen kaum Unterschiede zwischen den hot und cold leg-Proben. Die durch die Vanadiumablösung entstehenden Gewichtsverluste folgen in beiden Teststrecken einem linearen Zeitgesetz. Die Korrosionsraten die in der Größenordnung von 5 - 14 µm/Jahr liegen sind unabhängig vom Stickstoffgehalt des Lithiums. Es werden keine Abscheidungen auf den Oberflächen der Proben gefunden.
- Die Proben nehmen beträchtliche Mengen an Stickstoff (bis 0,57 Gew.-%) dagegen nur geringe Mengen an Kohlenstoff (bis 0,062 Gew.-%) aus dem Lithium auf. Die Unterschiede zwischen beiden Teststrecken sind nicht sehr ausgeprägt. Die gemessenen Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen des Lithiums (1 - 20 wppm bzw. 36 - 71 wppm) lassen mittlere Verunreinigungsgehalte erkennen. Die Sauerstoffgehalte der Proben (~0,0245 Gew.-%) zeigen keine Veränderung durch die Lithiumeinwirkung. Die Kinetik der Aufkohlung folgt einem linearen, die Aufstickung dagegen einem parabolischen Zeitgesetz. Ein downstream-effect tritt nicht auf.

- Die metallographischen Schlifffbilder zeigen die Ausbildung einer porösen und unregelmäßigen Karbonitridschicht an der Oberfläche der hot und cold leg-Proben. Das Wachstum dieser Schicht genügt einem \sqrt{t} -Gesetz. Die Nadeln sind als hexagonales β -Karbonitrid $V_2(C,N)$ identifiziert worden.
- Durch Mikrohärtemessungen können im Randbereich der Proben (0 - 10 μm) Härtezunahmen auf ca. 700 HV 0,025 nachgewiesen werden. Die Unterschiede zwischen beiden Teststrecken sind nicht allzu ausgeprägt.
- Die AES-Profile zeigen deutlich, daß kein Massetransport von metallischen Elementen (aus dem Stahl des Kreislaufs) zu den Oberflächen der Vanadiumproben stattgefunden hatte. Dieser Befund wird der eingebauten Magnetfalle zugeschrieben. Die Kohlenstoff- und Stickstoffprofile belegen, daß einzig und allein der Stickstoff für die weitreichenden Härtezunahmen (bis 100 μm) verantwortlich ist.
- Die Magnetfalle ist in der Lage die Gewichtsverluste des Reinvanadiums drastisch zu reduzieren (ohne Falle $\sim 92 \text{ g/m}^2$, mit Falle $\sim 4 \text{ g/m}^2$). Weiterhin unterdrückt die Magnetfalle jeglichen Massetransport von metallischen Elementen zu den Oberflächen der Vanadiumproben. Ein vor dem Einbau der Magnetfalle leicht angedeuteter downstream-effect in der hot leg-Teststrecke wird nach dem Einbau nicht mehr beobachtet. Der Einfluß der Magnetfalle auf die Korrosion des Vanadiums im Lithiumkreislauf wird aufgrund der vorliegenden Befunde in der Reduzierung der Stickstoffkonzentration des Lithiums vermutet. Aus Gründen der Betriebssicherheit des Lithiumkreislaufs kann auf eine Magnetfalle nicht verzichtet werden.

2. V 3Ti 1Si

- Die Gewichtsverluste sind sehr stark vom Stickstoffgehalt des Lithiums abhängig. Deshalb ist ein direkter Vergleich mit den entsprechenden Verlusten des Reinvanadiums nur bedingt möglich. Als bessere Vergleichsmöglichkeit bieten sich die Korrosionsraten an. Für niedrige (8 wppm) bzw. mittlere Stickstoffkonzentrationen (64 wppm) im Lithium liegen die Werte auf dem Niveau des Reinvanadiums. Sind sie dagegen in der Größenordnung von etwa 30 wppm, so wird ein Minimum des Korrosionsangriffs erreicht. Die unter diesen Bedingungen gemessenen Abtragsraten liegen bei ca. 4 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$. Es können keine Unterschiede zwischen den hot bzw. cold leg-Proben festgestellt werden.

