



**KFA**

**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH**  
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG  
**Institut für Reaktorentwicklung**

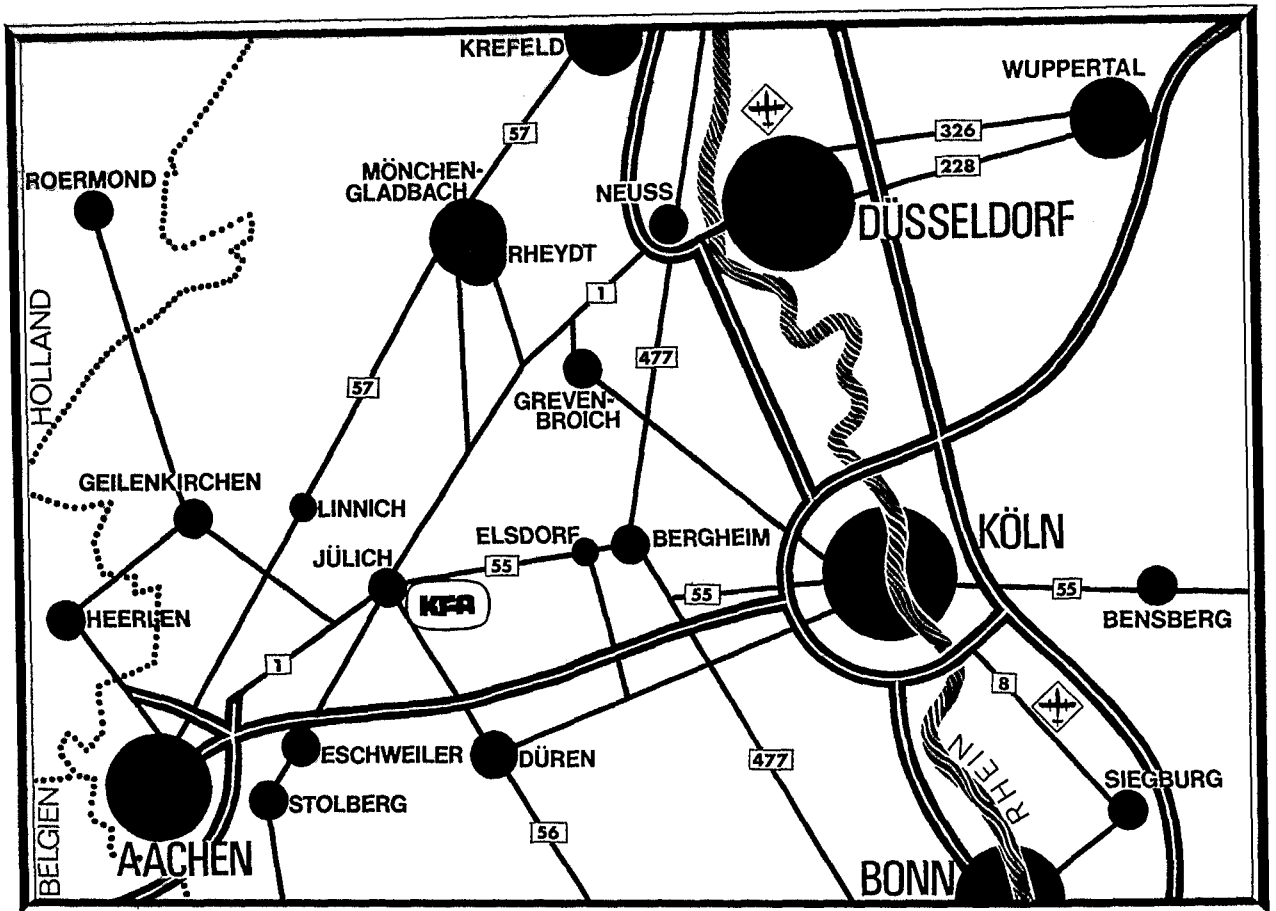
**Untersuchungen an  
HTR-Wärmetauschermaterialien**

von

**T. Serpekian**

**Jül - 1111 - RG**  
**September 1974**

**Als Manuskript gedruckt**



**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1111**

Institut für Reaktorentwicklung Jül - 1111 - RG

Dok.: HTR-Heat Exchanger Materials

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

# **Untersuchungen an HTR-Wärmetauschermaterialien**

**von**

**T. Serpekian**

**D 82 (Diss. T. H. Aachen)**

# INVESTIGATIONS ON HTR-HEAT EXCHANGER MATERIALS

by

T. Serpekian

## ABSTRACT

In the scope of the projects "THTR" and "Process Heat Reactor" an experimental facility has been built up as a contribution for the development of high-temperature reactors. Laboratory-scale experiments were performed on boiler and heatexchanger materials. Special attention was given to the assessment of the hydrogen amount delivered into the primary helium coolant circuit. Hydrogen was set free by the oxidation of the metal by the secondary coolant at the inner surface of test tubes. In the next step it permeates the tube wall and reaches the outer surface of the tube which is in contact with the primary coolant. The specimens were capsules made out of tubes of different materials. Furthermore the carburization of boiler materials by low concentrations of carbon monoxide as impurity in the coolant gas was investigated. Supplementary some measurements on hydrogen permeation through such tubes were performed.

A brief discussion for the coolant chemistry of helium and water as well as the discussion of some surface phenomena is included. A description of the apparatus and the experimental method follows. The results of hydrogen delivery measurements and of metallographic investigations are presented. It is shown that under specific conditions the boiler tubes would not carburize. On the contrary, they might, however, be decarburized by hydrogen permeating through the tube wall. The amount of hydrogen delivered into the primary circuit of the THTR under normal conditions can be managed well by means of the gas-purification plant.

## UNTERSUCHUNGEN AN HTR-WÄRMETAUSCHERMATERIALIEN

Untersuchungen an  
Dampferzeuger- bzw. Wärmetauschermaterialien  
für Hochtemperatur-Kernreaktoren im Hinblick  
auf Kohlenstoffablagerung und/oder Aufkohlung  
durch Kohlenmonoxid, Entkohlung durch Wasser-  
stoff sowie Wasserstoff-Permeation unter Be-  
rücksichtigung der bei diesen Reaktoren vor-  
liegenden speziellen Bedingungen

von

T. Serpekian

### KURZFASSUNG

Als Beitrag für die Weiterentwicklung von Hochtemperatur-Kernreaktoren wurde im Rahmen der Projekte "THTR" und "Prozeßwärme" eine Experimentiereinrichtung aufgebaut. Versuche im Labormaßstab wurden an Dampferzeuger- bzw. Wärmetauscher-Materialien durchgeführt. Besondere Aufmerksamkeit wurde der mengenmäßigen Erfassung der Wasserstoff-Freisetzung in den Helium-Kühlkreislauf gewidmet. Der Wasserstoff wird durch die Oxidation des Metalls an der Rohrinneenseite (Sekundärseite) der kapselförmigen Versuchsproben gebildet und gelangt durch die Rohrwandung tretend an die Rohraußenseite (Primärseite).

Weiterhin wurde die Frage der Aufkohlung von Dampferzeugermaterialien in Anwesenheit geringer Mengen an Kohlenmonoxid als Verunreinigung im Kühlgas untersucht. Ergänzend wurden einige Wasserstoff-Permeationsmessungen durchgeführt.

Es wird kurz auf Helium-Chemie, Wasser-Chemie und Oberflächenercheinungen eingegangen. Dann folgt eine Beschreibung der Apparatur und der Versuchsdurchführung. Anschließend werden die Ergebnisse der Wasserstoff-Freisetzungsmessungen und der metallographischen Nachuntersuchungen geschildert. Eine Kohlenstoffablagerung in den Dampferzeugern ist nicht zu erwarten. Die Stähle werden unter diesen Bedingungen nicht aufgekohlt. Sie können durch Wasserstoff entkohlt werden. Die Menge des aus den Dampferzeugern in das Reaktorkern gelangenden Wasserstoffs für den THTR-Reaktor ist im Normalbetrieb für die Gasreinigungsanlage nicht zu groß.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
A. Einleitung	1
B. Chemie des primären Gaskreises	4
C. Chemie des sekundären Wasser- bzw. Dampfkreislaufs	10
D. Physikalische und chemische Erscheinungen sowohl an Grenzflächen als auch innerhalb von Festkörpern	13
E. Wechselwirkung, Theorie und Experimente	21
F. Beschreibung des Versuchsstandes	25
1. Das Gestell	27
2. Der Ofen	28
3. Die Meßzelle	31
4. Die Temperaturregelung	32
5. Temperaturmessung und -registrierung	32
6. Die Dampfversorgungseinheit	33
7. Die elektrische Stromversorgung	34
8. Der Gaschromatograph	34
9. Geräte für die Ermittlung der Feuchtigkeit des Arbeitsgases	36
10. Die Argon-Versorgung	37
11. Die Gasreinigungsanlage	38
12. Die Gasverteilungs-Einheit	38
13. Das Mehrwegeventil	39
G. Durchführung eines Experiments	42
H. Betrachtung der Ergebnisse	46
1. Messungen der Wasserstoff-Freisetzung an THTR-Dampferzeugermaterialien	46
2. Die Oxidation von Eisen durch Wasserdampf	52
3. Anwendung von 2 auf die Meßergebnisse in 1	57
4. Messungen für den Prozeßwärmereaktor	59

	Seite
5. Wasserstoff-Permeation durch Stähle	61
6. Deutung der plötzlichen Wasserstoff-Freisetzungen	69
I. Die Rolle des Kohlenmonoxids als Verunreinigung im Kühlgas	72
1. Thermodynamische Beziehungen, katalytische Beeinflussungen	72
2. Untersuchungen an kapselförmigen Probestkörpern	73
3. Untersuchungen an Rohrsegmenten	74
4. Einige photographische Aufnahmen	75
5. Metallographische Nachuntersuchungen	77
6. Einige Überlegungen bezüglich der erzielten Ergebnisse	82
Zusammenfassung	85
Literaturverzeichnis	88
Tabellen	
Abbildungen	

## A. Einleitung

Das ständige Anwachsen der Weltbevölkerung und die laufende Verbesserung der Lebensqualität bedingen eine entsprechende Steigerung der Energieerzeugung. Die herkömmlichen Energiequellen (Wasser, Wind und fossile Brennstoffe) wurden entweder in ihrer Ausbaufähigkeit bereits ausgeschöpft oder ihre Vorräte reichen nicht aus, die Energiegewinnung beliebig auszuweiten bzw. auf lange Sicht sicherzustellen. Bei ungehindertem Ausbau der Energiegewinnung aus Kohle, Erdöl und Erdgas reichen die Vorräte nur noch eine begrenzte Zeit aus, d.h. neue Quellen werden benötigt. Andererseits stellen die Verbrennung dieser hochwertigen Rohstoffe sowie die Verschmutzung der Umwelt durch die Verbrennungsprodukte einen bedauerlichen Umstand dar, welcher nur durch den zwingenden Energiebedarf als gerechtfertigt erscheint. Die Energiegewinnung aus der Kernspaltung ermöglicht durch ihren Einsatz die Abwendung einer bedrohlichen Situation auf dem Energiemarkt und trägt dazu bei, die Umweltbelastung klein zu halten.

Seit der Entdeckung der Kernspaltung im Jahre 1939 und dem Bau des ersten Kernreaktors im Jahre 1942 hat die Kernenergiegewinnung einen steilen Anstieg zu verzeichnen. Heute besitzt sie ihren festen Marktanteil, der mit der Zeit anwächst. Dies um so mehr, als die Wirtschaftlichkeit dieser Energiequelle sie konkurrenzfähig macht im Vergleich zu den herkömmlichen Kraftwerken.

Im Gegensatz zu den Druck- und Siedewasserreaktoren blieb dem gasgekühlten Reaktor der große Durchbruch versagt. Zwar gehört der gasgekühlte Calder-Hall-Reaktor zu den ersten Kernkraftwerken, welche Strom ins öffentliche Netz lieferten, und von dessen Typ und seiner Folgegeneration eine große Anzahl von Kraftwerken gebaut wurde, jedoch bleibt dem Hochtemperaturreaktor die Aufgabe, dieser Linie den Sprung nach vorn zu verschaffen.

Die bisher gebauten HTR-Versuchs-Reaktoren Peach Bottom (USA), DRAGON (GB) und AVR (BRD) haben ihre Realisierbarkeit bewiesen. Die im Bau befindlichen bzw. fertiggestellten Prototypkraftwerke Fort St. Vrain (USA) und THTR (BRD) sollen die technische Durchführbarkeit größerer Hochtemperatur-Kernkraftwerke heraus-

stellen. Die Studien für HHT und für Prozeßwärme verdeutlichen ihre Ausbaufähigkeit <sup>|1|</sup>, <sup>|2|</sup>, <sup>|3|</sup>. Der deutsche Hochtemperaturreaktor, wie er im AVR verwirklicht wurde <sup>|4|</sup>, hat kugelförmige Brennelemente. Die Graphitkugeln haben einen Durchmesser von 6 cm und enthalten mit mehreren Pyrokohlenstoffschichten umhüllte keramische Brennstoffteilchen, die in einer inneren Matrix eingebettet sind. In einem Kugelhaufenreaktor, der aus Brennelementen besteht und mit Graphitreflektoren umgeben ist, wird Wärme durch Kernspaltung erzeugt. Diese Wärme wird durch Helium abgeführt und in dem nachgeschalteten Dampferzeuger an das in einem zweiten Kreis befindliche Wasser abgegeben. Der hierbei erzeugte Dampf treibt dann die nachgeschaltete Turbine und damit auch den angekoppelten elektrischen Generator an.

Aus sicherheitstechnischen Gründen wird aber eine Bauweise verwendet, wobei der Reaktorkern, der Helium-Kühlkreis mit den dazugehörigen Komponenten und der Dampferzeuger vollständig in einem aus Spannbeton bestehenden Schutzbehälter eingebaut werden. Ein Leckwerden des Dampferzeugers mit dem hohen Druck von ca. 180 atm würde im ungünstigen Fall große Mengen an Wasserdampf in den Kugelhaufen freisetzen, welcher die dort bei hohen Temperaturen befindlichen Graphiteinbauten sowie die Kugелеlemente chemisch angreifen würde. Hierdurch würden größere Mengen an Kohlenmonoxid freigesetzt und die mechanische Festigkeit dieser Teile beeinträchtigt werden.

Eine mögliche radioaktive Verseuchung der Komponenten kann u.U. eine Reparatur oder einen Austausch des Dampferzeugers erschweren. Die Betriebssicherheit des Dampferzeugers hängt von der Auswahl der Werkstoffe und der Beherrschung der Atmosphäre ab, der diese Werkstoffe ausgesetzt werden. Der THTR-Dampferzeuger kann notfalls ausgetauscht werden; es ist jedoch ein langzeitiger störungsfreier Betrieb aus wirtschaftlichen Gründen erwünscht. Dampferzeuger in fossilen Kraftwerken können und brauchen diese Anforderung nicht zu erfüllen, da einerseits schadhafte Rohre schnell repariert werden können und andererseits die Betriebsbedingungen wesentlich härter sind als die in einem Kernreaktor herrschenden. Durch die aggressiven Verbrennungsprodukte und Staub ist es unmöglich, Dampferzeuger lange Zeiten störungsfrei zu betreiben. Es treten häufig Rohrreißer auf; der Schaden kann

hier jedoch schnell (innerhalb von 2 bis 3 Tagen) behoben werden. Anders sind die Verhältnisse in einem Kernreaktor. Helium als inertes Gas greift die Dampferzeuger-Werkstoffe nicht an. Unvermeidbare geringe Verunreinigungen im Helium wie etwa Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff, Wasser, Methan und freigesetzte Spaltprodukte sowie Verunreinigungen aus Strukturmaterialien können jedoch auf lange Sicht durch Einwirkung auf die Materialien deren Eigenschaften beeinträchtigen. (Hier sei besonders erwähnt die Ausgasung der Graphiteinbauten.) So kann z.B. Kohlenmonoxid den Stahl aufkohlen und ihn damit verspröden. Als Folge hiervon können Risse entstehen, die sich mit der Zeit über den Rohrwandquerschnitt ausdehnen und somit zu Leckagen und in ungünstigen Fällen zu Rohrreißern führen. Die Behebung eines solchen Schadens bzw. der Ausbau eines Dampferzeugers würde bei Vorhandensein von Radioaktivität längere Zeiten in Anspruch nehmen, was bereits dargelegt wurde.

Die Chemie des relativ reinen, jedoch nicht absolut reinen Heliums spielt hier eine wesentliche Rolle. Diesbezüglich wurden eingehende Untersuchungen durchgeführt und werden nunmehr unter neuen Versuchsbedingungen fortgesetzt. Auch bei dieser experimentellen Arbeit handelt es sich um Laborversuche mit Dampferzeugerwerkstoffen für das THTR-Projekt. Sie hat das Ziel, das Verhalten solcher Komponenten näher zu ergründen sowie bei der Auswahl von preisgünstigeren Werkstoffen mitzuwirken.

Eine nähere Beschreibung des THTR-Reaktors ist im Ergebnisbericht des THTR-Projektes <sup>15</sup> wiedergegeben. Die dort angeführten Hauptdaten des Dampferzeugers zeigt Tabelle 1. Die Daten der Gebläse sowie der Gasreinigung zeigt die Tabelle 2.

Die Dampferzeugerrohre werden außen mit Helium und innen mit Wasser bzw. Wasserdampf beaufschlagt. Im folgenden werden die Wechselwirkungen dieser Medien mit dem Rohrmaterial näher behandelt.

## B. Chemie des primären Gaskreises

Helium hat sich als Kühlmittel in Hochtemperatur-Kernreaktoren bewährt. Seine Vorteile liegen darin, daß es chemisch inert ist, es greift also die Elemente, mit denen es in Berührung kommt, nicht an. Es hat einen geringen Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen (7 mb), erfordert also bei Anwendung unter hohem Druck keine höhere Anreicherung des Brennstoffs und daher beim Kühlmittelverlust keinen zusätzlichen Aufwand an Abschalt-einrichtungen des Reaktors. Weiterhin wird Helium nicht aktiviert, was aus sicherheitstechnischen Gründen erwünscht ist. Ein Nachteil liegt jedoch im Kühlmittelverlust, da Helium die Eigenschaft hat, aus geschlossenen Räumen bei Undichtigkeit leicht zu entweichen. Weitere Nachteile sind sein geringes Vorkommen und sein hoher Gewinnungspreis. In den USA kommt es im Erdgas vor und wird aus diesem gewonnen. Es kann aber auch aus der Atmosphäre gewonnen werden, was jedoch mit größeren Kosten verbunden ist.

Vergegenwärtigt man sich das THTR-Core mit dem wärmeerzeugenden Kugelhaufen und dem strömenden Gas, und betrachtet man nun die dort herrschenden Temperaturen, so kann man erkennen, daß das Core ein ansteigendes Temperaturprofil in Kühlmittel-Strömungsrichtung aufweist. Das Kühlmittel hat am Coreaustritt eine mittlere Temperatur von  $750^{\circ}\text{C}$ . Die Brennelementkugeln haben eine Oberflächentemperatur von bis zu  $910^{\circ}\text{C}$  und eine Brennstofftemperatur von maximal  $1050^{\circ}\text{C}$  <sup>5</sup>. Zukünftige Projekte sehen wesentlich höhere Temperaturen vor.

Bei der Inbetriebnahme eines solchen Reaktors bzw. Wiedereinbetriebnahme nach einem mit Lufteintritt verbundenen Stillstand werden große Mengen gasförmiger Verunreinigungen wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasser, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan im Core aufgebaut. Diese Stoffe sind entweder an den Graphitoberflächen und in den Poren adsorbiert oder befinden sich im Inneren der Einbauten. Bei Erhöhung der Temperatur werden sie desorbiert, gelangen dann in den Gaskreis und werden nach und nach in der Gasreinigungsanlage aus dem Gaskreis beseitigt. Bei weiterem Ansteigen der Temperaturen wird die Desorption beschleunigt, und eindiffundierte Stoffe diffundieren aus den Einbauten wieder heraus. Ab einer gewissen stoff-

spezifischen Temperatur kommen chemische Reaktionen vor, z.B. reagiert das Wasser mit dem Kohlenstoff, wobei Wasserstoff und Kohlenmonoxid freigesetzt werden. Das Kohlenmonoxid reagiert seinerseits mit dem Wasser und bildet Wasserstoff und Kohlendioxid. Bei den hohen Brennelement-Temperaturen bilden Kohlendioxid und Kohlenstoff erneut Kohlenmonoxid. Wasserstoff kann ebenfalls mit dem Kohlenstoff reagieren und erzeugt dann Methan.

Bei laufender Gasreinigungsanlage werden Verunreinigungen ständig beseitigt. Der Pegel wird jedoch nicht Null erreichen, er pendelt sich vielmehr nach einer mehr oder minder langen Betriebszeit in ein Gleichgewicht ein. Die Zeit hierzu hängt unmittelbar von der Größe der Gasreinigungsanlage sowie von den Quellen für diese Verunreinigungen ab. Als Quelle für die Verunreinigungen können betrachtet werden: die Diffusions-, Adsorptions- und Desorptions-Vorgänge bei den verschiedenen Temperaturen der Kugelelemente und der Reflektoren, Spaltproduktfreisetzungen und Leckagen von Luft und Feuchtigkeit in den Reaktor. Weitere Quellen sind Wasserleckagen aus dem Dampferzeuger durch Rohrwandrisse sowie in dieser Arbeit erstmals nachgewiesene und der Menge nach versuchsweise abgeschätzte Permeation des Wasserstoffs durch die Rohrwandung nach seiner Bildung bei der Oxidation des Metalls mit Wasser im Inneren der Dampferzeuger. Hierüber wird später ausführlich berichtet.

Ein besonderes Augenmerk benötigt das Kohlenmonoxid. Bei den höheren Temperaturen im Reaktorcore wird seine Bildung in Anwesenheit von Kohlenstoff und Kohlendioxid thermodynamisch begünstigt. Eine Gegenreaktion findet bei den niedrigen Temperaturen z.B. am Dampferzeuger statt. Es wird dann Kohlendioxid gebildet und Kohlenstoff abgeschieden. Der Vorgang wiederholt sich beim Durchlaufen der Gase dieser unterschiedlichen Temperaturbereiche. Somit wird Kohlenstoff aus dem Bereich höherer Temperaturen in einen Bereich mit niedrigeren Temperaturen transportiert. Dieses Phänomen wird als "Massentransport" bezeichnet. Ähnlich kann das Gleichgewichtssystem aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Methan wirken.

Im folgenden werden einige im Reaktorcore auftretende chemische Reaktionen angegeben. Sie sind entnommen aus |6|, |7|, |8|, |9|. Bei Oxidation des Graphits mit Sauerstoff wird Kohlenmonoxid gebildet:



Das Kohlenmonoxid wird seinerseits mit Sauerstoff zu Kohlendioxid oxidiert:



Das Kohlendioxid reagiert mit dem Kohlenstoff, wobei abermals Kohlenmonoxid gebildet wird:



Diese Reaktion ist als Boudouard-Reaktion bekannt. Die Temperaturabhängigkeit dieser Gleichung gibt Tabelle 3 wieder.

Im heißen Core wird oberhalb 700° C die Bildung von Kohlenmonoxid bevorzugt. Am kälteren Dampferzeuger wird aber die Abscheidung von Kohlenstoff begünstigt. Dieser Tatbestand kann den oben erwähnten Massentransport aus dem Core in den Dampferzeuger verursachen.

Eine Oxidation des Graphits kann auch mit Wasser erfolgen, wobei Kohlenmonoxid und Wasserstoff freigesetzt werden:



Ähnlich wirkt Wasser auf Kohlenmonoxid, wobei dann Kohlendioxid gebildet wird:



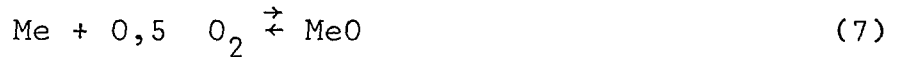
Diese ist als Wassergas-Reaktion bekannt. Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion gibt Tabelle 4 wieder.

Andererseits kann Wasserstoff den Graphit angreifen, wobei Methan gebildet wird:

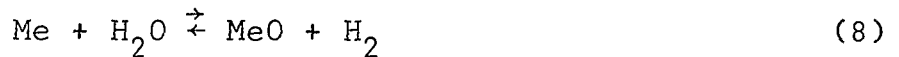


Tabelle 5 gibt die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion wieder.

Gasseitig können am Dampferzeuger folgende Reaktionen auftreten; in Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert dieser das Metall zu Metalloxid:



Auch in Gegenwart von Wasser wird Metalloxid gebildet; gleichzeitig wird Wasserstoff freigesetzt:



Vorhandene oder gebildete Oxidschichten können jedoch mit Wasserstoff unter Bildung von Wasser nach der letztgenannten Reaktion zum freien Metall reduziert werden. Oxidiert werden kann das Metall weiterhin durch Kohlendioxid, wobei Kohlenmonoxid freigesetzt wird:



Diese Reaktion zeigt zugleich die Möglichkeit einer Reduktion bereits vorhandener Oxidschichten durch Kohlenmonoxid unter Freisetzung von Kohlendioxid.

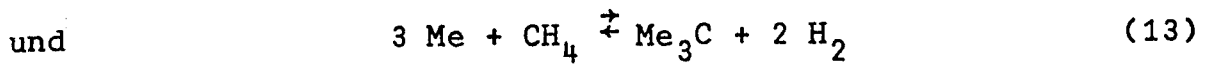
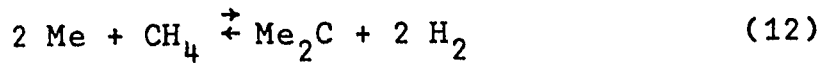
Metalloxide können aber auch durch Kohlenstoff unter Freisetzung von Kohlenmonoxid reduziert werden:



Das freie Metall begünstigt durch katalytische Einwirkung den Ablauf der Reaktion (3) in Richtung nach links. Es wird also Kohlenstoff abgeschieden. Der Kohlenstoff kann dann in das Metall einwandern und mit diesem unter Bildung von Karbiden reagieren, was eine Veränderung der Materialeigenschaften bedeutet:



Das Metall kann aber auch in Anwesenheit von Methan mit diesem unter Bildung von Karbiden und Freisetzung von Wasserstoff reagieren:

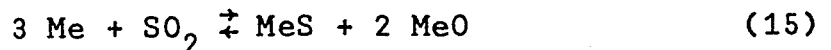


Tabellen 6 und 7 geben die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktionen für Eisen wieder.

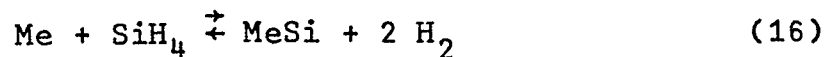
Gibt man dem Kühlgas Schwefelwasserstoff hinzu, so reagiert der Schwefelwasserstoff mit dem Metall unter Bildung von Metallsulfiden und Freisetzung von Wasserstoff:



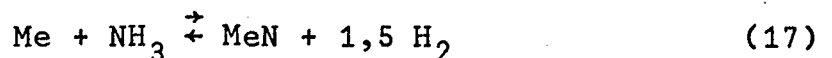
Metallsulfide können auch durch Schwefeldioxid erzeugt werden unter zusätzlicher Bildung von Metalloxiden:



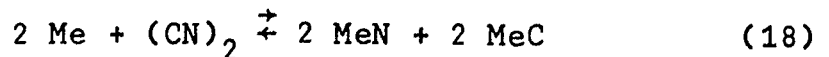
Gibt man dem Kühlgas andererseits Silane ( $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ) hinzu, so bindet sich das Metall mit dem Silizium unter Freisetzung von Wasserstoff:



Bei Zugabe von Ammoniak bilden sich Nitride, und Wasserstoff wird freigesetzt:



Bei einer Zugabe von Zyngas bilden sich Nitride und Karbide:



Bei einer Zugabe von Stickstoffoxiden bilden sich Nitride und Oxide:



Sind im Kühlgas andere Verunreinigungen vorhanden, z.B. in Strukturmaterialien vorhandene Elemente, welche erst bei hohen Temperaturen und nach langen Betriebszeiten in das Kühlgas gelangen, oder Spaltprodukte, welche zum Teil den Brennstoff verlassen, so können sich diese in den Führungsrohren oder auf dem Dampferzeuger niederschlagen. Diese Erscheinung wird

als plate-out bezeichnet. In so einem Fall muß mit einer Reaktion eines Teils dieser Elemente mit dem Metall gerechnet werden.

Die Vielfalt der hier auftretenden Reaktionen läßt sich unter Berücksichtigung der thermodynamischen Gleichgewichte, ihrer Wirksamkeit und ihrer gegenseitigen Beeinflußbarkeit nur schwer abschätzen.

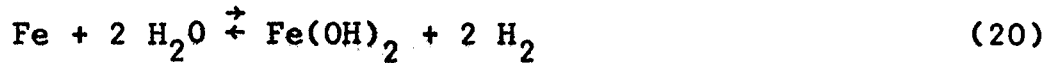
### C. Chemie des sekundären Wasser- bzw. Dampfkreislaufs

In den Rohrbündeln des Dampferzeugers wird Wasser von  $180^{\circ}\text{C}$  auf  $535^{\circ}\text{C}$  erhitzt <sup>[5]</sup>. Das Wasser wird im Vorwärmer erwärmt, in dem Verdampfer zum Sieden gebracht und anschließend in dem Überhitzer überhitzt. Die Wechselwirkung Wasser/Metall ist von wesentlicher Bedeutung und wird im folgenden näher betrachtet.

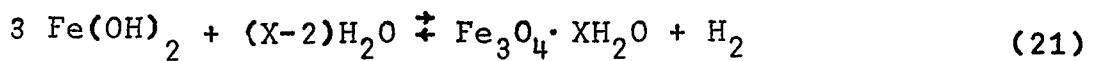
Zuerst wird das Metall (Eisen) mehr oder weniger zusammen mit Legierungselementen, wie Kohlenstoff, Chrom, Nickel, Molybdän usw), in Berührung mit Wasser oxidiert. Dieser Vorgang hängt stark von der Temperatur und von der Zusammensetzung des metallischen Werkstoffes ab. Bei niedrigen Temperaturen, also bis  $400^{\circ}\text{C}$ , ist die Oxidationsrate gering. Die gebildete Oxidschicht ist relativ stabil und auf dem Grundwerkstoff festhaftend. Dies ist aus Messungen der Wasserstoff-Freisetzung ersichtlich (vgl. hierzu Kapitel H). Höhere Temperaturen ergeben höhere Oxidationsraten, und die erzeugte Oxidschicht ist weniger gut haftend. Ferritische Stähle werden bis zu einer Temperatur von  $550^{\circ}\text{C}$  eingesetzt. Für höhere Temperaturen kommen austenitische Chrom-Nickel-Stähle zum Einsatz.

Weniger gut haftende Schichten werden mit dem Wasser- bzw. Dampfstrom vom Metall abgetragen und an anderen Stellen des Kreislaufs abgelagert. Sind die Oxidationsprodukte im Dampferzeuger aktiviert, so erfordert diese Abtragung Sicherheitsmaßnahmen zum Schutze der Menschen und der Umwelt. Eine dicke und festhaftende Oxidschicht bedeutet andererseits eine Verschlechterung des Wärmeübergangs vom Gaskreis zum Dampfkreis, was mit einer Erhöhung der Wandtemperaturen und damit auch mit einer Erhöhung der Korrosionsrate verbunden ist.

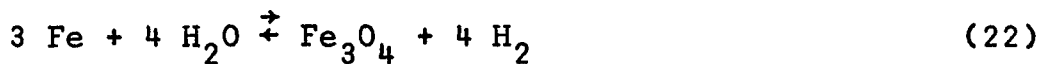
Am meisten gefährdet ist die Verdampfungszone bei ihren Wanderrungen oder Schwingungen, also bei wechselweiser Beaufschlagung der Rohrwand mit Wasser oder Dampf. Die Beherrschung dieser Situation erfordert besondere konstruktive Sorgfalt, da andernfalls eine verstärkte Korrosion zu erwarten ist. Schwingungen müssen auch aus Festigkeitsgründen für den ganzen Dampferzeuger vermieden werden. Die hierbei auftretenden Reaktionen sind <sup>[6]</sup>, <sup>[8]</sup>; Wasser mit Eisen bis  $120^{\circ}\text{C}$ . Es bildet sich Eisen-II-Hydroxid, und Wasserstoff wird freigesetzt:



Oberhalb  $120^\circ \text{C}$  bildet sich aus Eisen-II-Hydroxid Magnetit mit angelagertem Wasser. Auch hierbei wird Wasserstoff freigesetzt:



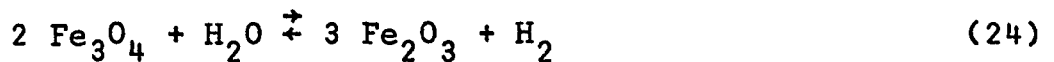
Überhitzter Wasserdampf bis  $570^\circ \text{C}$  reagiert mit dem Eisen unter Bildung von Magnetit und Freisetzung von Wasserstoff:



und oberhalb  $570^\circ \text{C}$  bildet sich Wüstit unter Freisetzung von Wasserstoff:



Weitere Reaktionen sind:



wobei Hämatit gebildet wird, sowie



Reines Wasser dissoziiert zu einem gewissen Grade nach der Reaktion:



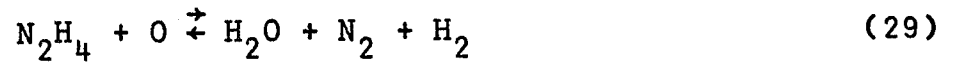
In einem Strahlungsfeld wird die Dissoziation des Wassers begünstigt, was als Radiolyse bekannt ist:



Zur Linderung des Metallangriffs durch Senkung des Dissoziationsgrades des Wassers werden diesem Zusätze wie Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Ammoniak und Hydrazin beigegeben, wobei die Verwendung von Ammoniak bevorzugt wird. Diese erhöht noch die Alkalinität des Wassers:



Hydrazin hat die Aufgabe, evtl. vorhandenen oder gebildeten Sauerstoff aus dem Wasser durch chemische Bindung zu beseitigen:



Hieraus ist ersichtlich, daß eine Vielzahl von Erscheinungen wirksam sind.

D. Physikalische und chemische Erscheinungen sowohl an Grenzflächen als auch innerhalb von Festkörpern

Theorien:

Nähert sich ein Atom oder ein Molekül einem anderen, in einer Grenzfläche eines Festkörpers befindlichen Atom, so hat zunächst das erstgenannte eine kinetische und eine potentielle Energie in Form von rotatorischen und evtl. inneren Schwingungsenergien. Die potentielle Energie nimmt bei Annäherung ab, steigt jedoch nach Erreichen einer kritischen, von Atomradien der sich gegenüber befindlichen Elemente bzw. Elementgruppierungen abhängigen Entfernung wieder steil an. Das sich in Bewegung befindliche System kann dann zurückgestoßen werden oder aber, bei Verlust eines Teils seiner Energie, in der Nähe des Stoßpartners bzw. der Stoßpartner verbleiben. Die kinetische Energie und ein Teil der rotatorischen Freiheitsgrade gehen dann verloren <sup>|10|</sup>.

Betrachtet man die Situation eines auf diese Weise an die Grenzfläche gelangenden Atoms, so können folgende Erscheinungen auftreten: Zuerst kann das Atom zurückgestoßen werden; die Wechselwirkung war dann nur vorübergehend. Es kann aber auch an der Grenzfläche verbleiben und eine Grenzschicht bilden; es ist dann adsorbiert. In der Grenzschicht kann das adsorbierte Atom bzw. Molekül zwei-dimensionale Bewegungen durchführen. Dann wechselt es seinen Platz ständig, kann sich jedoch aus der Grenzschicht nicht entfernen (Oberflächendiffusion). Bei bestimmten kristallographischen Konfigurationen, welche an Grenzflächen von Festkörpern anzutreffen sind, besteht die Möglichkeit, daß nur ein-dimensionale Bewegungen des adsorbierten Atoms oder Moleküls durchführbar sind. Es kann aber auch so stark an die Festkörper-Atome gebunden sein, daß translatorische Bewegungen nicht mehr möglich sind. Dann können nur noch rotatorische Bewegungen und Schwingungen durchgeführt werden. Das Atom bzw. Molekül sitzt nun in einer Potentialmulde, welche durch die Wechselwirkung der Grenzschicht und der Grenzfläche zustande kommt. Die hierbei verlorene Energie wird als Wärme abgegeben <sup>|11|</sup>.

Es spielen hier u.a. Dipolmomente bzw. Polarisierbarkeit und Valenzkräfte eine Rolle. Im letztgenannten Fall spricht man von Chemisorption, während man beim Nichtvorhandensein von Valenzkräften von Physisorption spricht <sup>[12]</sup>.

Ist eine monoatomare oder monomolekulare Schicht physisorbiert, so können sich weitere Schichten bilden. Andererseits kann eine physisorbierte Schicht chemisorbiert, d.h. chemisch an die Grenzfläche gebunden werden <sup>[12]</sup>.

Die Adsorption kann man als einen Vorgang definieren, welcher an Grenzflächen mehrphasiger Systeme unter gegenseitiger Beeinflussung der aus verschiedenen Phasen stammenden Stoffe hinsichtlich ihrer Energiezustände an diesen Grenzflächen auftritt. Weiterhin kann man hier eine Grenzschrift, die aus zwei oder mehr Atomlagen besteht, als eine neue zwei-dimensionale Phase definieren <sup>[10]</sup>. Unter anderem "stellt Adsorption den Primärschritt bei den Korrosionserscheinungen dar; sie ist die Voraussetzung für jede durch einen Festkörper katalytisch gesteuerte Reaktion" <sup>[13]</sup>. Diese Formulierung kann erweitert werden auf die Permeationsvorgänge mit den hier implizierten Diffusionsvorgängen.

Die thermodynamischen Größen (Temperatur, Druck, Enthalpie und Entropie sowie chemisches Potential) beherrschen das Geschehen. Erhöht man die Temperatur einer erzeugten Grenzschrift, so werden physisorbierte Stoffe zum Teil und bei genügend hohen Temperaturen ganz desorbiert. Auch chemisorbierte Stoffe können hierdurch desorbiert werden. Umgekehrt wirkt der Druck. Seine Erhöhung begünstigt die Adsorption, während bei Ultrahochvakuum alle adsorbierten Stoffe u.U. desorbiert werden können <sup>[12]</sup>.

Für die Berechnung des Physisorptionspotentials wird in <sup>[10]</sup> angegeben:

$$P_{ij} = C_1 s_{ij}^{-6} + C_2 s_{ij}^{-8} + C_3 s_{ij}^{-10} + R s_{ij}^{-12} \dots$$

(30)

Hierbei ist  $P_{ij}$  der Verlust an Potentialenergie, welche bei Annäherung zweier Teilchen  $i$  und  $j$  aus dem Unendlichen bis zu der interatomaren Entfernung  $s$  auftritt. Die Konstanten  $C_1$ ,

$C_2$  und  $C_3$  stellen die Dipol-Dipol-, Dipol-Quadrupol- und Quadrupol-Quadrupol-Koeffizienten dar und können durch quantenmechanische Näherungsansätze, welche dort angegeben sind, berechnet werden.  $R$  ist die Konstante zur Berechnung der zwischenatomaren Abstoßungskräfte.

Moesta <sup>|12|</sup> gibt für eine quantenmechanische Näherung der Adsorptionsenergie die folgende Gleichung an:

$$E_{\text{ads}} = (1-F) (W_a W_m)^{0,5} \cdot S_{\text{am}} + F(e\phi_e + e^2/R - eV) \quad (31)$$

Hierbei sind

- $F$  = Anteil der ionischen Bindungsenergie im Verhältnis zur gesamten Bindungsenergie;
- $a$  = Adsorbat, das Fremdatom in der Grenzschicht
- $m$  = Adsorbens, das Wirtatom in der Grenzfläche
- $W$  = Sublimationswärme
- $S$  = Orbitalstärke, die Überlappung der Elektronenwolken, also die Stärke der kovalenten Bindung. Es hängt von der Größe der Exzentrizität der Wellenfunktion des Valenzorbitals ab
- $e\phi_e$  = Elektronenaustrittsarbeit
- $e^2/R$  = Arbeit zur Entfernung eines Ions von der Grenzschicht ins Unendliche
- $V$  = Ionisierungsenergie, welche freigesetzt wird, wenn ein Ion und ein Elektron sich im Unendlichen wieder treffen.

Zur Berechnung werden experimentelle Befunde für  $W$ ,  $S$ ,  $e\phi_e$  und  $V$  sowie Modelle für die Abschätzung des Bindungsabstandes  $R$  benötigt.  $F$  wird aus den relativen Elektro-Negativitäten  $x$  der beteiligten Atome  $A$  und  $B$  berechnet,

$$F = 16 \left| x_A - x_B \right| + 3,5 \left| x_A - x_B \right|^2 \quad (32)$$

Die Adsorptionsenergie kann experimentell bestimmt werden, indem man z.B. die Druckabhängigkeit der Konzentration eines adsorbierten Gases bei mehreren konstanten Temperaturen, dann aber im Gleichgewichtsfalle, ermittelt. Diese Abhängigkeit wird als Isotherme bezeichnet <sup>|12|</sup>. Isothermen können auch gravi-

metrisch mit sehr empfindlichen Waagen und relativ großen adsorbierenden Oberflächen ermittelt werden <sup>|10|</sup>. Andererseits kann kalorimetrisch die Adsorptionswärme bestimmt werden. Bei der Chemisorption in Metall-Metall-Systemen müssen schwierigere Methoden angewendet werden, z.B. Desorptionsbestimmungen bei höheren Temperaturen <sup>|12|</sup>. Wird in einem Gas-Metall-System das Gas adsorbiert, so kann dieses in der Grenzschicht verbleiben. Seine Fähigkeit, mit anderen Gasen zu reagieren, hat sich u.U. geändert. Dies hat zur Folge, daß die Kinetik chemischer Reaktionen in dieser Grenzschicht verändert ist. Im Falle einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit spricht man von einer Katalyse, und zwar in diesem Falle von einer heterogenen Katalyse, weil hier mehr als eine Phase, das sind Gas und Feststoff, beteiligt ist. Der Grund für diese Erscheinung ist, daß die Aktivierungsenergie für die chemische Reaktion in der adsorbierten Phase erniedrigt wird <sup>|14|</sup>. Wird das Reaktionsprodukt nicht fest an der Grenzfläche gebunden, also dieses die Grenzschicht leicht verlassen kann, so kann sich dieser Vorgang fortsetzen. Die chemische Reaktion wird dann hierdurch beschleunigt.

Nach Baladin <sup>|14|</sup> treten mehrere Atome in der Grenzfläche einzeln mit einzelnen Atomen bzw. einzelne Atome in Molekülen in Wechselwirkung. Die Moleküle erleiden dabei Verformungen, und die Bindungen ihrer Atome untereinander werden gelockert. Hierdurch wird die Aktivierungsenergie der Gasatome oder Moleküle für chemische Reaktionen gesenkt. Die Reaktion wird dann beschleunigt, also heterogen katalysiert. Die Stoffspezifität ist durch die Gitterstruktur in der Grenzfläche sowie durch die geometrischen Abmessungen der Atome sowohl in der Grenzfläche als auch in der Grenzschicht bedingt. Die Geschwindigkeit der Katalyse wird durch die Art der Wechselwirkung beeinflusst.

Ist das Reaktionsprodukt ein Feststoff, so kann es die Grenzschicht nicht verlassen. Es kann zu einer örtlichen Konzentration kommen, wobei kleine Anhäufungen von einigen Atomen entstehen. Oberflächen-Diffusion spielt hier eine wesentliche Rolle. Wird eine Anhäufung größer als eine kritische <sup>|11|</sup>, so dient diese als Zentrum für weiteres Wachstum. Ein Keim ist nun entstanden. Dieser wächst in verstärktem Maße auf Kosten von einzelnen Ab-

scheidungen oder kleinen Anhäufungen in der Nähe weiter. Andererseits kann das adsorbierte Gas oder das Reaktionsprodukt in den Feststoff gelangen. Hierauf kann u.U. ein Diffusionsprozeß folgen.

Will man den Durchtritt von Gasen, d.h. die Permeation und die hierin inbegriffene Diffusion, durch Membrane betrachten, wobei diese aus einem beliebigen Material bestehen kann (z.B. aus Stahl), so bietet sich nach <sup>[15]</sup> die erste Ficksche Beziehung an:

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (33)$$

Hierbei sind

$J$  = Diffusionsstrom durch eine Einheitsfläche des Festkörpers im stationären Zustand

$c$  = Konzentration des Gases

$D$  = Diffusionskoeffizient

$x$  = Ortsordinate in dem Festkörper

Setzt man voraus, daß  $D$  unabhängig von der Konzentration ist, und daß für die Gas-Konzentration in der Membrane als Funktion vom Druck die folgende Beziehung (Henry'sches Gesetz) angegeben werden kann,

$$c = \zeta p, \quad (34)$$

wobei  $p$  den Gasdruck darstellt und  $\zeta$  eine Konstante ist, so ergibt sich die Beziehung

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\Delta c}{h} = \frac{\zeta \Delta p}{h}, \quad (35)$$

wobei  $h$  die Membrandicke ist.

Mittels Gleichung (33) erhält man dann

$$J = - D \zeta \frac{\Delta p}{h} = - P \frac{\Delta p}{h} \quad (36)$$

Die so ermittelte Konstante  $P = D\zeta$  wird als Permeationskonstante definiert.

Bei der Permeation von Gasen durch Membrane kann unter bestimmten Bedingungen eine gewisse Zeit verstreichen, ehe sich ein Gleichgewicht der hindurchtretenden Gasmenge einstellt. Diese Zeit  $\tau$ , Induktionszeit genannt, ermöglicht es, den Diffusionskoeffizienten nach der folgenden Beziehung zu ermitteln<sup>|15|</sup>:

$$\tau = \frac{h^2}{6D} \quad (37)$$

Die Beziehungen (36) und (37) lassen sich nach<sup>|15|</sup> unmittelbar aus dem zweiten Fickschen Gesetz ableiten:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (38)$$

wobei Gleichung (36) den stationären und Gleichung (37) den instationären Anteil des Vorgangs darstellen.

Für die Druckabhängigkeit der Permeabilität zweiatomiger Gase bei gleicher Wandstärke einer Membrane und konstanter Temperatur gibt<sup>|16|</sup> an:

$$P = K(p_1^{1/2} - p_2^{1/2}) \quad (39)$$

wobei  $p_1$  den Gasdruck vor dem Durchtritt und  $p_2$  den Gasdruck nach dem Durchtritt der Membrane darstellen. Die Wurzelbeziehung ist dadurch bedingt, daß die zweiatomigen Gase beim Durchtritt durch das Metall in Atome oder Ione gespalten werden. Im System Fe-H gilt diese Gleichung für sehr hohe ( $>> 100$  bar) und sehr niedrige ( $< 10^{-2}$  bar)  $p_1$  jedoch nicht<sup>|16|</sup>.

Nach<sup>|15|</sup> kann für die Temperaturabhängigkeit der Permeation bei konstantem Druck und gleicher Wandstärke die Arrhenius-Beziehung angegeben werden:

$$p = p_0 e^{-E/RT} \quad (40)$$

Hierbei ist  $p_0$  eine Konstante.  $E$  stellt die für den Eintritt einer bestimmten Reaktion notwendige Energie, die sogenannte Aktivierungsenergie dar.  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur.

Die Arrhenius-Beziehung gilt auch nach <sup>|15|</sup> für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (41)$$

Für die Permeation und Diffusion von Wasserstoff durch Stahl gibt <sup>|15|</sup> die folgende Beziehung an:

$$P = 10 D S, \quad (42)$$

wobei S die Löslichkeit von Wasserstoff in Stahl darstellt (vgl. hierzu Henrysches Gesetz oder Gl. (36)).