- Die aufgenommenen Mengen an Stickstoff ($\sim 0,25$ Gew.-%) liegen bei im Vergleich zum Vanadium leicht erhöhten Ausgangsgehalten auf niedrigerem Niveau. Nach 2056 h erreichen die Stickstoffgehalte in der Legierung ($\sim 0,25$ Gew.-%) etwa die Hälfte der entsprechenden Werte des Vanadiums. Die Kohlenstoffgehalte nehmen im Gegensatz zum Stickstoff nur sehr leicht zu ($\sim 0,06$ Gew.-%). Es bestehen keine Unterschiede zwischen den Proben im Aufheiz- bzw. Abkühlbereich. Nach der Auslagerung im Lithium treten keine Änderungen der Sauerstoffkonzentrationen ein. Die Aufkohlung gehorcht einem linearen, die Aufstickung einem parabolischen Zeitgesetz, wobei im Vergleich zum Vanadium eine etwas "langsamere" Kinetik gemessen wird. Ein downstream-effect liegt nicht vor.
 - Die Metallographieergebnisse zeigen die Bildung einer $(V,Ti)_xN$ -Schicht an der Oberfläche der Proben. Der Stöchiometrieparameter x variiert zwischen 1,55 und 1,67. Die Grenzfläche Korrosionsphase/Matrix erscheint stabil. Allerdings ist die Dicke bzw. die Porosität der Schichten und somit auch die Schutzwirkung gegen weitere Korrosion vom Stickstoffgehalt des Lithiums abhängig. Eine optimale Schutzwirkung und somit die geringsten Korrosionsraten werden für Stickstoffkonzentrationen des Lithiums um 30 wppm erreicht.
 - Die Mikrohärteprofile bestätigen die durch die eindiffundierten Nichtmetalle verursachten Versprödungen in den Randzonen. Anders als beim Vanadium werden nahe den Oberflächen Härtewerte von 1000 HV 0,025 überschritten. Weiterhin zeigen die Härteprofile an, daß die Eindringtiefen in der Legierung ($\sim 50 \mu\text{m}$) deutlich geringer als im Vanadium sind.
 - Die AES-Profile belegen die bevorzugte Herauslösung des Vanadiums in Randschichten von ca. $1 \mu\text{m}$. Dadurch ergibt sich eine Titananreicherung, die bis zu 25 Gew.-% erreicht. Das Silizium wird in seiner Konzentration praktisch nicht verändert; seine Konzentrationsverschiebungen beschränken sich lediglich auf Schichten von $< 0,5 \mu\text{m}$. Zugewanderte metallische Elemente werden nicht gefunden.
- Die Stickstoff- und Kohlenstoffprofile zeigen den dominierenden Einfluß der Nichtmetalle, speziell des Stickstoffs, auf das Korrosionsverhalten der Legierung V 3Ti 1Si in strömendem Lithium auf.

13. Literaturverzeichnis

- /1/ V.S. Crocker, S. Blow, C.J.H. Watson, Nuclear Cross-Section Requirements for Fusion Reactors, CLM-P240, 1970
- /2/ L. Spitzer et al., Problems of the stellarator as a useful power source, US Atomic Energy Commission, Washington D.C., Report NYO-6047 (1954)
- /3/ W. Dänner, Gegenwärtiger Stand der Untersuchungen zu Blanket-Neutronik und Plutonium, IPP-Projekt Systemstudien im Bereich Technologie, Garching, Internal Report No. 2 (1975)
- /4/ R. Carruthers, P.A. Davenport, J.T.D. Mitchell, The economic generation of power from thermonuclear fusion, Culham Laboratory, Report CLM-R 85 (1967)
- /5/ D.J. Rose, Engineering feasibility of controlled fusion - a review, Nucl. Fusion 9 (1969) 183
- /6/ R. Carruthers, Engineering parameters of a fusion reactor, Proceedings of the Nuclear Fusion Reactors Conference, Culham 1969
- /7/ I.N. Golovin, Yu.N. Dnestrovsky, D.P. Kostomarov, Tokamak as a possible fusion reactor - comparison with other C.T.R. devices, Proceedings of the Nuclear Fusion Reactors Conference, Culham 1969
- /8/ A.P. Fraas, Conceptual design of the blanket and shield region and related system for a full scale toroidal fusion reactor, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-TM-3096 (1973)
- /9/ C.E. Johnson, R.G. Clemmer, G.W. Hollenberg, J. Nucl. Mat., 103/104 (1981) 547
- /10/ D.J. Rose, M. Clark, Plasmas and controlled fusion, Cambridge, Mass., MIT Press 1965, p. 209 and 425
- /11/ L.A. Artsimovich, Tokamak devices, Nucl. Fusion 12 (1972) 215
- /12/ H.F. Furth, Tokamak research, Nucl. Fusion 15 (1975) 487
- /13/ H.A.B. Bodin, Confinement of high beta plasmas, pulsed fusion reactors, Summer school of pulsed fusion reactors in Erice-Trapani, Oxford Pergamon Press, 1975, p. 48
- /14/ J. Nuckolls, J. Emmett, L. Wood, Laser-induced thermonuclear fusion, Physics today 26 (1973) 46
- /15/ L.I. Rudakov, M.V. Babykin, The investigation on the powerful electron beam application for thermonuclear fusion initiation, VIIth European Conf. on controlled fusion and plasma physics, Lausanne 1975, Vol. 2, p. 172

- /16/ J.A. Mogford, W.L. Garner, Sandia technology-particle beam fusion Albuquerque, Livermore, Sandia Laboratories, Report SAND 76-0615 (1976) Vol. 2, No. 3
- /17/ J. Raeder et al., Kontrollierte Kernfusion, Teubner Studienbücher, B.G. Teubner, Stuttgart 1981
- /18/ Blanket Comparison and Selection Study, ANL/FPP-83-1
- /19/ M. Biggio, M. Turri, "Thermomechanical Analysis of a Liquid Breeder Blanket for NET Using Li, $^{17}\text{Pb}^{83}$ in Cylindrical Modules", J.R.C. Ispra Tech. Note No. 1.05B1. $^{17}\text{Pb}^{83}$ No. 1.05B1.84.07 (1984)
- /20/ G. Chevereau, "Conceptual Studies of LiPb Eutectic Blankets for INTOR-NET", DEMA/SERMA-BP/83-87 (1983)
- /21/ G.D. Morgan, D.L. Smith et al., First wall and blanket design for the Starfire commercial Tokamak power reactor, ANL/FPP/TM-127 (1979) p. 22-26
- /22/ D.L. Smith, R.F. Mattas, R.G. Clemmer, J.W. Davis, First wall/blanket, materials selection for Starfire Tokamak reactor, Proc. Technology of Controlled Nuclear Fusion, 4th Topical Meeting Oct. 14-17, 1980, King of Prussia, Pa., Vol. III, p. 1714
- /23/ M. Schirra, Das Zeitstandsfestigkeits- und Kriechverhalten von Vanadin-Basis-Legierungen, KfK-Bericht 2440 (1977)
- /24/ M. Schirra, Metall 33 (1979) 455
- /25/ D.L. Smith, unveröffentlicht
- /26/ H.U. Borgstedt, Metall 33 (1979) 264
- /27/ H.U. Borgstedt, Werkst. u. Korr. 28 (1977) 529
- /28/ H.U. Borgstedt, J. Nucl. Mat. 51 (1974) 221
- /29/ S. Blow, Transmutation, Activity and After-Heat in a Fusion Reactor Blanket, AERE-R 6581, Jan. 1971
- /30/ H.U. Borgstedt, K. Ehrlich, D. Kaletta, Reaktortagung Düsseldorf (1976) 853
- /31/ S.A. Frankham, Materials Behaviour in the Liquid Alkali Metals Lithium and Sodium, Dissertation Universität Nottingham, Großbritannien, 1982
- /32/ V.K. Grishin, Properties of Lithium, Moscow Metallurgizdat, 1963
- /33/ R.M. Yonco, M.I. Homa, Trans. Amer. Nucl. Soc. 32 (1979) 270
- /34/ E.E. Hoffman, ASTM Spec. Tech. Publ., No. 272, (1960) 195