Die Wasserstoff-Löslichkeit in Stahl ist nach <sup>|15|</sup> vom Druck wie folgt abhängig:

$$S = k p^{1/2} \quad (43)$$

Hierbei ist k eine Konstante, und p stellt den Wasserstoffdruck in der Gasphase dar.

Um die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion zu beschreiben, kann man nach <sup>|17|</sup> die Arrhenius-Beziehung meist mit ausreichender Genauigkeit anwenden:

$$K = A e^{-E_{\text{exp}}/RT} \quad (44)$$

Hierbei stellt A den Vorexponential- oder den Frequenz-Faktor dar und ist, ebenso wie  $E_{\text{exp}}$ , die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie, unabhängig von der Temperatur.

In einigen Fällen ist der Frequenzfaktor, insbesondere wenn die Aktivierungsenergie niedrig ist, doch merklich temperaturabhängig <sup>|17|</sup>. Dann kann man für Gl.(44) schreiben:

$$K = a T^n e^{-E_0/RT}, \quad (45)$$

wobei  $E_0$  jetzt die Schwellenergie für eine Reaktion darstellt und  $a T^n$  die Temperaturabhängigkeit des Vorexponential-Faktors angibt <sup>|17|</sup>.

Ein Vergleich der logarithmischen Formen der Gl. (44) und (45) zeigt folgendes:

$$E_{\text{exp}} = E_0 + n R T \quad (46)$$

## E. Wechselwirkung, Theorie und Experimente

Im vorhergehenden Kapitel D wurden einige im Zusammenhang mit dieser Arbeit bedeutsame Theorien kurz behandelt.

In diesem Kapitel werden einige experimentelle Arbeiten besprochen, die als Vorläufer dieser Arbeit betrachtet werden können. Es wird weiterhin auf die hier vorliegenden Besonderheiten unter Berücksichtigung der theoretischen Zusammenhänge eingegangen. Aufgeführt werden die Gedankengänge, die bei der Konzipierung der Experimente bedeutsam erschienen. Das Ziel ist, eine experimentelle Bestätigung für einige Theorien zu finden. Zunächst werden die oben erwähnten Arbeiten aufgeführt.

So haben Schenk und Maschlanka <sup>|18|</sup> eingehende Untersuchungen durchgeführt hinsichtlich des katalytischen Einflusses von Eisen auf die Kohlenstoffablagerung aus Kohlenmonoxid bei 550° C sowie hinsichtlich der Auswirkungen von Zusätzen, welche - sei es vorübergehend oder dauerhaft - als hemmend auf die Boudouard-Reaktion (Gl. (3)) wirken. Diese Stoffe werden als Inhibitoren bezeichnet. Im einzelnen handelt es sich um H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, (CN)<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub>.

Die Gleichgewichtskonstante K für Gl. (3) in Abhängigkeit von der Temperatur ( $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ ) ist in Tabelle 3 angegeben.

Experimentelle Arbeiten im Rahmen des OECD DRAGON-Projektes <sup>|19|</sup> zeigten eine maximale Kohlenstoffablagerungsrate aus Kohlenmonoxid auf Eisen im Bereich von 500 bis 550° C. Ebenfalls von DRAGON durchgeführte theoretische Betrachtungen führten zu der Aussage, daß in einem verunreinigten Reaktorkühlgas das Verhältnis

$$x = CO/CO_2 = H_2/H_2O \quad (47)$$

eine wichtige Größe ist. Sie gibt an, ob die Gasmischung auf Eisen oxidierend ( $x < 7$ ) oder auf Eisenoxid reduzierend wirkt ( $x > 7$ ). Weiterhin liegen Hinweise darüber vor, daß die Temperatur der maximalen Ablagerungsrate von 550° C abweicht, wenn die Partialdrücke der Gase merklich kleiner sind als die, welche bei den zuletzt erwähnten experimentellen Arbeiten vorlagen.

Die Wahl der Verunreinigungskonzentrationen ist bei experimentellen Arbeiten von besonderer Bedeutung. Die Philosophie kann hierbei in zwei Richtungen vorschreiten. Eine Möglichkeit ist, die in einem typischen Reaktor vorliegenden Verunreinigungskonzentrationen als Orientierungs- und Ausgangspunkt zu wählen. Diese Werte sind entsprechend den bei den neu in Betracht gezogenen Reaktoren zu modifizieren und Experimente in Loops oder einfacher in analogen Laborversuchen durchzuführen. Die Versuchszeiten müssen in solchem Fall sehr lang sein, etwa in der Größenordnung einer Reaktorlebensdauer.

Die andere Möglichkeit ist die Wahl von Kurzzeitexperimenten, welche jedoch, um einigermaßen relevante Ergebnisse zu erhalten, mit hohen Verunreinigungskonzentrationen durchzuführen sind. Dieses Vorgehen hat seinen wesentlichen Vorteil darin, daß genügend große Mengen an Daten und Ergebnissen mit nicht allzu großem apparativen und zeitlichen Aufwand gewonnen werden können. Anhand dieser Erkenntnisse können dann die notwendigen Konsequenzen gezogen bzw. wichtige Maßnahmen ergriffen werden.

Eine offene Frage liegt jedoch auf der Hand: Haben die bei den Untersuchungen auftretenden Reaktionen eine Art Schwelle, sowohl hinsichtlich der Partialdrücke der Verunreinigungen als auch hinsichtlich der Versuchsdauer, was sich im letzteren Fall in einer Art Inkubationszeit äußert? Wenn ja, dann stellt sich die Frage, wo liegt die Schwelle bzw. liegen die Schwellen? Liegt eine Schwelle vor, so ist es wichtig zu wissen, ob diese (z.B. im Falle ihrer Abhängigkeit vom Partialdruck eines bestimmten Stoffes) oberhalb des für das Experiment gewählten Partialdruckes, zwischen dem im Experiment gewählten und im Reaktorbetrieb vorliegenden oder unterhalb des im letzten Falle genannten Wertes liegt.

Eine weitere wesentliche Frage ist, ob an einer bestimmten chemischen Reaktion ein Stoff oder mehrere beteiligt sind. Wenn letzteres der Fall ist, welchen Beitrag hat jeder einzelne Stoff und wie beeinflussen sich diese gegenseitig, z.B. katalytisch?

Diese Fragen allein theoretisch zu beantworten ist kaum möglich, weil die thermodynamische Überlegung auf experimentelle

Ergebnisse sowie empirische Betrachtungen angewiesen ist, und die Quanten-Mechanik nur in seltenen Fällen (z.B. bei der Reaktion  $H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H$  <sup>[17]</sup>) in der Lage ist, theoretische Voraussagen zu machen. Unter diesen Umständen sind experimentelle Arbeiten unumgänglich.

In Kapitel A war der Umstand der Anwesenheit von Kohlenmonoxid im Kühlgas eines graphitmoderierten Hochtemperaturreaktors dargestellt; ferner wurde dessen Eigenschaft hervorgehoben (S. 5), bei niedrigen Temperaturen (wie sie im Dampferzeuger vorliegen) zur Abscheidung von Kohlenstoff zu neigen, wobei Kohlendioxid gebildet wird, welches seinerseits im Reaktorcore bei vorliegenden höheren Temperaturen den Graphit unter erneuter Bildung von Kohlenmonoxid angreift und somit zu einem Massentransport aus dem Core in den Dampferzeuger führen kann.

Für das DRAGON-Projekt wurden eingehende Untersuchungen bei höheren Verunreinigungskonzentrationen und relativ kurzen Versuchszeiten durchgeführt; theoretische Zusammenhänge für die Abhängigkeit von Partialdruck und Temperatur der auftretenden chemischen Reaktionen wurden aufgestellt.

Jedoch die Frage nach dem Verhalten von echten Dampferzeugerrohren unter möglichst realistischen Reaktorbedingungen führte dazu, hier ein Programm für Langzeituntersuchungen (10 000 Stunden) mit nicht allzu hohen Verunreinigungskonzentrationen (1000 vpm CO) aufzustellen, die nötige Apparatur aufzubauen und Experimente durchzuführen, in welchen Rohrkapseln aus für den THTR vorgeschlagenen Werkstoffen einem für den Reaktor in Betracht kommenden Temperaturbereich unter ständiger Beaufschlagung mit Wasser im Inneren und einem Argon-Strom außen mit 0,1% Kohlenmonoxid-Zusatz ausgesetzt waren. Argon wurde als Ersatz für Helium wegen des niedrigeren Preises und der leichteren Handhabung gewählt.

Bereits die ersten Vorversuche haben einerseits gezeigt, daß am Stahl bei Dampferzeugerbetriebstemperaturen, allerdings im 100%igen Kohlenmonoxid, sehr rasch Kohlenstoffabscheidungen auftreten; andererseits zeigten sie, daß der durch die Reaktion von Wasserdampf mit Eisen im Inneren der Kapsel freigesetzte Wasserstoff ohne Mühe durch die Rohrwand tretend in den primären

Kühlkreis gelangt. Interessierte Kreise wurden sich in diesem Zusammenhang erstmals der Bedeutung der Frage nach dem Wasserdurchtritt bewußt. Sein Ausmaß zu ermitteln, seine Wechselwirkungen mit Stoffen im Primärkreis, insbesondere seine Auswirkung bei eventuell auftretender Kohlenstoffabscheidung am Dampferzeuger sowie gegebenenfalls sich zeigender Aufkohlungserscheinungen an Rohrwerkstoffen festzustellen, bildeten bei den nachfolgenden Untersuchungen den Schwerpunkt.

## F. Beschreibung des Versuchsstandes

Die Festlegung der Versuchsdauer auf 10 000 Stunden sowie die Notwendigkeit, mehrere in Frage kommende Werkstoffe bei verschiedenen Temperaturen (400 bis 620<sup>o</sup> C) zu untersuchen, machten es erforderlich, nach Festlegung der Art der Versuchsdurchführung einen Versuchsstand mit mehreren Meßzellen aufzubauen. Regel- und Überwachungsgeräte, Schreiber, ein Hygrometer und ein Gaschromatograph, Armaturen, Manometer, Ventile, Strömungsmesser und andere Kleingeräte wurden besorgt. Eine Gasreinigungsanlage, die vom DRAGON-Projekt gebaut worden war, wurde erworben. Die Meßzellen sowie weitere Zusatzgeräte wurden konstruiert und in der mechanischen Werkstatt des Institutes hergestellt. Der Bedarf an elektrischen und elektronischen Geräten wurde in Zusammenarbeit mit dem Elektronik-Labor aufgestellt. Sie wurden dann gekauft, einige in diesem Labor hergestellt und an den Versuchsstand angeschlossen.

Um den zeitlichen Verlauf der Wasserstoff-Freisetzung besser erfassen zu können, war es notwendig, in relativ kurzen zeitlichen Abständen die aus den verschiedenen Meßzellen heraustretenden Gase mittels des Gaschromatographen zu analysieren. Eine Gasanalyse dauert etwa 8 Minuten, so daß alle 10 Minuten eine Probe aus den Meßzellen nacheinander durch manuelle Umschaltung entnommen und analysiert werden kann, was bei 9 in Betrieb befindlichen Meßzellen 90 Minuten je Zyklus bedeutet. Die Analyseergebnisse, die in Form von Schrieben vorlagen, wurden zu späteren Zeitpunkten quantitativ ermittelt und dann gelegentlich in Diagrammen aufgetragen. Es wurde so verfahren, daß alle drei bis sechs Stunden eine Gasanalyse je Meßzelle ausgewertet wurde. Durch die Konstruktion eines automatisch arbeitenden Mehrwegeventils, welches die Aufgabe eines Meßstellen-Umschalters hat, wurde die manuelle Umschaltung überflüssig. Die mechanischen Teile wurden in der mechanischen Werkstatt und die elektrischen Teile im Elektroniklabor des Institutes hergestellt. Nach dem Einbau des Mehrwegeventils stellte sich heraus, daß - bedingt durch die Ungenauigkeiten der sowohl im Gaschromatographen als auch in der Steuereinheit des Mehrwegeventils eingebauten Zeituhren - ein Synchronlaufen der beiden Geräte über längere Zeiträume nicht möglich

war. Aus diesem Grunde wurden Signale direkt aus der Steuereinheit des Gaschromatographen übernommen. Durch diese Maßnahmen konnte die Probeentnahme aus verschiedenen Meßzellen nacheinander und die Gasanalyse vollautomatisch durchgeführt werden. Die Automatisierung hatte den weiteren Vorteil, daß durch die zyklische Probeentnahme und den ununterbrochenen Betrieb alle 90 Minuten ein Meßwert für eine bestimmte Meßzelle ermittelt, d.h. die zeitlichen Verläufe besser verfolgt werden konnten. Der Aufbau eines weiteren Versuchsstandes mit 8 Meßzellen wurde für den Prozeßwärmereaktor in Angriff genommen. Ausheizbare Ventile eigener Bauart wurden hier verwendet. Voruntersuchungen wurden an diesem zum Teil fertiggestellten Versuchsstand durchgeführt.

Um die langwierige manuelle Auswertung der Wasserstofffreisetzung zu umgehen, wurden Überlegungen von anderer Seite im Hause angestellt, notwendige Arbeiten durchgeführt und einige Zusatzgeräte besorgt, um den Gaschromatographen an den seit einiger Zeit zur Verfügung stehenden Rechner PDP 15 anzuschließen und so die Auswertung der Analyse-Ergebnisse mit der richtigen Zuordnung zu den Proben jederzeit abrufbar zu bewerkstelligen. Das Vorhaben wurde mittlerweile verwirklicht <sup>33</sup> und z.T. erprobt. Es würden dann nach Vollendung des Versuchsstandes II insgesamt 18 Meßzellen mit automatischem Betrieb und automatischer Auswertung zur Verfügung stehen.

Der Versuchsstand befindet sich in einer Ecke der kalten Halle des Instituts für Reaktorentwicklung (Abb. 1 und Foto 1). In der Mitte einer Fläche von  $6 \times 12 \text{ m}^2$  stehen die Meßzellen in zwei Reihen parallel zur Hallen-Längsachse. Der Abstand zwischen den Reihen beträgt 1 m, zwischen den Meßständen 30 cm. Der Versuchsstand I mit 10 Meßzellen und der Versuchsstand II mit 8 Meßzellen liegen 3 m auseinander und gewähren so Raum für einen breiten Gang und für die Aufstellung der Gasversorgungseinheit des Versuchsstandes I.

An der stirnseitigen Wand steht der Gaschromatograph I mit einem Abstand von 1,5 m zu den Meßzellen. Von diesem Punkt aus gesehen stehen rechts zu den Reihen im Bereich der 10 Meßzellen und 2 m von diesen entfernt die Schalt-, Regel- und Überwachungspulte der beiden Versuchsstände (Foto 2 und 3 zeigen die Vorder- und Rückseite des Pultes für den Versuchsstand I).

Auf der linken Seite an der nordseitigen Wand befinden sich in einem Abstand von etwa 1,5 m zu den Meßzellen Reihen von Geräteschränken und Arbeitstischen, ebenfalls im Bereich des Versuchsstandes I. Auf dieser Seite im Bereich des Versuchsstandes II befinden sich der Gaschromatograph II und die Gasreinigungsanlage II. Diesen gegenüber, jenseits der 8 Meßzellen, stehen weitere Arbeitstische. Der Versuchsstand II grenzt in der Längsrichtung an einen HF-Generator, der sich in einem aus Blechabschirmung bestehenden Raum befindet. Rechts neben diesem ist der Zugang zu dem Versuchsstand. Der HF-Generator mit seiner Leistung von etwa 25 kW kann u.U. für Versuche bei Temperaturen oberhalb 1000° C benutzt werden. Zur Hallenmitte ist der Versuchsstand durch eine 4 m hohe und 50 cm breite Mauer gegen die vom dortigen Experiment stammende Strahlung abgeschirmt. Wie aus Abb. 1 weiterhin ersichtlich ist, steht in der Nähe der Meßzellen II und VII zwischen den Reihen die Gasverteilungseinheit des Versuchsstandes I. Die Gasverteilungseinheit des Versuchsstandes II steht in der Nähe der Meßzellen XII und XVI ebenfalls zwischen den Reihen (Foto 4). Foto 5 zeigt den stirnseitig angeordneten Gaschromatographen des Versuchsstandes I mit einem Schreiber. Im folgenden werden einige Einrichtungen beschrieben.

### 1. Das Gestell

Ein Meßstand besteht aus einem Gestell mit den Abmessungen 50 x 50 x 300 cm<sup>3</sup>. Auf einer unteren Ebene ist die Dampfversorgungseinheit untergebracht; auf einer Zwischenebene, 70 cm über dem Boden, steht die Meßzelle. Sie besteht u.a. aus einem Flanschenpaar, einer Probe und einem einseitig halbkugelförmig geschlossenen Quarzrohr. Ein in vertikaler Richtung verfahrbarer Ofen wird im Versuch herabgesenkt, so daß er das Quarzrohr mit der Probe ganz umschließt und auf dem Flansch ruht. Eine obere Endebene und die Zwischenebene dienen der Befestigung von zwei Führungsstangen, welche es ermöglichen, den Ofen mit seiner Achse in der Meßzellen-Längsachse zu halten und ihn in dieser Lage vertikal zu bewegen. In der oberen Endebene sind Kettenräder angebracht. Eine Kette, die einerseits mit dem Ofen und andererseits mit einem dem Ofen angepaßten

Gegengewicht verbunden ist, gestattet es, bei Bedarf den Ofen aufwärts oder abwärts zu bewegen.

## 2. Der Ofen

Der Ofen besteht aus einem inneren Keramik-Gewinderohr, dessen Durchmesser außen 90 mm, innen 76 mm beträgt und das eine Länge von 800 mm hat (Foto 6). Das Gewinderohr dient als Träger für den aus Megapyr I (CrAlFe-Legierung) bestehenden elektrischen Heizdraht. An den Draht schließt sich nach außen eine Keramik-Einbettmasse an, dann folgt eine Wärmeisolierung aus Magnesiumoxid-Wolle, und schließlich wird das Ganze nach außen mit einem aus 2 mm Blech hergestellten Al-Rohr von 170 mm Durchmesser und 800 mm Länge umhüllt. Zwei Abdeckplatten 180 x 180 x 10 mm<sup>3</sup> bilden den Abschluß des Ofens in axialer Richtung. Diese haben für die Aufnahme und Zentrierung der Keramik- und Aluminium-Rohre 3 mm tiefe Nuten und werden mittels 4 Gewindestangen von 10 mm Durchmesser zusammengehalten. Je zwei Bohrungen an zwei benachbarten Ecken der beiden Abdeckplatten erlauben die Durchführung der oben erwähnten Führungsstangen, womit die Lage des Ofens in der horizontalen Ebene fixiert ist. Die obere Platte enthält in der Mitte eine Gewindebohrung, welche den Anschluß einer M8-Gewindeöse erlaubt. Hieran wird die Kette mittels Verbindungselemente angekoppelt. Diese Platte enthält zwei Bohrungen von 10 mm Durchmesser, die sich auf einem Radius von 45 mm diametral gegenüberstehen. Sie dienen der wahlweisen Durchführung des Regelthermoelementes in den Ofen. Die untere Platte enthält eine Bohrung von 74 mm Durchmesser, so daß der Ofen hier auf die Meßzelle aufgestülpt werden kann. Auf die Schmalseite dieser Platte, um 90° gegenüber der Seite mit den Führungsstangen wahlweise nach links oder rechts versetzt, kann ein Haltewinkel angeschraubt werden. In diesem befindet sich eine Keramik-Lüsterklemme, mit deren Hilfe der Heizdraht des Ofens an die elektrische Stromversorgung angeschlossen werden kann (siehe hierzu auch Abb. 3).

Für die Bewicklung des Gewinderohres (Steigung 3,5 mm) mit dem Heizdraht (1,1 mm Durchmesser und ca. 28 m Länge) wurde, um eine bifilare Bewicklung zu ermöglichen und damit induktive Einflüsse auszuschließen, sowie wegen der einfacheren Stromversorgung von nur einer Seite her, in einem Bereich von 1/6 des Um-

fanges längs des Gewinderohres das Gewinde mechanisch beseitigt. An dieser Stelle konnte der Unterschied zwischen dem eingängigen Gewinde und der zweigängigen Bewicklung (bifilar) überbrückt werden. Weiterhin erlaubt diese Aufhebung eine dem jeweiligen Bedarf entsprechende mehr oder minder dichte Belegung der Oberfläche mit Heizdraht. Dies bedeutet, daß es hierdurch möglich ist, im Bereich der Probe eine gleichmäßig hohe Temperatur zu erzielen und unterhalb der Probe die Temperatur rapide absinken zu lassen. Diese Art der Bewicklung und damit des Temperaturverlaufs längs der Ofenachse hat einen wesentlichen Vorteil, der darin besteht, daß der Einfluß des Probenhalters auf die Messungen gering gehalten werden konnte. An dem Gewinderohr sind außen von oben bis zur Mitte in Längsrichtung zwei schmale, 4 mm tiefe Rillen ausgearbeitet, welche sich diagonal gegenüberstehen und um  $90^\circ$  von der Stelle versetzt sind, an der die Gewinde-Zähne auf einen Teilumfang beseitigt waren. In diese Rillen werden vor der Bewicklung des Gewinderohres mit Heizdraht zwei  $3 \times 2$  mm Durchmesser und 400 mm lange Keramikröhrchen eingelassen; eines davon dient als Führung für das Regelthermoelement sowie als elektrische Isolierung des 1,5 mm Durchmesser Regelthermoelementes vom Heizdraht, während das zweite Keramikröhrchen als Reserve gedacht ist. Durch diese Anordnung des Regelthermoelementes werden Temperaturänderungen schnell erföhlt, welche durch das Ein- und Ausschalten der Heizung verursacht werden. Hierdurch können die notwendigen Maßnahmen ebenfalls schnell durch den Regler eingeleitet werden. Die hierbei erzielten, relativ geringen Regelabweichungen am Regelthermoelement machen sich dann an der sich in einiger Entfernung befindlichen Probe überhaupt nicht bemerkbar, d.h. sie sind kleiner als  $\pm 0,5^\circ \text{ C}$ .

Um einen Ofen herzustellen, werden zunächst die oben genannten Ausarbeitungen am Gewinderohr vorgenommen. Dann werden die Thermo-element-Führungsrohre eingebracht und provisorisch in ihrer Soll-lage angebunden. Der Heizdraht wird dann an der Hälfte der Soll-länge vorsichtig gebogen, so daß ein Auge ohne Knickstellen entsteht. Diese Stelle wird mittels Isolierröhrchen und hitzebeständigem Draht am oberen Ende des Gewinderohres fixiert. Durch Drehen des Gewinderohres bei gleichzeitigem Ziehen an dem

Heizdraht kann die bifilare Umwicklung nach einem aus Erfahrungen gewonnenen Schema mit null, eins, zwei oder drei drahtfreien Zahn­lücken zwischen den Drahtwindungen vorgenommen werden, wobei der Gangunterschied wie bereits erwähnt an den flachbearbeiteten Stellen überbrückt wird. Am unteren Ende wird der Heizdraht abermals fixiert und seine Enden können nach dem Zusammenbau zum Anschluß an das elektrische Netz an die oben genannte Lüsterklemme angeschlossen werden.

Nach der Umwicklung wird nun außen eine ca. 5 mm dicke Einbettmasse, welche aus Keramikpulver mit Wasserzusatz hergestellt wird, angebracht und anschließend getrocknet. Dann wird die thermische Isolierwolle angelegt und festgebunden. Das Aluminium­Hüllrohr kann jetzt aufgestülpt werden. Angebracht werden dann die untere und die obere Abdeckplatte; sie werden dann mit vier Gewindestangen verbunden. An die obere Abdeckplatte wird außen­seitig vorher eine Gewindeöse eingeschraubt. Die Schraube ragt durch die Platte um etwa 1 cm hindurch. Hieran wird ofeninnen­seitig ein schirmartiger Halter aus Edelstahl geschraubt, welcher einen etwas kleineren Durchmesser (72 mm) als der Innendurchmesser des Keramik-Gewinderohres hat. Der 10 mm Ø Stiel ist an einem Ende mit dem Teller verschweißt und hat am anderen Ende eine M8-Gewindebohrung. Mehrere Asbestplatten mit einem Durchmesser von 74 mm und einer zentralen Bohrung von 10 mm füllen den Raum (50 mm Höhe) zwischen der oberen Abdeckplatte und dem Teller des schirmähnlichen Halters.

Das Regelthermoelement kann jetzt eingeführt und die elektrische Versorgung angeschlossen werden. Der Ofen ist jetzt bereit für die Eichmessung. Er wird auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt, und nach Einstellung des Gleichgewichts kann der Temperaturverlauf entlang der Ofenachse durch zentimeterweise Änderung der Höhe eines Meß-Thermoelementes aufgenommen werden. Ist der Temperaturverlauf gut, so kann der Ofen so bleiben. Andernfalls muß er auseinandergenommen und der Vorgang mit einer neuen, modifizierten Heizdrahtbewicklung wiederholt werden.

Eine Abweichung von  $\pm 2,5^{\circ}$  C im Probenbereich wurde als die maximal zulässige Grenze betrachtet. Hierzu ist zu bemerken, daß die Abweichung im Gasraum gemessen wird, während in der Probe selbst wegen Wärmeleitung diese Abweichung geringer ist.

### 3. Die Meßzelle

Die Meßzelle besteht aus einem einseitig halbkugelförmig geschlossenen Quarzrohr von ca. 70 mm Außendurchmesser, 2 mm Wandstärke und 740 mm Länge. Mit der offenen Seite mündet es unten in einer zweiteiligen Flansche (unterer und oberer Teil). Der obere Teil enthält eine zentrale Bohrung von 74 mm  $\emptyset$ . An der Bohrung auf einem Teil der Flanschdicke ist eine schräge Fläche mit  $60^\circ$  Neigung zum Horizontalen eingearbeitet. Diese Stelle bietet zur Abdichtung Raum für einen bis  $70^\circ$  C beständigen O-Ring (70 mm  $\emptyset$  innen und 5 mm Schnurstärke). Dieser Flanschteil enthält auch sechs 11 mm  $\emptyset$  Durchgangsbohrungen. Mittels Schrauben, welche durch diese Bohrungen hindurch in die hierfür im unteren Flanschteil vorgesehenen Gewindebohrungen eingeschraubt werden, kann nun zur Abdichtung der Meßzelle der eingelegte O-Ring an das Quarzrohr, an den unteren Flanschteil und an die erwähnte Schräge im oberen Flanschteil angedrückt werden. Der untere Flanschteil hat in der Mitte für die Zentrierung des Quarzrohres eine 72 mm  $\emptyset$  und 3 mm tiefe Versenkung. Dieser Teil enthält auch zwei Durchgangsbohrungen für M8-Senk-kopf-Schrauben, mit denen die Meßzelle ausgerichtet und fixiert wird. Der waagrecht angebrachte untere Flanschteil enthält weiterhin die Anschlußteile für die Einführung der Probe, für die Gaszufuhr sowie für den Gasaustritt und die Thermoelement-einführung. Die Probe wird mit dem Probenhalter in dem Anschluß-teil in der vorgesehenen Lage (Höhe im Ofen) fixiert und nach außen abgedichtet. Das Gas wird mittels Rohre herangeführt und mit Hilfe des Anschlußteils und der Abdichtung direkt in ein Quarzröhrchen geleitet. Dieses ragt in das Quarzrohr bis zu dem oberen halbkugelförmigen Abschluß, so daß das Gas zunächst nach oben gelangt und anschließend nach unten strömt. Es umspült die Probe und erreicht danach den Ausgang. Diese Art der Gasführung hat drei wesentliche Merkmale:

- a) Auf dem Wege von unten nach oben wird das Gas im Quarz-röhrchen aufgeheizt;
- b) wegen der oben herrschenden maximalen Temperaturen in der Meßzelle, worauf beim Bau des Ofens geachtet wird, hat auch das Gas an dieser Stelle bereits die maximale Temperatur. Dies bedeutet, daß eine Konvektionsströmung des Arbeits-gases nicht stattfinden kann;

- c) der Gasdurchfluß in der Meßzelle ist eindeutig von oben nach unten.

#### 4. Die Temperaturregelung

Die Regelung der Ofentemperatur wird von einem Regler bewerkstelligt, wobei die Thermospannung des Regelthermoelementes mit einem vorgegebenen Soll-Wert verglichen wird. Übersteigt der Ist-Wert den manuell eingestellten Soll-Wert um einen gewissen Betrag (ca.  $15^{\circ}\text{C}$ ), so unterbricht der Regler mittels eines Schützes die elektrische Stromversorgung des Ofens. Unterschreitet der Ist-Wert den Soll-Wert um den gleichen Betrag, so wird die Stromversorgung wieder eingeschaltet. Diese Art der Regelung allein ist grob und deshalb unzureichend. Es wird jedoch mit einem elektronischen Zusatzgerät (2-Punkt-Rückführung) die gemessene Abweichung verstärkt und somit dem Regler ein höherer bzw. niedrigerer Ist-Wert vorgetäuscht. Der Regler schaltet nun den Strom bei ca.  $+5^{\circ}\text{C}$  die Heizung aus und bei  $-5^{\circ}\text{C}$  wieder ein. Die Regelabweichung ist hierdurch wesentlich kleiner, und die Regelung weist ein PID-Verhalten auf. Wie bereits erwähnt, macht sich die Schwankung um den Soll-Wert wegen der dämpfenden Wirkung von Keramik-Gewinderohr, Luft, Quarzrohr und Arbeitsgas am Ort der Probe nicht mehr bemerkbar.

#### 5. Temperaturmessung und -registrierung

Zwei Thermoelemente je Meßzelle, eines im Gasraum und eines im Dampfraum innerhalb der Probe, dienen der Temperaturüberwachung. Die Chromel-Alumel-Mantelthermoelemente mit Inconel bzw. 2520 CrNi-Stahl als Mantelmaterial und Magnesiumoxid-Isolierung zwischen dem Mantel und den Thermodrähten haben  $1,5\text{ mm } \emptyset$  und  $100\text{ cm}$  Länge. Sie werden durch Verschraubungs- und Abdichtungselemente in ihrer Soll-Lage (mit der Spitze auf Mittelhöhe der Probe) festgehalten. Über Spezialstecker und Ausgleichsleitungen werden die Thermoelemente mit einer auf  $50^{\circ}\text{C}$  thermostatisierten Vergleichsstelle verbunden. Von hier aus werden die Verbindungen zu den Meßgeräten mit normalen Kupferdrähten vorgenommen. 12 Meßwerte können mit einem 12-Punkt-Drucker registriert werden. Hierbei werden in einer zyklischen Folge Punkte und

Kreise in je sechs verschiedenen Farben in einem Zeitabstand von 2 sec und mit einem Papiervorschub von 2 cm je Stunde auf dem Papier gedruckt. Wegen des kleinen Papiervorschubes erscheinen die Meßwerte einer Meßstelle als eine Linie. Um eventuelle Temperaturabweichungen besser erkennen zu können, werden die Meßergebnisse des Überwachungsthermoelementes im Gasraum auf einen gedehnten Meßbereich des Schreibers geschrieben. Hier entspricht die Schreibbreite des Schreibers ca.  $60^{\circ}$  C. Durch stufenweise Gegenschaltung von 2 mV Spannung je Stufe wird in diesem Meßbereich soviel Thermospannung unterdrückt, daß der Ist-Wert auf dem Schreiber erscheint. Die Regelabweichungen des Ofens sind auch in diesem Bereich nicht meßbar, wohl aber die Abweichungen, welche durch den Thermostaten für die Vergleichsstelle ( $\pm 1^{\circ}$  C) verursacht werden. Die absolute Unsicherheit der eingestellten Temperatur beträgt nach DIN 43710 etwa  $\pm 1,5\%$ . Ein 12-Punkt-Schreiber hat 3 Meßbereiche mit je 4 Meßstellen. Somit können die Temperaturen von 4 Meßzellen je einmal normal und einmal gedehnt geschrieben werden. Der dritte Meßbereich schreibt den Gasdruck in einer Meßzelle. Dies wird dadurch erreicht, daß ein Manovakuummeter je Meßzelle den Druck anzeigt und gleichzeitig mittels eines eingebauten Ferngebers die Werte dem Schreiber übermittelt.

## 6. Die Dampfversorgungseinheit

Die Dampfversorgungseinheit befindet sich auf der unteren Ebene des Meßstandes (s.hierzu Foto 1). Sie besteht aus einem zylindrischen Behälter, einem Tauchheizkörper bzw. einer Heizbandage mit Wärmeisolierung, Thermostaten, Manovakuummeter, Sicherheitsventil, Absperrorganen, Rohrleitungen und Verbindungselementen. Der Behälter hat einen Außendurchmesser von 156 mm mit einer Wandstärke von 3 mm und einer Länge von 300 mm, mit einer Wanddicke an den flachen Enden von 10 mm. An diesen Enden sind verschiedene Rohrstücke angeschweißt, welche zum Anschluß der Zu- und Abgangsleitungen sowie der Ventile dienen. Außerdem befindet sich auf der Zugangsseite eine Öffnung mit R 4/3 Gewinde für den Anschluß des Tauchheizkörpers. Eine weitere Öffnung mit R 3/4 Gewinde ermöglicht das Einschrauben des Schutzrohres für den Thermofühler des Thermostaten. Der Thermostat besitzt

einen einstellbaren Bereich von 100 bis 250° C. Die Soll-Temperatur kann mit Hilfe eines Drehknopfes manuell eingestellt werden. Die Regelung geschieht auch in diesem Falle durch Ein- und Ausschalten des elektrischen Stromes. Die Behälter (einer je Meßzelle), Sicherheitsventile und ein Teil der Absperrventile wurden nach Erstellung der notwendigen Zeichnungen in der mechanischen Werkstatt hergestellt. Nach der Reinigung sowie dem Zusammenbau und Anschluß an die Probe wird der Behälter mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt und ist so betriebsbereit.

#### 7. Die elektrische Stromversorgung

Die elektrische Stromversorgung der Öfen, Thermostate, Regler, Schreiber, Analyse-Geräte u.a.m. geschieht zunächst drei-phasig und ist für 80 Ampere Stromaufnahme ausgelegt. Die Verbraucher arbeiten zwei-phasig. Sie sind an die drei Phasen so verteilt, daß diese etwa gleichmäßig belastet werden. Mit einem Hauptschalter kann die Stromversorgung manuell vollständig unterbrochen werden, was bei Notfällen bzw. bei den Montagearbeiten notwendig sein kann. Eine Hauptsicherung übernimmt die Sicherung der ganzen Anlage. Weiterhin ist jede Verbraucher-Einheit einzeln abgesichert. Einzelne Geräte, Schreiber, Gaschromatograph und Meßstellenumschalter, haben zusätzlich eigene Sicherungen. Kippschalter ermöglichen, die Stromkreise getrennt ein- oder auszuschnalten. Die Anlage ist dem Notstrom-Kreis angeschlossen, so daß bei Netzausfällen die Stromversorgung von diesem übernommen wird. Auf diese Weise sind Experimente gegen Störungen durch Netzausfälle abgesichert. Die hier genannten Arbeiten wurden vom Elektroniklabor des IRE durchgeführt.

#### 8. Der Gaschromatograph

Der Gaschromatograph ist ein Analyse-Gerät, das in der Lage ist, die Anwesenheit von Fremdgasen in einem Arbeitsgas (in unserem Falle Argon) zu erkennen und deren mengenmäßige Erfassung zu ermöglichen. Hierzu wird zunächst aus dem zu messenden Gaskreis eine Probe nach sorgfältiger Spülung der Zuleitungen mit Meßgas entnommen. Die Gasprobe wird nun mit dem Trägergas (ebenfalls Argon) durch eine Molekular-Sieb-Säule geleitet. Die Säule arbeitet bei einer von der Meßaufgabe bestimmten

einstellbaren konstanten Temperatur. Hierin werden die Stoffe entsprechend ihrer Verweilzeit beim Durchströmen verschieden stark, jedoch stoff-spezifisch verzögert, so daß die Fremdgase voneinander getrennt in einer bestimmten Reihenfolge die Säule wieder verlassen. Sie gelangen dann mit dem Trägergas in den mit Hochfrequenz arbeitenden Meßkopf. Hier wird Argon angeregt, und es entsteht in einem Quarzröhrchen ein Plasmafaden. Die Plasma-Temperatur beträgt nach Angaben des Herstellers ca.  $7000^{\circ}$  C. Die Anregungsenergie des Argons beträgt etwa 15 eV. Ein Photowiderstand visiert in Richtung des Fadens das Plasma an, mißt also die Lichtintensität. Fremdgase (außer Helium und Neon) haben niedrigere Ionisationspotentiale als Argon. Gelangen diese in den Meßkopf, so ändern sie die Plasma-Temperatur. Die Lichtintensität ändert sich ebenfalls, so daß der Photowiderstand mit einer Fähigkeit, seinen Wert um 6 bis 7 Größenordnungen zu variieren, ein empfindliches reproduzierbares Meßsignal erzeugt. Das Signal kann als Ausschlag mit einem Kompensationsschreiber registriert werden. Die so ermittelten Peaks können mit Hilfe von Eichmessungen mit Argon bekannter Fremdgaskonzentrationen zur quantitativen Bestimmung dienen. Die zeitlichen Abstände vom Anfangspunkt der Gas-Analyse bis zu dem Peak, d.h. die Retentionszeiten erlauben wegen der Stoffspezifität ebenfalls durch Vergleiche mit Eichmessungen die qualitative Bestimmung der Gas-Komponenten.

Die Genauigkeit der Gasanalyse wird im wesentlichen durch die Genauigkeit der Eichgase bestimmt. Sie beträgt nach Angaben des Herstellers im Bereich von 10 vpm (Volumen-Anteile je Million) etwa  $\pm 5\%$  und im Bereich von 100 vpm etwa  $\pm 2\%$ . Weiterhin von Bedeutung ist die Tatsache, daß die Kennlinie des Gaschromatographen sich mit der Zeit ändert. Um diesen Einfluß klein halten zu können, ist eine häufige Durchführung von Eichmessungen (in Zeitabständen von einigen Wochen) erforderlich. Die Eichkurve ist nicht linear, folglich müssen verschiedene Eichgaskonzentrationen für die Eichmessung verwendet werden.

## 9. Geräte für die Ermittlung der Feuchtigkeit des Arbeitsgases

Der Gaschromatograph hat ein Zusatzteil, worin bei Bedarf zum Nachweis des Feuchtigkeitsgehaltes Wasser durch Hochfrequenz in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird. Die Menge des somit gewonnenen Wasserstoffs ist ein Maß für den Wassergehalt. Dieser Umweg ist notwendig, weil Wasser in der Säule zurückgehalten wird. Es gelangt also nicht in den Meßkopf und kann daher nicht nachgewiesen werden. Diese Art der Wasserbestimmung erwies sich wegen der Anwesenheit von Kohlenmonoxid als nicht durchführbar, weil der Zusatzteil durch Kohlenstoffabscheidungen gefährdet wurde.

Als weiteres Gerät zur Analyse des Feuchtigkeitsgehaltes in dem Arbeitsgas wurde ein Hygrometer, Bauart Goldsmith, erworben. Der diesem Gerät zugehörige elektronische Teil wurde im Elektronik-Labor des IRE gebaut.

Das Hygrometer besteht aus einem Hüllrohr mit Durchführungen für Elektroden sowie Öffnungen für den Gaszu- und -austritt. In dem Hüllrohr befindet sich ein Quarzstab von 6 mm  $\emptyset$ , an dem auf einer Länge von 7 cm (Gesamtlänge 10 cm) ein doppelgängiges Gewinde eingeschliffen ist. Das Gewinde hat 6 Zähne auf 1 mm Stablänge. Mit zwei Platin-Drähten von 0,03 mm  $\emptyset$  ist der Stab mittels des Gewindes so umwickelt, daß jeweils an einem Ende des Gewindes ein Ende des einen Drahtes und am anderen Ende das Ende des zweiten Drahtes mechanisch (durch Verkleben) befestigt ist. Die noch freien Endender Drähte sind mit den an den Stabenden befindlichen Elektroden (je Stabende eine) verbunden. Der Bereich des Stabes mit dem Gewinde wird nach sorgfältiger Reinigung und Umwicklung mit den Platindrähten sowie deren Verklebung bzw. Verbindung an den Endelektroden mit einer Lösung von Phosphorpentoxid gleichmäßig bedeckt und getrocknet. Nach der Trocknung und der Montage wird beim Durchfluß eines Arbeitsgases durch den engen 0,3 mm Ringspalt zwischen Hüllrohr und Quarzstab das vorhandene Wasser an dem Phosphorpentoxid absorbiert. Dies bewirkt, daß der elektrische Widerstand zwischen den benachbarten doppelgängig bewickelten Platin-Drähten gesenkt wird, so daß diese Änderung zur Anzeige gebracht und gleichzeitig

auf einem Schreiber registriert werden kann. Durch Berechnungen erstellte Eichkurven erlauben es, die quantitative Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes vorzunehmen. Auch dieses Gerät erlitt Schaden in Anwesenheit von Kohlenmonoxid.

Ein anderes Hygrometer, Bauart Panametrics, Modell 1000, wurde besorgt. Auch dieses Gerät hat eine Zelle und ein elektronisches Zusatzgerät. Die Zelle besteht aus einem in unserer mechanischen Werkstatt hergestellten Hüllrohr und einem Fühler. Dieser enthält u.a. ein kleines Aluminiumoxid-Plättchen, das einseitig mit Gold bedampft ist. Goldschicht und Aluminiumoxid stellen zwei Elektroden dar. Wird der Fühler einer Feuchtigkeit ausgesetzt, so tritt Wasser in die Poren ein und schließt die Elektroden gewissermaßen kurz. Die Änderung des elektrischen Widerstandes kann zur Anzeige gebracht und geschrieben werden. Anhand von Eichkurven, welche vom Herstellerwerk mitgeliefert wurden, kann dann die zahlenmäßige Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes erfolgen. Die ersten Erfahrungen mit diesem Gerät sind zufriedenstellend. Alle Feuchtigkeitsmeßgeräte leiden jedoch gleichermaßen darunter, daß im unteren Bereich (etwa bei 1 vpm) Adsorptions- und Desorptionsvorgänge für Wasser bei Raumtemperatur sehr langsam vor sich gehen. Hierdurch vergehen bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes lange Zeiten. Aus diesem Grunde kann eine zuverlässige Angabe über den tatsächlichen Feuchtigkeitsgehalt trotz der großen Mühe und des apparativen Aufwandes zufriedenstellend nicht gemacht werden.

#### 10. Die Argon-Versorgung

Argon aus 50 Ltr.-Flaschen mit einem Gasinhalt von 10 Nm<sup>3</sup> wird zunächst über einen Druckminderer auf 3 bar entspannt. Es gelangt dann durch einen Gasdurchflußmesser strömend an ein Präzisions-Druckeinstellventil, das in der Lage ist, den Gasdruck in der nachfolgenden Apparatur auf einen manuell eingestellten Wert (0,4 bar) konstant zu halten. Von hier gelangt das Gas in eine Gasreinigungsanlage. Als Trägergas für den Gaschromatographen wird ebenfalls Argon verwendet. Zu diesem Zweck wird Argon höchster Reinheit (99,9998%) ebenfalls in 50 Ltr.-Flaschen bezogen.

Zum Zwecke der Eichmessung wird Argon bekannter Fremdgaskonzentrationen benötigt. Hierfür werden 10 Ltr.-Flaschen Argon, höchster Reinheit, mit Fremdgaskonzentrationen im Bereich von  $10^{-5}$  bis  $2 \cdot 10^{-3}$  käuflich erworben.

#### 11. Die Gasreinigungs-Anlage

Die Gasreinigungs-Anlage besteht aus einem Kupferoxidbett und einem Molekularsiebbett; sie wurde - wie bereits erwähnt - vom DRAGON-Projekt erworben.

In dem bei  $350^{\circ}$  C arbeitenden Kupferoxidbett werden Verunreinigungen, im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, zu Wasser und Kohlendioxid oxidiert, und vorhandener Sauerstoff wird gebunden. Hiernach gelangt das Gas in die bei Raumtemperatur arbeitende Molekularsiebsäule. Im Gas vorhandenes und im Kupferoxidbett neu gebildetes Wasser und Kohlendioxid werden hierin festgehalten.

Erreicht die Reinigungsanlage nach längerem Betrieb ihre Sättigung, so kann sie aufgefrischt werden, indem ihr Luft oder Sauerstoff zugeleitet wird, nachdem die Anlage von den Meßzellen abgesperrt wurde. Bei diesem Vorgang wird das Kupfer, welches im Laufe der Zeit durch die Reduktion von Kupferoxid mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid gebildet wurde, wieder oxidiert. Das Molekularsiebbett wird gleichzeitig elektrisch auf ca.  $200^{\circ}$  C unter geringem Gasdurchfluß zum Befreien von dem mittlerweile hier angesammelten Wasser und Kohlendioxid aufgeheizt, anschließend mehrfach mit Gas gefüllt und evakuiert. Nach der Reinigung wird das Abkühlen des Molekularsiebes abgewartet. Im Anschluß hieran kann die Anlage von Sauerstoff bzw. Luft befreit und erneut mit den Meßzellen verbunden werden.

#### 12. Die Gasverteilungs-Einheit

Das gereinigte Gas kann in einem von zwei Teilzweigen direkt oder in dem zweiten Teilzweig nach Zugabe von 0,1% Kohlenmonoxid den Meßzellen wahlweise je nach Bedarf zugeführt werden (Abb. 2). Diese Wahl geschieht mittels Gasverteilungs-Einheiten (Foto 4). Hierzu wird über Nadelventile und Gasdurchflußmesser für jede Meßzelle getrennt das gewünschte Gas (rein oder mit Kohlenmonoxid-Zusatz und bei Bedarf auch eine beliebige Mischung der beiden

Zweige) entnommen. Das Gas strömt nun an einem Manovakuummeter vorbei. Hier wird der Gasdruck angezeigt. Gleichzeitig wird, wie schon erwähnt, der Druck mittels eines Ferngebers von einem der drei 12-Punkt-Kompensationsschreiber registriert. Anschließend erreicht das Gas den unteren Flansch einer Meßzelle. Durch die Anschlußverschraubung sowie das Quarzröhrchen gelangt das Gas an das obere Ende des einseitig halbkugelförmig geschlossenen Quarzrohres. Hier hat es bereits die Ofentemperatur erlangt. Die Strömungsrichtung ist jetzt entgegengesetzt. Das Gas strömt abwärts an der Probe vorbei und tritt unten durch den Gasaustrittsanschluß aus der Meßzelle heraus (Abb. 3).

### 13. Das Mehrwegeventil

Die aus den Meßzellen austretenden Gase erreichen nun einzeln ein Mehrwegeventil. Dieses besteht aus einem feststehenden und einem drehbaren Teil. Der feststehende Teil (Abb. 4), im folgenden Ventilsitz genannt, hat eine ebene kreisrunde Fläche von 8 cm  $\emptyset$  und auf der Vorderseite einen zylindrischen Ansatz von 8 cm  $\emptyset$  innen, 5 mm Wandstärke und 25 mm Tiefe. Auf der Rückseite ist ein weiterer Ansatz von 7 cm  $\emptyset$  innen. Dieser hat auf einem 5 mm breiten und 5 mm langen Steg außen an der freien Kante eine Kugelfläche mit  $r = 4$  cm. Zusammen mit einem entsprechenden Gegenstück auf einem Lagerbock wirken diese Teilkugelflächen als Gleitlager und Zentrierflächen. Die ebene Fläche enthält eine zentrale Bohrung von 3 mm  $\emptyset$  und zwei Lochkreise mit je 12 Bohrungen von  $r = 2$  cm und  $r = 3$  cm. Die Bohrungen der beiden Lochkreise entsprechen sich in radialer Richtung. Das Material hat hier eine Dicke von 1 cm. Alle Bohrungen sind Durchgangsbohrungen und haben an der Vorderseite bis zur Mitte einen kleineren Durchmesser als an der Rückseite: 1,8 bzw. 2 mm für die Lochkreisbohrungen und 3 bzw. 4 mm für die zentrale Bohrung. In diese Bohrungen werden von der Rückseite ca. 30 cm lange Rohrstücke von 2 mm  $\emptyset$  außen und 1 mm  $\emptyset$  innen bzw. 4 mm  $\emptyset$  außen und 2 mm  $\emptyset$  innen eingeführt und verlötet. An die Rohrstücke am inneren Lochkreis werden die Abgänge der Meßzellen angeschlossen. Diejenigen am äußeren Lochkreis stellen die Verbindung nach außen her. Das Rohr in der Mitte wird über Rohrleitungen mit dem Gaschromatographen verbunden. An diesem

mittleren Abgang wurde der Fühler des Hygrometers angeschlossen. In den zylindrischen Hohlraum ragt eine kreisrunde, aus Teflon bestehende Umlenk- und Abdichtscheibe (Abb. 5), im folgenden Ventilteller genannt, von 8 cm  $\emptyset$  und 2 cm Breite. Auf dem Umfang befinden sich mit einem Abstand zueinander von 1,5 mm mit einer freien Stelle von 5 mm an den Rändern fünf Nuten von je 1 mm Breite und 1 mm Tiefe. Auf der dem Lochkreis zugewandten Fläche sind radial verlaufende 2 mm breite und 4 mm tiefe Einfräsungen so angebracht, daß je zwei in radialer Richtung benachbarte Bohrungen auf den beiden Lochkreisen miteinander verbunden werden. An einer Stelle von insgesamt 12 Stellen ist diese Anordnung unterbrochen. Hier wird eine Verbindung zwischen der Bohrung auf dem inneren Lochkreis und der zentralen Bohrung hergestellt. Dies bedeutet, daß das aus einer bestimmten Meßzelle ankommende Gas zur Mitte geleitet und zum Gaschromatographen geführt wird, so daß hier die Möglichkeit besteht, eine Probe zur Gasanalyse zu entnehmen. Die Gase aus den übrigen Meßzellen werden einfach nach außen umgelenkt. Wird die Gasanalyse der nächsten Meßzelle gewünscht, so braucht die Teflonscheibe (der Ventilteller) nur um  $30^\circ$  gedreht zu werden. Durch schrittweises Drehen (z.B. alle 10 Minuten ein Schritt) können die Meßzellen zyklisch abgetastet werden. Auf der Rückseite des Ventiltellers befinden sich auf einem Radius von 6 cm sechs Vertiefungen von 4 mm  $\emptyset$  und 6 mm Tiefe. Hier hinein greifen entsprechende Stifte, welche auf der drehbaren 6 mm breiten Scheibe eingeschraubt sind. Auf dem Umfang dieser Scheibe sind zwölf  $90^\circ$  und 6 mm tiefe Dreieckkeile ausgearbeitet. In diese Vertiefungen rastet ein an einem Magnet hängender Stift. Wird der Magnet elektrisch erregt, so wird der Stift hochgezogen. Dabei wird ein Mikroschalter betätigt, der einen Elektromotor einschaltet. Der Elektromotor ist mit der Keilscheibe und damit auch mit dem Ventilteller mechanisch verbunden, so daß diese sich mitdrehen. Nach etwa 3 sec wird der Magnet ausgelöst. Der Stift fällt, wandert auf dem Umfang, weil bereits die Scheibe und damit der Ausgangskeil weitergedreht wurde, und rastet erst in dem nächsten Keil ein. Der Elektromotor wird hierdurch ausgeschaltet. Der Ventilteller hat sich nun um  $30^\circ$  gedreht. Eine Gasprobe aus der neu angeschlossenen Meßzelle kann nun von dem Analysegerät entnommen werden.

Axiallager, Lagerböcke, Feder, Federsitze, Kugelflächen, Gewindestange und ein Verbindungsstück aus Edelstahl-Wellenschlauch ermöglichen das drehbare Verbinden des Ventiltellers an das Getriebe des Elektromotors. Das Getriebe hat eine Übersetzung von 1500:1, so daß sich eine Drehzahl von 0,8 je Minute ergibt. Diese Drehzahl ist für die gestellte Aufgabe die richtige. Die Impulse für das Drehen werden von dem Steuerteil des Gaschromatographen erhalten, wodurch die richtige zeitliche Zuordnung der Gasanalyse und des Umschaltvorganges mit dem Mehrwegeventil gewährleistet ist.

### G. Durchführung eines Experiments

Vor dem Zusammenbau einer Meßzelle werden alle Teile, welche mit dem Gas oder Wasser bzw. Dampf in Berührung kommen, sorgfältig gereinigt, entfettet, mit destilliertem Wasser nachgespült und soweit wie möglich in einem Trockenschrank getrocknet. Andere Teile können mit einem Föhn getrocknet werden. Gasführungsrohre können unter Argonfluß im Inneren von außen mit einem Schweißbrenner leicht erhitzt werden. Die im Wasserkreis befindlichen Teile brauchen nicht getrocknet zu werden. Teile, die in der Meßzelle mit Gas in Berührung kommen, erhalten insofern eine zusätzliche Behandlung, als die Meßzelle nach ihrem Zusammenbau mehrere Male auf  $10^{-2}$  Torr evakuiert und mit reinem Argon aufgefüllt wird. Nachdem die Versuchsprobe eingebracht und die Meßzelle zusammengebaut wurde, wird ein Argonfluß durch die Meßzelle aufrechterhalten.

Aus diesem werden Proben gaschromatographisch analysiert und die Gasreinheit wird festgestellt. Ist die Meßzelle frei von Luft, sind also die Gasanalysen-Ergebnisse negativ für Sauerstoff, so kann die Ofentemperatur allmählich gesteigert werden. Ein geringer Stickstoff-Anteil kann vorhanden sein, weil dieser bereits in der Versorgungsflasche enthalten ist und in der Reinigungsanlage keine Vorkehrungen getroffen werden, um diesen Stickstoff zu beseitigen. Ist nach einer gewissen Zeit der Sauerstoffgehalt noch nachweisbar und bleibt er auf diesem Wert, so deutet dies auf Leckstellen im Gaskreis hin. Hier muß eine mehr oder weniger langwierige Lecksuche unternommen werden. Die hier zur Verfügung stehenden Verfahren sind: Überprüfung der Verbindungs- und Dichtstellen, Verwendung eines Lecksuchgerätes und Lecksuche mit Seifenlauge. So können erkannte Fehler behoben und in Zukunft vermieden werden. Das Lecksuchgerät arbeitet auf dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeitsmessung, wobei mit einem Schnüffler angesaugtes Gas mit der Luft der Umgebung verglichen wird. Der Schnüffler wird mit der Hand an die verdächtige Stelle geführt. Tritt hier in unserem Fall Argon heraus, so wird dieses durch akustisches und optisches Signal angezeigt.

Bei der Lecksuche mit Seifenlauge wird diese an die verdächtigen Stellen aufgetragen. Aufsteigende Bläschen zeigen das Leck an.

Alle diese Methoden, kleine Undichtigkeiten anzuzeigen, scheiterten, so daß die Beseitigung von Lecks sich schwierig und zeitraubend gestaltete.

Die Tatsache, daß der Gaschromatograph für den Wasserstoffnachweis (etwa 1 vpm) sehr empfindlich ist, und daß der Wasserstoff wegen seiner kleineren Molekül-Abmessungen leichter als Sauerstoff durch undichte Stellen wandert, führte zu der Überlegung, Wasserstoff im Zusammenwirken mit dem Gaschromatographen für die Lecksuche zu verwenden. Hierzu wurde Wasserstoff auf die verdächtigen Stellen von außen gesprüht. Befand sich an dieser Stelle ein Leck, so drang der Wasserstoff in den Gaskreis und konnte nachgewiesen werden. Dieses Verfahren hat sich gut bewährt, so daß nun wesentlich schneller saubere Gaskreise erhalten wurden und mit den eigentlichen Experimenten begonnen werden konnte. Vorher muß jedoch die Meßzelle von adsorbiertem Wasser befreit werden. Dies geschieht dadurch, daß unter Argonstrom die Ofentemperatur langsam erhöht wird und dabei der Wassergehalt im Gaskreis ermittelt wird. Bei einer etwas erhöhten Temperatur steigt zuerst die Wasserkonzentration an und nimmt mit der Zeit wieder ab. Erhöht man die Temperatur um einen Schritt, so wiederholt sich die Wasserfreisetzung. Dieses kann bis zu etwa 250° C fortgesetzt werden. Zuvor muß jedoch die Inbetriebnahme des Dampfkreises erfolgt sein. Hierzu wird nach dem Auffüllen dieses Kreises mit Wasser zuerst die bei Raumtemperatur in Wasser gelöste Luft durch Auskochen bei etwa 110° C und 1,2 bar ausgetrieben. Mittels des Thermostaten kann diese Temperatur manuell eingestellt werden. In dem nun nach außen abgesperrten Kreis steigt der Druck an. Absperrorgane werden diskontinuierlich für kurze Zeit nach außen derart geöffnet, daß Wasser und gelöste Luft bzw. Luftblasen durch die Probe wandern und nach außen gelangen. Die Dauer für diesen Vorgang, d.h. wie oft man dieses "Spülen" wiederholen muß, kann unterschiedlich sein. Das Erreichen eines Endzustandes ist jedoch für den Experimentator erkennbar. Hierbei erreicht auch die Probe diese Temperatur, also etwa 110° C. Zu diesem Zeitpunkt muß das Aufheizen des Ofens und damit auch der Meßzelle soweit erfolgt sein, daß diese Temperatur zumindest aufrechterhalten werden kann. Es kann dann der oben erwähnte Vorgang der Wasser-Desorption erfolgen.

Ist dies geschehen und liegt die Versuchstemperatur fest, so kann mit dem eigentlichen Versuch begonnen werden. Hierzu wird versucht, manuell durch schrittweises Weitererhöhen asymptotisch diese Temperatur zu erreichen. Parallel hierzu läuft die gasanalytische Überwachung der Meßzelle, wobei alle 10 Minuten eine Gasprobe entnommen und analysiert wird. Es zeigte sich bald, daß in dieser Phase bis zum Erreichen der Versuchstemperatur Wasserstoff in steigendem Maße aus der Probe in den Gaskreis freigesetzt wird. Die Wasserstoffrate erreicht fast gleichzeitig mit der Versuchstemperatur ein Maximum, um anschließend wieder abzunehmen. Die Abnahme ist zuerst gleichmäßig. Der Verlauf kann jedoch später unter bestimmten Umständen mit einem oder mehreren plötzlichen Anstiegen überlagert sein. Diese Unstetigkeiten hängen von der Temperatur und vom Werkstoff ab und treten in unregelmäßigen Zeitabständen auf. Sie klingen dann mit der Zeit allmählich ab. In ihrer Folge weisen die Maxima solcher Unstetigkeiten eine abnehmende Tendenz auf. Nach einigen Tagen wird im allgemeinen mit der Zugabe von Kohlenmonoxid begonnen, um hiermit die Phänomene hinsichtlich der Kohlenstoffabscheidung zu untersuchen. Für die Dauer der Versuche (10.000 Stunden) wird dann die Versuchstemperatur und die Kohlenmonoxid-Konzentration im Argon (0,1%) konstant gehalten. Zur Erfassung der Wasserstoff-Freisetzung wird nun alle 100 Minuten eine Gasanalyse je Meßzelle durchgeführt, wenn 10 Meßzellen gleichzeitig in Betrieb sind. Die ermittelten Werte können dann in Histogrammen aufgetragen werden und stehen zu näheren Betrachtungen zur Verfügung. Die Menge der so anfallenden Daten erwies sich jedoch für manuelle Auswertungen praktisch als unmöglich, zumal die Überwachungs- und Aufbauarbeiten an weiteren Versuchsständen gleichzeitig durchzuführen waren. Als Kompromiß wurden dann pro Tag vier Werte aufgetragen. In besonderen Fällen, z.B. beim Anfahren oder beim Auftreten eines plötzlichen Anstieges der Wasserstoff-Freisetzung, wurden Werte häufiger aufgetragen. Notfalls wird die Gaszusammensetzung nur einer Meßzelle analysiert, so daß dann alle 10 Minuten ein Meßwert für diese Meßzelle anfällt. Abb. 6 zeigt eine Anzahl von Probeformen. Es ist ersichtlich, daß Form a im Vergleich den größten Beitrag des Probehalters als Reaktionsfläche erwarten läßt, während Form d den kleinsten

Beitrag liefert. Im Falle a ist es ein innerer Querschnitt von 6 mm  $\emptyset$ , während es im Falle d zwei Querschnitte mit je 1 mm  $\emptyset$  sind. Nimmt man an, daß eine Länge des Probenhalters von 150 mm einen Beitrag liefert, so lassen sich für Form a eine Fläche von 28 cm<sup>2</sup> und für Form d eine solche von 9 cm<sup>2</sup> errechnen. Bezogen auf die Gesamtfläche entspricht dieser Beitrag für Form a 25% und für Form b 9%.

Die Zugrundelegung von 150 mm Länge stellt eine pessimistische Annahme dar, weil beim Bau der Öfen auf eine rapide Abnahme der Temperatur unterhalb der Probekapsel großer Wert gelegt wurde und weil die zu erwartenden Reaktionen exponentiell mit abnehmender Temperatur abnehmen.

Dies geht aus den Meßergebnissen hervor. Hinzu kommt, daß bei den Probeformen c bis d durch den Zwischenraum im Bereich des Probehalters die Primär- und Sekundärkreise voneinander entkoppelt sind, d.h. daß der Beitrag des Probehalters Null sein kann. Bei den Auswertungen ist von dieser Annahme ausgegangen worden. Dies bedeutet, daß in bestimmten Fällen zu hohe Werte errechnet wurden, die in ungünstigen Fällen über 25% betragen können.

Es ergaben sich bedauerlicherweise Versuchsperioden, wo - bedingt durch zu große anfallende Daten bei parallel laufenden Aufbau- und Experimentierarbeiten - die Auswertungen nur zum Teil durchgeführt werden konnten. Hierdurch sind wertvolle Meßergebnisse verlorengegangen. Trotz dieses Umstandes konnten bedeutsame Erkenntnisse gewonnen werden, über die im folgenden Kapitel H berichtet wird.

## H. Betrachtung der Ergebnisse

Im Rahmen der Projekte Thorium-Hochtemperatur-Reaktor (THTR) und Prozeßwärme wurde eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt. Hierbei dienten Kapseln aus Dampferzeuger- bzw. Wärmetauschermaterialien der Ermittlung der Wasserstoff-Freisetzung in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und -zeit mit dem Kapselinhalt als Parameter. Der Inhalt war Wasser bzw. Wasserdampf oder Wasserstoff und in einem Fall ein Gemisch von beiden. Untersucht wurde außerdem die Frage der Kohlenstoffablagerung und Aufkohlung durch Kohlenmonoxid, der in einem Heliumgekühlten Hochtemperaturreaktor in geringen Anteilen vorhanden ist. Weiterhin wurde die Frage der Entkohlung des Stahls sowie die Frage der Reduktion von heliumseitigen Oxideckschichten durch den sekundärseitig erzeugten und in den primären Helium-Kühlkreis gelangenden Wasserstoff untersucht. In diesem Zusammenhang wurde auch die Wasserstoff-Permeation durch einige Stähle untersucht. Weitere Versuche wurden an Rohrsegmenten zur Klärung der Partialdruckabhängigkeit der Kohlenstoffablagerung aus Kohlenmonoxid durchgeführt. Metallographische Schliffbilder wurden von anderen Stellen an untersuchten Proben hergestellt und halfen, die Einflüsse des Kohlenmonoxids, des Wassers, des Wasserstoffs, der Temperatur und der Zeit erkennbar zu machen. Hierdurch konnten einige Ergebnisse besser interpretiert werden. Die einzelnen Punkte werden im folgenden in getrennten Abschnitten näher behandelt.

### 1. Messungen der Wasserstoff-Freisetzung an THTR-Dampferzeugermaterialien

Die Wasserstoff-Freisetzung von aus Dampferzeugermaterialien hergestellten Kapseln, die mit Wasserdampf aufgefüllt waren, wurde nach ihrer Feststellung aufmerksam bei höheren Temperaturen verfolgt. Es wurde versucht, die Messungen soweit wie möglich durchzuführen, die Ergebnisse der Gasanalyse, die mit einem Linienschreiber registriert werden, auszuwerten und in geeigneter Form darzustellen. Wie bereits erwähnt, war jedoch die Durchführung der Experimente in dieser Form nicht in allen Fällen möglich. Es handelte sich im wesentlichen um Langzeit-

untersuchungen von 10 000 Stunden und in einem Falle von 40 000 Stunden Versuchszeit. Hierbei wurden Kapseln aus verschiedenen Stahlsorten innen mit Wasserdampf von 2,2 bar (in einem Falle von 140 bar) beaufschlagt. Foto 7 zeigt eine Kapsel in einer Meßzelle. Außen wird die Kapsel mit einem Argonstrom von 100 ml/min umspült. In Untersuchungen der Kohlenstoffablagerung enthält das Argon 0,1% Kohlenmonoxid. Bei der Versuchstemperatur wird Wasserstoff durch die Oxidation des Metalls mit Wasser erzeugt (s. Gl. 20 bis Gl. 25). Der Wasserstoff gelangt dann durch die Rohrwandung hindurch in den Argonkreis. Von Zeit zu Zeit wird das die Meßzelle verlassende Gas analysiert und die im Argon vorhandenen Fremdgase und ihre Konzentration werden festgestellt. Das Argon arbeitet in einem offenen Kreislauf, d.h. es wird nach dem Durchströmen der Meßzelle in die Atmosphäre abgeblasen. In Anwesenheit von Kohlenmonoxid im Argon geschieht dies außerhalb der Experimentierhalle.

Abb. 7 zeigt die Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel aus dem ferritischen Stahl 10 CrMo 9 10 in Abhängigkeit von der Zeit bei 550° C. Dieser Stahl enthält als Legierungselemente etwa 0,1% Kohlenstoff, 2,25% Chrom und 1% Molybdän. Die genaue Zusammensetzung der in den Versuchen verwendeten Stähle ist in Tabelle 8 enthalten. Bemerkenswert ist der schnelle Anstieg der Rate am Versuchsbeginn. Das Maximum wird erreicht fast gleichzeitig mit dem Erreichen der maximalen Temperatur (welche die Versuchstemperatur ist). Zu beachten ist die Tatsache, daß die rasche Abnahme durch plötzliche Anstiege (wie es bei den Versuchszeitpunkten 60 und 500 Stunden der Fall ist) unterbrochen wird. Die Freisetzungsrates nach 9500 Stunden könnte - abgesehen von den zwei Einbrüchen - als gleichbleibend bezeichnet werden. Die Wasserstoff-Freisetzung geht also nicht gegen Null. Die plötzlichen Anstiege können hindeuten, daß die sich im Kapselinneren aufbauende Oxidschicht von Zeit zu Zeit teilweise abplatzt, wodurch eine mehr oder minder große freie Metalloberfläche mit Wasserdampf in Berührung kommt.

Abb. 8 zeigt die Freisetzungsrates einer anderen Probe des gleichen Werkstoffes und bei der gleichen Temperatur wie im Falle der Abb. 7. Hier tritt nach etwa 9700 Stunden eine Störung

auf, die einen allmählichen Anstieg der Wasserstoff-Freisetzung um einen Faktor 3 verursacht. Weiterhin ist ersichtlich, daß das in Abb. 7 suggerierte Gleichbleiben der Freisetzungsrates nach etwa 9500 Stunden nicht zutrifft, sondern die Abnahme setzt sich fort. Auch nach sehr langen Versuchszeiten treten Störungen auf; dies ist nach 24 600 Stunden deutlich zu erkennen. Die Störungen sind echt und werden nicht durch Meßfehler der Gasanalyse vorgetäuscht. Ein Blick in die Versuchsperiode (20 800 bis 21 100 Stunden), in der keine Störungen auftreten, kann diese Aussage bestätigen.

Zum Zeitpunkt 25 650 Stunden erfolgte eine Wiederinbetriebnahme nach einer unvermeidbaren Unterbrechung des Versuches. Auch hier zeigte sich ein rascher Anstieg der Wasserstoff-Freisetzung. Die Abnahme war jedoch im Gegensatz zu Abb. 7 störungsfrei und in dieser halblogarithmischen Darstellung geradlinig. Die Freisetzungsrates schwenkt in die Waagerechte bei einem Wert ein, der um den Faktor 30 kleiner ist als das Maximum. Vergleicht man die höchsten Werte in Abb. 7 und Abb. 8, so ist derjenige der Abb. 8 um einen Faktor 3 kleiner.

Um das Verhalten von Dampferzeugern bei wechselndem Betrieb untersuchen zu können, wurden einige Versuche mit stufenweisen Temperaturänderungen durchgeführt.

Abb. 9 zeigt das Histogramm einer Probekapsel aus dem Stahl 10 CrMo 9 10. Zum Zeitpunkt Null wurde mit dem Versuch begonnen, indem die Temperatur auf  $400^{\circ}\text{C}$  erhöht wurde. Nach einer gewissen Wartezeit wurde sie weiter um  $50^{\circ}\text{C}$  auf  $450^{\circ}\text{C}$  erhöht. In gleicher Weise wurde sie bis auf  $550^{\circ}\text{C}$  erhöht. Anschließend wurde die Temperatur - ähnlich wie oben - stufenweise wieder auf  $450^{\circ}\text{C}$  gesenkt. Nach einer Wartezeit wurde sie erneut auf  $500^{\circ}\text{C}$ , dann auf  $550^{\circ}\text{C}$  erhöht; danach wieder auf  $500^{\circ}\text{C}$  und später auf  $450^{\circ}\text{C}$  gesenkt, um sie anschließend nochmals auf  $525^{\circ}\text{C}$  zu erhöhen.

Bei der Inbetriebnahme ist für die Temperatur von  $400^{\circ}\text{C}$  eine hohe Wasserstoff-Freisetzungsrates zu verzeichnen, Bei der ersten Temperaturerhöhung von  $400^{\circ}\text{C}$  auf  $450^{\circ}\text{C}$  ist ein deutliches Überschwingen zu bemerken. Bemerkenswert sind weiter die Störungen bei der Versuchstemperatur von  $550^{\circ}\text{C}$ . Das Besondere in dieser Abbildung ist jedoch der Einfluß der Temperatur-

senkung von 550 auf 500° C. In beiden Fällen dieser Versuchsabschnitte, bei den Zeitpunkten 1900 und 3600 Stunden, sind hohe Spitzen der Wasserstoff-Freisetzung aufgetreten. Aus diesen läßt sich folgern, daß der Befund echt ist. Dies wäre der Beweis dafür, daß hier bereits eine Temperatursenkung von nur 50° C ausreicht, um die Oxidschicht zum Abplatzen zu bringen. Weiterhin wäre dieser Effekt zusammen mit den Aufzeichnungen der nächsten Abbildungen ein Beweis dafür, daß die Oxidschichtbildung bzw. -zerstörung die Hauptrolle bei der Freisetzung von Wasserstoff spielt.

Abb. 10 zeigt das Histogramm einer Probekapsel aus dem austenitischen Werkstoff X 8 CrNiNb 16 13 mit etwa 16% Chrom und 13% Nickel (s. Tabelle 8). Hierbei wurde die Versuchstemperatur zuerst auf 400° C erhöht. Es folgten dann nach mehr oder minder großen Zeitabständen Temperaturerhöhungen um jeweils 50° C, bis 600° C erreicht wurden. Nach dem relativ starken Anstieg der Wasserstoff-Freisetzung am Anfang, also bei 400° C, erfolgten bei Temperaturerhöhungen vergleichsweise geringe Überschwingungen. Am ausgeprägtesten ist dies bei 600° C. Hier sind auch deutlich die Störungen im Verlaufe einer abnehmenden Grundtendenz zu erkennen.

Abb. 11 zeigt das Histogramm einer Probekapsel aus dem austenitischen Stahl X 10 CrNiNb 18 9. Bei der Durchführung des Versuches wurde wie im Falle der Abb. 10 vorgegangen. Vergleicht man die entsprechenden Abschnitte dieser Abbildung mit denen der Abb. 10, so ist zu bemerken, daß in diesem Falle die Freisetzungsraten wesentlich höher liegen. Der maximale Wert, der bei der Temperaturerhöhung von 550 auf 600° C auftritt, ist in Abb. 11 um den Faktor 3 höher als derjenige der Abb. 10. Beim Versuchsbeginn, also bei 400° C, ist dieser Faktor 3,5. Die Störungen in Abb. 11 sind stärker, und sie treten über einen längeren Zeitraum als in Abb. 10.

Abb. 12 zeigt das Histogramm einer Probekapsel aus dem austenitischen Stahl X 10 NiCr 32 20 (Incoloy 800). Ähnlich wie in den Fällen der Abb. 10 und Abb. 11, wurde der Versuch bei 400° C begonnen. Danach wurde die Temperatur in Stufen von 50° C mit einer Wartezeit auf jeder Stufe bis 600° C erhöht. Die hierbei

ermittelten Freisetzungsraten sind besonders hoch. Der maximale Wert ist bei  $400^{\circ}\text{C}$  etwa um den Faktor 20, bei  $550^{\circ}\text{C}$  etwa um den Faktor 5 und bei  $600^{\circ}\text{C}$  etwa um den Faktor 3 höher als im Falle der Abb. 10. Die Störungen treten hier noch in stärkerem Maße auf als im Falle der Abb. 11.

Abb. 13 zeigt die Wasserstoff-Freisetzungsraten aus vier Probekapseln während verschiedener Zeitphasen ihrer Untersuchung. Zwei Proben bestanden aus dem ferritischen Stahl 10 CrMo 9 10. Eine dieser Proben wurde bei  $500^{\circ}\text{C}$  und die zweite bei  $550^{\circ}\text{C}$  untersucht. Die zwei weiteren Probekapseln bestanden aus dem austenitischen Stahl X 8 CrNiNb 16 13, von denen eine bei  $550^{\circ}\text{C}$  und die andere bei  $620^{\circ}\text{C}$  untersucht wurde. Bei diesen Untersuchungen handelte es sich um die Langzeit-Experimente, wobei die Versuchstemperatur für die Dauer von 10 000 Stunden nicht geändert wurde. Außerdem enthielt das Meßzellen-Spülgas Argon 0,1% Kohlenmonoxid, so daß im Versuch die Wasserstoff-Freisetzung ermittelt und nach dem Versuch mittels metallographischer Schliffbilder der Einfluß der Anwesenheit von Kohlenmonoxid im Argon untersucht werden konnten.

Einen direkten Vergleich verschiedener Parameter (Temperatur und Stahlsorte) ermöglicht Abb. 13. Den größten Beitrag an der Wasserstoff-Freisetzung liefert die Probe aus dem Stahl 10 CrMo 9 10 bei  $550^{\circ}\text{C}$ . Der austenitische Stahl liefert trotz der höheren Temperatur einen geringeren Beitrag als der ferritische Stahl. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Freisetzungsrate des austenitischen Stahls bei  $620^{\circ}\text{C}$  geringer ist als bei  $550^{\circ}\text{C}$ . Dies wäre entweder darauf zurückzuführen, daß in der Anfangsphase die Oxidschichtbildung bei  $620^{\circ}\text{C}$  schneller erfolgt, so daß nun größere Diffusionswege für die Metallionen zurückzulegen sind als in der Oxidschicht bei  $550^{\circ}\text{C}$ , oder darauf, daß auf lange Sicht die Oxidschicht bei  $620^{\circ}\text{C}$  besser anhaftet. Der Abstand der beiden Kurven zueinander wächst mit der Zeit, was ein Beweis für die zuerst gemachte Aussage wäre. Besonders ausgeprägt sind die auftretenden Störungen bei der Probe aus dem ferritischen Stahl, bei  $550^{\circ}\text{C}$  ersichtlich. Die anderen Versuche zeigen auch Störungen auf, jedoch in einem wesentlich geringeren Maße; bei der Versuchszeit von 9850 Stunden weist sogar der

austenitische Stahl bei 620° C eine ausgeprägte Störung auf.

Die Anfangs- und Endphase der Wasserstoff-Freisetzung aus der hier besprochenen Probe des ferritischen Stahls bei 550° C sind in Abb. 7 ersichtlich. Es handelt sich also um denselben Versuch.

Betrachtet man die Abbildungen 7 bis 13, so wird deutlich, daß die Wasserstoff-Freisetzung von einer Reihe von Faktoren abhängen kann. Diese könnten im einzelnen sein:

- a) Die Versuchsdauer bei konstanter Temperatur.  
Beim Versuchsbeginn hat die Freisetzungsrates den maximalen Wert (s. Abb. 7).
- b) Die Störungen  
Bei fast allen Versuchsproben sind mehr oder minder starke Störungen aufgetreten, die sich dem abfallenden Verlauf überlagern.
- c) Die Vorgeschichte der Probe  
Eine bereits oxidierte Oberfläche setzt bei einer Wiederinbetriebnahme geringere Wasserstoffmengen frei als eine frische Probe (s. Abb. 8 im Vergleich zu Abb. 7).
- d) Der Temperaturwechsel  
Abb. 9 bis Abb. 12 zeigen, daß eine Temperaturwechselbeanspruchung je nach Versuchstemperatur und Temperatur sprung meist eine sprunghafte Änderung der Wasserstoff-Freisetzung verursacht.
- e) Die Werkstoffsorte  
Ein Vergleich der Abbildungen 10 und 12 verdeutlicht den Einfluß des Werkstoffes. Beide dieser Stähle sind hochlegiert und austenitisch. Der Unterschied ist markant.

Als Anhaltspunkt wurde für den THTR im Gleichgewichtsfall ermittelt (s. Abb. 9 und 10, Tab. 1 und 2, Lit. |5,5a|):

$$c = z \left( \sum_{i=1}^4 v_i F_i \right) / Q$$

$$= 6 (0,05 \times 540 + 0,2 \times 340 + 2,3 \times 235 + 5,2 \times 265) / 5000 = 2 \text{ vpm}$$

Es sind:  $c = \text{H}_2\text{-Konz.} \text{ |Nm}^3\text{/Nm}^3\text{|}$  bzw.  $\text{|vpm|}$ ,  $Q = \text{Menge des gereinigten Heliums} \text{ |Nm}^3\text{/h|}$ ,  $z = \text{Zahl der Dampferzeuger}$ ,  $F = \text{Fläche} \text{ |m}^2\text{|}$ ,  
 $v_i = \text{mittlere H}_2\text{-Freisetzungsrates der Abschnitte 1 bis 4.}$

Dieser Wert kann jedoch bei instationärem Betrieb, insbesondere bei Inbetriebnahmen und Abschaltungen, ohne weiteres, wie in den Abbildungen ersichtlich, um mindestens eine Zehnerpotenz übertreffen.

## 2. Die Oxidation von Eisen durch Wasserdampf

Die Oxidation des Eisens durch Wasserdampf wird zunächst vom Gleichgewichtszustand des Systems "Eisen-Sauerstoff-Wasserstoff" beherrscht. Abb. 14 zeigt Zustandsschaubilder der Systeme "Fe-O-C" und "Fe-O-H" nach Kohl und Engell [20].

Aus dem unteren Bildteil ist ersichtlich, daß das Verhältnis Wasserstoff zu Wasser einen entscheidenden Einfluß hat. Auch die Temperatur ist wichtig. Wesentlich ist, daß ein hoher Wasserstoff-Gehalt reduzierend auf eine Eisenoxidschicht und ein hoher Wasser-Gehalt bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen oxidierend auf Eisen wirken, wobei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit) gebildet wird. Bei höheren Temperaturen ist das Oxidationsprodukt des Eisens FeO (Wüstit) mit einer mehr oder minder starken unterstöchiometrischen Eisenkonzentration, was durch  $y$  in  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  ausgedrückt wird.

Die Kinetik des Oxidschichtwachstums ist von besonderer Bedeutung. Hiermit verbunden ist die Wasserstoff-Produktion an der Grenzfläche Metall- bzw. Metalloxid-Wasserdampf und folglich auch z.B. die Wasserstoff-Freisetzung aus einer Probekapsel, was in dieser Arbeit untersucht wird.

Ulrich [21] berichtet über von Fellows (USA) im Jahre 1929 durchgeführte Messungen, die das Ziel hatten, den Wasserstoff-Gehalt im Dampfkreis beheizter Dampferzeugerrohre zu bestimmen. Er leitet Gleichungen ab und deutet die Meßergebnisse von Fellows. Im folgenden wird sein Rechengang in kurzer Form nachvollzogen.

Ulrich geht von der von Wagner im Jahre 1933 aufgestellten Theorie aus, die besagt, daß bei Oxidationsvorgängen unter bestimmten Bedingungen die Oxidationsgeschwindigkeit maßgeblich durch Ionenwanderung bestimmt wird. Diese Wanderung geschieht über Leerstellen, die im Falle der Eisenoxidation sowohl im FeO - wegen seiner unterstöchiometrischen Eisen-Konzentration - als auch im  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - bedingt durch die Spinellstruktur ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

reichlich vorhanden sind. In Abb. 14 wird der Wüstit dargestellt als  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ , wobei  $y$  ein Maß für den unterstöchiometrischen Eisen-gehalt ist. Im Oxidgitter stehen also  $y$ -Stellen leer, über die Eisen-Ionen wandern. Die Wanderung der Eisen-Ionen durch die Oxidschicht wird durch das chemische und/oder elektrische Potentialgefälle bewirkt. Die Wanderungsgeschwindigkeit einer Komponente  $i$  ( $i = 1$  bzw.  $2$  bzw.  $3$ , entsprechend Kation, Anion oder Elektron) in einer Oxidschicht ist folglich:

$$w_i = f(\mu + \phi) \quad (48)$$

Hierbei sind  $\mu$  das chemische und  $\phi$  das elektrische Potential. Die Menge des je Zeiteinheit wandernden Stoffes ist

$$dn_i/dt = q \cdot c_i \cdot w_i \quad (49)$$

wobei  $c$  die Konzentration und  $q$  die Fläche darstellen. Der Beitrag des elektrischen Potentials  $\phi$  wird mittels  $\kappa$  der Gesamtleitfähigkeit eines Elektrolyten,  $u$  der Überföhrungszahl und  $I$  des elektrischen Stromes berechnet.

$$I_i = 300 \cdot q \cdot u_i \cdot \kappa \cdot d\phi/dx \quad |A| \quad (50)$$

Andererseits wird das chemische Potential  $\mu$  durch den Sauerstoff-Partialdruck ausgedrückt.

$$d\mu = 0,5 \cdot R \cdot T \cdot d(\ln p_{\text{O}_2}) \quad |\text{erg/mol}| \quad (51)$$

Mit diesen Gleichungen und nach einer längeren Zwischenrechnung gelangt er zu der Wagnerschen Zunderformel:

$$\kappa = \frac{300}{2 \cdot F} \cdot \frac{R \cdot T}{Le |z_2|} \int_{P_m}^{P_g} (u_1 + u_2) \cdot u_3 \cdot \kappa \cdot d(\ln p) \quad (52)$$

|g-Äquivalent/cm·s|

Hierbei sind:

$k$  = rationale Zunderkonstante

$F$  = Faradaysche Konstante |A·s·g-Äqu.<sup>-1</sup>|

L	= Loschmidtsche Zahl	mol
R	= Gaskonstante	cal grd <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
T	= absolute Temperatur	K
z	= Wertigkeit	
p <sub>g</sub>	= Partialdruck an der Gasseite der Oxidschicht	
p <sub>m</sub>	= Partialdruck an der Metallseite der Oxidschicht	

Tamman hatte empirisch angegeben das parabolische Oxidationsgesetz:

$$dx/dt = k'/x \quad |cm/s| \quad (53)$$

wobei k' die Tammansche Zunderkonstante ist und x die Oxidschichtdicke darstellt. Diese Beziehung ist mit Gl. 52 identisch.

Eine weitere Umformung von Gl. 52 ergibt den "phänomenalen Diffusionskoeffizienten":

$$D = \frac{300(u_1 + u_2)u_3 \kappa}{F \cdot L \cdot e |z_2|} \cdot \frac{R T}{c'} \quad cm^2/s \quad (54)$$

wobei c' die Überschußkonzentration des Metalloids in g-Äquiv/cm<sup>3</sup> ist.

Gleichung 54 liefert zusammen mit

$$c_2 = c'_2 / |z_2| \quad |mol/cm^3| \quad (55)$$

für

$$D = (z_1 \cdot D_{1b} + |z_2| \cdot D_{2b}) c_2 / c' \quad |cm^2/s| \quad (56)$$

wobei

$$D_{1b} = (300 \cdot u_1 \cdot \kappa \cdot u_3 RT) / (F z_1 L e c'_2) \quad |cm^2/s|$$

und

$$D_{2b} = (300 \cdot u_1 \cdot \kappa \cdot u_3 RT) / (F |z_2| L e c'_2) \quad |cm^2/s|$$

die relativen Selbstdiffusionskoeffizienten für das Metall und das Metalloid sind.

Hiermit wird aus Gl. 52

$$k = \frac{|z_2| c_2}{2} \int_{P_m}^{P_g} \left( \frac{z_1}{|z_2|} D_{1b} + D_{2b} \right) d \ln p_{O_2} \quad |g\text{-Äquiv/cm}\cdot s| \quad (57)$$

Die Anwendung dieser Gleichung für FeO ergibt

$$k_{FeO} = 0,5 \cdot 0,383 \int_{P_m}^{P_g} (D_{Feb})_{FeO} \frac{N_2}{N_1} d(\ln p_{O_2}) \quad |g\text{-Äquiv/cm}\cdot s| \quad (58)$$

und für Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

$$k_{Fe_3O_4} = 0,5 \cdot 0,551 (D_{Feb})_{Fe_3O_4} \ln(p_g/p_m) \quad |g\text{-Äquiv/cm}\cdot s| \quad (59)$$

Mittels Gl. 53 und Gl. 59 läßt sich nach Ulrich das Gewicht des je Zeiteinheit durch die Oxidschicht diffundierenden Eisens ermitteln

$$C_1 = n A_1/z_1 = \frac{A_1 q}{z_1} (2k/v_A)^{0,5} \quad |g\cdot s^{-0,5}| \quad (60)$$

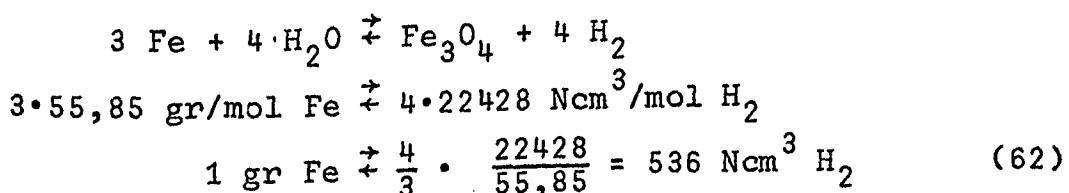
wobei sind:

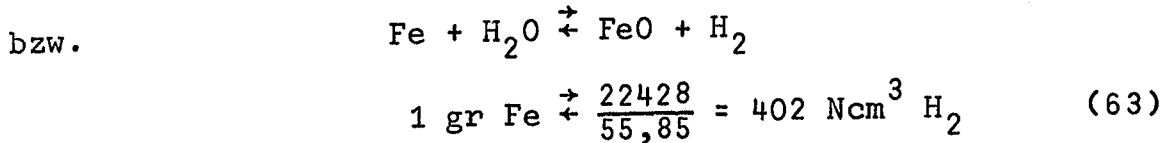
$$\begin{aligned} A_1 &= \text{Atomgewicht des Eisens} \quad |g/mol| \\ v_A &= \text{Äquivalentvolumen} = \quad |cm^3/g\text{-Äquiv.}| \\ n &= \text{Äquivalentzahl} = qx/v_A \quad |g\text{-Äquiv.}| \end{aligned}$$

In der Zeit t diffundiert dann ein Gewicht von

$$m_1 = C_1 t^{0,5} \quad |g| \quad (61)$$

Aus Gl. 22 bzw. Gl. 23 läßt sich die bei der Oxidation von Eisen durch Wasserdampf freigesetzte Wasserstoffmenge ermitteln





Das Volumen des bei der Oxidation von Eisen durch Wasser freigesetzten Wasserstoffs ist mit Gl. 61 bestimmbar

$$V_{\text{H}_2} = a \cdot m_1 = a \cdot C_1 \cdot t^{0,5} \quad |\text{Ncm}^3| \quad (64)$$

wobei  $a$  das Verhältnis des Wasserstoffvolumens zum Gewicht des reagierenden Eisens ist (siehe Gl. 62 bzw. Gl. 63).

Ulrich erhält dann durch Differentiation von Gl. 64

$$dV_{\text{H}_2}/dt = a \cdot C_1/2 \cdot t^{-0,5} \quad |\text{Ncm}^3/\text{s}| \quad (65)$$

Hierfür kann man auch schreiben

$$\dot{V} = C_2 \cdot t^{-0,5} \quad (66)$$

wobei  $C_2 = a \cdot C_1/2$  ist.

Trägt man nun auf doppeltlogarithmisches Papier die je Zeiteinheit freigesetzte Wasserstoffmenge gegen die Betriebszeit auf, so erhält man bei einem störungsfreien Ablauf eine abfallende Gerade. Eine Abweichung der Meßpunkte von einer Geraden ist nach Ulrich ein Zeichen für eine Störung der Oxidschutzschicht. Ulrich verwendet Gl. 66, um mit Meßwerten von zwei zu verschiedenen Zeitpunkten ermittelten Wasserstoff-Freisetzungsraten Werte zu beliebigen anderen Zeitpunkten zu ermitteln.

Es ist

$$\dot{V}_n^2 = C_2^2 t_n^{-1}$$

und

$$\dot{V}_1^2 - \dot{V}_2^2 = C_2^2/t_1 - C_2^2/t_2$$

wobei  $n = 1$  bzw.  $2$  bzw.  $x$  bedeutet.

Daraus ergibt sich

$$C_2^2 = \dot{V}_1^2 \cdot \dot{V}_2^2 (t_2 - t_1) / (\dot{V}_1^2 - \dot{V}_2^2) \quad (67)$$

Will man den Wert zum Zeitpunkt  $x$  berechnen, so läßt sich dies durch Einsetzen entsprechender Größen zu den Zeitpunkten 1 und  $x$  sowie durch Benutzung von Gl. 67 nach einigen Zwischenrechnungen ermitteln zu

$$\dot{V}_x = \dot{V}_1 / \left\{ 1 + (t_x - t_1) (\dot{V}_1^2 / \dot{V}_2^2 - 1) / (t_2 - t_1) \right\}^{0,5} \quad (68)$$

Als spezieller Fall ergibt sich die Berechnung des Zeitpunktes 0, also dem Beginn der Oxidation. Aus Gl. 66 folgt  $\dot{V}_0 = \infty$ . Mit Gl. 68 erhält man dann

$$1 + (t_0 - t_1) (\dot{V}_1^2 / \dot{V}_2^2 - 1) / (t_2 - t_1) = 0$$

$$t_0 - t_1 = (t_2 - t_1) / (1 - \dot{V}_1^2 / \dot{V}_2^2) \quad (69)$$

Dies bedeutet, daß wenn man zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t_1$  die Wasserstoff-Freisetzungsrates  $V_1$  und zu einem späteren Zeitpunkt  $t_2$  die Rate  $V_2$  bestimmt, man aus dem zeitlichen Abstand zwischen den beiden Messungen sowie mit den ermittelten Raten die von Beginn der Oxidation bis zum Zeitpunkt  $t_1$  verstrichene Zeit mittels Gleichung 69 berechnen kann.

### 3. Anwendung von 2 auf die Meßergebnisse in 1

In Anlehnung an den in dem obigen Abschnitt beschriebenen Berechnungsmethoden wurden zunächst die Meßwerte des Abschnittes 1 auf doppeltlogarithmischen Diagrammen neu dargestellt. Im einzelnen wurden (in einigen Fällen teilweise) eingezeichnet

Abb. 7 in Abb. 15

Abb. 9 in Abbildungen 16, 17 und 18

Abb. 10 in Abbildungen 19, 20 und 21

Abb. 11 in Abbildungen 22, 23 und 24

Abb. 12 in Abbildungen 25, 26 und 27.

Weiterhin wurde Gl. 69 verwendet, um den Zeitpunkt  $t_0$ , den Oxidationsbeginn des jeweiligen Versuches bzw. Versuchabschnittes, soweit wie möglich zu berechnen. Hiermit und mit zwei Meßwerten, die auf den in den Abbildungen 15 bis 27 eingezeichneten Geraden lagen, wurden die Abbildungen 28 bis 31 ge-

zeichnet, und zwar

- Abb. 28 aus Abbildungen 15, 16, 17 und 18
- Abb. 29 aus Abbildungen 19, 20 und 21
- Abb. 30 aus Abbildungen 22, 23 und 24
- Abb. 31 aus Abbildungen 25, 26 und 27.

Betrachtet man Abb. 28, so ist zu erkennen, daß die Kurven 1 und 2 plausible Werte ergeben, während die Kurven 3 und 4 hätten identisch sein müssen und ihre Lage hätte zwischen den Kurven 1 und 2 liegen müssen. Die Kurven 3 und 4 entstammen einer Meßreihe, bei der bei ca. 2000 bzw. 3600 Stunden die Versuchstemperatur von 550 auf 500° C gesenkt wurde. In den beiden Fällen erfolgte zunächst eine erhöhte Wasserstoff-Freisetzung, evtl. zufolge einer Oxidschicht-Abplatzung (siehe Abb. 9). Die Ergebnisse erlauben jedoch nicht die Ermittlung einer plausiblen Zeit  $t_0$ . Die Werte der Kurven 1 und 2 lassen sich für die Ermittlung einer Zeit  $t_0$  verwenden, wodurch die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Wasserstoff-Freisetzung für nicht zu kurze Zeit, d.h. einige Stunden, und nicht zu lange Zeit, d.h. einige tausend Stunden, vom Versuchsbeginn für diese Temperaturen gegeben ist. Der Einfluß von Störungen (Abplatzen der Oxidschicht sowie Temperaturwechsel sowohl bei Versuchsbeginn als auch bei Temperatursenkung von 550 auf 500° C) sind in den Abbildungen 7, 8, 9, 15, 16, 17 und 18 für den ferritischen Stahl 10 CrMo 910 scheinbar ersichtlich. Die Abbildungen 29, 30 und 31 stellen Ergebnisse aus drei Meßreihen an drei verschiedenen austenitischen Stählen dar. Hierbei wurde die Temperatur stufenweise, beginnend mit 400° C, um 50° C erhöht. Die Temperaturerhöhung erfolgte nach dem Erreichen eines quasi-Gleichgewichts. Die Folge war eine entsprechende Erhöhung der Wasserstoff-Freisetzungsrates - was u.U. durch Zerstörung der Oxidschicht bedingt sein kann.

Vergleicht man Abb. 29 mit Abb. 31, so kann festgestellt werden, daß die Kurvenverläufe ähnlich sind, d.h. die Geraden verlaufen fast parallel. Die Freisetzungsrates bei 600° C in Abb. 29 ist fast identisch mit der der Abb. 31 bei 550° C. Es kann sein, daß in diesem Temperaturbereich die Oxidation in Abb. 29 langsamer vor sich geht als in Abb. 31.

Abb. 30 unterscheidet sich von Abb. 29 und Abb. 31 darin, daß die Kurven 1, 2 und 3 deutlich verschiedene Steigungen aufweisen. Kurve 1 in Abb. 30 fällt wesentlich steiler ab als Kurve 1 in Abb. 29. Die Kurven 2 und 3 der Abb. 30 verlaufen wesentlich flacher als die entsprechenden Kurven der Abb. 29. Ein flacher Verlauf kann durch Störungen verursacht sein, wodurch eine größere Diffusivität der Metall-Ionen durch die Oxidschicht vorgetauscht wird.