- /35/ K.A. Bolshakov, P.I. Fedorov, L. Stepina, *Tsvetnaya Met.* 2, (1959) 52
- /36/ D.L. Smith, K. Natesan, *Nucl. Tech.* 22 (1974) 392
- /37/ R.J. Pulham, P. Hubberstey, M.G. Down, A.E. Thunder, *J. Nucl. Mat.* 85, 86 (1979) 299
- /38/ R.M. Yonco, E. Veleckis, V.A. Maroni, *J. Nucl. Mat.* 57 (1975) 317
- /39/ R.M. Yonco, V.A. Maroni, J.E. Strain, J.H. DeVan, *J. Nucl. Mat.* 79 (1979) 354
- /40/ P.F. Adams, P. Hubberstey, R.J. Pulham, *J. Less Com. Met.*, 42 (1975) 1
- /41/ P.F. Adams, M.G. Down, P. Hubberstey, R.J. Pulham, *J. Less Com. Met.*, 42 (1975) 325
- /42/ P.F. Adams, P. Hubberstey, R.J. Pulham, A.E. Thunder, *J. Less. Com. Met.*, 46 (1976) 285
- /43/ E. Veleckis, R.M. Yonco, V.A. Maroni, *J. Less. Com. Met.*, 55 (1977) 85
- /44/ P. Hubberstey, A.T. Dadd, P.G. Roberts, *Material Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems*, Plenum Publ. Corp., New York, 1982, 445
- /45/ J.F. Byckov, A.N. Rozanov, V.B. Jakovleva, *Kernenergie*, 3 (1960) 763
- /46/ B. Minushkin, United Nuclear Corporation, Rept. NDA-2141-1 (AD-259703), (1961)
- /47/ H. Leavenworth, R.E. Cleary, W.D. Bratton, Pratt and Whitney Aircraft (CANEL) PWAC-356 (1961)
- /48/ D. Anthrop, Lawrence Radiation Laboratory, Livermore, Report UCRL-50315
- /49/ N.M. Beskorovaynyy, Y. Yakovlev, *Metallurgy and Metallography of Pure Metals*, Gordon and Breach, (1962)
- /50/ R.E. Cleary, S.S. Blecherman, J.E. Corliss, Pratt and Whitney Aircraft (CANEL) TIM-850 (1965)
- /51/ O.S. Jesseman et al., U.S. At. Energy Com. NEPA-1465 (1950)
- /52/ R.L. McKisson, R.L. Eichelberger, R.C. Dahleen, J.M. Scarborough, G.R. Argue, Nasa Contractor Report, Nasa CR-610 (1966)
- /53/ N.M. Beskorovainyi, V.K. Ivanov, M.T. Zver, *High Purity Metals and Alloys*, Plenum Publ. Corp., New York (1967) 107
- /54/ O.H. Krikorian, UCRL-2888, Lawrence Radiation Laboratory (1955)

- /55/ A.N. Krestovnikov et al., Handbook on Calculating the Equilibrium of Metallurgical Reactions, Moscow, Metallurgizdat (1963)
- /56/ T.B. Douglas, NBS-6928 (1960)
- /57/ N. Rumbaut, F. Casteels, M. Brabers, Material Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, Plenum Publ. Corp., New York (1982) 437
- /58/ M. Asano, K. Kubo, H. Kimura, J. Nucl. Sci. Techn. 19 (1982) 78
- /59/ C.E. Wicks, F.E. Block, Thermodynamic properties of 65 elements-their oxides, halides, carbides and nitrides, Bureau of Mines Bulletin No. 605 (1963)
- /60/ JANAF-Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS 37 (1971)
- /61/ A. Bonomi, M. Hadate, C. Gentaz, J. Electrochem. Soc. 124 (1977)982
- /62/ E. Veleckis, J. Nucl. Mat. 79 (1979) 20
- /63/ V.A. Maroni, W.F. Calaway, E. Veleckis, R.M. Yonco, 1st Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, Champion, Pa. 3. - 6. Mai 1976, 437
- /64/ H.R. Ihle, Ch.H. Wu, J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 2167
- /65/ E. Gebhardt, E. Fromm, U. Roy, Z. Metallkde, 57 (1966) 682
- /66/ G. Hörz, J. Less Com. Met., 35 (1974) 207
- /67/ G. Hörz, Z. Metallkde, 62 (1971) 208
- /68/ J.L. Henry, S.A. O' Hara, R.A. McCune, M.P. Krug, J. Less Com. Met., 25 (1971) 39
- /69/ E. Fromm, R. Kirchheim, J. Less Com. Met., 26 (1972) 403
- /70/ D.G. Alexander, O.N. Carlson, Met. Trans., 2 (1971) 2805
- /71/ D.L. Smith, J. Less Com. Met., 31 (1973) 345
- /72/ E. Veleckis, R.K. Edwards, J. Phys. Chem., 73 (1969) 683
- /73/ J.R. Mareche, C.R. Rat, A. Herold, J. Chim. Phys., 73 (1976) 1
- /74/ D.G. Westlake, Trans. AIME 239 (1967) 1341
- /75/ D.G. Westlake, S.T. Ockers, Met. Trans., 4 (1973) 1355
- /76/ E.K. Storms, R.J. McNeal, J. Phys. Chem., 66 (1962) 1401
- /77/ N. Schönberg, Acta Chem. Scand., 8 (1954) 624