Der Ermittlung des Zeitpunktes  $t_0$  kommt bei dieser Art der Darstellung eine wesentliche Bedeutung zu, da dieser entscheidend den Abfall der Kurven beeinflusst. Die so für Abb. 7 ermittelte Zeitkonstante kann mit der Zunderkonstante übereinstimmen <sup>[22a]</sup>. Die Unsicherheit, die mit  $t_0$  verbunden ist, erlaubt hier nicht eine eindeutige Schlußfolgerung. Es sind also Experimente notwendig, bei denen Proben aus demselben Werkstoff bei verschiedenen konstanten Temperaturen über längere Zeiträume untersucht werden. Trotzdem geben diese Messungen wertvolle Hinweise auf das Verhalten der Oxidschicht beim An- und Abfahren eines Dampferzeugers und bei Temperaturschwankungen.

#### 4. Messungen für den Prozeßwärmereaktor

Für den Prozeßwärmereaktor wurden einige Messungen bei höheren Temperaturen durchgeführt. In einem chemischen Prozeß, wo Methan mit Wasserdampf von etwa  $900^{\circ}\text{C}$  gespalten wird <sup>[23]</sup>, sind in dem Sekundärkreis u. a. sowohl Wasserstoff als auch Wasserdampf vorhanden. Aus diesem Grunde wurden Messungen an einer Probekapsel aus dem Werkstoff X 15 CrNiSi 25 20 zunächst mit einem Gemisch von Wasserstoff und Wasser bei einem Verhältnis von 1:1 durchgeführt. Auch bei diesen Versuchen wurde die Probekapsel mit reinem Argon umspült, so daß der freigesetzte Wasserstoff aus der Meßzelle hinausgebracht werden konnte. Das Gas konnte dann hinsichtlich der Wasserstoff-Konzentration analysiert werden. Die Versuchstemperatur wurde, beginnend mit  $700^{\circ}\text{C}$ , nach dem Erreichen eines quasi-Gleichgewichts stufenweise um  $50^{\circ}\text{C}$  erhöht. Später wurde mit dieser Probe eine neue Meßreihe, diesmal jedoch mit Wasser allein, durchgeführt und die quasi-Gleichgewichtswerte der Wasserstoff-Freisetzung ermittelt. Mit einer zweiten

Probe aus dem gleichen Werkstoff wurde sodann die Wasserstoffpermeation im Temperaturbereich von 600 bis 950° C gemessen. Der Gesamtdruck betrug in allen drei Fällen 2 bar. Die ermittelten Wasserstoff-Freisetzungsraten sind in Abb. 32 dargestellt.

Abb. 32 ermöglicht einen ersten Vergleich und evtl. eine Abschätzung der in einem Prozeßwärmereaktor zu erwartenden, in den Primärkreis freigesetzten Wasserstoffmengen. Es wird erneut darauf hingewiesen, daß diese Werte quasi-Gleichgewichtswerte sind. Dies bedeutet, daß die beiden unteren Kurven dieser Abbildung beim Beginn des jeweiligen Versuchsabschnittes (dies sind z.B. die Zeitpunkte der Temperaturerhöhungen) wesentlich höhere Werte besitzen.

Abb. 33 zeigt eine weitere Messung mit der in Abb. 32 als Probe 1 bezeichneten Kapsel mit Wasserdampf als Inhalt. Hierbei wurde die Versuchstemperatur nach einer Abschaltung in einer relativ kurzen Zeit von ca. 2 Stunden auf 950° C gebracht und die Wasserstoff-Freisetzungsraten ermittelt. Nach Erreichen eines quasi-Gleichgewichts wurde die Versuchstemperatur in Stufen von 50° C von 950 auf 700° C gesenkt und anschließend wieder - ebenfalls in Stufen von 50° C - auf 950° C erhöht. Die Ergebnisse dieser Meßreihe wurden in Abb. 34 in Form eines Histogramms dargestellt. Es ist durchaus möglich, daß eine allmähliche Temperatursenkung von 950 auf 700° C die Oxidschicht nicht zerstört. Eine teilweise Zerstörung der Oxidschicht ist denkbar bei einer allmählichen Erhöhung der Versuchstemperatur von 700 auf 950° C. Dies wäre nicht nur an der erhöhten Wasserstoff-Freisetzung bemerkbar, sondern auch an den Störungen, welche bei gleichbleibender Temperatur auftreten, was bei den Versuchsabschnitten bei 900 und 950° C besonders deutlich ist.

Um die Kinetik der Oxidation zu ermitteln, wurden auch für diese Messungen die Freisetzungsraten bei 950° C auf doppeltlogarithmisches Papier aufgetragen. So wurden die Meßwerte der Abb. 33 in Abb. 35 übertragen, wobei der parabolische Verlauf zum Vorschein kommt. Ein Teil der Abb. 34 wurde in Abb. 36 dargestellt. Dieser Teil ist derjenige bei 950° C, wo die Wasserstoff-Freisetzungsraten mit Störungen überlagert ist. Auch hier ist ein parabolischer Verlauf festzustellen.

Für Vergleichszwecke wurden aus Abb. 35 und Abb. 36 die Zeitpunkte  $t_0$  mittels der Gl. 69 ermittelt und zusammen mit Werten auf den dort gezeichneten Geraden in Abb. 37 dargestellt. Die Kurve 1, die der Abb. 35 entspricht, gibt den maximal gemessenen Wert zum Zeitpunkt  $t = 0,22$  Stunden wieder. In der Kurve 2, die der Abb. 36 entspricht, tritt dies bei ca. 1,4 Stunden auf. Dieser Unterschied kann durch die nicht-Gleichgewichtsbedingungen in der Aufheizphase bedingt sein. Die Kurve 2 in Abb. 37 zeigt jedoch eine zu hohe Rate. Die in Abb. 36 ersichtlichen Störungen der Wasserstoff-Freisetzungsraten täuschen einen flacheren Verlauf vor, was die Ursache dafür ist, daß mit Gl. 69 ein falscher fiktiver Anfangspunkt  $t_0$  ermittelt wird. Dies könnte den Unterschied zwischen den beiden Kurven 1 und 2 der Abb. 37 bewirken.

##### 5. Wasserstoff-Permeation durch Stähle

Um die Wasserstoff-Freisetzung und den -Durchtritt durch Stähle besser verstehen zu können, wurden einige Permeationsmessungen durchgeführt, über die im folgenden berichtet wird. Weiterhin werden die theoretischen Zusammenhänge dargelegt und die gewonnenen Erkenntnisse erläutert.

Im Kapitel D wurden die bei der Permeation wichtigen Zusammenhänge behandelt. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Stahl ist eine der wichtigen Größen. Ihre Temperaturabhängigkeit in Eisen zeigt Abb. 38 nach |22|. Die dort ersichtlichen Sprünge entsprechen den bei diesen Temperaturen eintretenden Gitterumwandlungen bzw. dem Schmelzen des Eisens. Abb. 39 zeigt einen Ausschnitt aus dem Eisen-Kohlenstoff-Zustandsschaubild, wo u.a. die  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung zu sehen ist (nach z.B. |22|).

Für die Wanderung des Wasserstoffs im Stahl ist die Diffusion verantwortlich, während die Permeation zusätzlich den Ein- und Austritt an den freien Oberflächen beinhaltet. Der Zusammenhang zwischen diesen drei Größen ist aus Gl. 34 und Gl. 36 ersichtlich. Die Permeation ist abhängig vom Partialdruck.

Gl. 39 gibt diese Abhängigkeit für ein zweiatomiges Gas wieder:

$$P = K (p_1^{0,5} - p_2^{0,5})$$

Um den Einfluß des sekundärseitigen Partialdruckes  $p_2$  näher zu erforschen, wurde dieser in einer weiteren Untersuchung bei niedrigem  $p_1$  zu einem beschränkten Maße variiert. Abb. 41 zeigt die Ergebnisse dieser Meßreihe für den Stahl 13 CrMo 4 4 bei  $500^\circ \text{C}$ . Daraus wäre zu folgern, daß in dem Arbeitsbereich dieser Untersuchungen  $p_2$  keine wesentliche Rolle spielt.

Um die Temperaturabhängigkeit der Permeation in dem hier interessierenden Druckbereich näher zu untersuchen, wurden einige weitere Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden dann unter Zugrundelegung von Abb. 40 ausgewertet. Abb. 42 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen in Arrhenius-Darstellung. Ein Blick auf diese Abbildung genügt, um verschiedene bemerkenswerte Knicke und Sprünge festzustellen. In diesem Zusammenhang wäre es für das Verständnis der Erscheinungen erforderlich, auf die Adsorptions- und Chemisorptionsvorgänge, die im Kapitel D behandelt wurden, zurückzugreifen.

Moesta [12] gibt für die Chemisorption von Wasserstoff auf Eisen eine Bindungsenergie von 32 kcal/mol an. Er gibt weiterhin eine Faustregel an, die besagt, daß die notwendige Temperatur, um eine Festkörperoberfläche von chemisorbierten Elementen bei niedrigen Partialdrücken in der Gasphase zu befreien, etwa das 20fache der Bindungsenergie beträgt. Wendet man dies auf Wasserstoff an, so erhält man für die Desorption von chemisorbiertem Wasserstoff aus Eisenoberflächen eine Temperatur:

$$T_{\text{des}} \approx 20 \cdot H \approx 20 \cdot 32 = 640 \text{ K} \quad (71)$$

Hieraus kann abgeleitet werden, daß die Chemisorption unterhalb dieser Temperatur bei niedrigen Partialdrücken in der Gasphase eine wesentliche Rolle spielt.

Abb. 42 zeigt Sprünge in den Kurven 1 und 2 sowie einen Knick in der Kurve 3 bei  $400^\circ \text{C}$ , was 673 K entspricht. Wendet man nun Gl. 71 an, so ergibt sich ein Faktor 21. Dieser wäre nach der Natur der dortigen ungefähren Angabe annehmbar, so daß  $400^\circ \text{C}$  für die Desorptionstemperatur als plausibel bezeichnet werden kann.

Betrachtet man erneut Abb. 42, so kann festgestellt werden, daß die Chemisorption auf der Primärseite bei niedrigen Partialdrücken für den Wasserstoff-Durchtritt durch Stahl beschleunigend

Wie bereits auf Seite 18 erwähnt wurde, gilt diese Wurzelbeziehung für niedrige Partialdrücke ( $< 0,01$  bar) für Wasserstoff in Stahl nicht. Aus diesem Grunde wird die obige Gleichung umgeschrieben:

$$L = K_i \cdot M / (p_1^n - p_2^n) \quad (70)$$

Hierbei ist  $L$  eine relative Größe,  $n$  ( $\geq 0,5$ ) ist ein Parameter,  $M$  entspricht der je Zeit- und Flächeneinheit durch eine Membrane hindurchtretenden Wasserstoffmenge,  $K$  stellt eine Konstante dar und  $i$  soll darauf deuten, daß die Dimension von  $K$  sich nach dem Wert von  $n$  richtet.

In einer Meßreihe wurde  $M$  an einer Probekapsel aus dem ferritischen Stahl 13 CrMo 4 4 bei einem primärseitigen Partialdruckbereich von  $p_1 = 0,5 \cdot 10^{-3}$  bis  $16 \cdot 10^{-3}$  bar ermittelt. Hierbei wurde die Temperatur bei  $500^\circ$  C konstant gehalten.

Gl. 70 wurde dann verwendet, um  $L$  als Funktion von  $p_1$  mit  $n = 1/2, 3/4, 1, 5/4$  zu berechnen;  $i$  erhielt die Werte 1 bis 4. Abb. 40 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen. Hierin wurden bei den gestrichelten Kurven  $p_2^n$  mitberücksichtigt, während die durchgezogenen Linien  $p_2^n$  vernachlässigen. Es ist ersichtlich, daß der Einfluß von  $p_2$  bei  $n = 1/2$  stärker zum Vorschein kommt als für  $n = 1$ .

Die Maxima in Abb. 40 stellen den Gültigkeitsbereich des jeweiligen Wertes von  $n$  dar. Ein flaches Maximum bedeutet also einen großen Gültigkeitsbereich. Aus dieser Abbildung folgt:

- a) Für  $n = 1/2$  erstreckt sich der Bereich von höheren Partialdrücken bis hinab zu etwa  $5 \cdot 10^{-3}$  bar. Hier gilt also Gl. 39 in Übereinstimmung mit |16|.
- b) Für  $n = 3/4$  wandert der Bereich in Richtung niedrigerer Partialdrücke und schränkt sich ein zwischen 15 und  $35 \cdot 10^{-4}$  bar.
- c) Für  $n = 1$  wird der Druck noch niedriger und der Bereich zwischen 5 und  $15 \cdot 10^{-4}$  noch schmaler.  $n = 1$  gibt das Permeabilitätsverhalten eines einatomigen Gases |15|.
- d) Für  $n = 5/4$  sinkt der Gültigkeitsbereich unter  $5 \cdot 10^{-4}$  bar.

Bemerkenswert ist das Kleinwerden der Gültigkeitsbereiche. Erstaunlich ist jedoch, daß der Exponent  $n > 1$  auch Gültigkeit besitzt.

Um den Einfluß des sekundärseitigen Partialdruckes  $p_2$  näher zu erforschen, wurde dieser in einer weiteren Untersuchung bei niedrigem  $p_1$  zu einem beschränkten Maße variiert. Abb. 41 zeigt die Ergebnisse dieser Meßreihe für den Stahl 13 CrMo 4 4 bei  $500^\circ \text{C}$ . Daraus wäre zu folgern, daß in dem Arbeitsbereich dieser Untersuchungen  $p_2$  keine wesentliche Rolle spielt.

Um die Temperaturabhängigkeit der Permeation in dem hier interessierenden Druckbereich näher zu untersuchen, wurden einige weitere Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden dann unter Zugrundelegung von Abb. 40 ausgewertet. Abb. 42 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen in Arrhenius-Darstellung. Ein Blick auf diese Abbildung genügt, um verschiedene bemerkenswerte Knicke und Sprünge festzustellen. In diesem Zusammenhang wäre es für das Verständnis der Erscheinungen erforderlich, auf die Adsorptions- und Chemisorptionsvorgänge, die im Kapitel D behandelt wurden, zurückzugreifen.

Moesta [12] gibt für die Chemisorption von Wasserstoff auf Eisen eine Bindungsenergie von 32 kcal/mol an. Er gibt weiterhin eine Faustregel an, die besagt, daß die notwendige Temperatur, um eine Festkörperoberfläche von chemisorbierten Elementen bei niedrigen Partialdrücken in der Gasphase zu befreien, etwa das 2ofache der Bindungsenergie beträgt. Wendet man dies auf Wasserstoff an, so erhält man für die Desorption von chemisorbiertem Wasserstoff aus Eisenoberflächen eine Temperatur:

$$T_{\text{des}} \approx 20 \cdot H \approx 20 \cdot 32 = 640 \text{ K} \quad (71)$$

Hieraus kann abgeleitet werden, daß die Chemisorption unterhalb dieser Temperatur bei niedrigen Partialdrücken in der Gasphase eine wesentliche Rolle spielt.

Abb. 42 zeigt Sprünge in den Kurven 1 und 2 sowie einen Knick in der Kurve 3 bei  $400^\circ \text{C}$ , was 673 K entspricht. Wendet man nun Gl. 71 an, so ergibt sich ein Faktor 21. Dieser wäre nach der Natur der dortigen ungefähren Angabe annehmbar, so daß  $400^\circ \text{C}$  für die Desorptionstemperatur als plausibel bezeichnet werden kann.

Betrachtet man erneut Abb. 42, so kann festgestellt werden, daß die Chemisorption auf der Primärseite bei niedrigen Partialdrücken für den Wasserstoff-Durchtritt durch Stahl beschleunigend

wirkt (Kurve 3). Man könnte diesen Befund auch als "Tunnel-Effekt" betrachten (s. hierzu Kapitel D ). Bei höheren eintrittsseitigen Partialdrücken geht der Einfluß der Chemisorption auf der Eintrittsseite im Vergleich zu dem der Austrittsseite zurück, so daß hier die Chemisorption hemmend auf die Wasserstoff-Permeation durch Stahl wirkt. Dieser Sachverhalt wäre an dem Sprung in der Kurve 2 und in noch stärkerem Maße an dem Sprung in der Kurve 1 bei  $400^{\circ}\text{C}$  zu erkennen.

Geht man davon aus, daß auch die Adsorption - jedoch bei niedrigeren Temperaturen und höheren Partialdrücken - eine Rolle spielt, so wird der Knick in der Kurve 1 bei etwa  $280^{\circ}\text{C}$  verständlich. Es könnte sein, daß oberhalb dieser Temperatur eine monoatomare Belegung und unterhalb derselben bei höheren Partialdrücken eine mehrlagige Belegung der Stahloberfläche vorliegt. Aus Abb. 42 lassen sich die für die verschiedenen Bereiche gültigen Aktivierungsenergien und die Frequenzfaktoren nach Gl.40 berechnen.

Für die Kurve 1 ergibt sich:

1. Unterhalb  $280^{\circ}\text{C}$   $P_0 = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-0,5}$   
 $E = 8,4 \text{ kcal/mol}$
2. Zwischen  $280$  und  $400^{\circ}\text{C}$   $P_0 = 8,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-0,5}$   
 $E = 14,1 \text{ kcal/mol}$
3. Zwischen  $400$  und  $600^{\circ}\text{C}$   $P_0 = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-0,5}$   
 $E = 13,1 \text{ kcal/mol}$

Für die Kurve 2 ergibt sich:

1. Zwischen  $280$  und  $400^{\circ}\text{C}$   $P_0 = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-0,7}$   
 $E = 11,9 \text{ kcal/mol}$
2. Zwischen  $400$  und  $600^{\circ}\text{C}$   $P_0 = 0,15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-0,7}$   
 $E = 13,9 \text{ kcal/mol}$

Für die Kurve 3 ergibt sich:

1. Zwischen  $300$  und  $400^{\circ}\text{C}$   $P_0 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$   
 $E = 4,1 \text{ kcal/mol}$
2. Zwischen  $400$  und  $600^{\circ}\text{C}$   $P_0 = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$   
 $E = 11,7 \text{ kcal/mol}$

Von Interesse ist auch die Permeation bei höheren Temperaturen, insbesondere im Bereich der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung. Abb. 43 zeigt eine Meßreihe an dem ferritischen Stahl 13 CrMo 44 bei einem niedrigen eintrittsseitigen Wasserstoff-Partialdruck. Beachtenswert sind die Knickstellen A, B und C in dem Kurvenverlauf sowie der Sprung E-F.

Wie oben angedeutet, wird der Knick an der Stelle A durch Chemisorption an der Eintrittsseite der Probe verursacht. Der Knick an der Stelle B kann durch Rekrystallisationsvorgänge verursacht sein. Von großer Bedeutung ist der Knick an der Stelle C bzw. D. Die Temperatur hier beträgt  $769^{\circ}$  C, ist also der Curie-Punkt des Stahles. Hieraus läßt sich folgern, daß eine magnetische Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Eisen wirksam ist. Aus <sup>|24|</sup> kann entnommen werden, daß Wasserstoff eine magnetische Wechselwirkung mit verschiedenen Stoffen eingeht. Eine magnetische Suszeptibilität liegt hier vor. Diese beträgt nach <sup>|25|</sup> für Wasserstoff-Atome  $x_p = -25 \text{ m}^3/\text{kg}$ . Hieraus kann geschlossen werden, daß Wasserstoff entweder atomar oder anionenförmig, also als  $\text{H}^-$  vorliegt. Berücksichtigt man den Chemisorptionseffekt unterhalb  $400^{\circ}$  C, was in der Hauptsache durch Valenzelektronen verursacht wäre, so kann gesagt werden, daß Wasserstoff zumindest in diesem Bereich an der Oberfläche anionenförmig ist. Dies würde bedeuten, daß unter diesen Temperatur- und Druckbedingungen die Szene nur von Erscheinungen an der Oberfläche beherrscht wird und weiter, daß die Diffusion keine Rolle spielt. Diese Annahme wird dadurch bestärkt, daß Kurve 3 in Abb. 42 eine Aktivierungsenergie von 4,1 kcal/mol bei atomarer Oberflächenbelegung und Kurve 1 unterhalb  $280^{\circ}$  C eine Aktivierungsenergie von 8,4 kcal/mol bei molekularer Oberflächenbelegung aufweisen. Das Verhältnis ist 2, was dem Verhältnis von molekularem zu atomarem Wasserstoff entspricht (siehe hierzu <sup>|26|</sup>). Der Sprung E-F ist durch die  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung bedingt (siehe hierzu auch Abb. 39).

Die aus den verschiedenen Kurven-Abschnitten der Abb. 43 ermittelten Größen  $P_0$  und  $E$  sind:

1. bis 400° C	$P_0 = 1,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	$E = 4,1 \text{ kcal/mol}$
2. zwischen 400 und 650° C (AB)	$P_0 = 0,58$	" $E = 12,6$ "
3. zwischen 400 und 769° C (AD)	$P_0 = 2,26$	" $E = 13,9$ "
4. zwischen 769 und 850° C (DE)	$P_0 = 6,1 \times 10^{-3}$	" $E = 1,6$ "
5. oberhalb 911° C	$P_0 = 0,15$	" $E = 10,5$ "

Permeationsmessungen an dem austenitischen Stahl X 15 CrNiSi 2520 sind in Abb. 44 dargestellt. Die hieraus ermittelten Werte für den Frequenz-Faktor und die Aktivierungsenergie sind:

$$P_0 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-0,5} \quad \text{und} \quad E = 15,5 \text{ kcal/mol}$$

Hierbei wurden die Messungen in einem Druckbereich durchgeführt, in dem die Quadratwurzel-Beziehung gültig ist ( $p_1 = 2 \text{ bar}$ ).

Berechnet man die Permeationsraten bei 950° C per 1 aus Abb. 43 und per 2 aus Abb. 44 nach Gl. 40 mit den oben ermittelten  $P_0$  und  $E$ , so ergibt sich per 1 =  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  und per 2 =  $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-0,5}$ .

Das Verhältnis per 1 zu per 2 beträgt 39. Dieser Unterschied ist teilweise zurückzuführen auf die hohen Gehalte an Chrom und Silizium in dem austenitischen Stahl. Er ist jedoch im wesentlichen bedingt durch den geringen eintrittsseitigen Partialdruck in Abb. 43, zumal auch der Stahl 13 CrMo 44 bei dieser Temperatur in austenitischer Phase vorliegt. Die dann herrschende Gesetzmäßigkeit ( $f(1/p)$ ) ergibt beim Bezug auf 1 bar Druck hohe Werte. Abb. 45 ist aus der Literatur [27] entnommen und zeigt deutlich den Einfluß der Legierungselemente Chrom und Silizium. Ein Vergleich einiger Werte aus dieser Abbildung bei 950° C ergibt aus den Kurven 2, 8, 5 und 6 mit den respektiven Werten per 3 für das  $\gamma$ -Eisen, per 4 für  $\gamma$ -Stahl mit 18% Chrom und 9% Nickel, per 5 für Stahl mit 3,11% Silizium und per 6 für Stahl mit 4,33% Silizium eine Verhältniszahl von 1 : 0,78 : 0,74 : 0,67. Hiernach hat die Anwesenheit von Chrom eine hemmende Wirkung auf die Wasserstoff-Permeation.

Silizium jedoch besitzt eine noch ausgeprägtere hemmende Wirkung als Chrom.

Nimmt man den entsprechenden Wert aus Abb. 44 (per 2) und bezieht ihn auf die gleiche Dimension wie die der Abb. 45, so ergibt sich ein Zahlenverhältnis für per 3: per 2 von 1:0,44. Dies bedeutet, daß der Zusatz beider Legierungselemente Chrom und Silizium eine noch stärkere Hemmung der Wasserstoff-Permeation bewirkt.

Das entsprechende Verhältnis per 1 aus Abb. 43 zu per 3 aus Abb. 45 ergibt 17:1. Dies ist ein recht hoher Wert und kommt daher, daß - wie bereits oben erwähnt wurde - bei Abb. 43 eine andere Gesetzmäßigkeit gilt.

Abb. 46 stellt nach <sup>[26]</sup> eine vereinfachte Darstellung der Vorgänge beim Wasserstoff-Durchtritt durch Metalle. Dies wird anhand des Verlaufs der Potentialenergie in dem Drei-Phasen-System Gas/Oberfläche/Festkörper (vgl. Kapitel D) verdeutlicht.

Abb. 47 aus <sup>[28]</sup> zeigt die lineare Oxidationsgeschwindigkeit von Eisen-Chrom-Legierungen bei höheren Temperaturen. Die Unstetigkeiten bei den jeweiligen Curie-Temperaturen zeigen den Einfluß der magnetischen Wechselwirkung in diesem Prozeß. Dieser Sachverhalt kann zum Verständnis der auf Seite 65 gemachten Darlegungen beitragen.

Von Interesse ist weiterhin die Arbeit von Brigg <sup>[29]</sup>. Darin wird für die Permeation von Tritium durch Stahl eine mit Gl.70 vergleichbare Beziehung angegeben:

$$Q/A = P(p_s^m - p_o^m)/t^n \quad (72)$$

Hierbei sind: P der Permeations-Koeffizient

p der Druck

t die Dicke des Metalls

m = 0,5 bei Drücken größer als 0,01 bar, kann jedoch bei sehr niedrigen Drücken auf 1 ansteigen

n = 1 für m = 0,5 und

n = 0 für m = 1.

Die Gleichung gibt die Wurzelabhängigkeit der Permeation vom Druck ( $m = 0,5$ ) wie Gl. 39 wieder. Bei sehr kleinen Drücken gilt  $m = 1$ , also die direkte Abhängigkeit vom Druck (vgl. Gl.70). Sie gibt weiterhin an, daß bei geringen Partialdrücken ( $n = 0$ ) die Wandstärke ohne Einfluß ist, d.h. die Diffusion keine Rolle spielt. Dies ist in Übereinstimmung mit den oben gemachten Aussagen. Somit wird der Ausdruck  $t^n = 1$ . Tut man das auch im Falle der Abb. 43, so ist der Wert per 1 mit 0,32 (Rohrwanddicke) zu multiplizieren, und man erhält  $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ . Dann wird per 1: per 2 gleich 12,4, sowie per 1: per 3 gleich 5,6, was immer noch sehr hoch ist (vgl. S. 66 und 67).

Nunmehr kann aus dem oben Aufgeführten abgeleitet werden, daß ähnliche Gesetzmäßigkeiten, sowohl bei der Protium- als auch bei der Tritium-Permeation, vorliegen.

Die aufgeführten Sachverhalte lassen eine Deutung der Gültigkeit von  $n > 1$  zu. Hierbei wird impliziert, daß bei sehr niedrigen Partialdrücken magnetische Kräfte eine dominierende Rolle bei der Wasserstoff-Permeation spielen.

Diese Untersuchungen dienten der Auffindung von Phänomenen und deren plausible Erklärung. Die erzielten Ergebnisse könnten zu Analogiebetrachtungen für Tritium-Permeation herangezogen werden.

## 6. Deutung der plötzlichen Wasserstoff-Freisetzungen

Zum Schluß dieses Kapitels werden im folgenden einige Überlegungen angestellt, die zum Verständnis der plötzlichen Anstiege an Wasserstoff-Freisetzungen im Verlaufe einer abnehmenden Grundtendenz führen sollen (vgl. Abschnitt H1).

Zwei Fakten wären zunächst festzuhalten. Der eine wäre, daß diese plötzlichen Anstiege an Wasserstoff-Freisetzungen zumeist einer künstlich eingeleiteten (z.B. durch Temperaturänderung) erhöhten Wasserstoff-Freisetzung folgen.

Der zweite wäre, daß es bei langen Versuchszeiten, ebenfalls jedoch ohne äußere Einwirkung, zu plötzlichen Wasserstoff-Freisetzungen kommt. Es ist naheliegend, den Wasserstoff und die Zeit einer gemeinsamen Einwirkung verantwortlich zu machen. Die Zeit bewirkt, daß diffusionsfähige Atome eine gleichmäßigere Verteilung im Stahl erreichen. Damit würden durch Verbrauch entstehende Fehlstellen zum Teil wieder aufgefüllt. Ein solches Element ist das Metalloid Kohlenstoff. An der Grenzfläche Metall/Oxid träfen somit ein sowohl Kohlenstoff als auch Wasserstoff nach seiner Entstehung bei der Oxidation des Stahles durch Wasser bzw. Wasserdampf. Ein Blick in das Gleichgewicht des Systems Eisen/Kohlenstoff/Wasserstoff (Tabellen 6 und 7) verdeutlicht, daß unter diesen Bedingungen und bei den hier herrschenden Temperaturen Methan gebildet würde. Da Methan im Stahl nicht diffundieren kann, bedeutet seine Bildung, daß an dieser Grenzfläche ein Druckaufbau stattfindet, was zum Abplatzen der angrenzenden Oxidschicht führen könnte. Folglich gelänge z.B. - wie bei den Versuchen dieser Art - in der Probekapsel Wasser bzw. Wasserdampf an das Metall; der Prozeß der Wasserstoff-Freisetzung würde dann verstärkt auftreten. Mit der Zeit würde der Kohlenstoffgehalt in den Randzonen abnehmen, damit nähmen auch die Höhe und die zeitliche Häufigkeit der plötzlichen Wasserstoff-Freisetzungen ab. Diese würden nicht endgültig stoppen, weil mit der Zeit Kohlenstoff aus dem Innern des Metalls in die Randzonen nachdiffundieren und dann und wann zu einer plötzlichen Wasserstoff-Freisetzung führen würde (s.hierzu Abb. 13).

Auf eine solche Rolle des Methans weist M. Pourbaix in [30] hin, und zwar in seiner Abhandlung des Themas "Elektrochemische Aspekte der Spannungs-Riß-Korrosion".

Es wäre nicht schwer, diese Überlegungen dahingehend zu erweitern, daß die Bildung von Methan auch bei der Oxidation von Stahl durch Wasser bzw. Wasserdampf und bei der damit verbundenen Wasserstoff-Freisetzung, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, eine besondere Bedeutung erlangt. Dies wurde oben dargelegt.

Abb. 48 zeigt den Nachweis für die Bildung von Methan, allerdings in Spuren, bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Wasserstoff-Permeationsmessungen. Dieser Nachweis ist in Übereinstimmung mit der Literatur. Er wäre ein Beweis für die oben gemachten Aussagen. Andererseits verdeutlicht dies die Problematik der Deutung von Wasserstoff-Permeationsmessungen an Stahl, die auf der Druckanstiegs-Methode beruhen. Methan ( $\text{CH}_4$ ) enthält vier Wasserstoff-Atome, d.h. daß zwei Wasserstoff-Moleküle bei seiner Bildung verbraucht werden. Das Volumenverhältnis Wasserstoff zu Methan ist somit 2:1.

Ergänzend sei hier erwähnt, daß Methan bei diesen Messungen sowohl an der Austrittsseite als auch an der Eintrittsseite im Wasserstoff bzw. Wasserstoff-Argon-Gemisch qualitativ mittels des Gaschromatographen nachgewiesen werden konnte. Das Methan wurde durch die Wechselwirkung Stahl-Wasserstoff gebildet. Das Indiz hierfür wäre, daß der Methan-Gehalt nach einer gewissen Zeit bei sonst gleichbleibenden Bedingungen unterhalb der Nachweisgrenze sank, was auf die Verarmung an Kohlenstoff in den Randzonen des Stahles zurückzuführen wäre. Unterbricht man den Wasserstoff-Durchtritt für eine gewisse Zeit, mit anderen Worten: gibt man dem Kohlenstoff Zeit, um zu den Randzonen nachzudiffundieren, so wird erneut bei einer Wiedereinleitung der Wasserstoff-Permeation eine nachweisbare Menge an Methan freigesetzt. Hier wäre auch der Beweis dafür, daß beim Wasserstoff-Durchtritt durch Stahl dieser entkohlt wird. Die plötzlichen Anstiege in der Wasserstoff-Freisetzung werden u.U. durch Temperaturänderungen verursacht. Dies ist bedingt durch die unterschiedlichen Temperatur-Ausdehnungskoeffizienten des Stahles und der Oxidschicht. Eine dickere Oxidschicht

ist im Gegensatz zu sehr dünnen Schichten nicht in der Lage, den Verformungen des Stahles zu folgen. Die entstehenden mechanischen Kräfte würden die Oxidschicht zum Abplatzen bringen. Somit würde das freigelegte Metall in unmittelbarer Berührung mit dem Oxidationsmittel stehen. Die Folge wäre eine plötzlich vermehrte Wasserstoff-Freisetzung. Dies kann am Beispiel der Experimente mit stufenweisem Temperaturwechsel gesehen werden.

## I. Die Rolle des Kohlenmonoxids als Verunreinigung im Kühlgas

Die Frage nach der Kohlenstoff-Ablagerung auf Dampferzeuger-materialien in einem Hochtemperatur-Kernreaktor bei geringen Konzentrationen von Kohlenmonoxid in Helium, das als Kühlgas verwendet wird, war der Hauptgegenstand dieser Untersuchungen. Im Verlaufe der Versuchsdurchführungen kam die Wasserstoff-Freisetzung zum Vorschein. Diese wurde im vorangegangenen Kapitel H behandelt.

Im folgenden wird die Rolle des Kohlenmonoxids bezüglich der Kohlenstoff-Ablagerung, eventuelle Aufkohlung der Stähle und gegebenenfalls des Kohlenstoff-Transports aus dem Reaktorcore auf die Dampferzeuger-Rohre untersucht. Behandelt werden im einzelnen thermodynamische Beziehungen, katalytische Einwirkungen sowie einige Fotos (Makroaufnahmen) und Schliffbilder aus metallographischen Nachuntersuchungen.

### 1. Thermodynamische Beziehungen, katalytische Beeinflussungen

Wie im Kapitel B dargelegt wurde, ist Kohlenmonoxid als Verunreinigung im Kühlgas vorhanden. Kohlenmonoxid wird zunächst aufgebaut durch Oxidation des Graphits mit Sauerstoff, der aus der Luft stammt und mit Wasser, das als Luft- bzw. Heliumfeuchtigkeit an Graphiteinbauten bzw. Brennelementen adsorbiert wird und im weiteren Reaktorbetrieb als Leckage aus dem Dampferzeuger in den Kühlkreis eintritt. Diese Oxidationsmittel führen beim Betrieb des Reaktors im Temperaturbereich bis etwa  $700^{\circ}\text{C}$  zur Bildung von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) (siehe Gl. 1, 2, 4 und 5). Bei höheren Temperaturen im Core wird Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) durch die Oxidation des Graphits mittels Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid (s. Gl. 1, 3 und 4) gebildet.

Der Sauerstoff, der vom Lufteintritt in den Kühlgas-Kreislauf stammt, wird dabei im Reaktorbetrieb verbraucht. An Oberflächen bzw. in Poren von Einbauten adsorbierte Verunreinigungen werden allmählich freigesetzt und können anschließend in der sich in Betrieb befindlichen Gasreinigungsanlage beseitigt werden. Nicht verhindert werden können Wasser-Leckagen aus dem Dampferzeuger und die Zugabe von geringen Mengen an Verunreinigungen, die verbunden ist mit der zur Deckung des Kühlmittelverlustes

notwendigen Zusp eisung von Helium. Hinzu kommt, daß - wie oben bereits dargelegt wurde - ständig Wasserstoff aus dem Dampferzeu ger in den Kühlkreis Helium freigesetzt wird. Hier ist zu beachten, daß ein übermäßiges Angebot an Wasserstoff wegen Methanbildung (s. Gl. 6) unerwünscht ist.

Die Wechselwirkung dieser Gaskomponenten im Primärkreis des Reaktors (im Core und am Dampferzeu ger) bei den hier im Reaktorbetrieb herrschenden unterschiedlichen Temperaturen (hohe, ca.  $900^{\circ}$  C an heißesten Stellen am Reaktoraustritt und relativ niedrige, ca.  $550^{\circ}$  C an heißesten Stellen des Dampferzeu gers) ist bedeutungsvoll. Der Grund hierfür ist, daß im Falle einer Kohlenstoff-Ablagerung ein Massentransport mittels der Boudouard-Reaktion (Gl. 3) stattfinden würde, was unerwünscht ist, und im Falle einer Aufkohlung bzw. Entkohlung die Materialeigenschaften der Dampferzeu ger-Rohre sich durch Versprödung bzw. Minderung der Festigkeit verschlechtern würden.

Wie bereits dargelegt wurde, ist der Temperaturbereich der Dampferzeu gerrohre kritisch im Hinblick auf die Kohlenstoff-Ablagerung. Tabelle 3 gibt die Temperaturabhängigkeit des Boudouard-Gleichgewichts wieder. Im Kapitel E wurden Experimente aus der Literatur aufgeführt, die eine maximale Ablagerungsrate bei  $550^{\circ}$  C aufweisen. Weiterhin wurde dargelegt, daß diese Reaktion (Gl. 3) katalytisch beschleunigt wird, und daß auch Giftstoffe in Erscheinung treten, die diesen Vorgang - sei er vorübergehend oder dauerhaft - stoppen. Unbeantwortet ist bisweilen die Frage, ob Kohlenstoffablagerung bei niedrigen Kohlenmonoxid-Partialdrücken, jedoch langen Betriebszeiten, stattfindet oder nicht. Weiterhin von Interesse ist festzustellen, ob und gegebenenfalls welche Rolle Wasserstoff bei seinem Durchtritt durch Stahl im Hinblick auf die Kohlenstoffablagerung oder auch Entkohlung spielt.

## 2. Untersuchungen an kapselförmigen Probekörpern

Zur Klärung der oben aufgeführten Fragen wurden die im Kapitel G geschilderten Experimente an Probekapseln aus mehreren Stahlsorten durchgeführt. Die Kapseln enthielten bei der jeweiligen Ver-

suchstempertur Wasserdampf von ca. 1,2 bar und wurden mit Argon bei Normaldruck, dem 1000 vpm (0,1%) Kohlenmonoxid zugegeben wurde, umspült. Im Reaktor ist das Kühlgas Helium. Der Kohlenmonoxid-gehalt beträgt dort im Normalfall weniger als 100 vpm. In diesen Versuchen wurde Argon wegen des geringeren Preises statt Helium gewählt. Eine Kohlenmonoxid-Konzentration von 1000 vpm wurde höher als im Reaktor-Kühlgas gewählt, um auf der ungünstigeren Seite zu liegen. Die Versuchstemperaturen wurden für verschiedene Stähle ihrem Einsatzbereich entsprechend unterschiedlich gewählt, wobei 400 bis 620° C zugrunde gelegt wurde (bis 550° C für ferritische, 550 bis 620° C für austenitische Stähle). Als Dauer der Hauptversuche wurden 10 000 Stunden gewählt, um möglichst Langzeiteffekte mit erfassen zu können. Aus zeitlichen Gründen konnten nicht alle Stähle bei diesem Standard-Test untersucht werden. Tabelle 8 zeigt eine Aufstellung mit Zusammensetzung der für diese Untersuchungen ausgewählten Stähle. Sie stellen die Dampferzeugermaterialien dar, die für den THTR-Reaktor ursprünglich zur Auswahl standen. Ein Versuch wurde 40 000 Stunden betrieben, jedoch ohne Kohlenmonoxid-Zugabe, um eventuelle Einflüsse der Schweißnähte im Langzeitbetrieb festzustellen. Über die Ergebnisse der Wasserstoff-Freisetzung wurde bereits berichtet, auf die Ergebnisse der Nachuntersuchungen wird später eingegangen.

### 3. Untersuchungen an Rohrsegmenten

Die Versuche mit Rohrsegmenten stellen eine ergänzende Untersuchung dar, wobei Proben, die aus verschiedenen Stählen stammen (s. Tabelle 8), einer Argon-Kohlenmonoxid-Atmosphäre bei jeweils verschiedenen Kohlenmonoxid-Konzentrationen (von 330, 660, 1000 und 14000 vpm) und Temperaturen von 250 bis 600° C in Stufen von 50° C für die Dauer von 7500 Stunden ausgesetzt wurden. Im nachfolgenden Abschnitt werden einige Fotos, u.a. aus diesen Untersuchungen, aufgeführt und sollen einen makroskopischen Eindruck vermitteln. Über die metallographischen Nachuntersuchungen wird später berichtet.

#### 4. Einige photographische Aufnahmen

Um eine Vorstellung von den Probekörpern und den makroskopisch feststellbaren Erscheinungen zu vermitteln, werden im folgenden einige Photos aufgeführt und besprochen.

- Photo 7 zeigt eine Probe in einer Meßzelle vor Beginn eines Versuches.
- Photo 8 zeigt eine Probe in der Meßzelle, die bei den Untersuchungen mit Temperaturzyklisierung in Stufen von  $50^{\circ}$  C verwendet wurde (s. Abschnitt H1), wobei an der Schweißnaht nach ca. 15000 Stunden eine Verschlechterung nicht zu erkennen ist.
- Photo 9 zeigt eine Probe in einer Meßzelle mit gut erkennbaren Schweißnähten an den Übergängen Proberohr mit dem unteren Deckel und dieser mit dem Probehalter.
- Photo 10 zeigt eine Probe in der Meßzelle, bei der die Schweißnaht nach dem Schweißvorgang bewußt nicht abgebürstet wurde, um das Verhalten der Oxidschicht, die im Versuch abgeblättert ist, beobachten zu können.
- Photo 11 zeigt eine Probe, die einer reinen Kohlenmonoxid-Atmosphäre bei  $550^{\circ}$  C (einer harten Bedingung) ausgesetzt wurde, wobei nach einigen Tagen eine lose anhaftende Ablagerung auftrat.
- Photo 12 zeigt, wie sich eine Zementitschicht nach dem Abkühlen der Probe in Photo 11 ablöst.
- Photo 13 bis 18 stellen eine Serie aus den Versuchen an Rohrsegmenten dar.
- Photo 13 zeigt eine der vier analogen Versuchsanordnungen mit mehreren Etagen, die verschiedene Temperaturen in Stufen von  $50^{\circ}$  C haben.
- Photo 14 zeigt eine solche Etage, wobei die auf die Rohrsegmente eingeschlagenen Zahlen die Stahlsorte, die Versuchstemperatur und die Gasbedingung erkennen lassen.

- Photo 15 zeigt im Vordergrund einen mit einer Ablagerung bedeckten niedrig legierten Stahl und im Hintergrund einen höher legierten Stahl ohne Ablagerung bei derselben Temperatur, Versuchszeit und Kohlenmonoxid-Atmosphäre (1,4% CO in Argon, von oben nach unten strömend).
- Photo 16 zeigt verschiedene Proben desselben Werkstoffes (Incoloy 800) nach dem Versuch (7500 Stunden) in 1,4% Kohlenmonoxid in Argon-Atmosphäre bei Temperaturen mit Stufen von 50° C, wobei die Probe der hinteren Reihe rechts, mit der stärkeren Schwärzung, die höchste Temperatur (600° C) hatte.
- Photo 17 zeigt ein ähnliches Bild wie Photo 16 von Proben aus dem Stahl 10 CrMo 910 mit der stärksten Schwärzung bei 450° C in Argon + 1,4% Kohlenmonoxid.
- Photo 18 zeigt einige Agglomerate, die bei Erschütterungen der Proben mit Kohlenstoff-Ablagerungen herabfielen.

Als Ergebnis dieser Versuche kann gesagt werden, daß bei einem Kohlenmonoxid-Anteil von 1000 vpm und geringer in Argon bei Atmosphärendruck keine Kohlenstoff-Ablagerung festgestellt werden konnte. Eine reine Kohlenmonoxid-Atmosphäre jedoch ist wohl in der Lage, in einer kurzen Zeit von Stunden oder Tagen zu erheblichen Kohlenstoff-Ablagerungen zu führen (s. hierzu Photo 11); gleichzeitig findet eine Zementitbildung statt (Photo 12).

Ein Kohlenmonoxid-Anteil von 14000 vpm (1,4%) im Trägergas (Kühlgas) ist ebenfalls in der Lage, Kohlenstoff-Ablagerung auf Stähle herbeizuführen, jedoch in erheblich längeren Zeiträumen (je nach Werkstoff nach mehreren Tausend Stunden). Photo 15, 16 und 17 zeigen verschiedene Rohrsegmente mehrerer Werkstoffe mit abgelagertem Kohlenstoff. Photo 18 zeigt pulvrige Abscheidungen, die lose an den Proben anhaften und bei leichtem Anklopfen herabfallen können.

Im nächsten Abschnitt werden einige metallographische Nachuntersuchungen auch dieser Versuche besprochen.

## 5. Metallographische Nachuntersuchungen

Die Ergebnisse der metallographischen Nachuntersuchungen sind anhand der von anderer Seite erstellten Schliffe und den Mikroaufnahmen ersichtlich. Zunächst werden die Schliffbilder der Hauptversuche (Kapselversuche, Abschnitt 2), die von Herrn Dr. Thier, Firma Buckau R. Wolf, nachuntersucht wurden, besprochen. Als nächstes werden die Ergebnisse der Nachuntersuchungen an Rohrsegmenten, die von Herrn Dr. Ali Khan im Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA durchgeführt wurden, dargelegt. Es folgen dann Nachuntersuchungsergebnisse einiger Proben aus Kapseln, die im wesentlichen bei den Messungen der Wasserstoff-Freisetzung bzw. Wasserstoff-Permeation eingesetzt wurden. Sie wurden ebenfalls im Institut für Reaktorwerkstoffe durchgeführt.

- a) Bei diesen Versuchen wurden - wie bereits dargelegt - Probekapseln innen einem Wasserdampf von 1,2 bar ausgesetzt, während außen die Kapseln mit Argon, das 0,1% Kohlenmonoxid enthielt, umspült wurden. Die Temperatur einer Probe wurde für die Dauer eines Versuches konstant gehalten. Die hergestellten Schliffbilder stammen aus den äußeren Randzonen (Gasseite), aus der Mitte der Rohrwand und aus den inneren Randzonen (Dampfseite). Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, werden auch Schliffbilder von Nullproben, die aus derselben Charge und Lieferung der Versuchsproben stammen, aufgeführt.

Die Schliffbilder Nr. 101, 102, 111, 112 und 113 stellen den Stahl 15 Mo 3 dar, wobei Nr. 101 und 102 aus einer Nullprobe stammen, während die übrigen drei von der Versuchsprobe hergestellt wurden. Die Versuchstemperatur betrug  $400^{\circ}$  C, und die Versuchsdauer war 10 000 Stunden. Es sind im einzelnen:

Schliffbild Nr. 101	Nullprobe	Rohraußenwand
Schliffbild Nr. 102	Nullprobe	Rohrinnenwand
Schliffbild Nr. 111	Versuchsprobe	Rohraußenwand (Gasseite)
Schliffbild Nr. 112	Versuchsprobe	Rohrwand-Mitte
Schliffbild Nr. 113	Versuchsprobe	Rohrinnenwand (Dampfseite)

Aus diesen Bildern wäre zu folgern, daß das Gefüge sich im Versuch nicht geändert hat, daß die Rohraußenwand durch Kohlenmonoxid nicht aufgekohlt wurde und daß die Rohrrinnenwand mit einer Oxidschicht von 0,017 mm Dicke bedeckt ist.

Die Schliffbilder Nr. 201, 202, 211, 212, 221, 222, 231, 232, 233, 241, 242 und 243 stellen den Stahl 10 CrMo 9 10 dar. Es sind im einzelnen:

Schliffbild Nr. 201	Nullprobe	Rohraußenwand
Schliffbild Nr. 202	Nullprobe	Rohrrinnenwand

Aus einer Probekapsel, die bei 500° C für die Dauer von 1200 Stunden einem Wasserdampf im Inneren und Argon + 0,1% Kohlenmonoxid außen ausgesetzt wurde, stammen die nächsten Bilder.

Schliffbild Nr. 211	Versuchsprobe	Rohraußenwand (Gasseite)
Schliffbild Nr. 212	Versuchsprobe	Rohrrinnenwand (Dampfseite)

Eine Veränderung am Außenrand und des Gefüges ist hier nicht festzustellen. Die Innenwand ist bedeckt mit einer Oxidschicht von 0,03 mm Dicke.

Aus einer weiteren Probe, die wie oben 1200 Stunden, jedoch bei 550° C untersucht wurde, stammen die folgenden Bilder:

Schliffbild Nr. 221	Versuchsprobe	Rohraußenwand (Gasseite)
Schliffbild Nr. 222	Versuchsprobe	Rohrrinnenwand (Dampfseite)

Der Befund ist ähnlich wie oben, also keine Veränderung am Außenrand und des Gefüges, wobei die Oxidschichtdicke in diesem Falle 0,035 mm beträgt.

Aus einer Versuchsserie für die Dauer von 10 000 Stunden unter obigen Gas- und Dampfbedingungen stammen die nächsten Bilder, wovon die ersten drei einer Untersuchung bei 500° C und die restlichen drei einer weiteren bei 550° C entnommen sind:

Schliffbild Nr. 231	Rohraußenwand	500° C (Gasseite)
Schliffbild Nr. 232	Rohrwand-Mitte	500° C
Schliffbild Nr. 233	Rohrinnenwand	500° C (Dampfseite)
Schliffbild Nr. 241	Rohraußenwand	550° C (Gasseite)
Schliffbild Nr. 242	Rohrwand-Mitte	550° C
Schliffbild Nr. 243	Rohrinnenwand	550° C (Dampfseite)

Die einzige Änderung wäre an den Innenwänden festzustellen, wobei die Oxidschichtdicke hier für Bild Nr. 233 (500° C) 0,09 mm beträgt, während für Bild Nr. 243 (550° C) eine 0,13 mm dicke Oxidschicht festgestellt werden kann.

Die Schliffbilder Nr. 301, 302, 311, 312, 313, 321, 322 u. 323 stellen Mikroaufnahmen des austenitischen Stahles X 8 CrNiNb 16 13 dar. Es sind im einzelnen:

Schliffbild Nr. 301	Nullprobe	Rohraußenwand
Schliffbild Nr. 302	Nullprobe	Rohrinnenwand

Zwei kapselförmige Proben wurden den obigen Gas- und Dampfbedingungen (außen 0,1% Kohlenmonoxid in Argon und innen Wasserdampf bei 1,2 bar) für die Dauer von 10 000 Stunden bei konstanter Temperatur ausgesetzt. Die ersten drei der nachfolgenden Schliffbilder stammen aus der Probe, die bei 550° C untersucht wurde und die restlichen drei aus der zweiten Probe, die eine Temperatur von 620° C hatte. Es sind im einzelnen:

Schliffbild Nr. 311	Rohraußenwand	550° C (Gasseite)
Schliffbild Nr. 312	Rohrwand-Mitte	550° C
Schliffbild Nr. 313	Rohrinnenwand	550° C (Dampfseite)
Schliffbild Nr. 321	Rohraußenwand	620° C (Gasseite)
Schliffbild Nr. 322	Rohrwand-Mitte	620° C
Schliffbild Nr. 323	Rohrinnenwand	620° C (Dampfseite)

Auch hier kann von einer Aufkohlung nicht gesprochen werden. Die Korngröße hat sich bei den beiden Temperaturen im Vergleich mit den Nullproben nicht geändert. Ersehen werden kann aber, daß eine Art Koagulation aufgetreten ist, und zwar in stärkerem Maße bei der höheren Temperatur (620° C). Die Oxidschichtdicke im Rohrinneren (Dampfseite) beträgt für die Probe bei 550° C (Nr. 313)

0,07 mm und für die Probe bei 620° C (Nr. 323) 0,09 mm.

- b) Bei den Segmentversuchen wurden - wie bereits dargelegt - Rohrsegmente aus mehreren Werkstoffen verschiedenen Gas-mischungen (Argon und Kohlenmonoxid) und unterschiedlichen Temperaturen für die Dauer von 7500 Stunden ausgesetzt. Wie in den Photos 15 bis 17 ersichtlich ist, traten bei einer Kohlenmonoxid-Konzentration von 1,4% Kohlenstoffablagerungen unterschiedlichen Ausmaßes auf. Im folgenden werden Ergebnisse der Nachuntersuchungen geschildert.

Aus einer großen Anzahl von Proben wurden einige ausgesucht und metallographisch nachuntersucht, um eventuelle Aufkohlungen der Stähle aufzudecken. Es war naheliegend, zunächst diejenigen Proben zu untersuchen, die optisch beobachtbare Veränderungen aufwiesen. Trotz der vielfach aufgetretenen Kohlenstoffablagerungen konnte eine Aufkohlung nicht festgestellt werden. Einige Schlibfbilder sollen als Beispiel aufgeführt werden:

Die Schlibfbilder Nr. 1203 und 1251 zeigen den ferritischen Stahl 10 CrMo 9 10. Das erste Bild stellt die Nullprobe dar, während das zweite Bild von der Probe stammt, die bei 600° C in Argon + 1,4% Kohlenmonoxid untersucht wurde. Hier ist keine Veränderung der untersuchten Probe im Vergleich zu der Nullprobe festzustellen.

Die Schlibfbilder Nr. 1303 und 1331 zeigen den austenitischen Stahl X 8 CrNiNb 1613 mit der Nullprobe Nr. 1303 und der bei 600° C in Argon + 1,4% Kohlenmonoxid untersuchten Probe Nr. 1331. Auch hier ist keine Veränderung festzustellen.

- c) Bei den Untersuchungen, die allein zwecks Ermittlung der Wasserstoff-Freisetzung bzw. -permeation aus Kapseln durchgeführt wurden, waren Stähle einer mehr oder minder starken Wasserstoff-Permeation ausgesetzt. Im folgenden werden Ergebnisse der metallographischen Nachuntersuchungen aufgeführt.

Die Schlifffbilder Nr. 2204, 2205, 2261 und 2262 zeigen den Stahl 10 CrMo 9 10, wobei die ersten beiden aus einer Nullprobe (Rohrwand außen und innen) stammen und die letzten zwei aus einer Versuchsprobe, die 40 000 Stunden einem Wasserdampf im Kapselinnern bei 550° C ausgesetzt war, während außen die Kapsel mit Argon umspült wurde. Deutlich zu erkennen sind Koagulationen des Zementits in der Versuchsprobe, im Vergleich mit der Nullprobe. Weiterhin ersichtlich ist die dicke Oxidschicht im Kapselinnern (Nr. 2262).

Die Schlifffbilder Nr. 2411 und 2412 zeigen den ferritischen Stahl 13 CrMo 44, der bei den Wasserstoff-Permeationsmessungen in Form einer Kapsel Verwendung fand. Die Behandlung bei diesen extremen Bedingungen verdeutlicht den Einfluß des Wasserstoff-Durchtritts und der Temperatur, wobei dieselbe Probe im Temperaturbereich 200 bis 950° C insgesamt 7500 Stunden untersucht wurde. Die zeitweise eingestellten hohen Temperaturen haben ein Kornwachstum bewirkt und zu einem Ausgleich der Kohlenstoff-Konzentration bis an die Rohrwand (Nr. 2412) geführt. Der hindurchtretende Wasserstoff hat z.T. den Kohlenstoff von der Rohraußenwand herausgetragen. Ein Hinweis wäre der Vergleich mit der Rohrwand: außen sind kaum noch Zementit-Koagulationen zu erkennen, während innen in einem noch verbliebenen schmalen Bereich intensive Koagulationen sichtbar sind. Der Wasserstoff würde die Kohlenstoffdiffusion in Richtung seines Durchtritts begünstigen. Diese Aussage ließe sich ableiten aus der Tatsache, daß die Koagulationen an der Eintrittsseite fast verschwunden sind; während auf der Austrittsseite noch intensive Zementit-Koagulationen vorliegen.

Im folgenden werden aufgeführt Nachuntersuchungsergebnisse von zwei Kapseln, die für Untersuchungen der Wasserstoff-Freisetzung für den Prozeßwärme-Reaktor verwendet wurden. Sie waren verschiedenen Bedingungen insbesondere bezüglich der Temperatur ausgesetzt. Dennoch werden die Schlifffbilder aufgeführt, um eine Vorstellung zu vermitteln.

Die Schlifffbilder Nr. 2511, 2512, 2521 und 2522 entstammen den beiden Kapseln aus dem hochlegierten austenitischen Stahl X 15 CrNiSi 25 20. Die ersten zwei Bilder sind von der Probe, die im Temperaturbereich 300 bis 950° C bei Wasserstoff-Permeations-

messungen insgesamt 25 000 Stunden eingesetzt wurde.

Bild Nr. 2511 zeigt die Rohraußenwand, während Bild Nr. 2512 die Rohrrinnenwand (Gas-Eintrittsseite) darstellt. Hieraus läßt sich sagen, daß zwischen den beiden Randzonen kaum ein Unterschied vorliegt, wobei ein Anzeichen für die Bildung größerer koagulationsfreier Flächen zu erkennen ist. Das Gefüge ist in den beiden Zonen fast identisch.

Die Bilder Nr. 2521 und 2522 entstammen der zweiten Untersuchung, bei der eine Probekapsel außen mit Argon umspült wurde und innen zunächst einem Wasserstoff- und Wassergemisch und später einer Wasserdampf-Atmosphäre im Temperaturbereich 700 bis 950° C für die Dauer von insgesamt 28 000 Stunden ausgesetzt wurde. Es könnte gesagt werden, daß die Randzonen entkohlt sind, und zwar Nr. 2522 in größerem Maße als Nr. 2521. Vom Rand entfernt treten Zementit-Koagulationen auf, wobei diese in Nr. 2522 dichter sind. Insgesamt zeigen die beiden Bilder gegenüber Nr. 2511 und Nr. 2512 eine geringere Dichte der Koagulationen. Ein Kornwachstum ist hier auch deutlich zu erkennen. Diese Feststellungen decken sich mit den im Zusammenhang mit den Schliffbildern Nr. 2422 und 2411 gemachten gut. Bild Nr. 2522 zeigt weiterhin eine Oxidschicht und eine Oxidation entlang der Korngrenzen.

## 6. Einige Überlegungen bezüglich der erzielten Ergebnisse

Die metallographischen Schliffbilder zeigen, daß bei den Langzeitversuchen an Probekapseln (Abschnitt I 5a) keine Kohlenstoffablagerungen bzw. Aufkohlungen stattgefunden haben. Ähnlich war der Befund der Versuche mit Rohrsegmenten bei einem Kohlenmonoxid-Partialdruck von  $10^{-3}$  bar (1000 vpm und kleiner). Die Versuche mit 1,4% Kohlenmonoxid im Argon zeigen unterschiedliche zum Teil intensive Kohlenstoffablagerungen. Eine Aufkohlung konnte jedoch auch im letzten Falle nicht festgestellt werden.

Aufgrund dieser Befunde könnte gesagt werden, daß für Kohlenstoffablagerung eine Schwelle zwischen 0,1 bis 1,4% Kohlenmonoxid im Kühlgas vorliegt. Auf den untersuchten Werkstoffen bei den für ihren Einsatz im Dampferzeuger spezifischen Temperaturen findet unterhalb dieser Schwelle keine Kohlenstoffablagerung

statt.

Es bietet sich nunmehr an, sich die bei der Wasserstoff-Permeation festgestellten Befunde hinsichtlich der Chemisorption zwecks Analogiebetrachtungen in Erinnerung zu rufen.

Dort (Abschnitt H5) wurde dargelegt, daß unter bestimmten Temperatur- und Partialdruck-Bedingungen eine monoatomare Wasserstoff-Belegung der Metalloberfläche vorläge und daß diese mit einer Chemisorptionsenergie verbunden wäre. Nach Moesta |12| beträgt diese Energie 32 kcal/mol. Auch Kohlenmonoxid wird auf Eisen chemisorbiert. Die Energie, die dabei festgesetzt wird, beträgt ebenfalls 32 kcal/mol |12|. Von Bedeutung ist die Tatsache, daß die Chemisorptionsenergien in den beiden Fällen gleich groß sind.

Geht man davon aus, daß bei den Kapselversuchen zunächst Wasserstoff aus dem Inneren des Metalls an der gasseitigen Oberfläche ankommt, und daß anschließend Kohlenmonoxid an diese Fläche gelangt, so bietet sich die Feststellung an, daß da wo die gleichen Energiebeträge bei der Chemisorption freigesetzt werden, eine Stelle, welche mit Wasserstoff besetzt ist, für Kohlenmonoxid-Moleküle unerreichbar sein wird.

Liegt eine Oxidschicht an der gasseitigen Metalloberfläche vor, die - wie bereits erwähnt wurde - eine Kohlenstoffablagerung aus Kohlenmonoxid verhindert, so würde diese durch den im vorhergehenden Kapitel (Abschnitt H6) dargelegten Effekt der Bildung von Methan zum Abplatzen gebracht (s. Photo 10). Hieraus folgt, daß eine künstlich zum Zwecke der Verhinderung von Kohlenstoffablagerung aufgebrauchte Schutzschicht ihre Wirkung durch Entblättern verlieren würde (vgl. Gleichungen 7 bis 9 und 14 bis 19).

Ein weiterer Effekt wäre der, daß - wie oben für Wasserstoff dargelegt - unterhalb eines bestimmten Partialdrucks eine Oberflächen-Belegung vorliegt, die als monoatomar bezeichnet werden könnte. So wäre analogerweise für Kohlenmonoxid eine einlagige Belegung der Metalloberfläche unterhalb eines bestimmten Partialdruckes die Regel. Um Kohlenstoff-Ablagerungen herbeizuführen, ist es erforderlich, daß zwei Kohlenmonoxid-Moleküle sich treffen. Die Bedingungen hierfür wären jedoch erst gegeben, wenn die Voraussetzung für eine mehrlagige Belegung erfüllt ist. Im Kapitel D wurde dargelegt, daß für eine Keimbildung unter Umständen Oberflächen-Diffusion notwendig wäre. Ein chemisorbierter Kohlenmonoxid

ist jedoch wegen der großen Bindungskraft nicht in der Lage, diese translatorische Bewegung durchzuführen, so daß die Wahrscheinlichkeit für eine Keimbildung an der Oberfläche bei niedrigen Kohlenmonoxid-Partialdrücken sehr gering ist.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß unter diesen Umständen (geringe Partialdrücke des Kohlenmonoxids) mit einer Kohlenstoff-Ablagerung und/oder mit der Aufkohlung der Stähle nicht zu rechnen ist, einerseits weil Wasserstoff viele aktive Zentren an der Dampferzeuger-Rohroberfläche besetzt und andererseits, weil die Konzentration des Kohlenmonoxids in der Gasphase zu gering ist, um eine mehrlagige Belegung der Metalloberfläche und damit eine Keimbildung, verbunden mit verstärkter Kohlenstoffabscheidung, zu bewirken.

### Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Lösung der technologischen Fragen, die beim Bau und Betrieb von Hochtemperatur-Kernkraftwerken auftreten, geliefert werden. Es handelt sich um die Untersuchung des Verhaltens von Dampferzeuger-Materialien für den Hochtemperaturreaktor THTR unter Berücksichtigung der Anwesenheit geringer Mengen von Kohlenmonoxid im primären Helium-Kühlkreis.

Im Verlauf der Versuchsdurchführung wurde festgestellt, daß eine Freisetzung von Wasserstoff erfolgt, der durch die Oxidation des Metalls durch Wasser bzw. Wasserdampf entsteht und durch die Dampferzeuger-Rohrwände wandernd in den primären Kühlkreis gelangt. Dieser Wasserstoff muß neben anderen Verunreinigungen aus dem Kühlkreis in der Gasreinigungsanlage beseitigt werden, deren Größe unter Umständen von der Menge des zu beseitigenden Wasserstoffs bestimmt würde. Diese Frage und die Auswahl geeigneter Materialien (herkömmliche preiswerte oder höherlegierte teure Stähle) wirken unmittelbar auf den Preis von Kraftwerken dieser Art ein.

In diversen Laborversuchen wurde mittels einer hierfür hergestellten Apparatur bei Langzeit-Experimenten die Wasserstoff-Freisetzung aus Kapseln, die von Dampferzeuger-Rohrmaterialien hergestellt wurden und mit Wasserdampf gefüllt waren, bei für die jeweiligen Materialien spezifischen Einsatztemperaturen untersucht. Mit diesen Daten und Angaben über den Primärgasdurchsatz sowohl durch das Core als auch durch die Reinigungsanlage (Tabelle 1 und 2) wurde die zu erwartende Wasserstoffkonzentration im Helium des Reaktors abgeschätzt. Im quasi-Gleichgewicht, d.h. lange Versuchszeiten und gleichbleibende Bedingungen, beträgt die Wasserstoffkonzentration im Helium aus dieser Quelle ca. 2 vpm., laufende Gasreinigungsanlage vorausgesetzt. In der Anfahrphase kann diese Menge jedoch um mehr als eine Größenordnung höher sein. Ginge man davon aus, daß ein quasi-Gleichgewicht im Sinne dieser Versuche im Reaktor - wegen u.a. Leistungsänderungen und große Durchsätze im Dampferzeuger - nicht zu erwarten ist, so wäre leicht zu erkennen, daß die oben genannte Zahl von 2 vpm im Normalbetrieb weit überschritten

sein würde. Dies um so mehr, als eine ständig vorhandene mehr oder minder starke Wasser-Leckage aus dem Dampferzeuger in den Primärkreis zur Erhöhung des Wasserstoff-Pegels im Reaktor beiträgt. Die Wasserstoff-Freisetzung kann auch verstärkt werden durch Zusätze wie Ammoniak und Hydrazin, die zur Beherrschung der Wasserchemie im Sekundärkreis benötigt werden (vgl. Gleichung 28 und 29). Im Kühlkreis des AVR-Reaktors liegt der Wasserstoff-Pegel im Normalbetrieb bei 5 bis 20 vpm |31|.

Die Meßergebnisse der Wasserstoff-Freisetzung aus gaschromatographischen Analysen wurden nach den nötigen Umrechnungen als Histogramme dargestellt. Einige dieser Abbildungen stellen Meßergebnisse bei gleichbleibender Versuchstemperatur dar, andere zeigen solche Histogramme, bei denen die Temperatur von Zeit zu Zeit stufenweise geändert wurde. Gemeinsam liefern sie einen Beitrag zum Verständnis der Vorgänge. Eine hohe Freisetzungsrates beim Versuchsbeginn bzw. beim Temperaturwechsel nimmt allmählich ab. Die Abnahme ist mit Störungen überlagert. Versuchsweise wurde die Kinetik des Oxidschicht-Wachstums in solchen Kapseln verfolgt. Die Randbedingungen sind jedoch zu komplex, um konkrete Aussagen durch einfache Versuche dieser Art zu ermöglichen. Ähnliche Kapselversuche wurden in einem höheren Temperaturbereich für den Prozeßwärme-Reaktor durchgeführt, wobei die Kapsel-Inhalte in einem Falle Wasserstoff(Permeationsmessungen) und in einem zweiten Falle Wasserstoff mit Wasser, später nur Wasser waren. Hieraus wurden Wasserstoff-Freisetzungsrates bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Diese Werte stimmen mit einer Abweichung von 10% mit den in der großen Einzelspaltrohr-Versuchsanlage des Instituts für Reaktorbauelemente der KFA ermittelten Werten überein |32|.

Zusätzlich wurden - um die Vorgänge der Wasserstoff-Freisetzung besser verstehen zu können - Permeationsmessungen insbesondere bei niedrigen Partialdrücken durchgeführt. Hierbei wurde der Druck ermittelt, unterhalb dem die Gültigkeit der Wurzelabhängigkeit für die Wasserstoffpermeation aufhört und langsam in direkte Abhängigkeit übergeht. In diesem Zusammenhang wird auf die Rolle von Adsorption, Chemisorption und magnetischen Kräften bei der Wasserstoffpermeation hingewiesen.

Die Anwesenheit von Kohlenmonoxid im primären Kühlgaskreis eines Hochtemperatur-Reaktors wirft die Frage einer möglichen Kohlenstoffablagerung am Dampferzeuger und/oder Aufkohlung der Rohrmaterialien auf. Die Kohlenmonoxid-Konzentration ist im Normalbetrieb des Reaktors gering ( $< 100$  vpm). Die diesbezüglichen Versuche wurden in zwei Richtungen durchgeführt. In einer der Versuchsserien wurden die - wie oben aufgeführt - hergestellten Probekapseln im Anlieferungszustand, jedoch entfettet, bei der jeweiligen Versuchstemperatur mit Argon + 0,1% Kohlenmonoxid umspült. Die Temperaturen entsprachen dem Einsatzbereich der Werkstoffe. Diese Kapseln enthielten Wasserdampf, so daß im Versuch Wasserstoff durch die Wandung tretend an die äußere Rohroberfläche gelangte und anschließend mit dem Argon-Kohlenmonoxid-Gemisch aus der Meßzelle herausgespült wurde. Somit konnte dann das Gas mit einem Gaschromatographen analysiert und die freigesetzte Wasserstoffmenge ermittelt werden. Die Versuchsdauer war jeweils 10 000 Stunden. Die Kapseln wurden später metallographisch nachuntersucht. Eine Kohlenstoff-Ablagerung bzw. Aufkohlung konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Das Heraustreten des Wasserstoffs aus den Rohrwandungen hat eine weitergehende Bedeutung. Einerseits, weil Wasserstoff in der Lage ist, eine eventuell vorhandene Oxidschicht zu reduzieren und so die Kohlenstoffablagerung zu begünstigen, und andererseits, weil Wasserstoff bei seinem Durchtritt den Stahl entkohlen kann. Beide Effekte konnten unter bestimmten Bedingungen (Extremfälle) demonstriert werden.

In der zweiten Versuchsserie wurden aus Rohren von 8 verschiedenen Materialien Segmente ausgesägt und je einer Temperatur und einem Argon-Kohlenmonoxid-Gemisch für die Dauer von 7 500 Stunden ausgesetzt. Die Temperaturen waren  $250^{\circ}$  C,  $300^{\circ}$  C,  $350^{\circ}$  C .....  $600^{\circ}$  C und die Gasmischungen waren  $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $7 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  und  $1,4 \cdot 10^{-2}$  Volumenanteile Kohlenmonoxid in Argon. Kohlenstoffablagerungen traten im letzten Falle (1,4 % Kohlenmonoxid) bei mehreren Werkstoffen und verschiedenen Temperaturen auf, jedoch nicht in den anderen Fällen. Hieraus läßt sich ableiten, daß im Reaktorbetrieb die Gefahr einer Kohlenstoffablagerung auf Dampferzeuger aus diesen Werkstoffen nicht besteht. Metallographische Nachuntersuchungen an einigen Proben, die Kohlenstoffablagerungen aufwiesen, ergaben, daß die Materialien selbst nicht aufgekohlt wurden.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- |    |                            |  |
|----|----------------------------|--|
| 1  | R.Schulten                 | Stand der Entwicklung von Hochtemperatur-Reaktoren und Untersuchungen über den zukünftigen Marktanteil.<br>Referat vor der Mitgliederversammlung des Deutschen Atomforums e.V. am 11.Dezember 1967 in der Beethovenhalle in Bonn |
| 2  | R.Hecker                   | Der kontinuierlich beschickte Hochtemperatur-Reaktor mit kugelförmigen Brennelementen<br>Energie, Jg. 20, Nr. 3, März 1968   |
| 3  | K.Kugeler et al.           | Prozeßdampferzeugung mit Hochtemperaturreaktoren<br>Jül-870-RG, Juni 1972  |
| 4  | R.Schulten                 | Die Entstehungsgeschichte des AVR-Reaktors<br>Sonderheft der Zeitschrift Atomwirtschaft 1966   |
| 5  | R.Schulten,<br>F.Schmiedel | Ergebnisbericht des THTR-Projektes 1968  |
| 5a |                            | THTR-Referenzentwurf 300 MW <sub>el</sub> -<br>Prototypanlage  |
| 6  | H.Remy                     | Lehrbuch der Anorganischen Chemie<br>Bd. I und Bd. II  |
| 7  | Gmelin                     | Bd.9, Teil B und Bd. 15 Teil B   |
| 8  | Landolt-Börnstein          | Zahlenwerte und Funktionen Bd. II<br>2. Teil Bandteil a  |
| 9  |                            | Encyclopedia of Chemical Technology  |
| 10 | S.Ross et al.              | On the Physical Adsorption, 1964   |
| 11 | H.Schneider                | Epitaxie, 1969   |
| 12 | H.Moesta                   | Chemisorption und Ionisation in Metall-Metall-Systemen   |
| 13 | G.Wedler                   | Adsorption, 1970   |
| 14 | A.Baladin                  | Modern state of the multiphase theory of heterogeneous catalysis.<br>in: Advances in Catalysis 19, 1970  |

- | 15 | W.Jost                    Diffusion, Methoden der Messung  
und Auswertung, 1957
- | 16 | Landolt-Börnstein        Zahlenwerte und Funktionen,  
Band II, 5.Teil, Bandteil b
- | 17 | Laidler                    Theories of Chemical Reaction Rates
- | 18 | H.Schenk,  
W.Maschlanka              Untersuchungen über die katalytische  
Beeinflussung des Zerfalls von Koh-  
lenmonoxid  
Archiv für das Eisenhüttenwesen,  
31.Jg., Heft 5, Mai 1960
- | 19 | M.Everett,  
D.Kinsey                    Carbon Deposition Studies  
DP-Report 331, 1965
- | 20 | H.Kohl,  
H.Engell                    Über die Reduktion von Wüstit mit  
Wasserstoff  
Archiv für das Eisenhüttenwesen,  
34.Jg., Heft 6, Juni 1963
- | 21 | E.Ulrich                    Schutzschichtbildung und Dampf-  
spaltung in Stahlrohren bei hohen  
Temperaturen  
Brennstoff-Wärme-Kraft, Bd. 7,  
Heft 6, Juni 1955
- | 22 | W.Domke                    Werkstoffkunde und Werkstoff-  
prüfung, 1964
- | 22a | J.Blumensaat              Private Mitteilung
- | 23 | R.Schulden                Kernenergie zur Prozeßwärmenutzung  
Atomwirtschaft, Atomtechnik Heft 9/10  
5. Jahrgang 1972
- R.Schulden et al.    Industriekernkraftwerk mit Hochtempe-  
raturreaktor  
PR 500 - OTTO-Prinzip - zur Erzeugung  
von Prozeßdampf  
Jül-941-RG, April 1973
- | 24 |                              Jül-Conf.-6 (International meeting  
on Hydrogen in Metals)  
20.-24.3.1972, Vol. II
- | 25 | H.Ebert                    Physikalisches Taschenbuch
- | 26 | R.Stickney et al.        Permeation of Hydrogen through  
Ni, Fe, Pt, Nb, Cu and stainless  
steel at elevated Temperatures:  
Surface Effects.  
In: "International Meeting on  
Hydrogen in Metals"  
Jül-Conf.-6, Vol. 1, March 1972

- | 27 | W.Geller,  
T.H.Sun      Einfluß von Legierungszusätzen auf  
die Wasserstoff-Diffusion im Eisen  
und Beitrag zum System Eisen-Wasser-  
stoff  
Archiv für das Eisenhüttenwesen  
21. Jg., Heft 11/12, Nov./Dez. 1950
- | 28 | Landolt-Börnstein      Zahlenwerte und Funktionen  
Band II, Teil 5, Bandteil b
- | 29 | R.Brigg      Tritium in Molten-Salt-Reactors  
Reactor Technology Vol. 14, No. 4
- | 30 | M.Pourbaix      Electrochemical Aspects of stress  
corrosion cracking in the Theory  
of stress corrosion cracking in Alloys,  
1971
- | 31 |      AVR Atomversuchskraftwerk,  
Jahresbericht 1970
- | 32 | R.Harth      Private Mitteilung
- | 33 | W.Diehl      Vielstellenmeßtechnik mit Prozeßrech-  
ner. Steuerung und Datenerfassung an  
zwei Prüffeldern zur Untersuchung der  
Wasserstoffpermeation durch Wärme-  
tauschermaterialien  
Jül-1020-RG, Nov. 1973

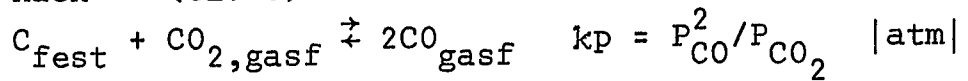
Tabelle 1: Hauptdaten der THTR-Dampferzeuger | 5 |

Anzahl der Dampferzeuger	6	
Heißgastemperatur	750	°C
Kaltgastemperatur	250	°C
Gasdruck am Eintritt	39,35	ata
Gasdurchsatz	49,25	kp/sec
Frischdampfzustand	535	°C/190 ata
Speisewasser	180	°C/240 ata
Dampfleistung	153	t/h

Tabelle 2: Einige Daten der Gebläse und Gasreinigung | 5 |

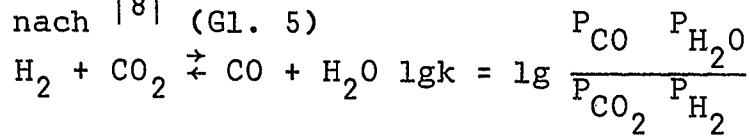
Anzahl der Gebläse	6	
Fördermenge pro Gebläse	49,25	kg/sec
Ansaugdruck	38,9	ata
Enddruck	40,0	ata
Ansaugtemperatur	250	°C
Entnommene Menge für Gasreinigung erste Stufe für H <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> O und CO <sub>2</sub>	5000	Nm <sup>3</sup> /h
zweite Stufe für Xenon, Krypton und Stickstoff	100	Nm <sup>3</sup> /h

Tabelle 3: Die Temperaturabhängigkeit des Boudouard-Gleichgewichts nach <sup>|8|</sup> (Gl. 3)



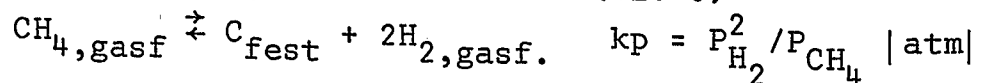
Temp. °C	kp atm	Temp. °C	kp atm	Temp. °C	kp atm	Temp. °C	kp atm
400	9,2 · 10 <sup>-4</sup>	600	0,0794	800	10,0	1000	143
450	5,6 · 10 <sup>-4</sup>	650	0,347	850	17,2	1050	462
500	3,7 · 10 <sup>-3</sup>	700	1,01	900	37,6	1100	759
550	0,0186	750	2,98	950	74,1	1150	822

Tabelle 4: Die Temperaturabhängigkeit der Wassergas-Reaktion nach <sup>|8|</sup> (Gl. 5)



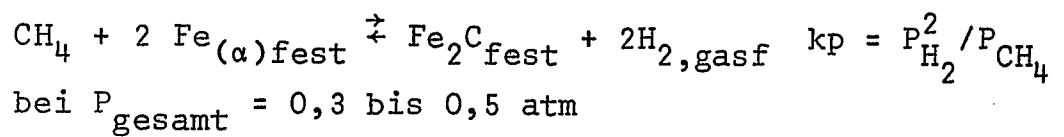
Temp. °K	lg K	Temp. °K	lg K
300	-4,939	1200	0,149
400	-3,161	1400	0,344
600	-1,430	1750	0,562
800	-0,607	2000	0,662
1000	-0,143		

Tabelle 5: Die Temperaturabhängigkeit des Kohlenstoff-Wasserstoff-Gleichgewichts nach <sup>|8|</sup> (Gl. 6)



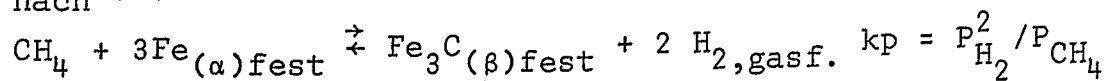
Temp. °C	kp atm	Temp. °C	kp atm	Temp. °C	kp atm	Temp. °C	kp atm
400	0,071	600	2,14	800	20	1000	105
450	0,166	650	3,98	850	31,6	1050	141
500	0,427	700	7,24	900	47,6	1100	190
550	1,00	750	12,6	950	70,8	1150	257

Tabelle 6: Die Temperaturabhängigkeit von Gl. 12 für Eisen nach |8|



Temp. °C	kp atm	Temp. °C	kp atm	Temp. °C	kp atm
296,3	0,00019	310,3	0,00031	329,5	0,00094
305,2	0,00025	312,0	0,00031	337,8	0,00086
306,2	0,00030	316,1	0,00043	351,0	0,00128
308,0	0,00050	323,3	0,00057	559,1	0,00120

Tabelle 7: Die Temperaturabhängigkeit von Gl. 13 für Eisen nach |8|



Temp. °C	kp atm	Temp. °C	kp atm	Temp. °C	kp atm
320,5	0,00065	372,1	0,00402	415,9	0,01750
329,3	0,00108	386,3	0,00639	452,6	0,0425
337,2	0,00141	391,8	0,00728	468,0	0,0710
348,3	0,00198	397,1	0,00897	---	---

Tabelle 8: Aufstellung mit Zusammensetzung der Stähle

Lfd. Nr.	Werkstoff Nr.	Bezeichnung	prozentuale Anteile der Zusätze zum Eisen								
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Sonstige
1	1.0305	St 35.8	0,13	0,17	0,45	0,019	0,030	-	-	-	-
2	1.5415	15 Mo 3	0,18	0,23	0,63	0,016	0,017			0,28	
3	1.7335	13 Cr Mo 44	0,15	0,27	0,53	0,013	0,012	0,89		0,42	
4	1.7380	10 Cr Mo 9 10	0,08	0,26	0,50	0,015	0,010	2,16		1,08	
5	1.4922	X20CrMo V 12 1	0,18	0,22	0,70	--	--	11,25	0,56	0,83	V=0,32
6	1.4961	X8CrNiNb 1613	0,054	0,52	1,22	--	--	15,60	13,80	--	Nb=0,66
7	1.4550	X10CrNiNb 189	0,06	0,46	1,65	--	--	17,65	10,55	--	Nb=0,66
8	1.4861	Incoloy 800	0,079	0,42	1,20	--	--	19,40	32,20	--	Ti=0,25 Al=0,20

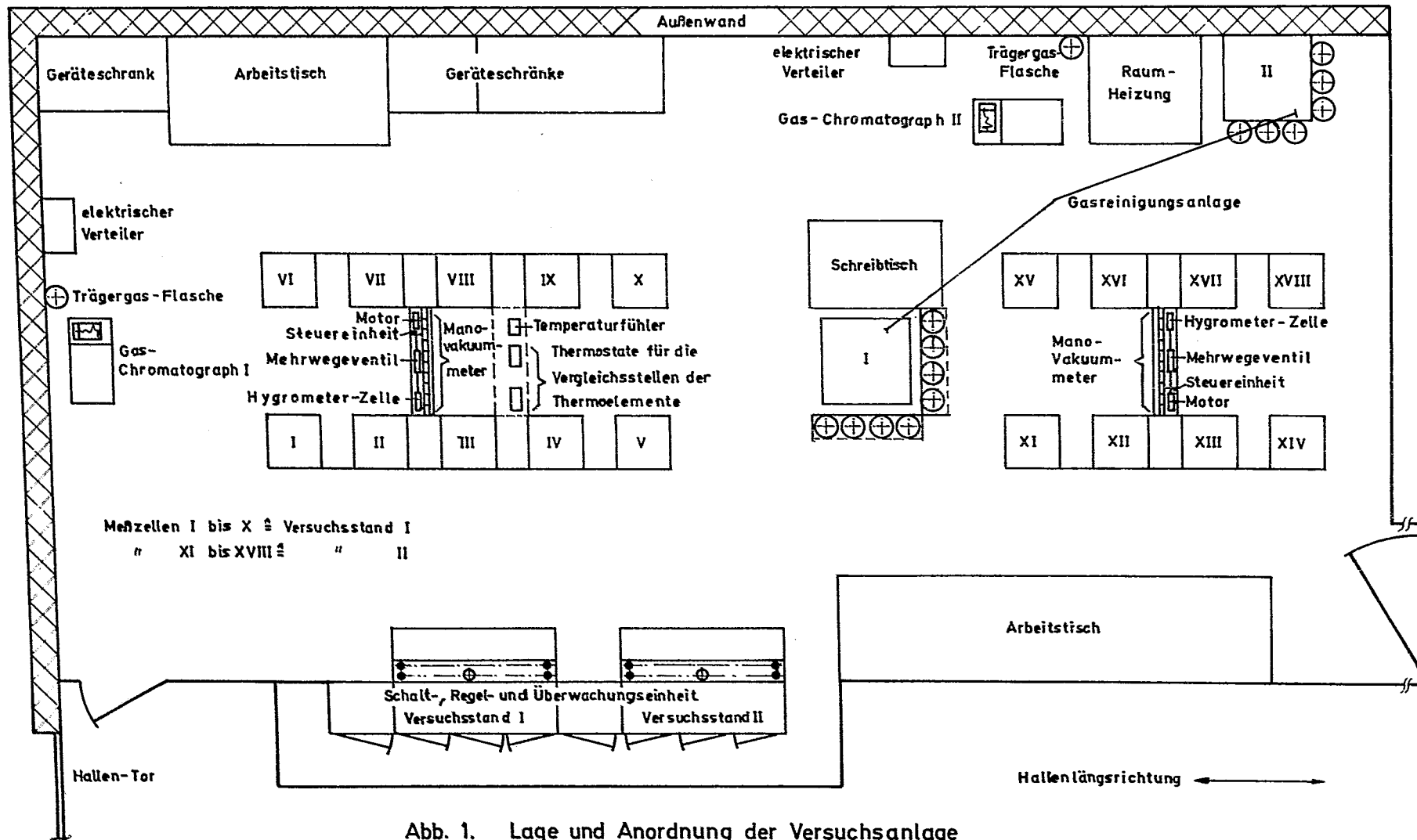


Abb. 1. Lage und Anordnung der Versuchsanlage

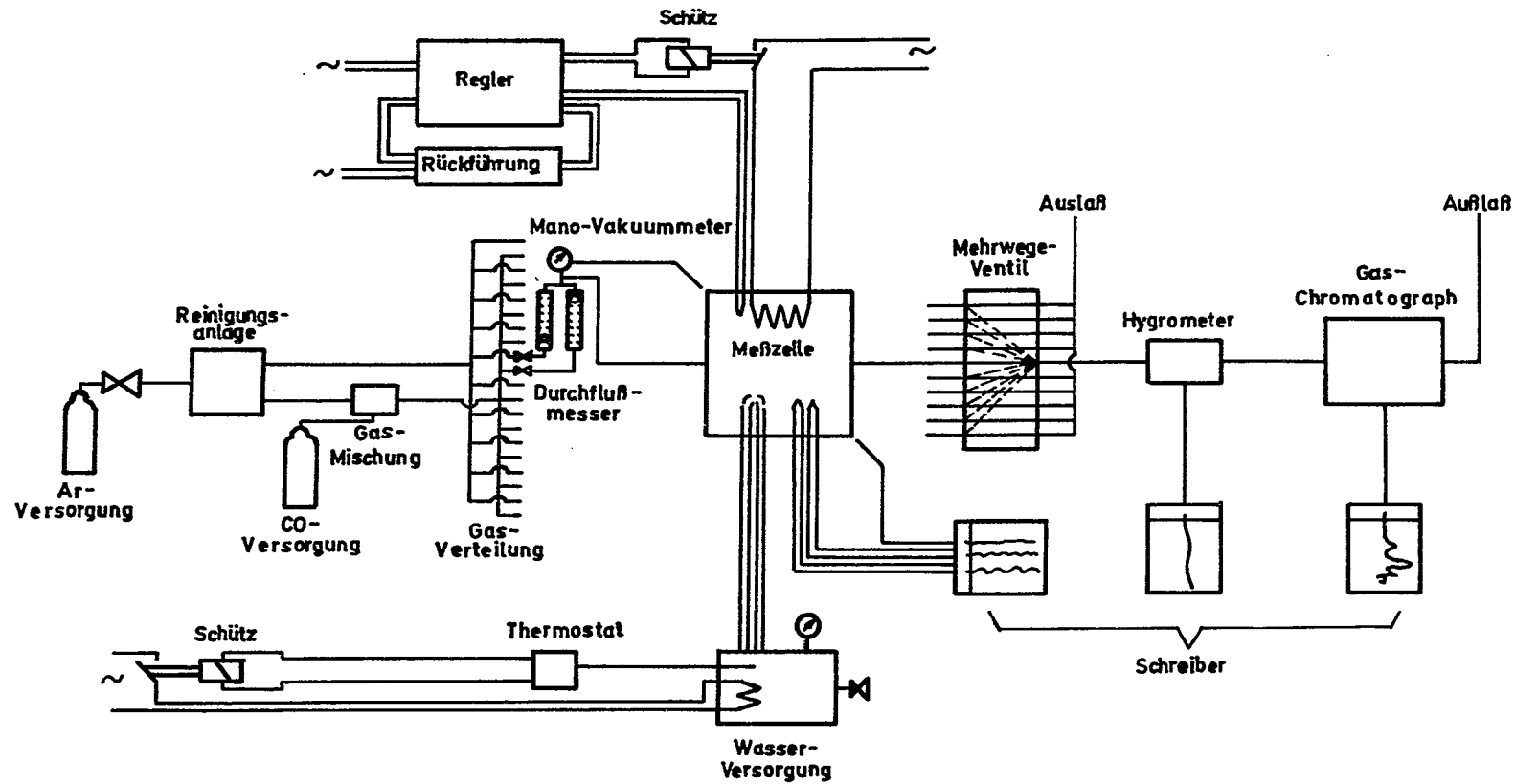


Abb. 2. Schematische Darstellung der verschiedenen Geräte, der Gas- und Stromversorgung sowie der Regel- und Meßkreise