- /78/ W.D. Schnell, Karbonitride des Vanadins, Dissertation Universität Freiburg i. Br., 1960
- /79/ H. Hahn, Z. Anorg. Chem., 258 (1949) 58
- /80/ G. Brauer, W.D. Schnell, J. Less Com. Met., 6 (1964) 326
- /81/ W. Rostoker, A. Yamamoto, Trans. Am. Soc. Met., 46 (1954) 1136
- /82/ N. Schönberg, Acta Chem. Scand., 8 (1954) 211
- /83/ J. Stringer, J. Less Com. Met., 8 (1965) 1
- /84/ J.L. Henry, S.A. O'Hara, R.A. McCune, M.P. Krug, J. Less Com. Met., 21 (1970) 115
- /85/ O. Kubaschewski et al., Metallurgical Thermochemistry, 4th Edition, Pergamon Press Oxford, 1967, 429
- /86/ J.A.J. Walker, W.B. Price, Risley Nuclear Power Development Laboratories, ND-R-565(R), 1981
- /87/ R. Griffiths, J.A. Pryde, A. Righini-Brand, Trans. Faraday Soc., 68 (1972) 2344
- /88/ R. Lässer, K.-H. Klatt, P. Mecking, H. Wenzl, KfA-Bericht, Jül-1800 (1982)
- /89/ K.E. Spear, J.M. Leitnaker, High Temp. Sci., 1 (1969) 401
- /90/ H.U. Borgstedt, Werkst. u. Korr., 26 (1975) 103
- /91/ B.W. Mott, The Alkalimetals, Spec. Publ. No. 22, London, The Chem. Soc., (1967) 92
- /92/ H.U. Borgstedt, Metall, 34 (1980) 143
- /93/ C.C. Addison, Chemistry in Britain, 10 (1974) 331
- /94/ H.U. Borgstedt, Mat. Chem., 5 (1980) 95
- /95/ J. Konys, 3rd Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology in Energy Production, 9. - 13. April 1984, Oxford, U.K., 71
- /96/ D.L. Olson, G.N. Reser, D.K. Matlock, Corrosion NACE, 36 (1980) 140
- /97/ M.G. Barker, S.A. Frankham, J. Nucl. Mat., 107 (1982) 218
- /98/ H.U. Borgstedt, G. Frees, Rev. on Coatings and Corrosion, 1 (1972) 43
- /99/ R.L. Klueh, Corrosion by Liquid Metals, Plenum Press, New York - London (1970) 177
- /100/ K. Natesan, D.L. Smith, Nucl. Techn., 22 (1974) 138