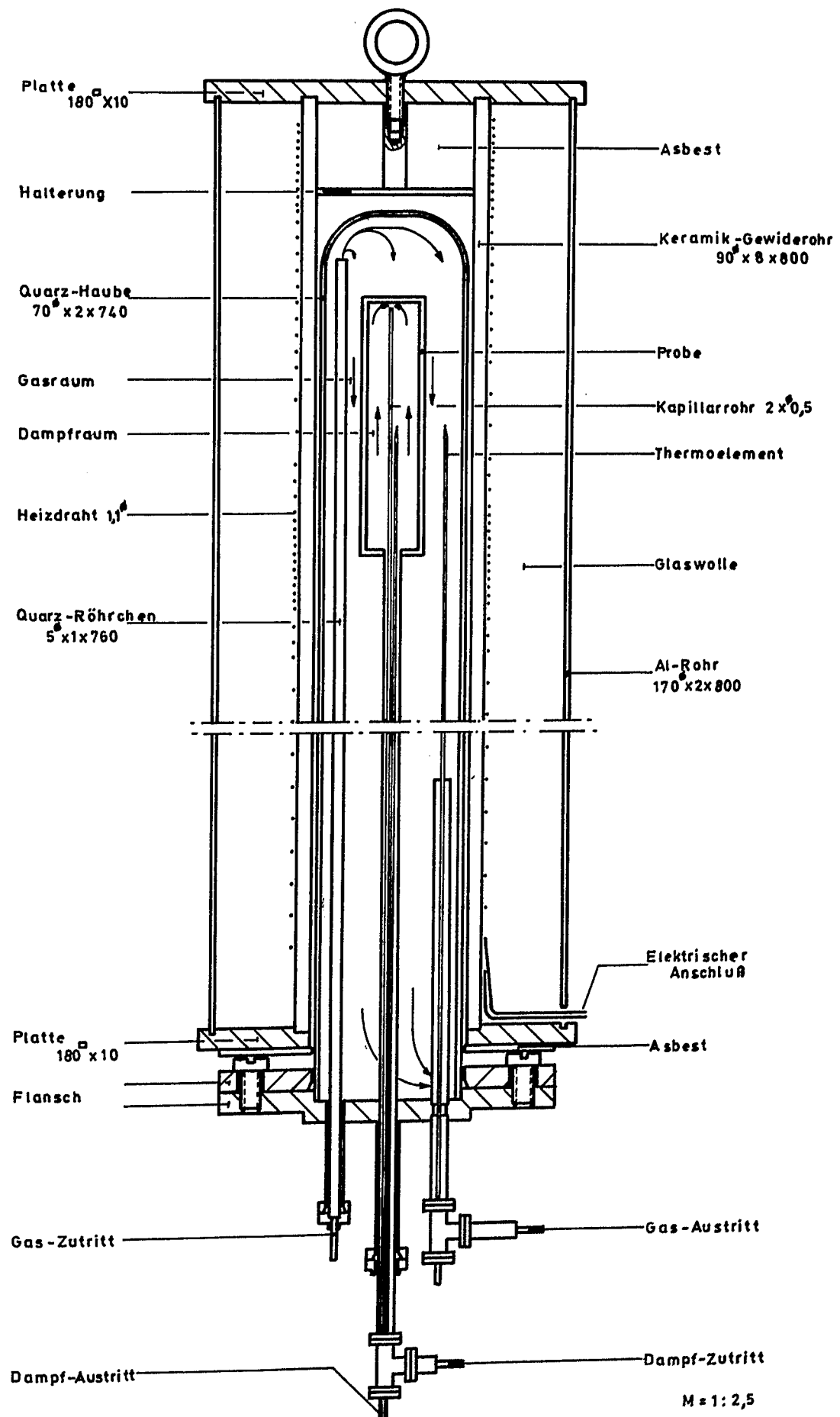


Abb. 3. Aufbau einer Meßzelle

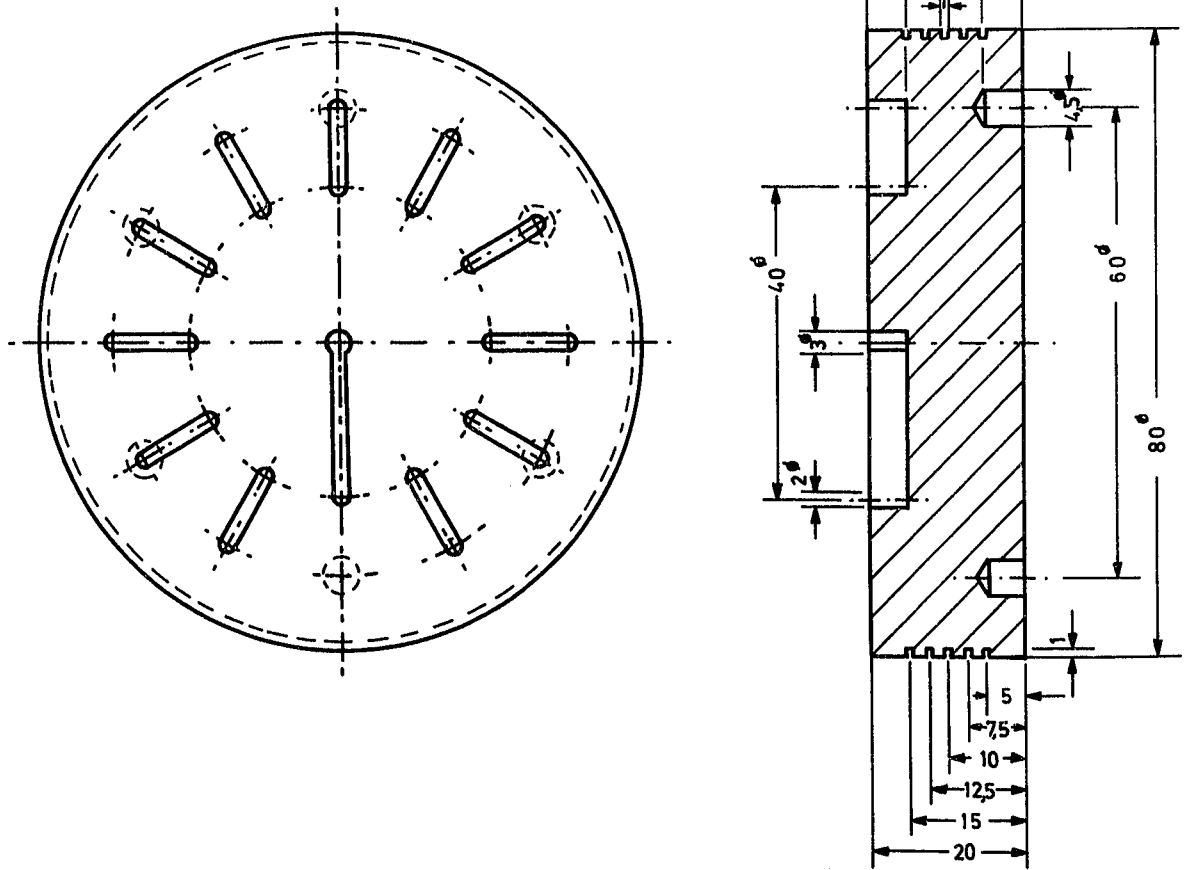


Abb. 4. Ventilteller aus Teflon für Mehrwegeventil

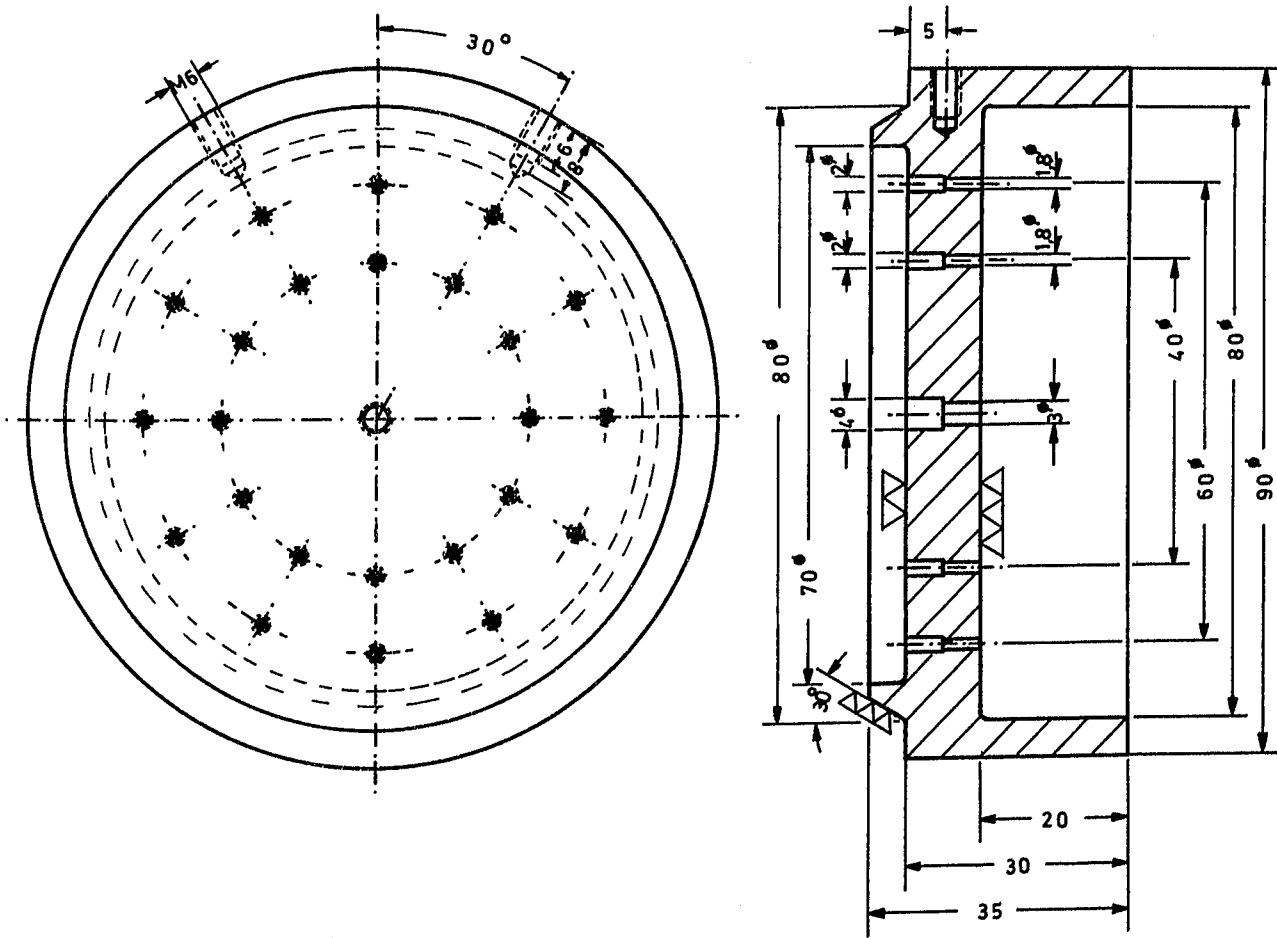
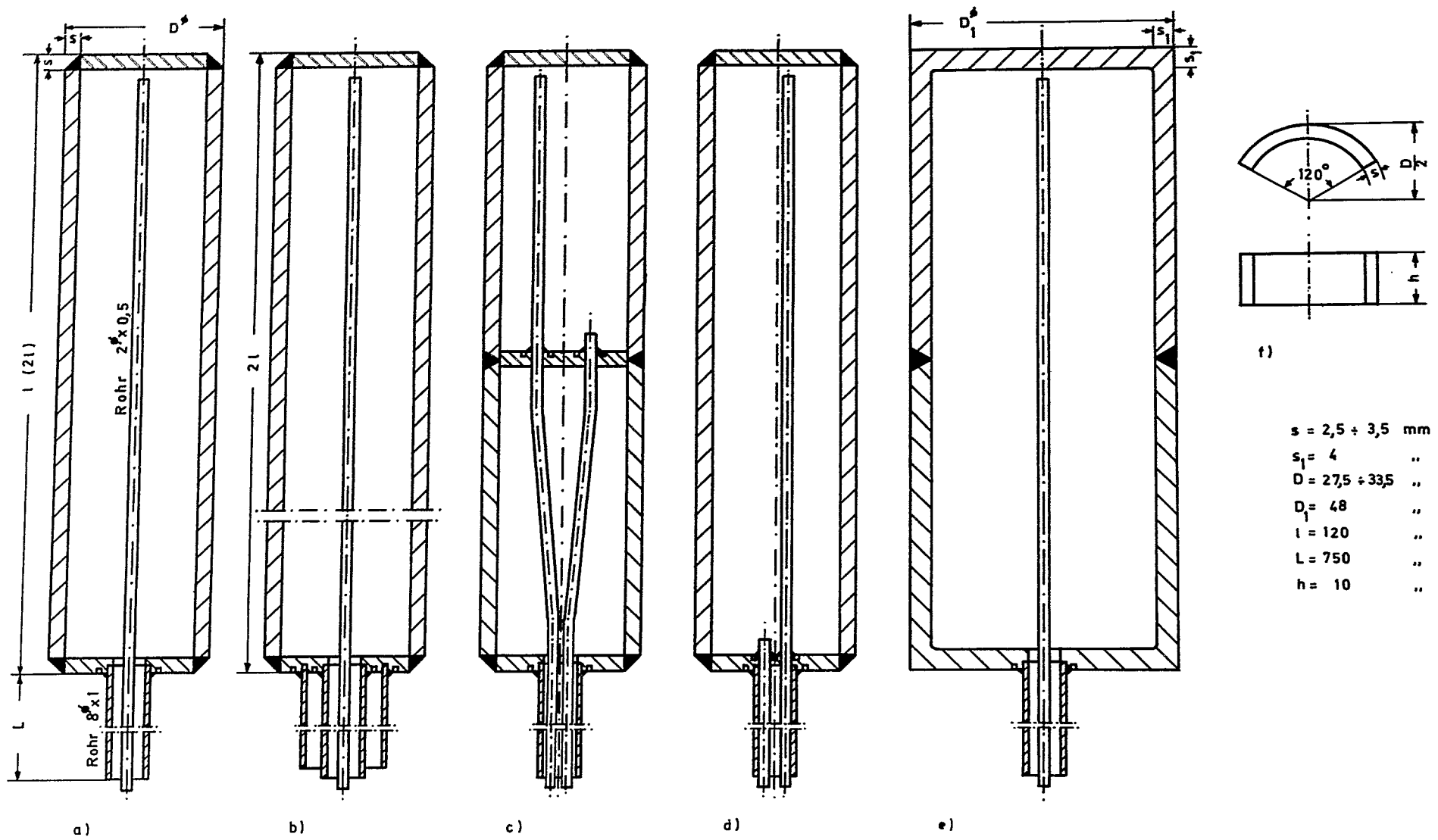


Abb. 5. Ventilsitz aus Messing für Mehrwegeventil



- $s = 2,5 + 3,5 \text{ mm}$
- $s_1 = 4 \text{ ..}$
- $D = 27,5 + 33,5 \text{ ..}$
- $D_1 = 48 \text{ ..}$
- $l = 120 \text{ ..}$
- $L = 750 \text{ ..}$
- $h = 10 \text{ ..}$

Abb. 6. Verschiedene Probeformen, welche bei den Untersuchungen eingesetzt wurden

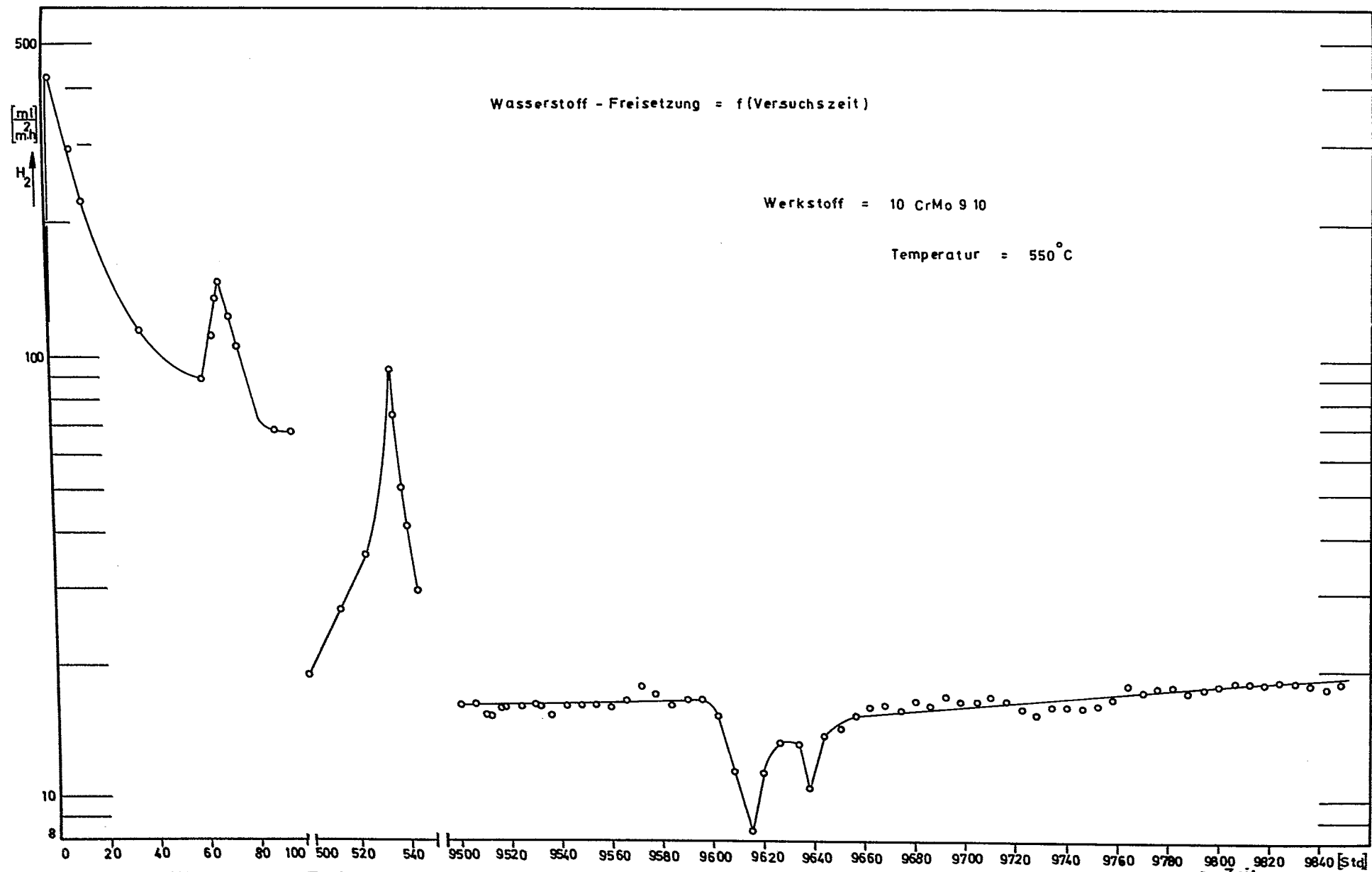


Abb. 7. Wasserstoff - Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel, während verschiedener Zeitphasen.

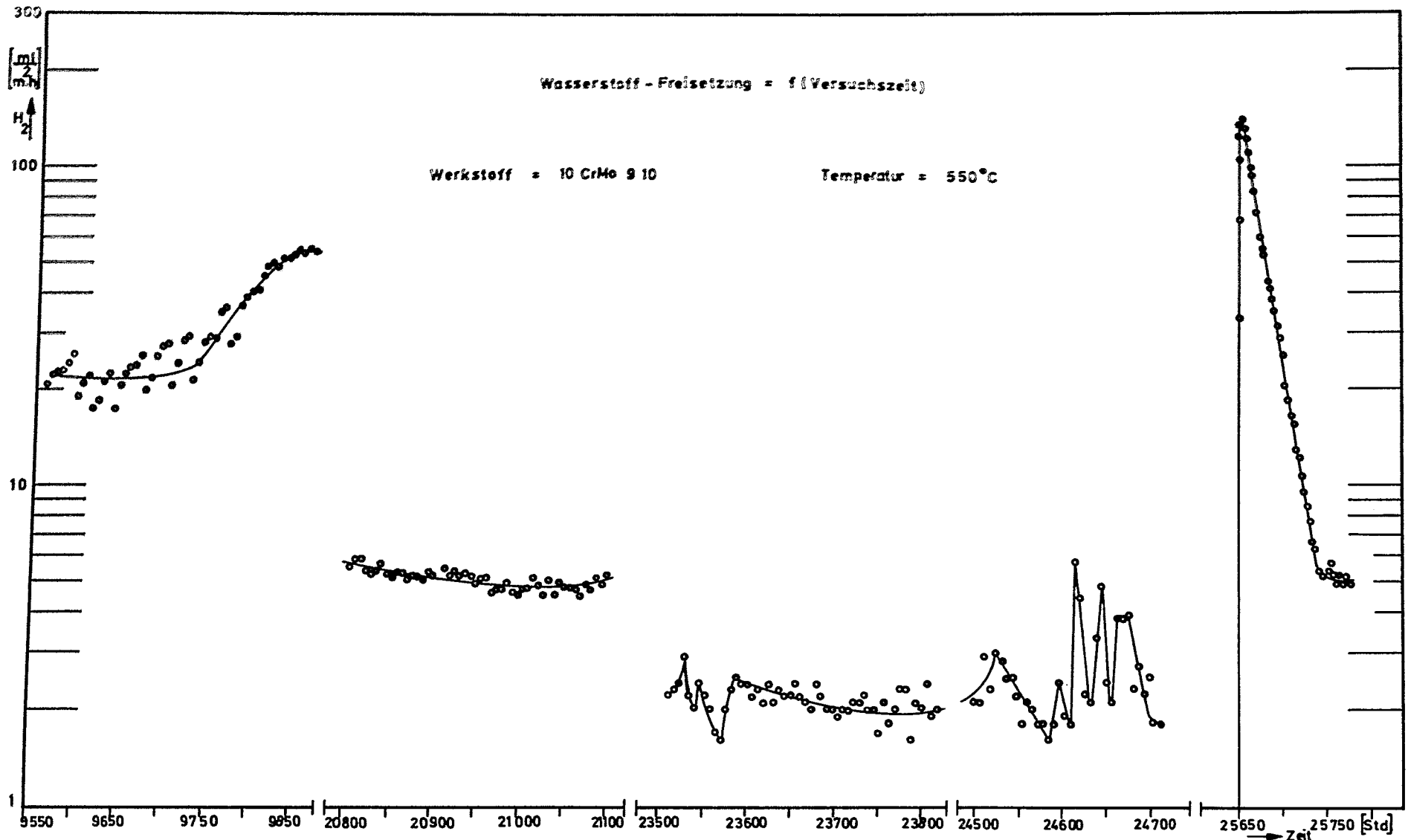


Abb. 8. Wasserstoff-Freisetzungsraten einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel, während verschiedener Zeitphasen. Bei der Versuchszeit 25.650 erfolgte nach einer kurzen Abschaltung eine Wiederinbetriebnahme.

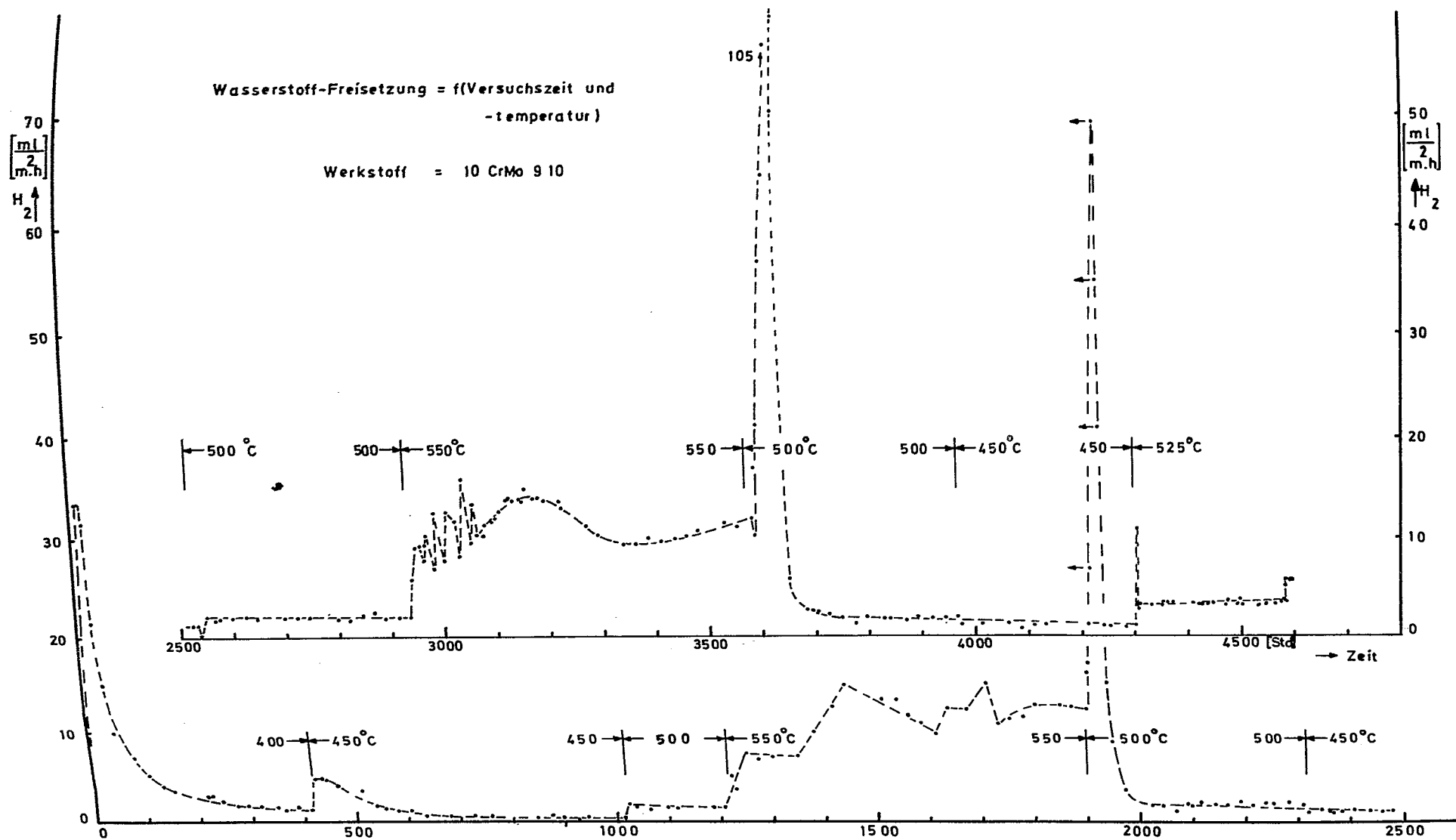


Abb.9. Histogramm einer Probekapsel aus 10 CrMo 9 10 hinsichtlich Wasserstoff-Freisetzung. Die Kapsel enthält Wasserdampf und wird außen mit Argon umspült. Die Versuchstemperatur wurde von Zeit zu Zeit stufenweise geändert.

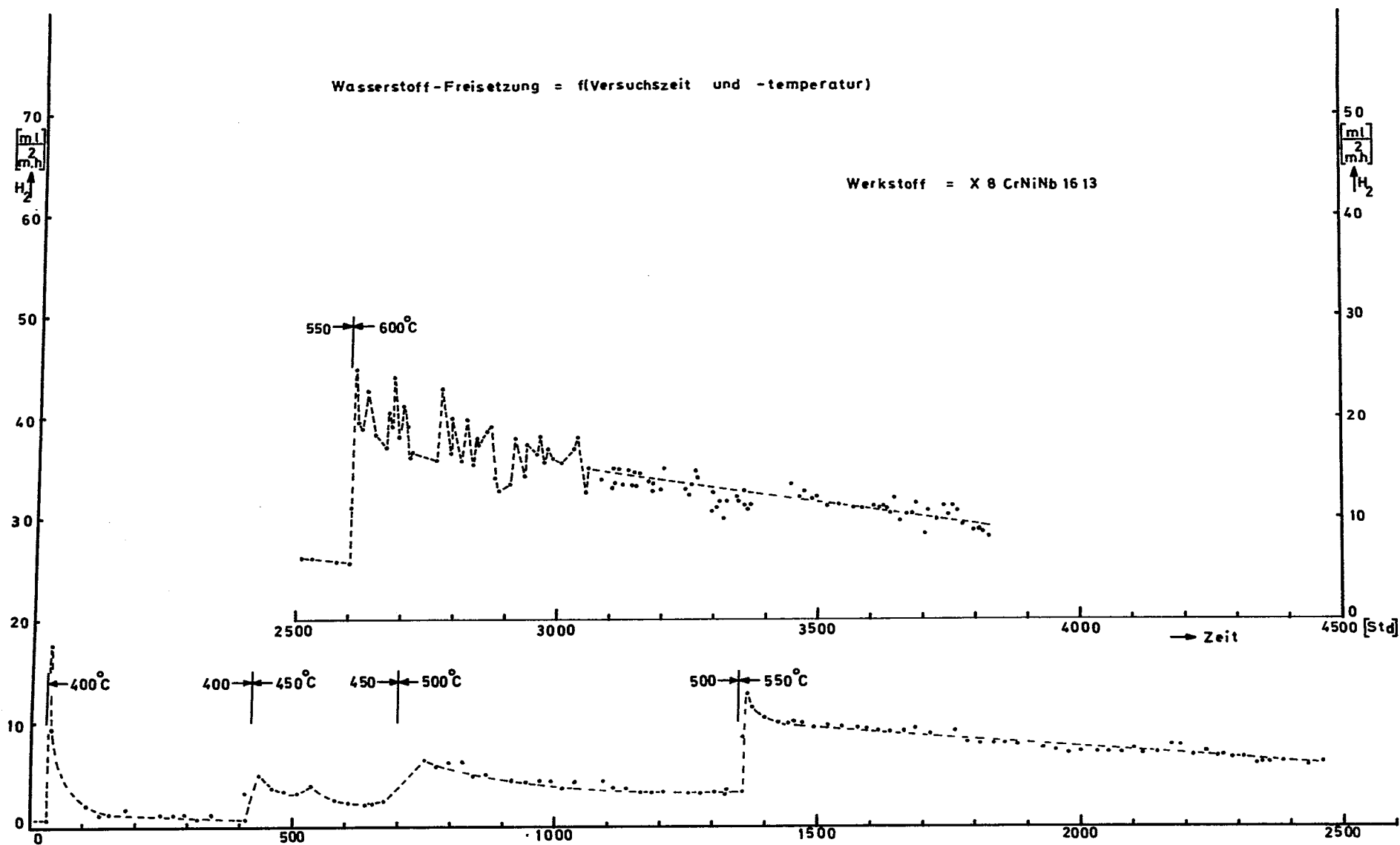


Abb.10. Histogramm einer Probekapsel aus X 8 CrNiNb 16 13 hinsichtlich Wasserstoff-Freisetzung. Die Kapsel enthält Wasserdampf und wird außen mit Argon umspült. Die Versuchstemperatur wurde von Zeit zu Zeit stufenweise erhöht.

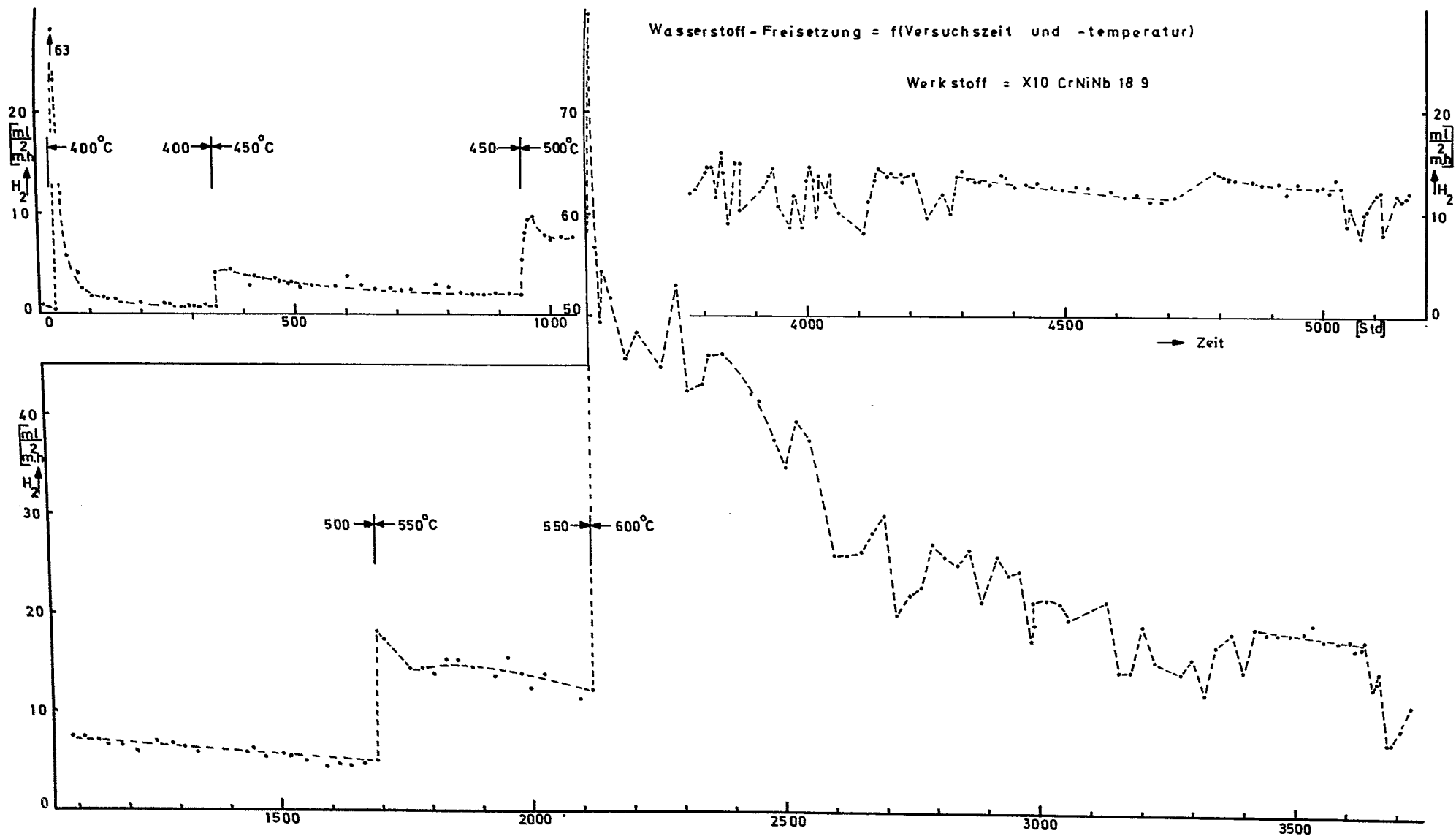


Abb.11. Histogramm einer Probekapsel aus X 10 CrNiNb 18 9 hinsichtlich Wasserstoff-Freisetzung. Die Kapsel enthält Wasserdampf und wird außen mit Argon umspült. Die Versuchstemperatur wurde von Zeit zu Zeit stufenweise erhöht.

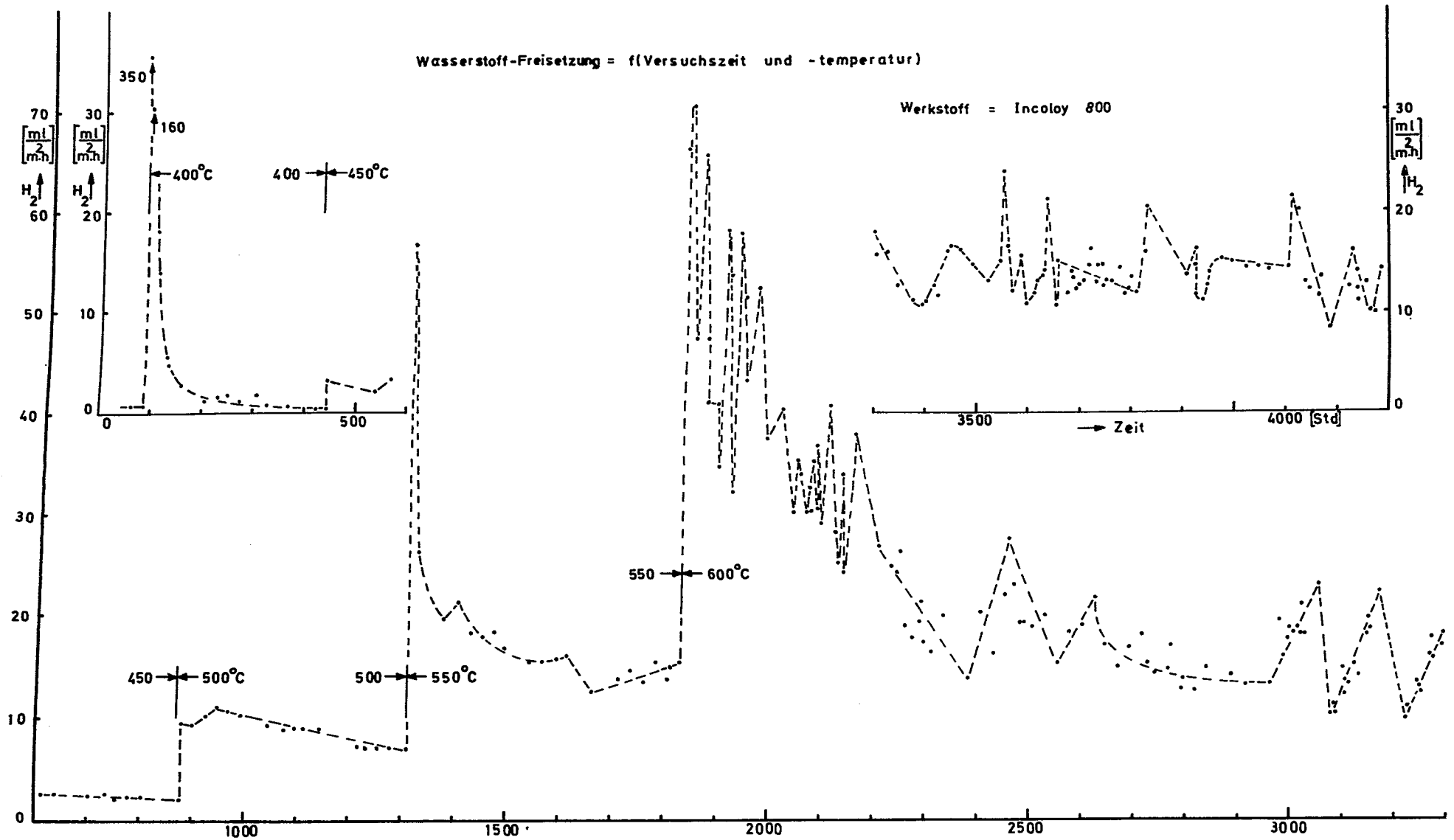


Abb.12. Histogramm einer Probekapsel aus Incoloy 800 hinsichtlich Wasserstoff-Freisetzung. Die Kapsel enthält Wasserdampf und wird außen mit Argon umspült. Die Versuchstemperatur wurde von Zeit zu Zeit stufenweise erhöht.



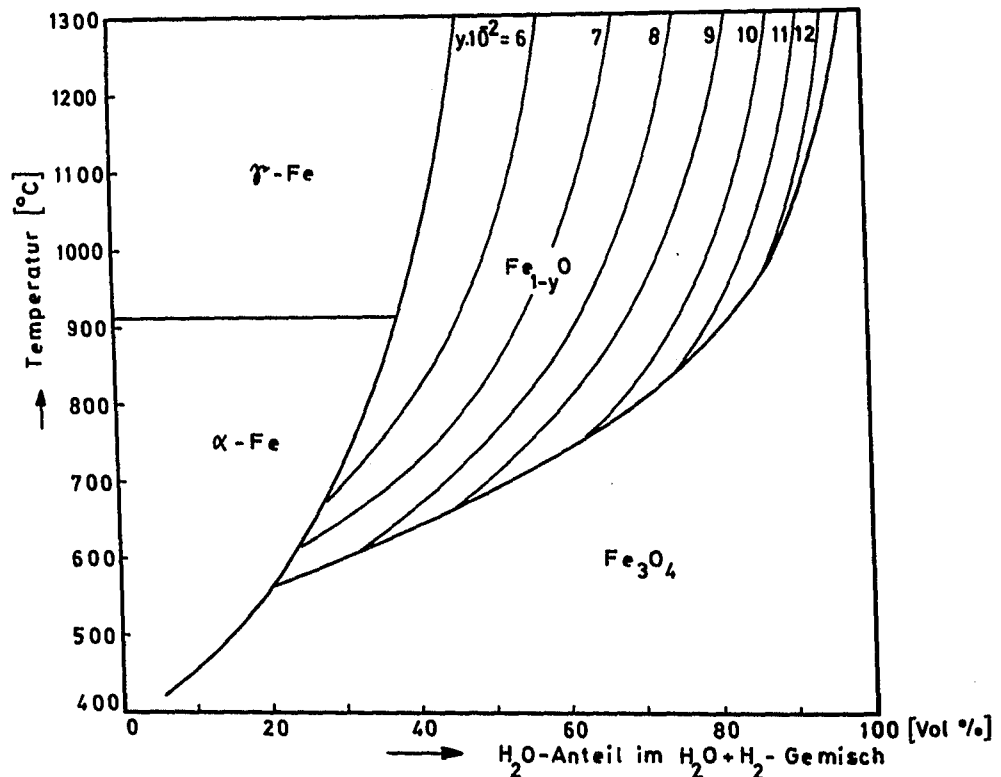
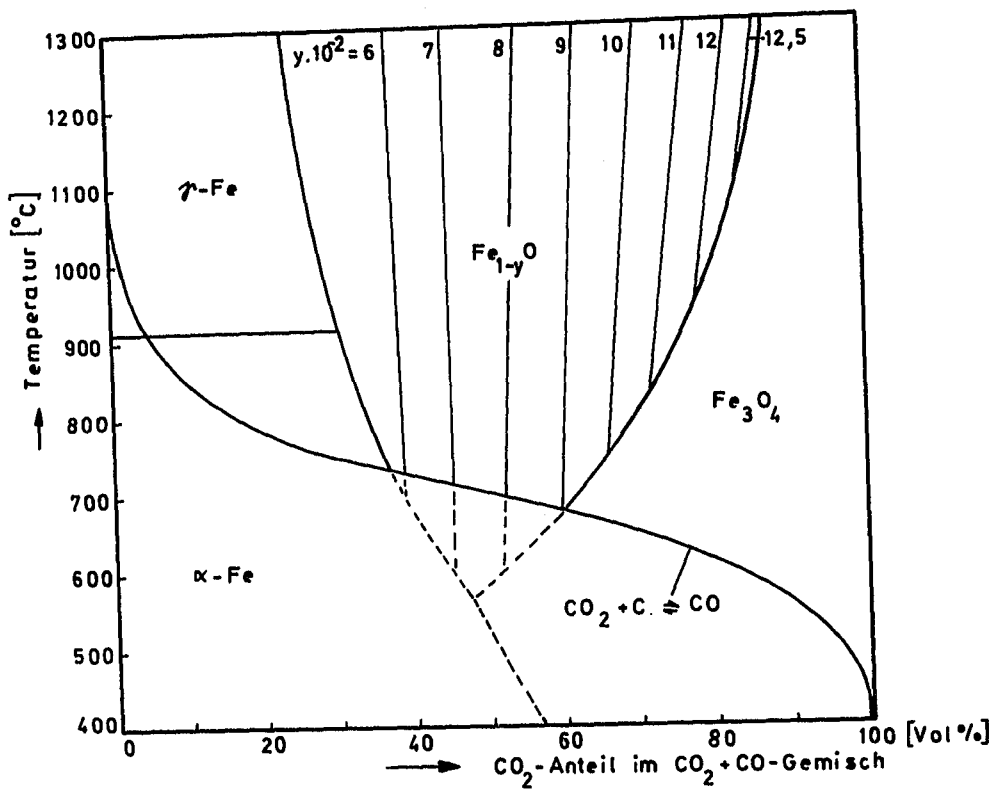


Abb. 14. Zustandsschaubilder der Systeme Eisen-Sauerstoff-Kohlenstoff und Eisen-Sauerstoff-Wasserstoff bei 1 bar Gesamtdruck nach [20]

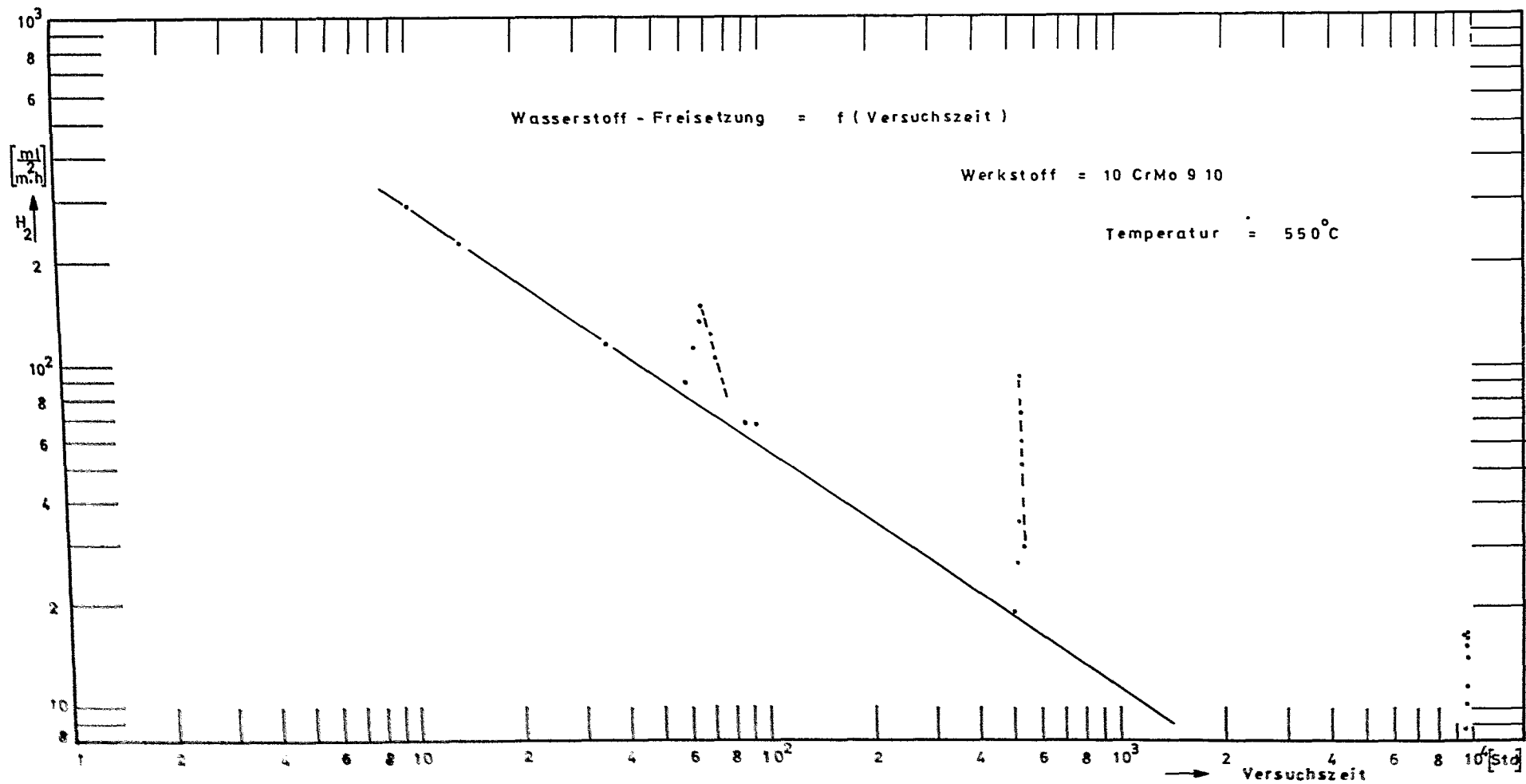


Abb. 15. Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit bei 550°C. Die Werte sind Abb. 7 entnommen.

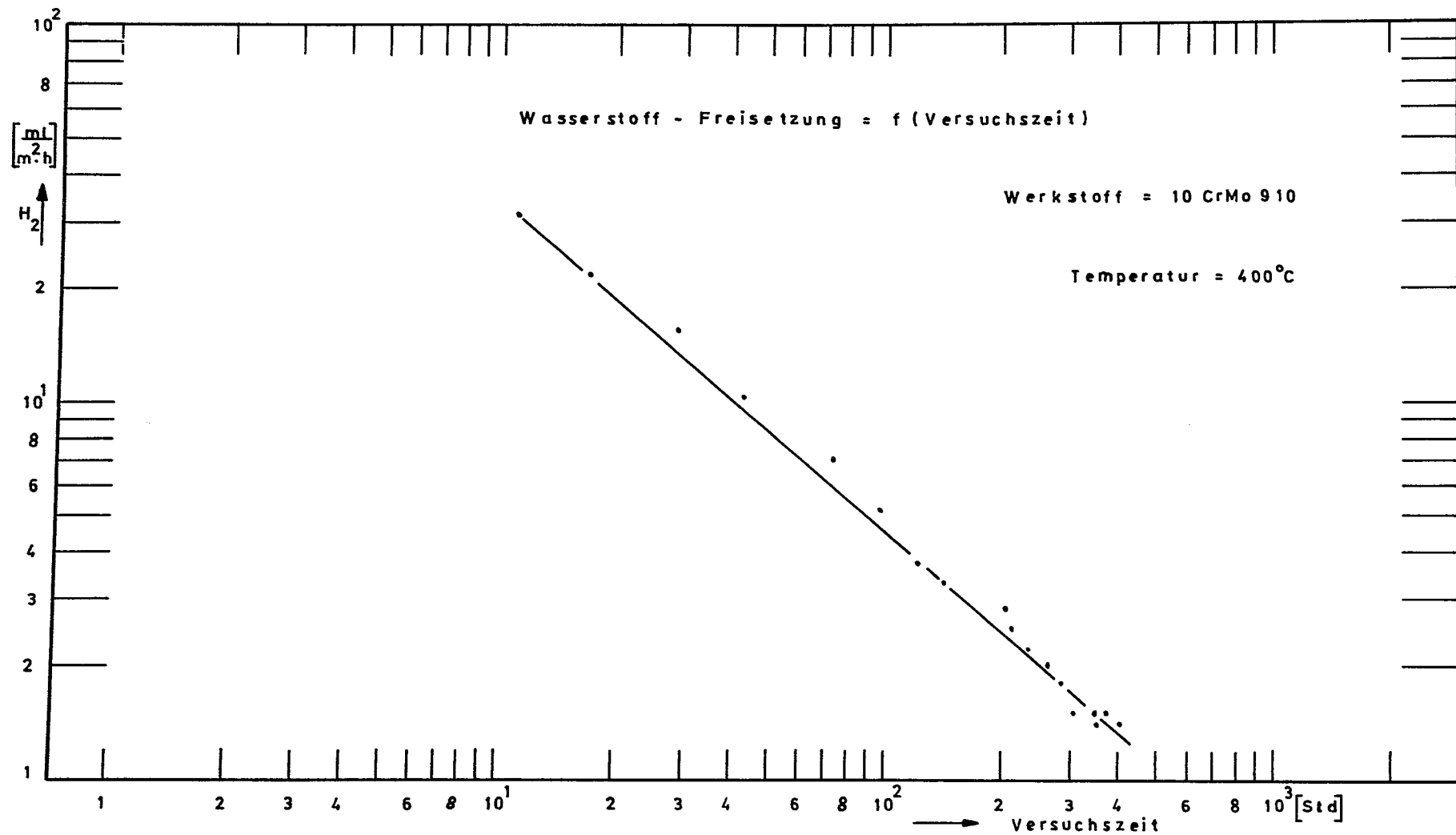


Abb. 16. Wasserstoff - Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit bei 400°C. Die Werte sind Abb. 9 entnommen.

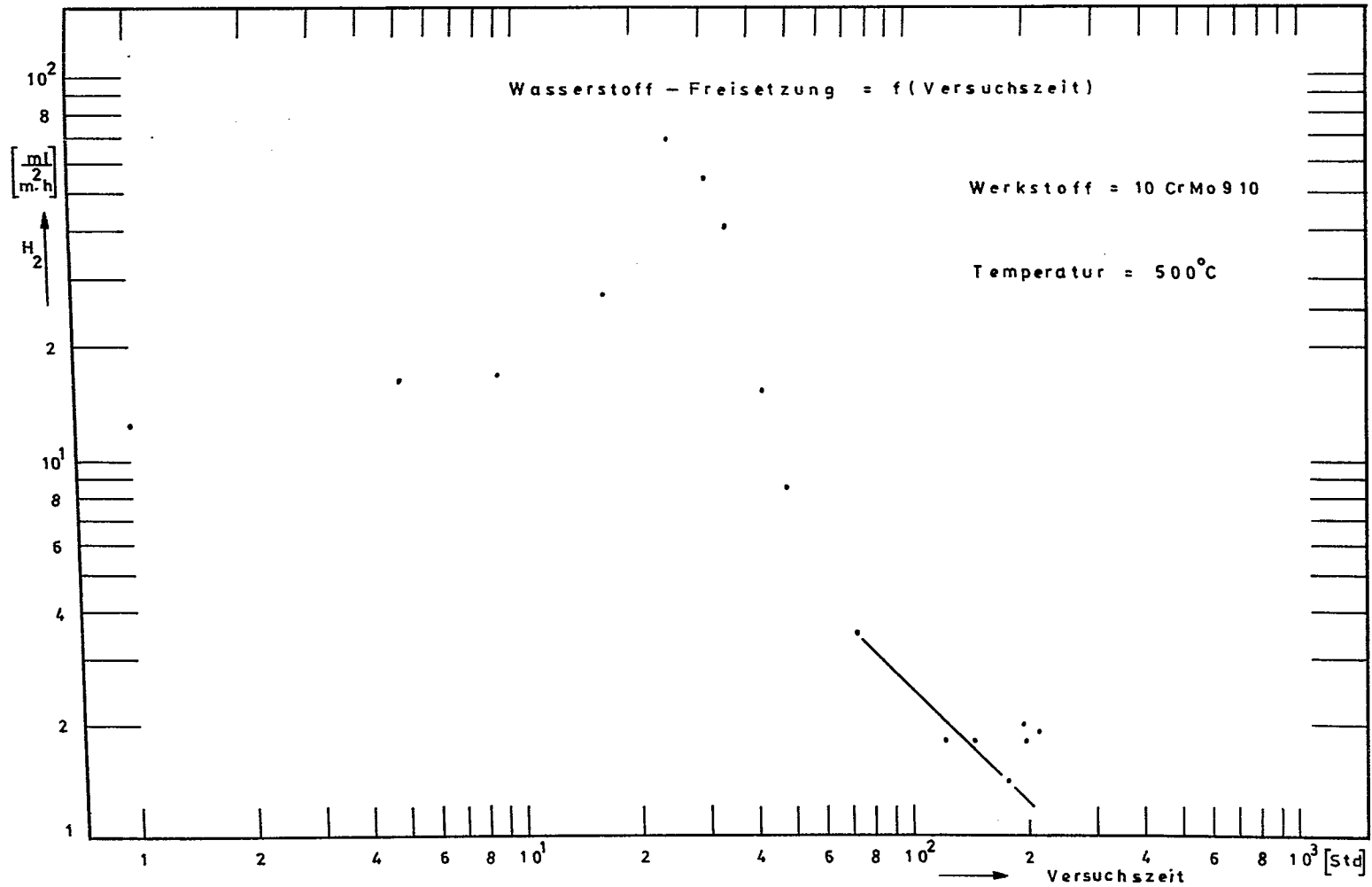


Abb. 17. Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit nach einem Temperaturwechsel von 550°C auf 500°C. (Werte sind aus Abb. 9 ab 2000 Std.)

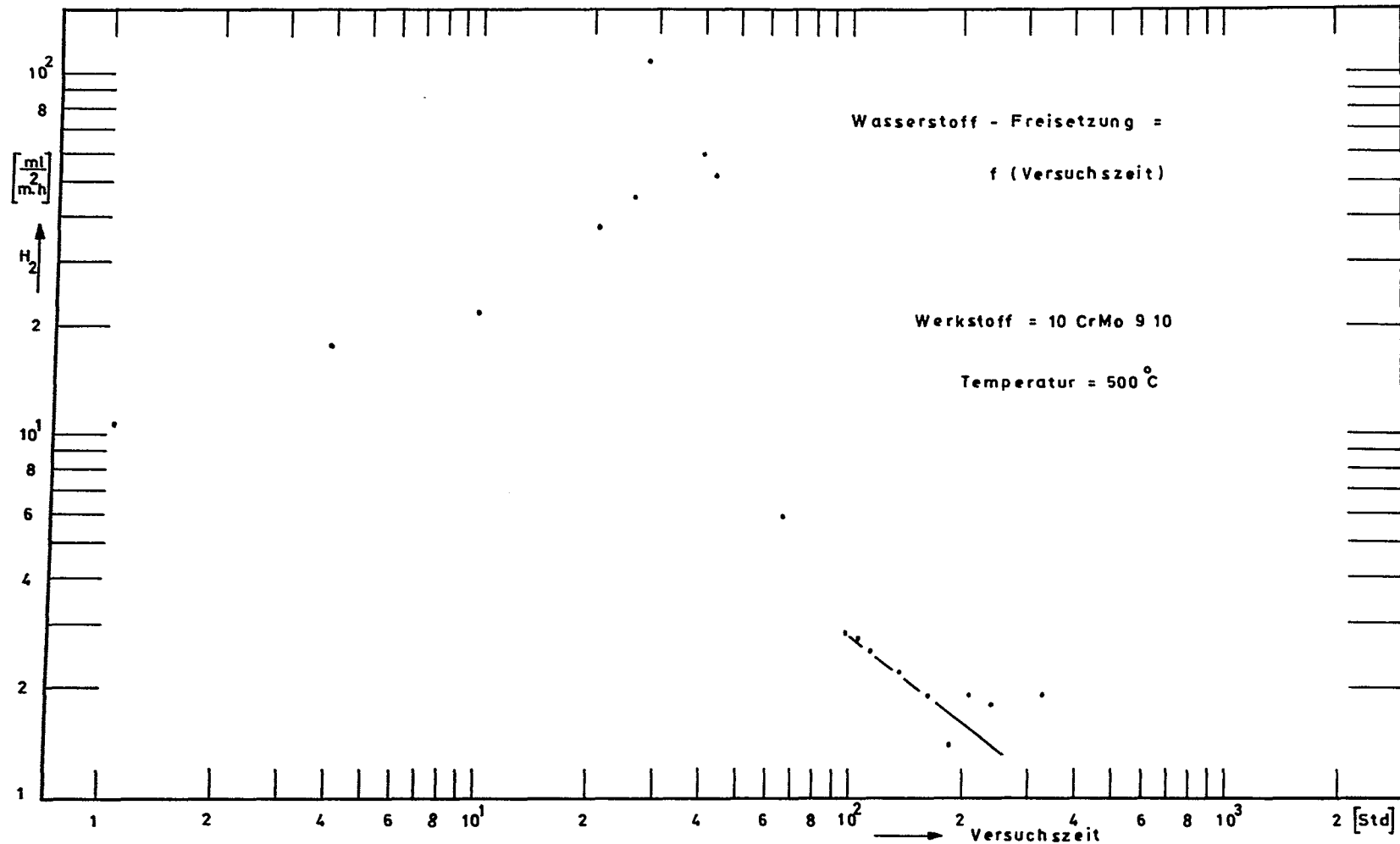


Abb. 18. Wasserstoff - Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit nach einem Temperaturwechsel von 550°C auf 500°C. Die Werte sind Abb. 9 ab Versuchszeit 3600 Std entnommen.

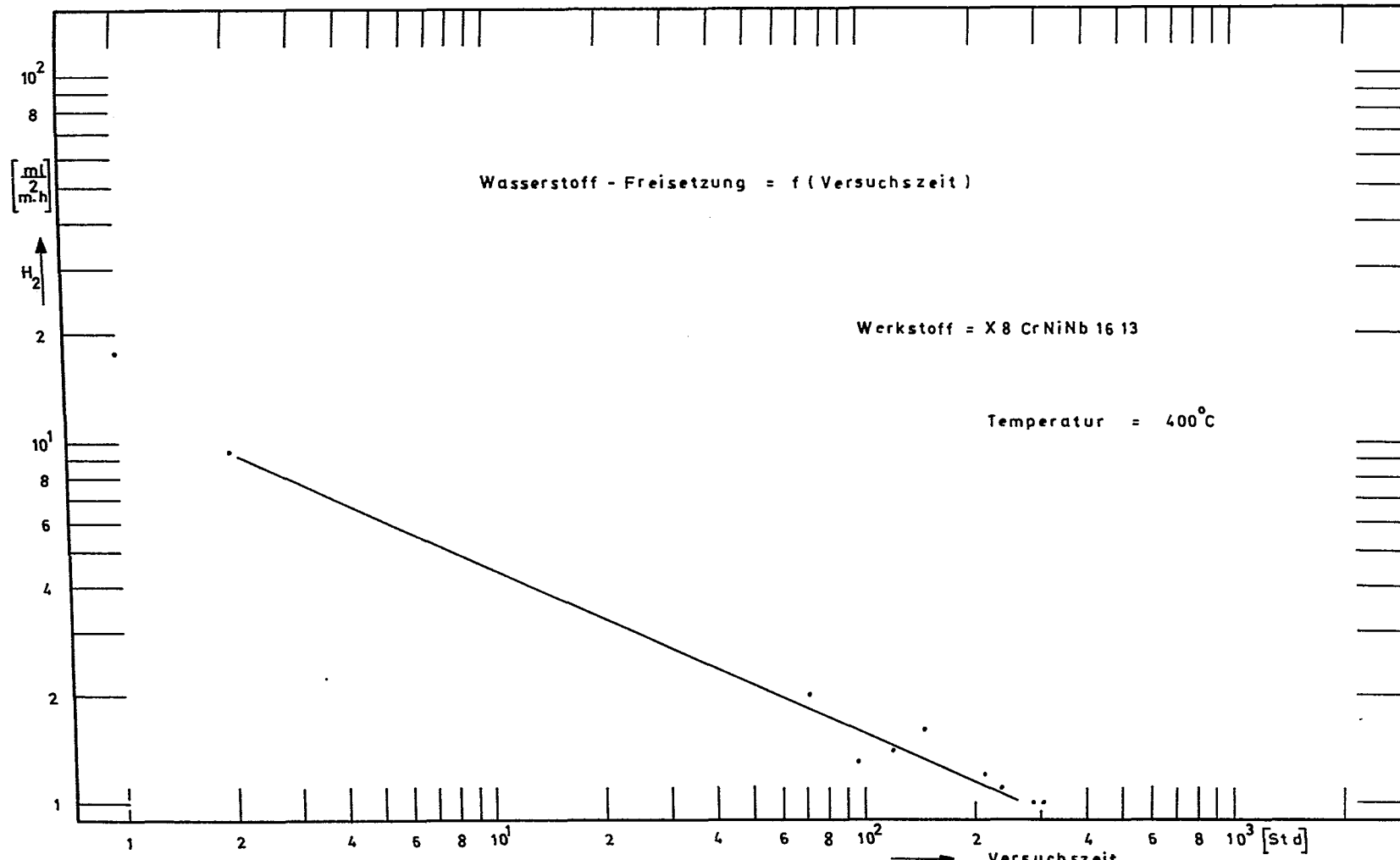


Abb. 19. Wasserstoff - Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit bei 400°C. Die Werte sind Abb. 10 entnommen.

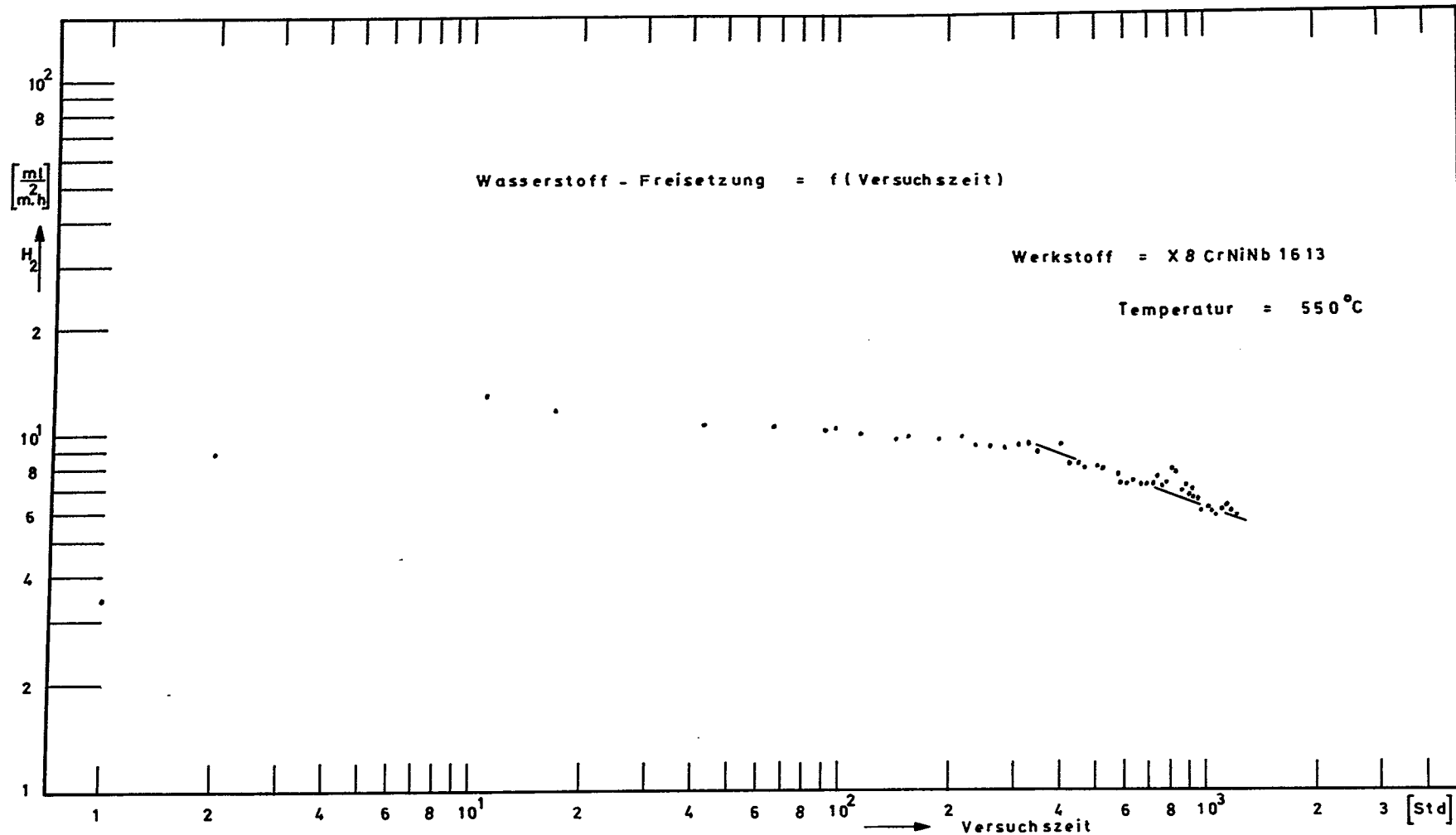


Abb. 20. Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit nach einem Temperaturwechsel von 500 auf 550°C.  
Die Werte sind Abb. 10 nach ca. 1350 Stunden entnommen.

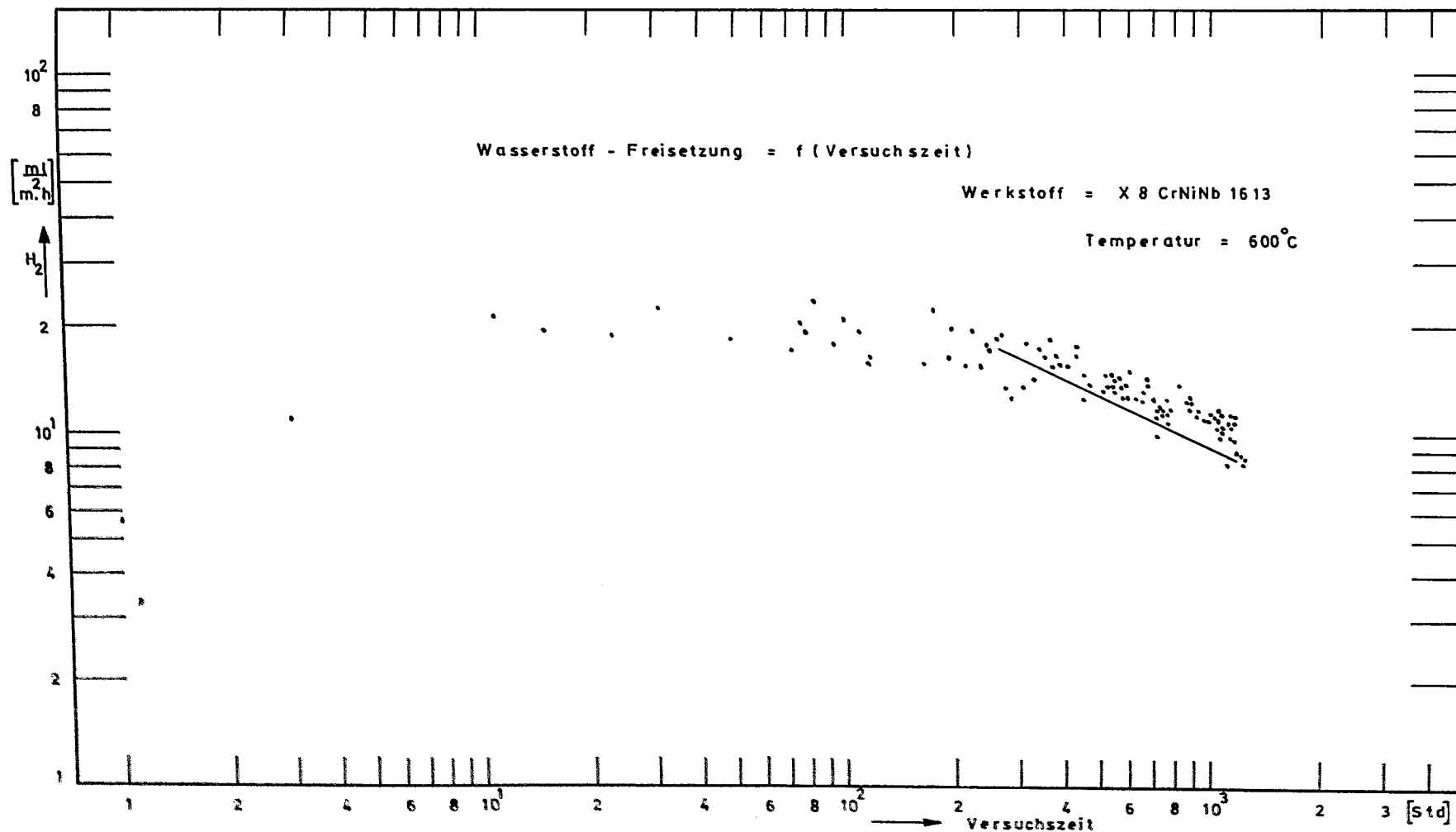


Abb. 21. Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit nach einem Temperaturwechsel von 550 auf 600°C. Die Werte sind Abb. 10 nach ca. 2600 Stunden entnommen.

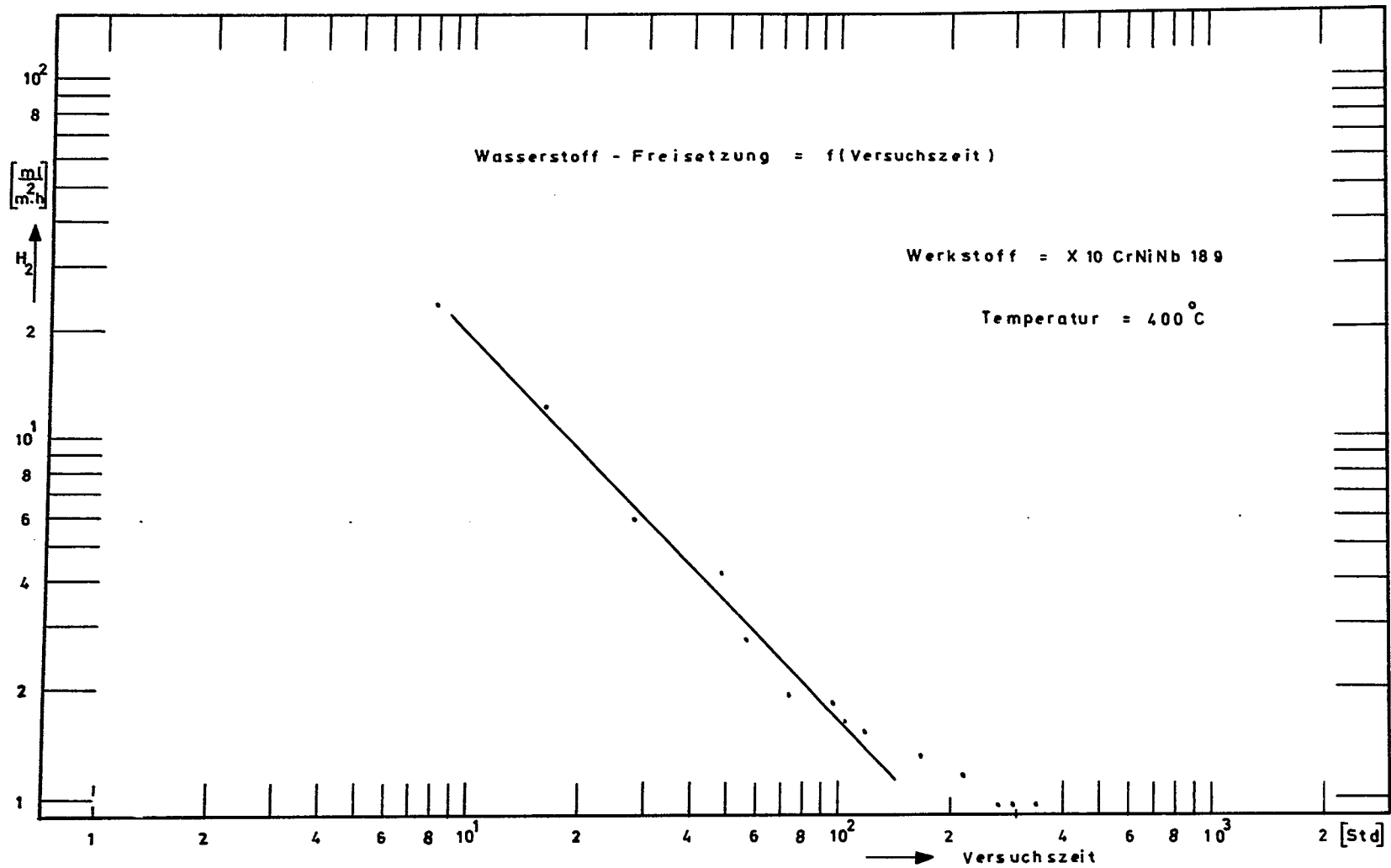


Abb. 22. Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit bei 400 °C. Die Werte sind Abb. 11 entnommen.

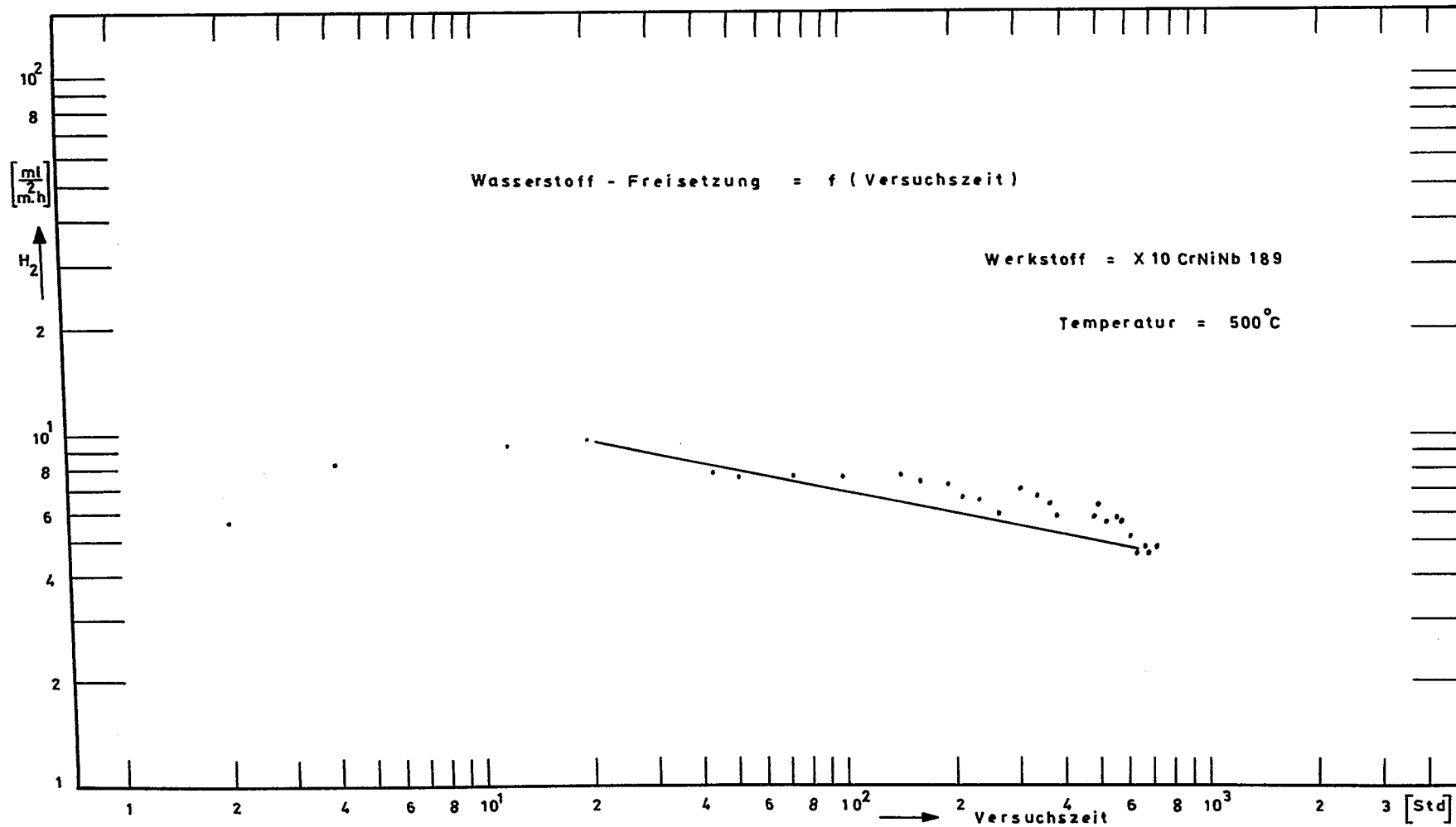


Abb. 23. Wasserstoff - Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit nach einem Temperaturwechsel von 450 auf 500 °C. Die Werte sind Abb. 11 nach ca. 950 Stunden entnommen.

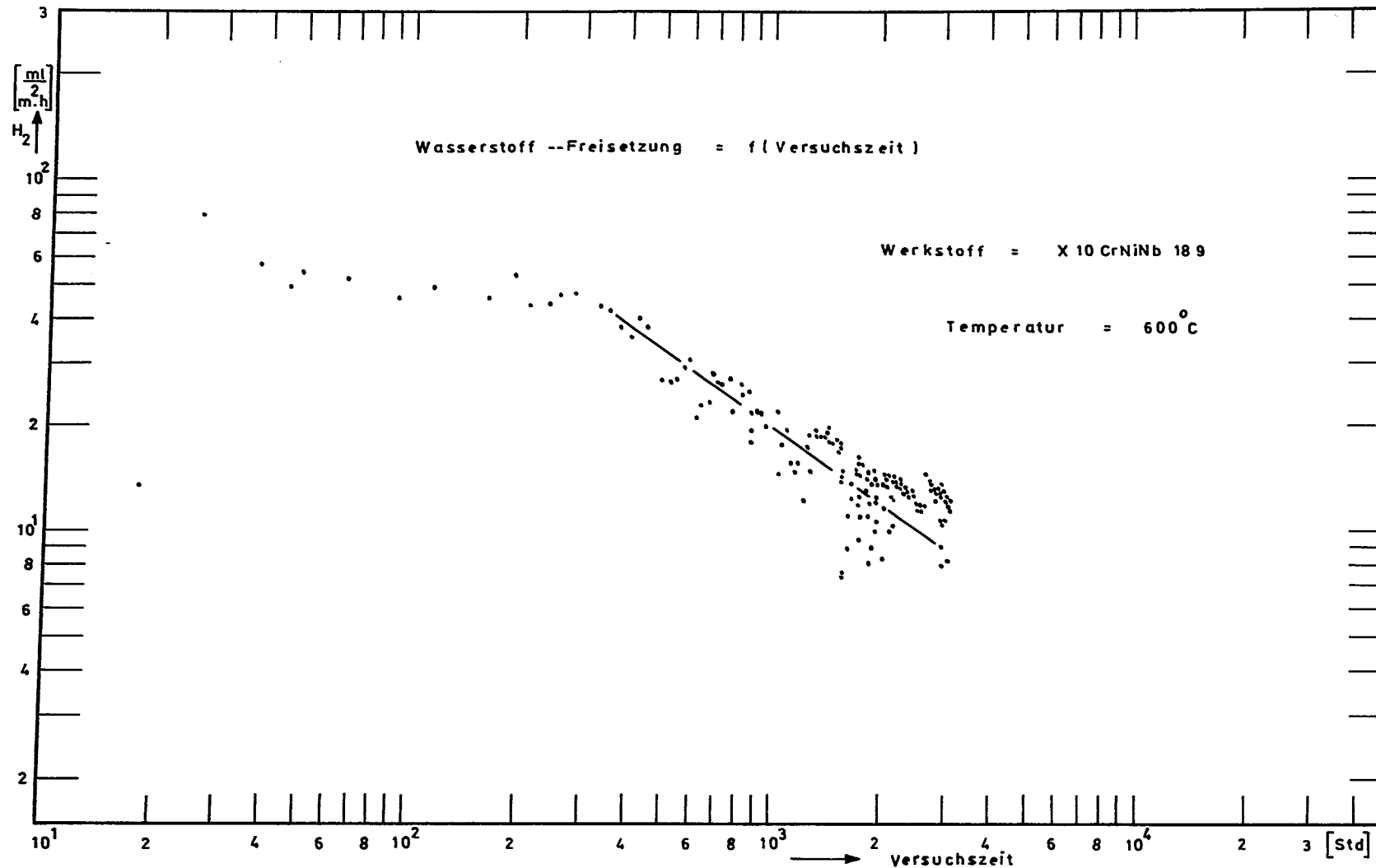


Abb. 24. Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit nach einem Temperaturwechsel von 550 auf 600 °C. Die Werte sind Abb. 11 nach ca. 2100 Stunden entnommen.

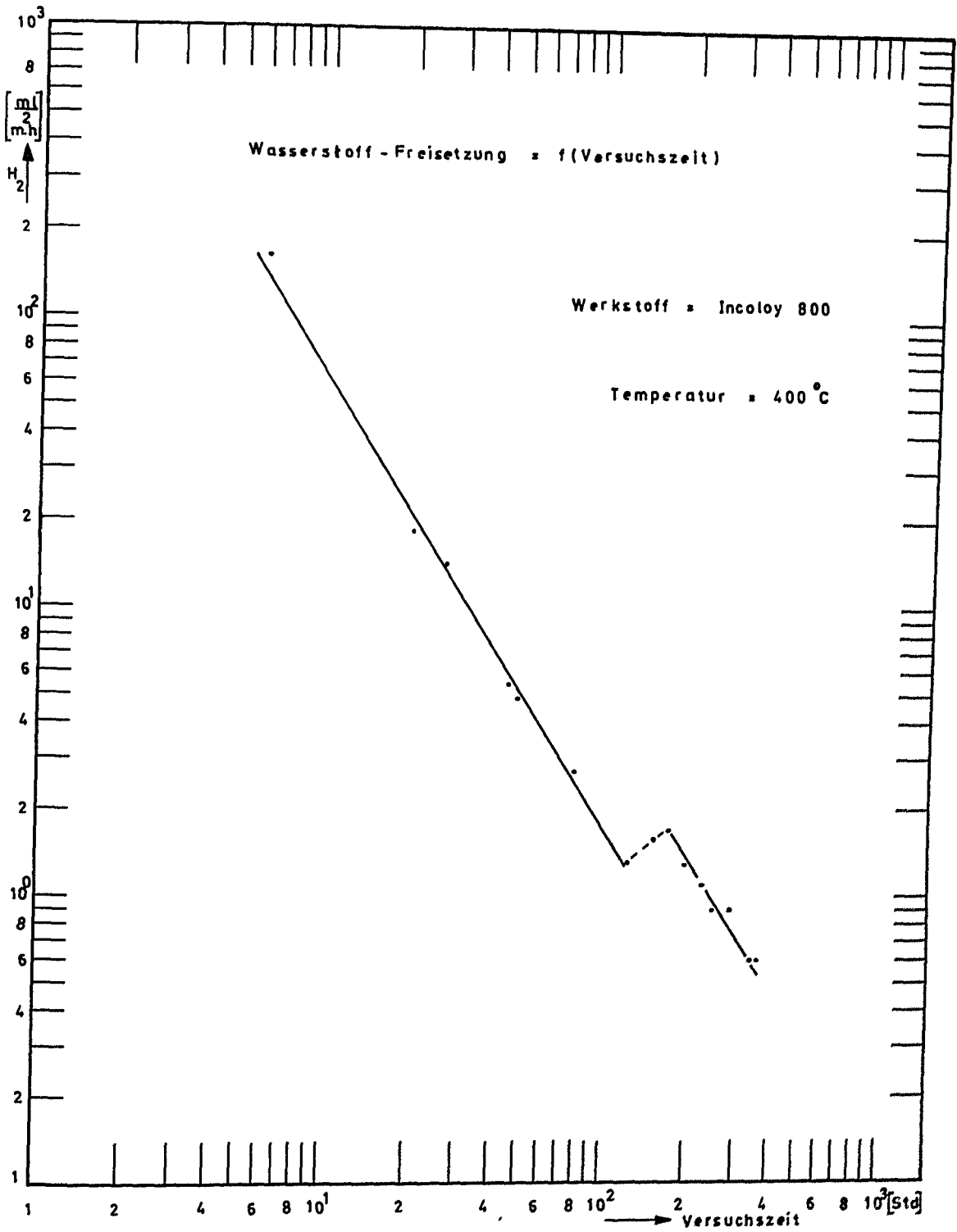


Abb. 25. Wasserstoff - Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit bei 400 °C. Die Werte sind Abb. 12 entnommen.

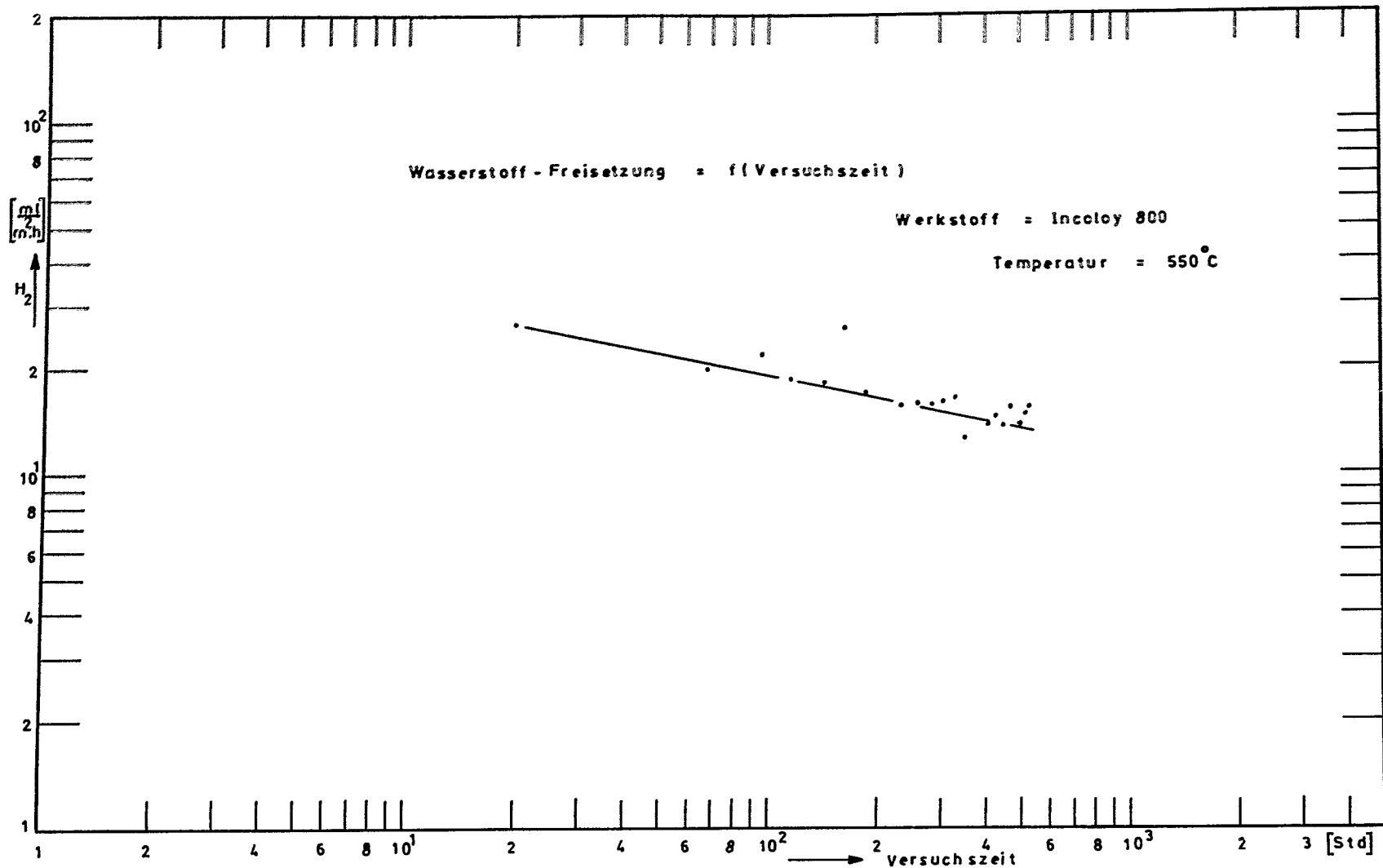


Abb. 26. Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit nach einem Temperaturwechsel von 500 auf 550°C. Die Werte sind Abb. 12 nach ca. 1300 Stunden entnommen.

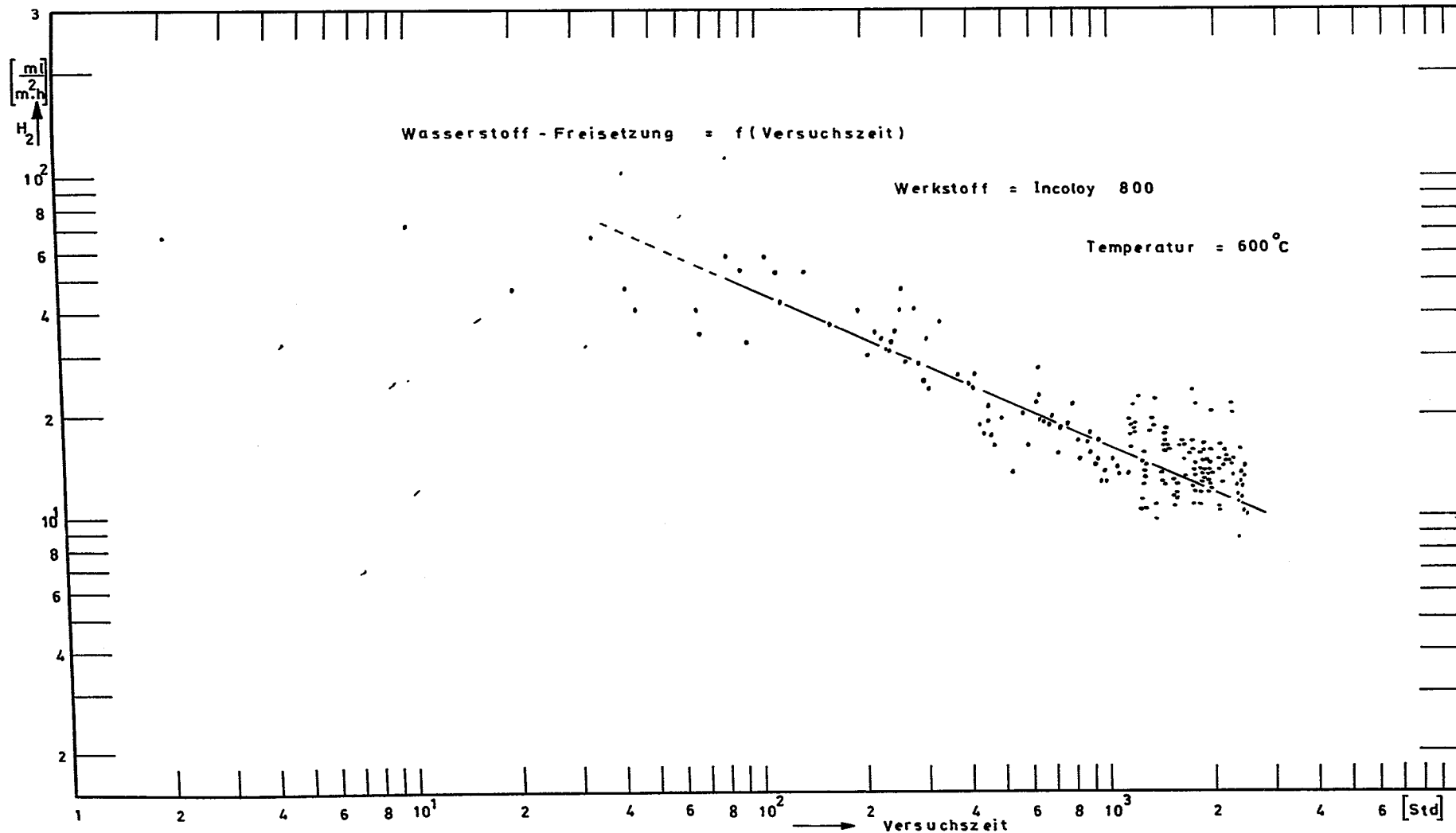


Abb. 27. Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit nach einem Temperaturwechsel von 550 auf 600 °C. Die Werte sind Abb. 12 nach ca. 1800 Stunden entnommen.

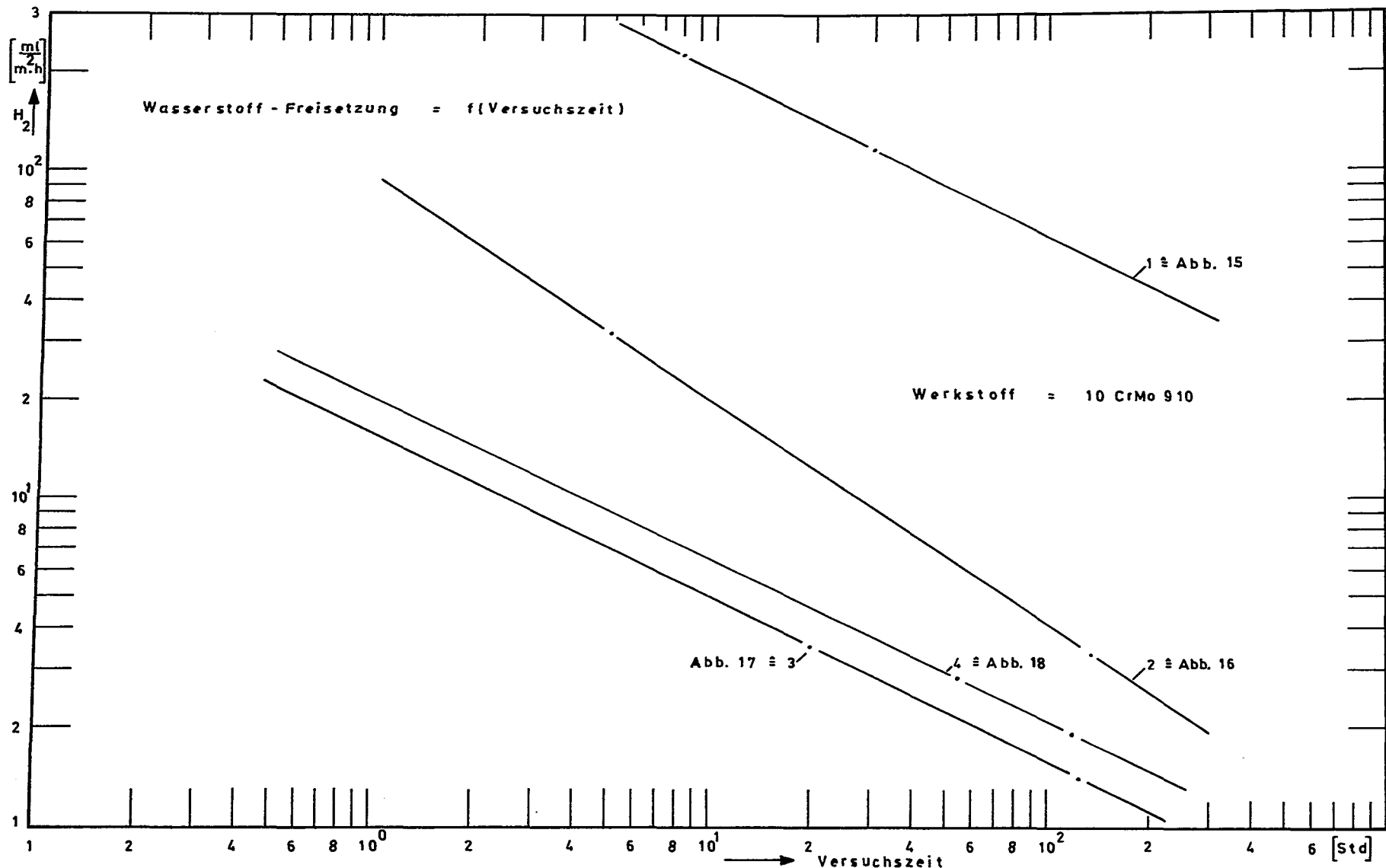


Abb. 28. Wasserstoff - Freisetzung als Funktion d. Zeit unter verschiedenen Bedingungen, mit rechnerisch ermittelter fiktiver Zeit  $t_0$  als Beginn der Oxidation. Die Werte sind Abb. 15 bis Abb. 18 entnommen.

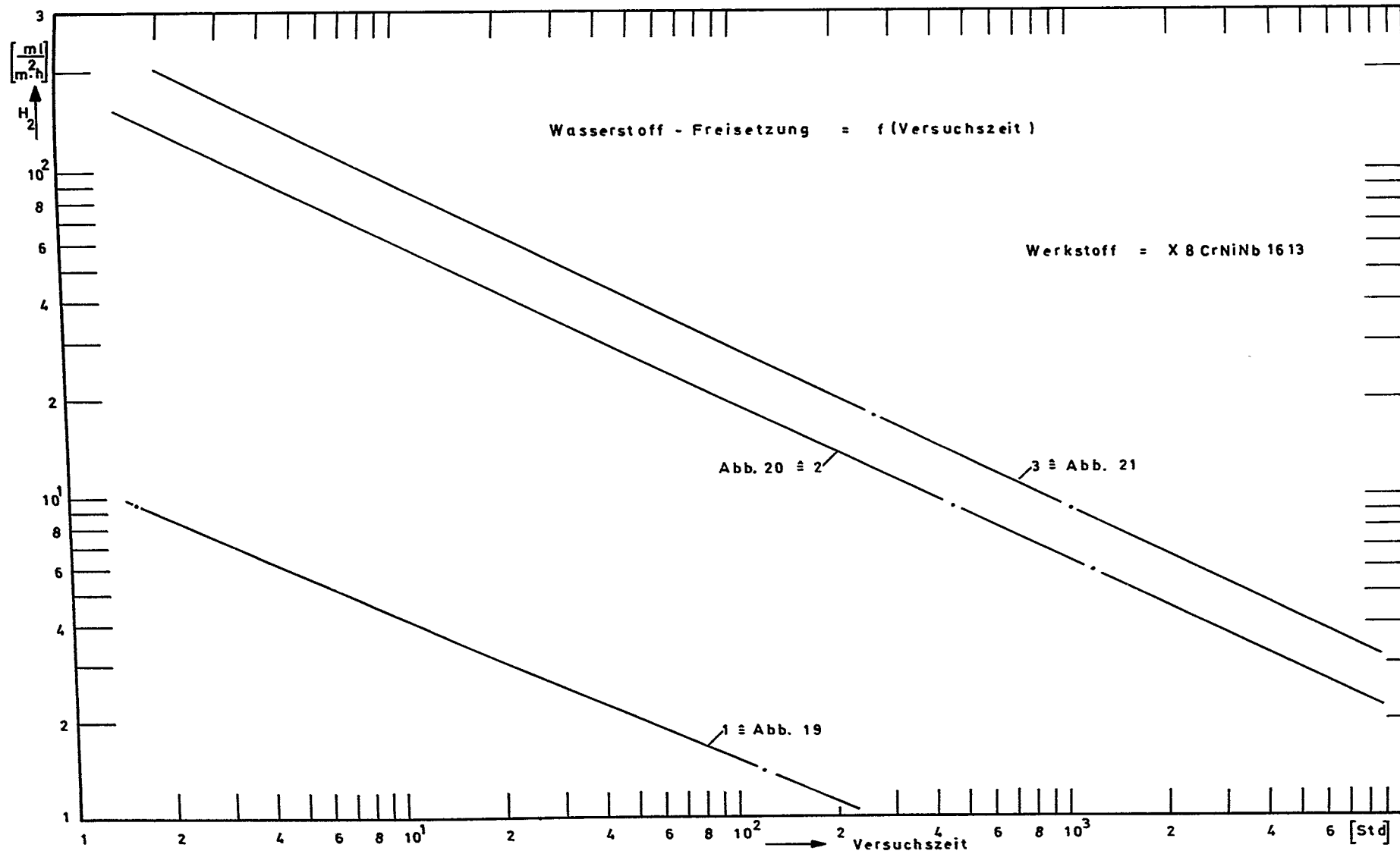


Abb. 29. Wasserstoff - Freisetzung als Funktion der Zeit unter verschiedenen Bedingungen, mit rechnerisch ermittelter fiktiver Zeit  $t_0$  als Beginn der Oxidation. Die Werte sind Abb. 19 bis Abb. 21 entnommen.