- /101/ D.A. Bates, G.R. Edwards, D.L. Olson, Int. Corr. Forum devoted exclusively to the Protection of Materials, 12. - 16. März 1979, Atlanta, Georgia, 118
- /102/ P.A. Steinmeyer, D.L. Williamson, D.K. Matlock, D.L. Olson, J. Mat. for Energy Systems, 2 (1981) 34
- /103/ O.K. Chopra, P.F. Tortorelli, J. Nucl. Mat., 122, 123 (1984) 1201
- /104/ G.A. Whitlow, W.L. Wilson, W.E. Ray, M.G. Down, J. Nucl. Mat., 85, 86 (1979) 283
- /105/ E. Ruedl, V. Coen, T. Sasaki, H. Kolbe, J. Nucl. Mat., 122, 123 (1984) 1247
- /106/ E. Ruedl, T. Sasaki, J. Nucl. Mat., 116 (1983) 112
- /107/ D.L. Smith, R.H. Lee, R.M. Yonco, 2nd Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, 20. - 24. April 1980, Richland, Washington, 2-72
- /108/ H.R. Konvicka, P.F. Sattler, 3rd Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology in Energy Production, 9. - 13. April 1984, Oxford, U.K., 89
- /109/ M.G. Barker, P. Hubberstey, A.T. Dadd, S.A. Frankham, J. Nucl. Mat., 114 (1983) 143
- /110/ M.G. Barker, S.A. Frankham, N.J. Moon, 3rd Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology in Energy Production, 9. - 13. April 1984, Oxford, U.K., 77
- /111/ E. Ruedl, V. Coen, T. Sasaki, H. Kolbe, J. Nucl. Mat., 110 (1982) 28
- /112/ R.A. Patterson, R.J. Schlager, D.L. Olson, J. Nucl. Mat., 57 (1975) 3122
- /113/ J.A. Reeves Jr., D.L. Olson, W.L. Bradley, Nucl. Techn. 30 (1976) 385
- /114/ F. Beniere, M. Chemla, M. Aucouturier, P. LaCombe, C. Roques-Carmes, Corrosion-NACE, 24 (1968) 83
- /115/ H.U. Borgstedt, Corrosion Science, 11 (1971) 89
- /116/ J.H. DeVan, C. Bagnall, 3rd Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology in Energy Production, 9. - 13. April 1984, Oxford, U.K., 65
- /117/ P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, 2nd Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, 20. - 24. April 1980, Richland, Washington, 13-55, 13-63
- /118/ M. Soenen, J. DeKeyser, 2nd Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, 20. - 24. April 1980, Richland, Washington, 5-11, 5-24

- /119/ P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, 3rd Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology in Energy Production, 9. - 13. April 1984, Oxford, U.K., S. 81
- /120/ P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, J.E. Selle, 2nd Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, 20. - 24. April 1980, Richland, Washington, 13-44, 13-54
- /121/ O.K. Chopra, D.L. Smith, ADIP semiannual progress report for period ending March 31, 1983, U.S. DOE, 1983, DOE/ER-0045/11,195
- /122/ D.G. Bauer, Kinetics of the degradation of type 316 stainless steel by liquid lithium, Dissertation Universität Wisconsin-Madison, USA, 1980
- /123/ P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, Corrosion of an Fe-12Cr-1Mo VW steel in thermally-convective lithium, Proc. of Top. Conf. on Ferritic Alloys for use in Nuclear Energy Technologies, Juni 1983, Veröffentlichung demnächst
- /124/ J.R. Weeks, H.S. Issacs, Advanced Corrosion Science Technology 3 (1973) 1
- /125/ C. Bagnall, J. Nucl. Mat., 103, 104 (1981) 639
- /126/ J.E. Selle, 1st Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, Champion, Pa., 3. - 6. Mai 1976
- /127/ R.J. Pulham, P. Hubberstey, J. Nucl. Mat., 115 (1983) 239
- /128/ N.P. Bhat, H.U. Borgstedt, Nucl. Techn. 52 (1981) 153
- /129/ M.G. Down, G.A. Whitlow, J. Nucl. Mat., 85, 86 (1979) 305
- /130/ R.C. Asher, T.B.A. Kirstein, Inst. Phys. Conf. Ser. 30 (1977) 561
- /131/ H.U. Borgstedt, G. Drechsler, G. Frees, E. Wollensack, Material Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, Plenum Publ. Corp., New York, 1982, 185
- /132/ A.W. Thorley, P.J. Jeffcoat, Material Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, Plenum Publ. Corp., New York, 1982, 503
- /133/ M.G. Down, 2nd Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, 20. - 24. April 1980, Richland, Washington, 14-16
- /134/ H.U. Borgstedt, C.K. Mathews, S.R. Pillai, 3rd Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology in Energy Production, 9. - 13. April 1984, Oxford, U.K., 75
- /135/ L. Mason, N.S. Morrison, C.M. Robertson, E.A. Trevillion, 3rd Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology in Energy Production, 9. - 13. April 1984, Oxford, U.K., 53

- /136/ R.J. Pulham, persönliche Mitteilung
- /137/ M. Bouchacourt, P. Debergh, C. Oberlin, P. Saint Paul, 3rd Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology in Energy Production, 9. - 13. April 1984, Oxford, U.K., 45
- /138/ U. Buckmann, J. Jung, H. Runge, 3rd Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology in Energy Production, 9. - 13. April 1984, Oxford, U.K., 61
- /139/ M.G. Barker, persönliche Mitteilung
- /140/ P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, J.E. Selle, Int. Corr. Forum devoted exclusively to the Protection of Materials, 12. - 16. März 1979, Atlanta, Georgia, 115
- /141/ R.G. Schlager, R.A. Patterson, D.L. Olson, W.L. Bradley, Nucl. Techn., 29 (1976) 94
- /142/ D.L. Olson, W.L. Bradley, 1st Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, 3. - 6. Mai 1976, Champion, Pa., 446
- /143/ K. Natesan, T.F. Kassner, Met. Trans., 4 (1973) 2557
- /144/ K. Natesan, T.F. Kassner, Nucl. Techn., 19 (1973) 46
- /145/ H.U. Borgstedt, G. Frees, H. Schneider, Ber. d. Bunsen-Gesellsch., 80 (1976) 740
- /146/ F. Casteels et al., Sodium Coolant Techn., IAEA Symp., Dimitrovgrad 1977
- /147/ G. Gruetzner, Stahl und Eisen, 93 (1973) 9
- /148/ H. Schneider, M. Grünhäuser, G. Nagel, E. Nold, A. Schäfer, H. Schuhmann, KfK-Bericht 2267 (1976)
- /149/ R.J. Pulham, Pure and Appl. Chem., 49 (1977) 83
- /150/ P.F. Adams, M.G. Down, P. Hubberstey, R.J. Pulham, J.C.S. Faraday I, 73 (1977) 230
- /151/ C.L. Luke, Anal. Chem. Acta, 41 (1968) 237
- /152/ E.E. Hoffman, ORNL-2674, 1959
- /153/ M.S. Freed, K.J. Kelly, USAEC Report PWAC-355, 1961, Pratt and Whitney Aircraft
- /154/ J.R. DiStefano, ORNL-3551, 1964
- /155/ J.H. DeVan, R.L. Klueh, Nucl. Techn. 24 (1974) 64
- /156/ F. Casteels, N. Rumbaut, M. Soenen, H. Tas, M. Brabers, J. DeKeyser, 6th SMIRT Conf., 17. - 21. August 1981, Paris, S. N3/3

- /157/ C.C. Baker, persönliche Mitteilung
- /158/ K.H. Kramer, J. Less. Com. Met., 21 (1970) 365
- /159/ J.H. DeVan, persönliche Mitteilung
- /160/ P. Voj, Archiv f. Techn. Messen, V 1249-4 (1965) 217
- /161/ G. Hörz, Z. Metallkde, 61 (1970) 371
- /162/ E. Fromm, E. Gebhardt, Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1976) 454
- /163/ ASTM Powder Diffraction File 1982, Joint Committee for Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.)
- /164/ H.U. Borgstedt, J. Nucl. Mat. 103/104 (1981) 693
- /165/ H. Holleck, Binäre und Ternäre Carbide- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle, Materialkundliche Technische Reihe Nr. 6, Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 228
- /166/ H.R. Konvicka, P.F. Sattler, I.E. Schreinlechner, 2nd Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, 20. - 24. April 1980, Richland, Washington, 19-65
- /167/ H.R. Konvicka, P. Reithmayr, J. Nucl. Mat., 103/104 (1981) 645
- /168/ A.U. Seybolt, H.T. Sumsion, J. Metals, Feb. (1953) 292
- /169/ S.A. Bradford, O.N. Carlson, Trans. ASM 55 (1962) 169
- /170/ E.A. Loria, J. Less Com. Met., 10 (1966) 296
- /171/ K. Ehrlich, KfK-Bericht 2590 (1978)
- /172/ K.I. Hirano, R.P. Agarwala, M. Cohen, Acta Met., 10 (1962) 857
- /173/ F.A. Schmidt, J.C. Warner, J. Less Com. Met., 26 (1972) 325
- /174/ R.W. Powers, M.V. Doyle, J. Applied Physics, 30 (1959) 514
- /175/ S. Greenberg, W.E. Ruther, H.A. Levin, Proc. IAEA Symp. on Alkali Metal Coolants, Vienna, SM 85/20 (1966) 63
- /176/ G.A. Whitlow, R.J. Hornak, S.L. Schrock, E.C. Bishop, J. Less Com. Met., 18 (1969) 357
- /177/ S.P. Awasthi, H.U. Borgstedt, G. Frees, 3rd Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology in Energy Production, 9. - 13. April 1984, Oxford, U.K., 265
- /178/ Handbook of Chemistry and Physics, 60th Edition, B-235 CRC-Press (1979)

- /179/ H. Schneider, H. Schuhmann, KfK-Bericht 2009 (1974)
- /180/ H. Schneider, E. Nold, KfK-Bericht 2273 (1976)
- /181/ H. Schneider, KfK-Bericht 1418 (1971)
- /182/ J. Konys, H.U. Borgstedt, J. Nucl. Mat., 131(1985)158
- /183/ N.F. Schwarz, Material Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, Plenum Publ. Corp., New York, 1982, 49
- /184/ H.U. Borgstedt, persönliche Mitteilung
- /185/ C.J. Smithells, Metals reference book, edited by E.A. Brandes, 6th edition, s. 8-24, Butterworths, London (1983)
- /186/ J.F. Elliot, M. Gleisner, Thermochemistry for steel making, Vol. I, s. 188, Addison-Wesley, Massachusetts (1960)
- /187/ W.E. Ruther, ANL-Report 7520 (1968) 182
- /188/ K. Ehrlich, persönliche Mitteilung
- /189/ C. Wagner, Z. Elektrochemie 63(1959)772
- /190/ L.E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York and London (1971) 5
- /191/ P. Son, M. Miyake, T. Sano, Technol. Rept., Osaka Univ., 18(1968)317
- /192/ M.G. Barker, persönliche Mitteilung
- /193/ J. DeKeyser, F. Casteels, H. Tas, M. Soenen, M. Alberty, 13th Symp. on Fusion Technology, 24. - 28. September 1984, Varese, Italien
- /194/ D.W. Osborne, H.E. Flowtow, J. Chem. ThD. 10(1978)675
- /195/ F.N. Mazandarany, R.D. Pehlke, Met. Trans. 4(1973)2067
- /196/ F. Casteels, H. Tas, J. DeKeyser, M. Soenen, F. Lievens, 5th SMIRT Conf., 13. - 17. August 1974, Paris, S. N2.5/3
- /197/ H.U. Borgstedt, persönliche Mitteilung
- /198/ N. Rumbaut, F. Casteels, M. Brabers, M. Soenen, H. Tas, J. DeKeyser, Materials Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, Plenum Publ. Corp., New York (1982) 131
- /199/ F. Casteels, J. DeKeyser, M. Soenen, H. Tas, J. Dresselaers, 3rd Int. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology in Energy Production, 9. - 13. April 1984, Oxford, U.K., S. 73
- /200/ M.V. Polley, G. Skyrme, RD/B/N3528 (1975)

- /201/ M.V. Polley, RD/B/N3506 (1975)
- /202/ S. Malang, 13th Symp. on Fusion Technology, 24. - 28. September 1984, Varese, Italien
- /203/ H. Holleck, persönliche Mitteilung
- /204/ P. Roy, G.P. Wozadlo, F.A. Comprelli, ANL-Report 7520 Part 1 (1968) 131
- /205/ H.U. Borgstedt, unveröffentlichte Ergebnisse
- /206/ W.E. Ruther, ANL-Report 7520 Part 1 (1968) 182
- /207/ M.G. Barker, C.W. Morris, J. Less Com. Met. 42(1975)229
- /208/ G.A. Whitlow, R.J. Hornak, S.L. Schrok, E.C. Bishop, J. Less Com. Met. 18(1969)357
- /209/ H.U. Borgstedt, G. Frees, Corrosion NACE, Vol. 24, No. 7, July 1968, 209
- /210/ H. Böhm, H.U. Borgstedt, M. Rühle, P. Wincierz, 6th Plansee-Seminar (1968)256
- /211/ P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, J. Nucl. Mat. 85, 86(1979)289
- /212/ D.L. Smith, J. Nucl. Mat. 122, 123(1984)51
- /213/ S. Malang, persönliche Mitteilung
- /214/ D. Kaletta, persönliche Mitteilung
- /215/ C.B. Alcock, G.P. Stavropoulos, Can. Metall. Quart. 10(1971)257