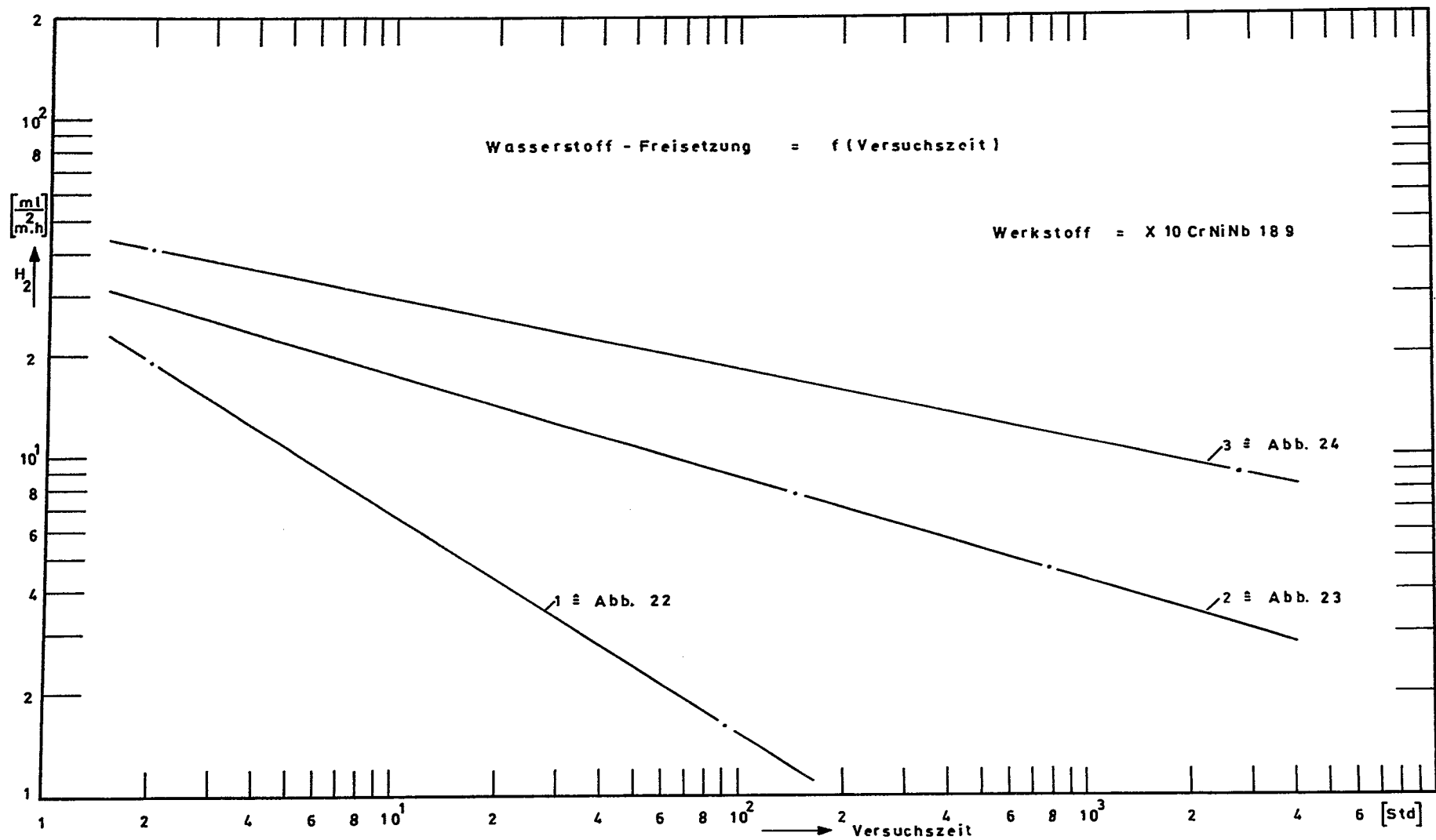


Abb. 30. Wasserstoff - Freisetzung als Funktion der Zeit unter verschiedenen Bedingungen, mit rechnerisch ermittelter fiktiver Zeit  $t_0$  als Beginn der Oxidation. Die Werte sind Abb. 22 bis Abb. 24 entnommen.

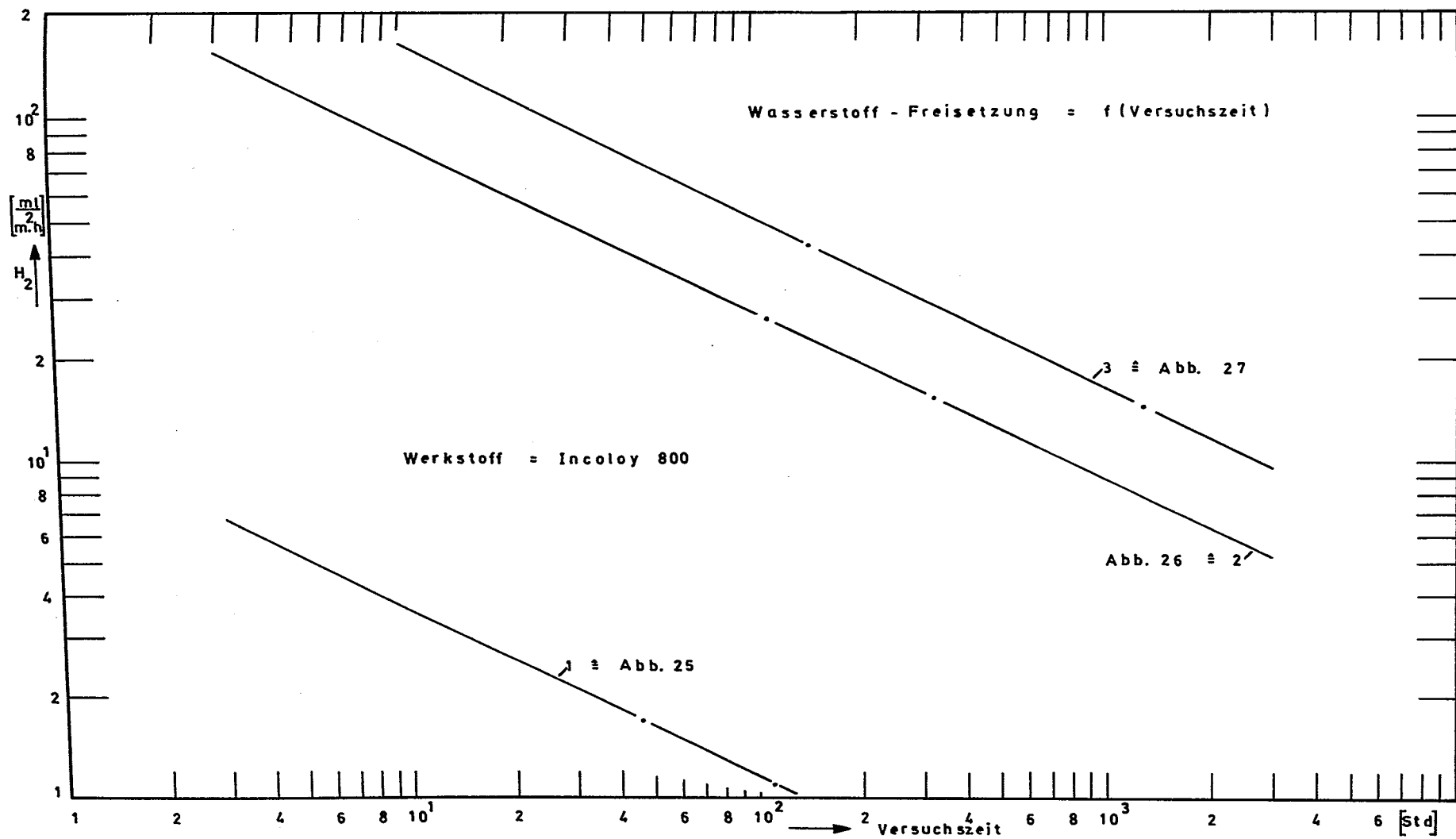


Abb. 31. Wasserstoff - Freisetzung als Funktion der Zeit unter verschiedenen Bedingungen, mit rechnerisch ermittelter fiktiver Zeit  $t_0$  als Beginn der Oxidation. Die Werte sind Abb. 25 bis Abb. 27 entnommen.

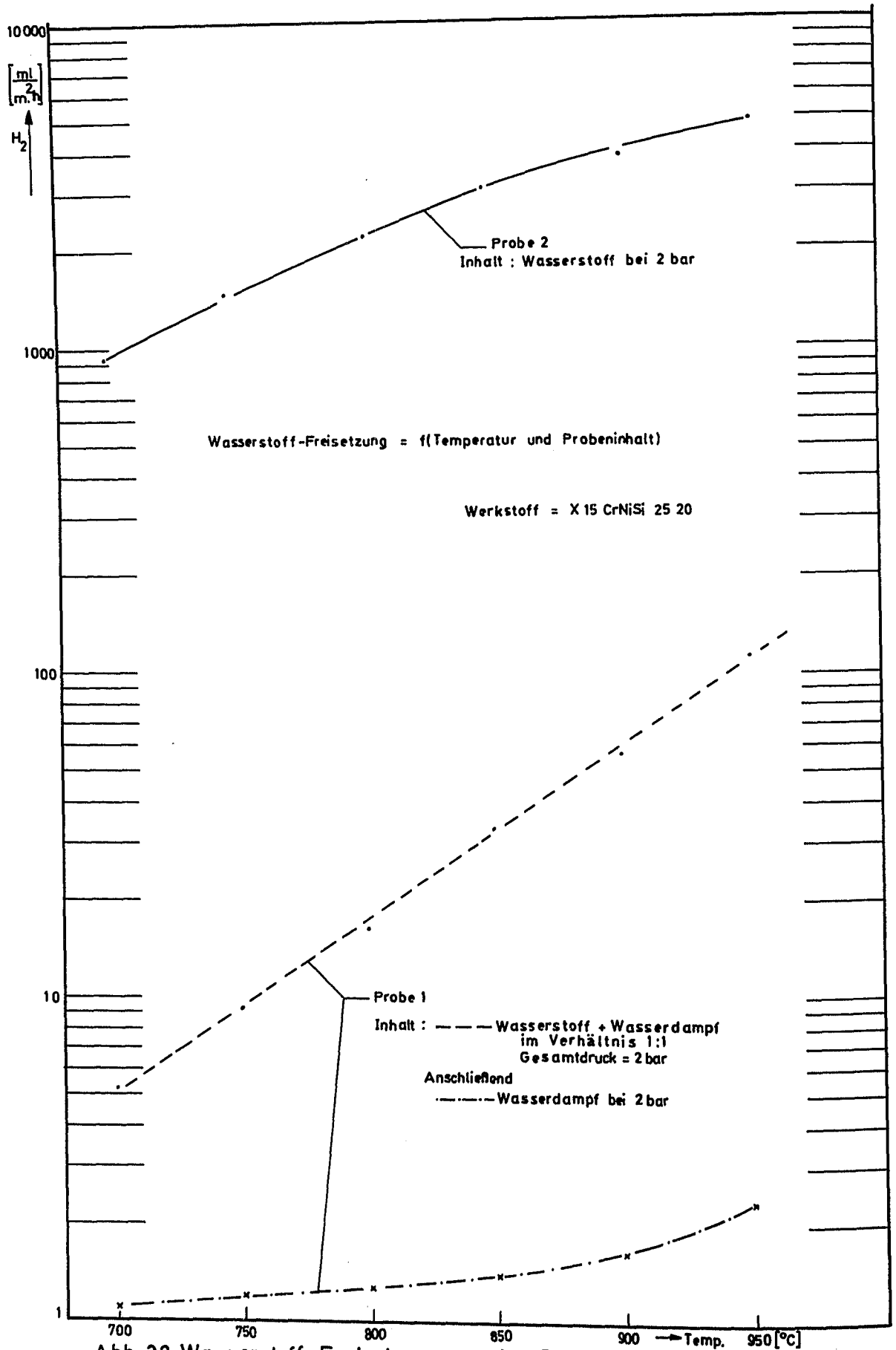


Abb.32. Wasserstoff-Freisetzung zweier Probekapseln aus Stahl

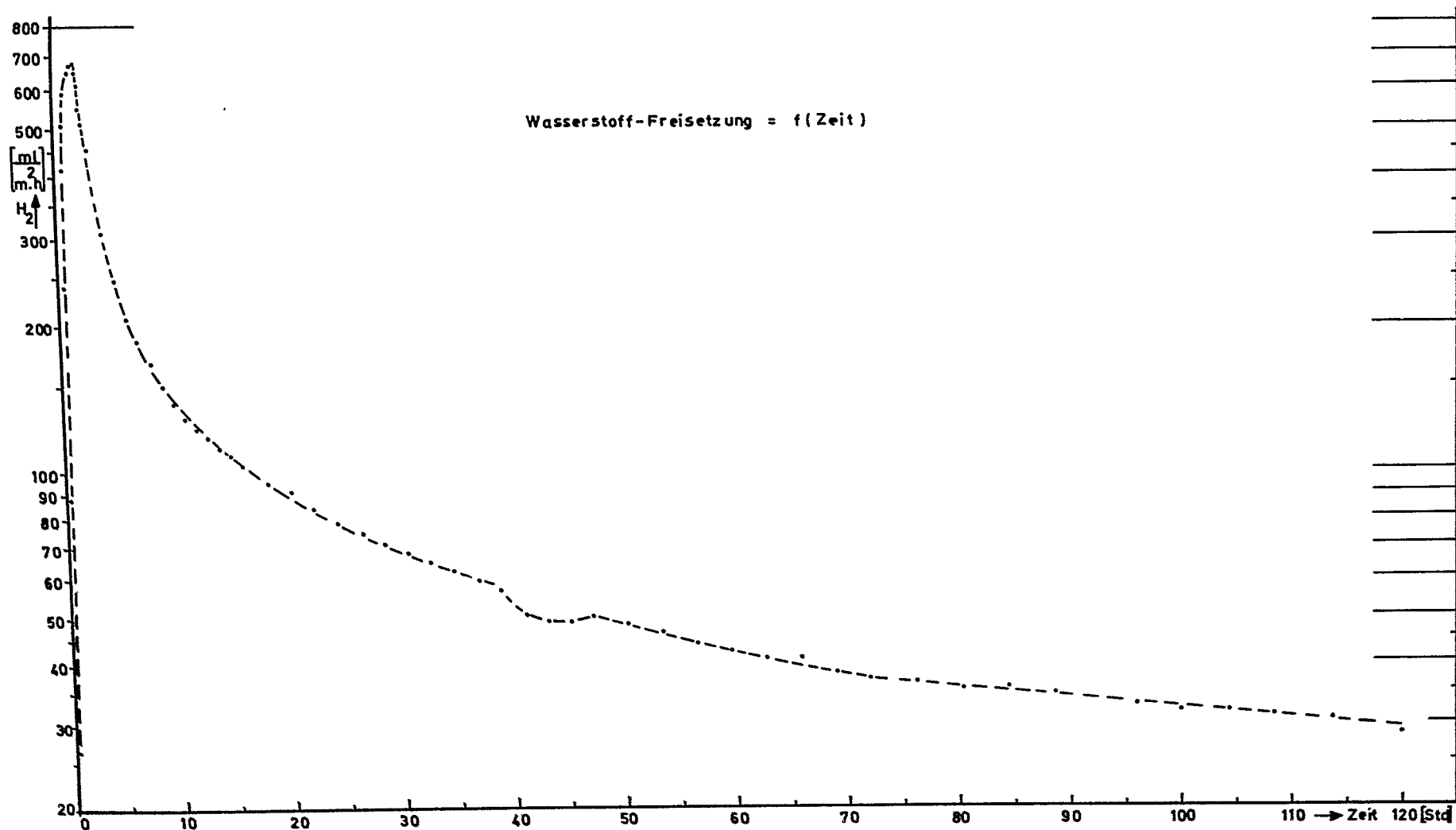


Abb. 33. Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel aus dem Stahl X 15CrNiSi 25 20. Die Versuchstemperatur wurde in etwa zwei Stunden von Raum auf 950°C erhöht und dann konstant gehalten.

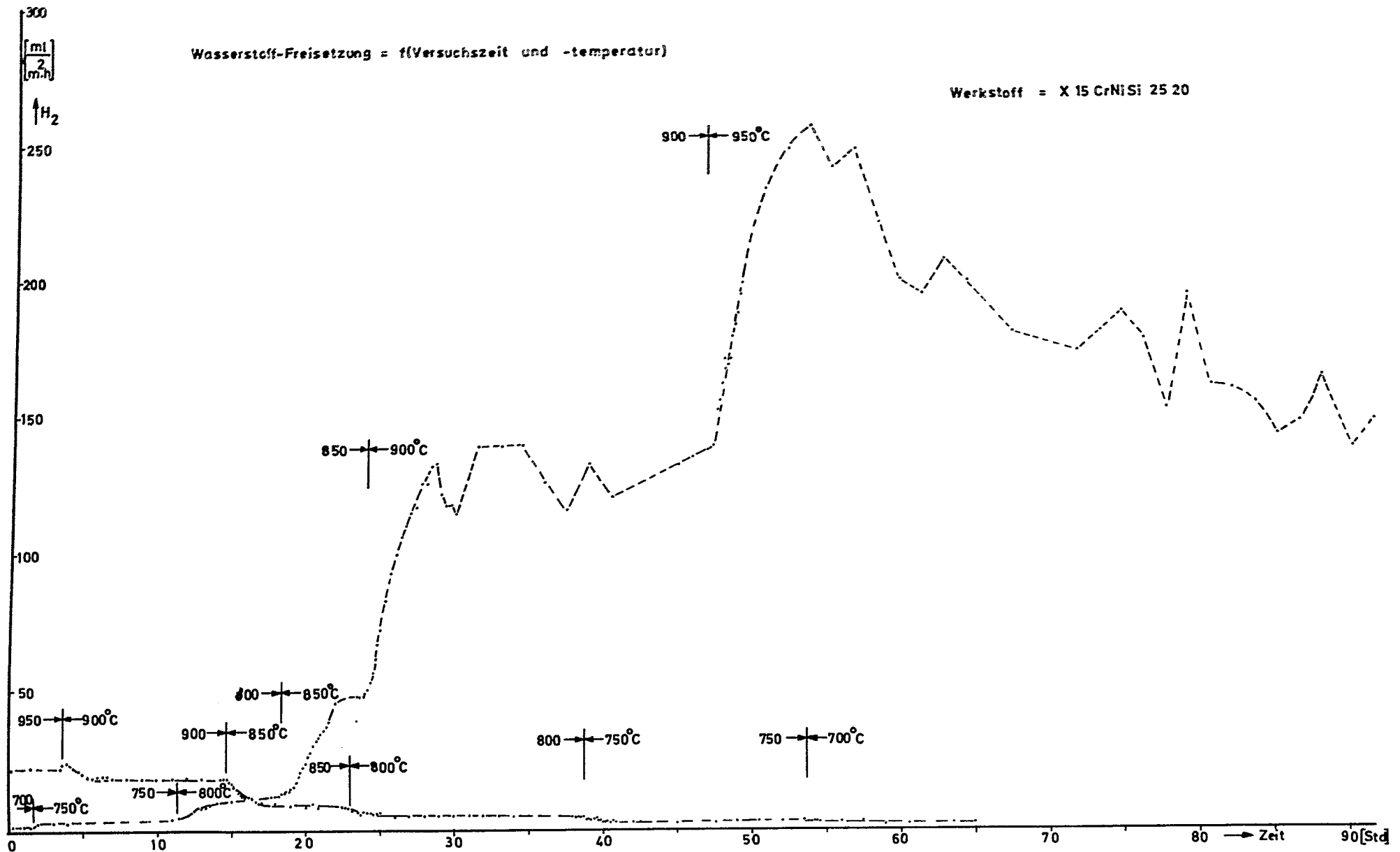


Abb. 34. Histogramm einer Probekapsel aus X15CrNiSi 25 20 hinsichtlich Wasserstoff - Freisetzung.

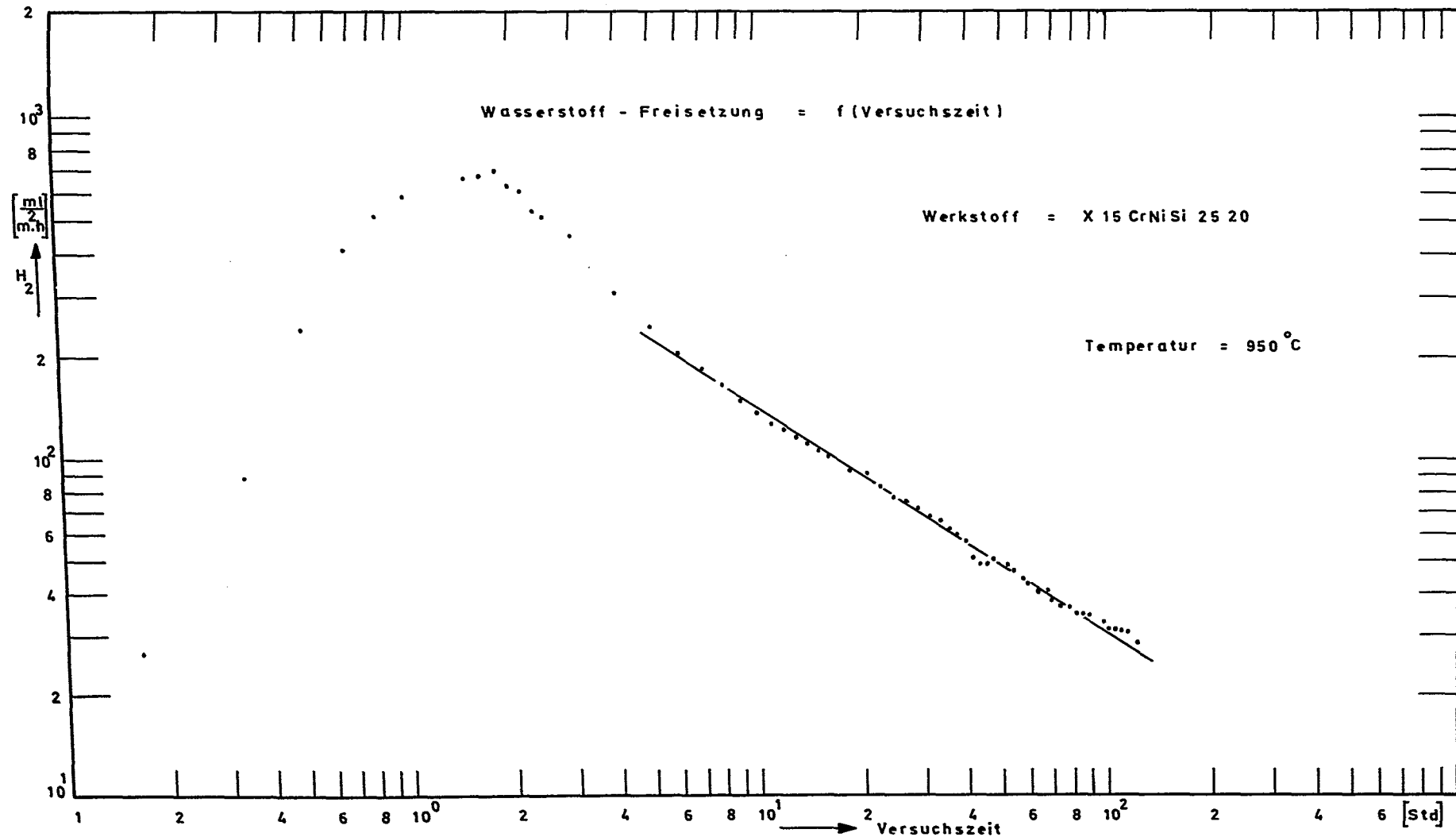


Abb. 35. Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit bei 950 °C. Die Werte sind Abb. 33 entnommen.

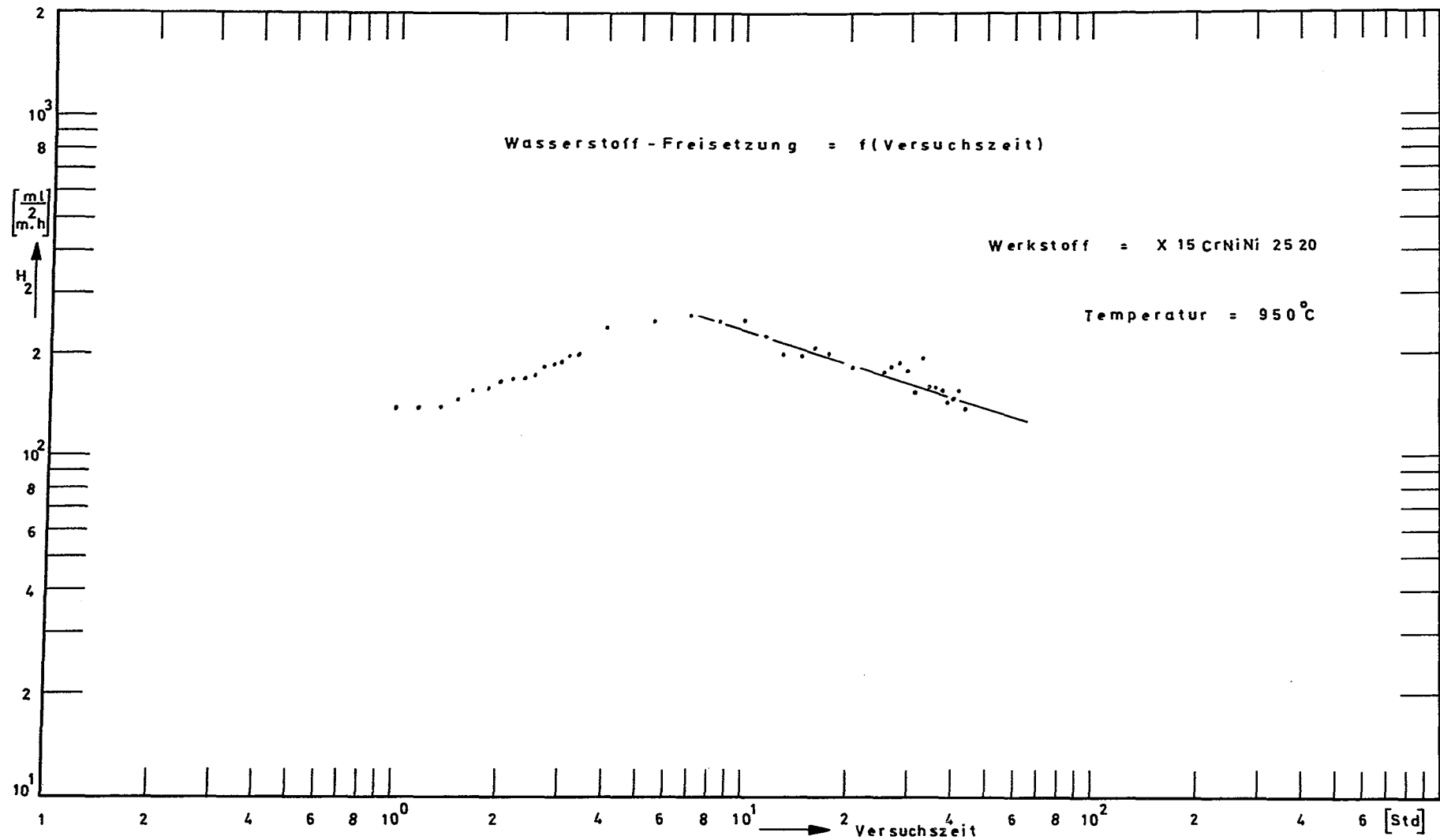


Abb. 36. Wasserstoff-Freisetzung einer mit Wasserdampf gefüllten Probekapsel als Funktion der Zeit nach einem Temperaturwechsel von 900 auf 950°C. Die Werte sind Abb. 34 entnommen.

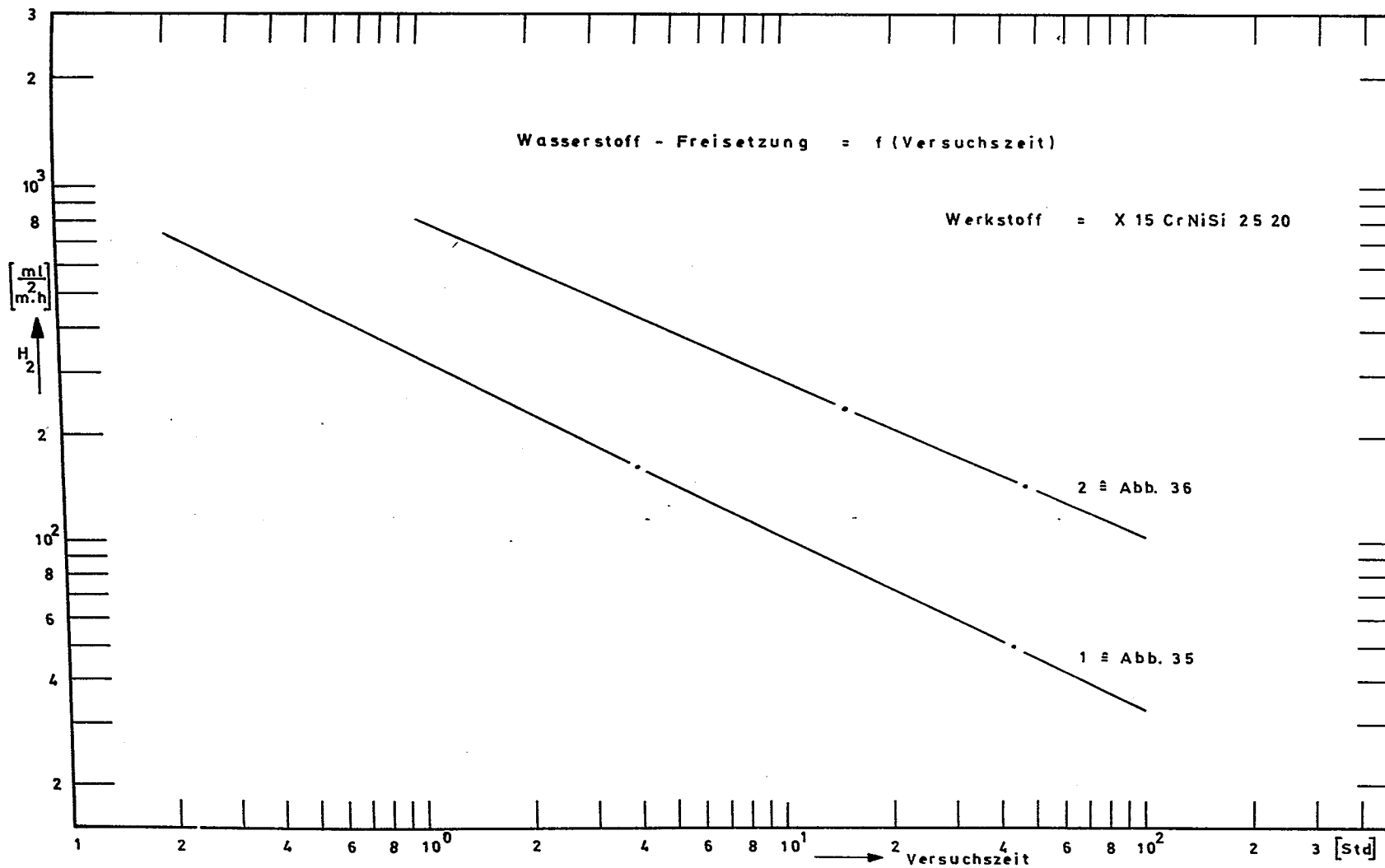


Abb. 37. Wasserstoff-Freisetzung als Funktion der Zeit unter verschiedenen Bedingungen, mit rechnerisch ermittelter fiktiver Zeit  $t_0$  als Beginn der Oxidation.

Die Werte sind Abb. 35 und Abb. 36 entnommen.

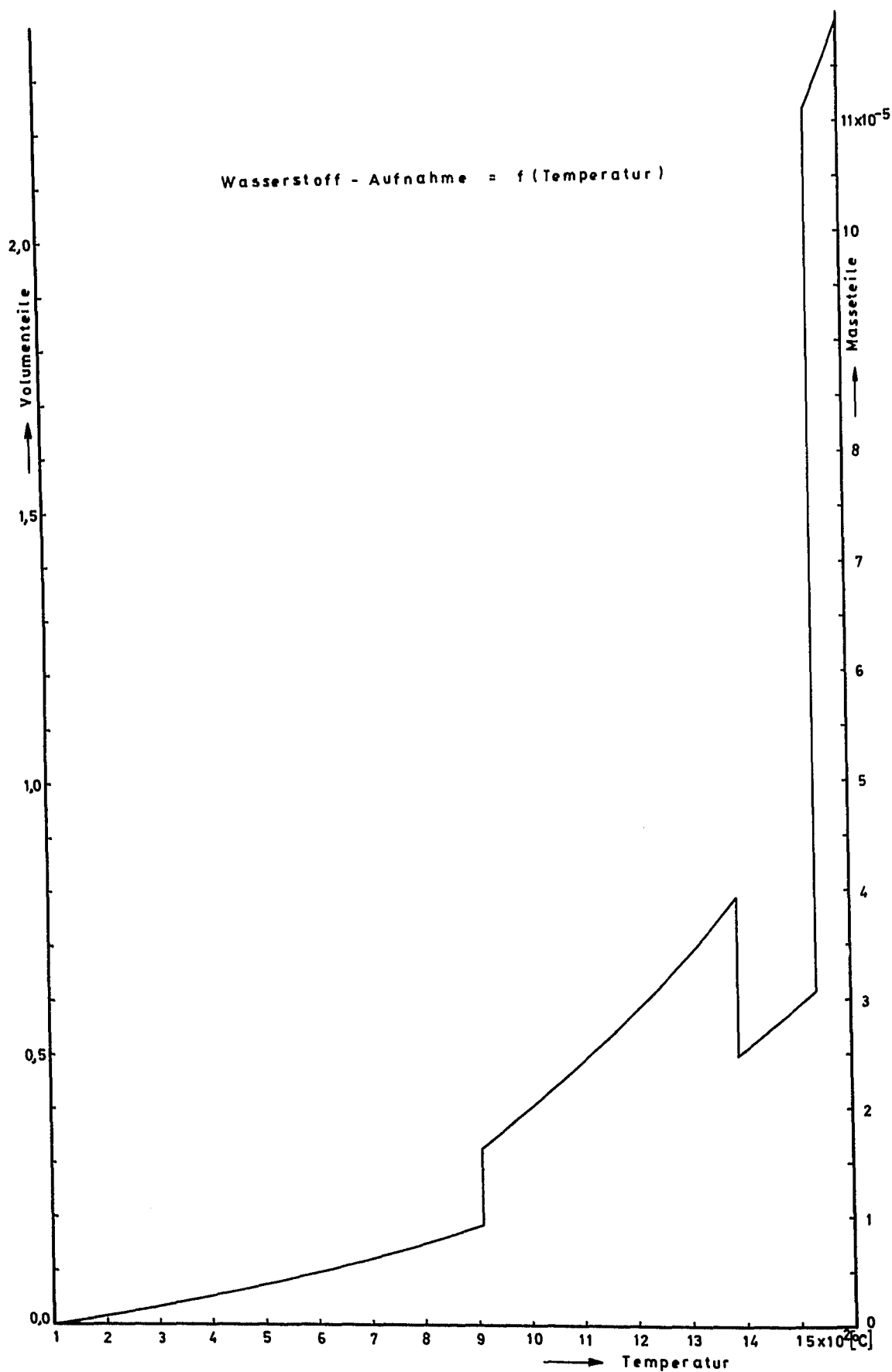


Abb. 38. Wasserstoff - Aufnahme von Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur bei 1 bar Wasserstoffdruck in der Gasphase nach [22]

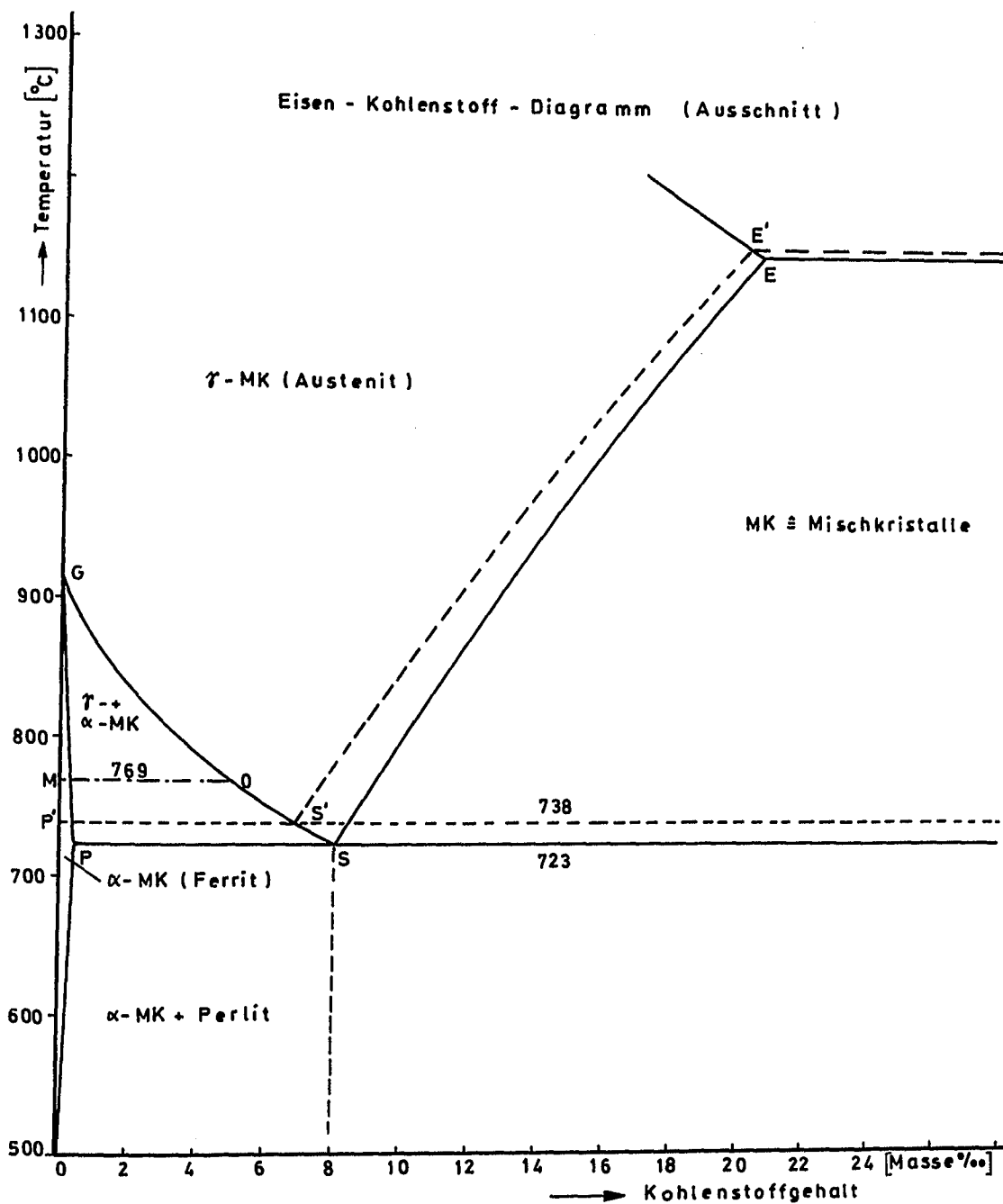


Abb. 39. Zustandsschaubild: Das Eisen - Kohlenstoff - Diagramm (Ausschnitt)

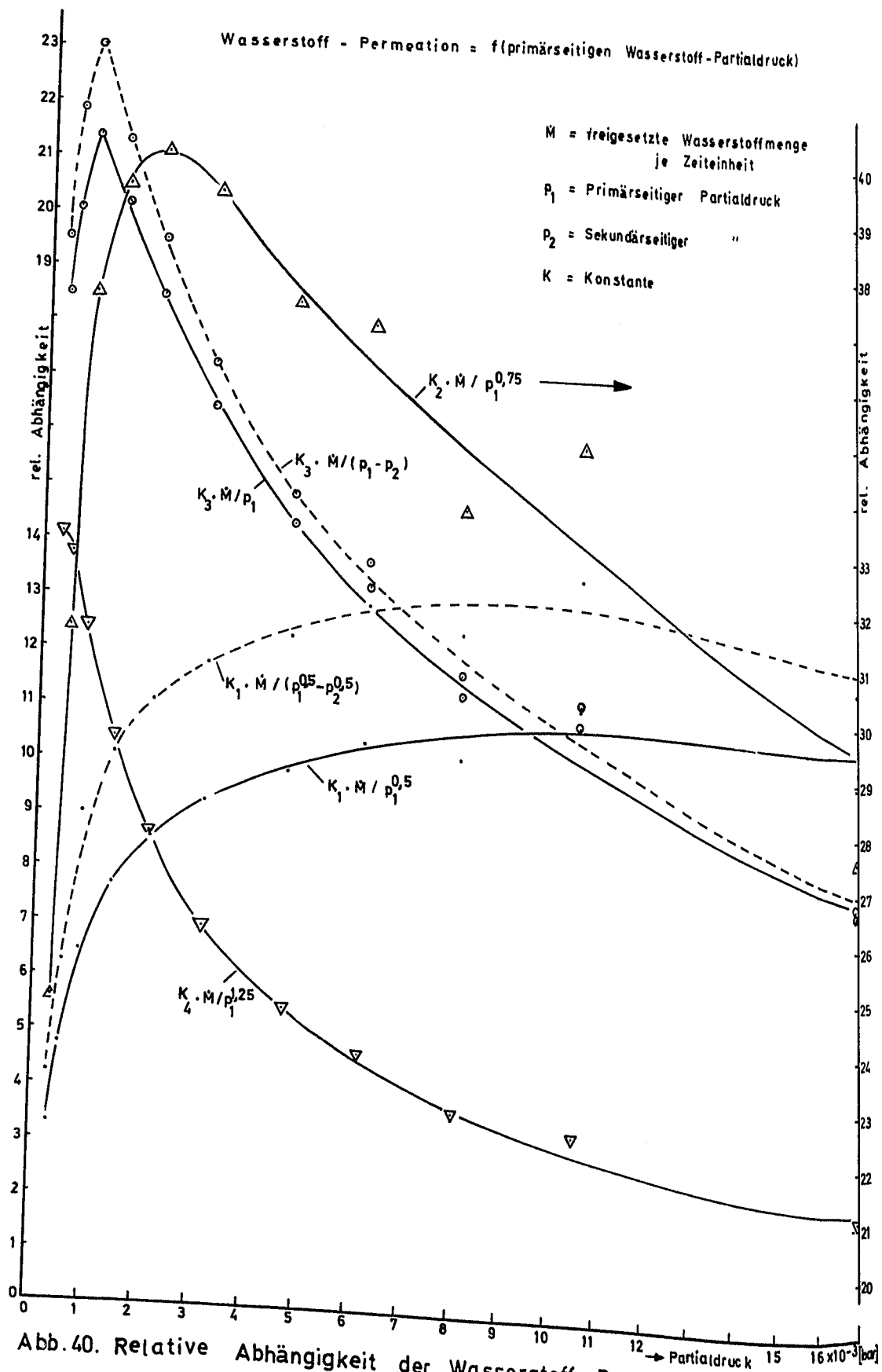


Abb.40. Relative Abhängigkeit der Wasserstoff-Permeation einer Probekapsel aus 13CrMo 44 vom Partialdruck bei der Temperatur 500°C

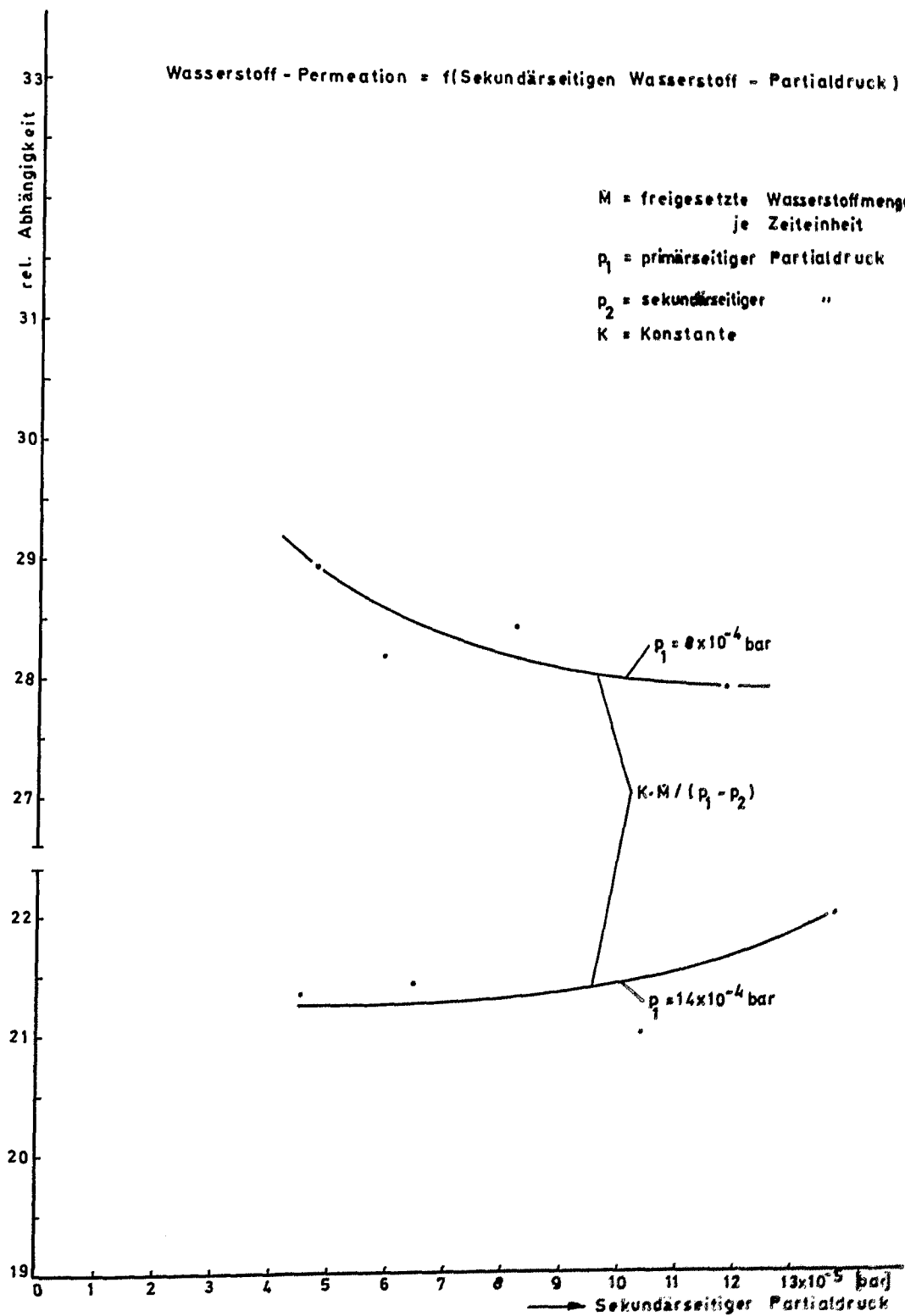


Abb. 41. Relative Abhängigkeit der Wasserstoff-Permeation einer Probekapsel aus 13CrMo 44 vom sekundärseitigen Partialdruck bei 500°C

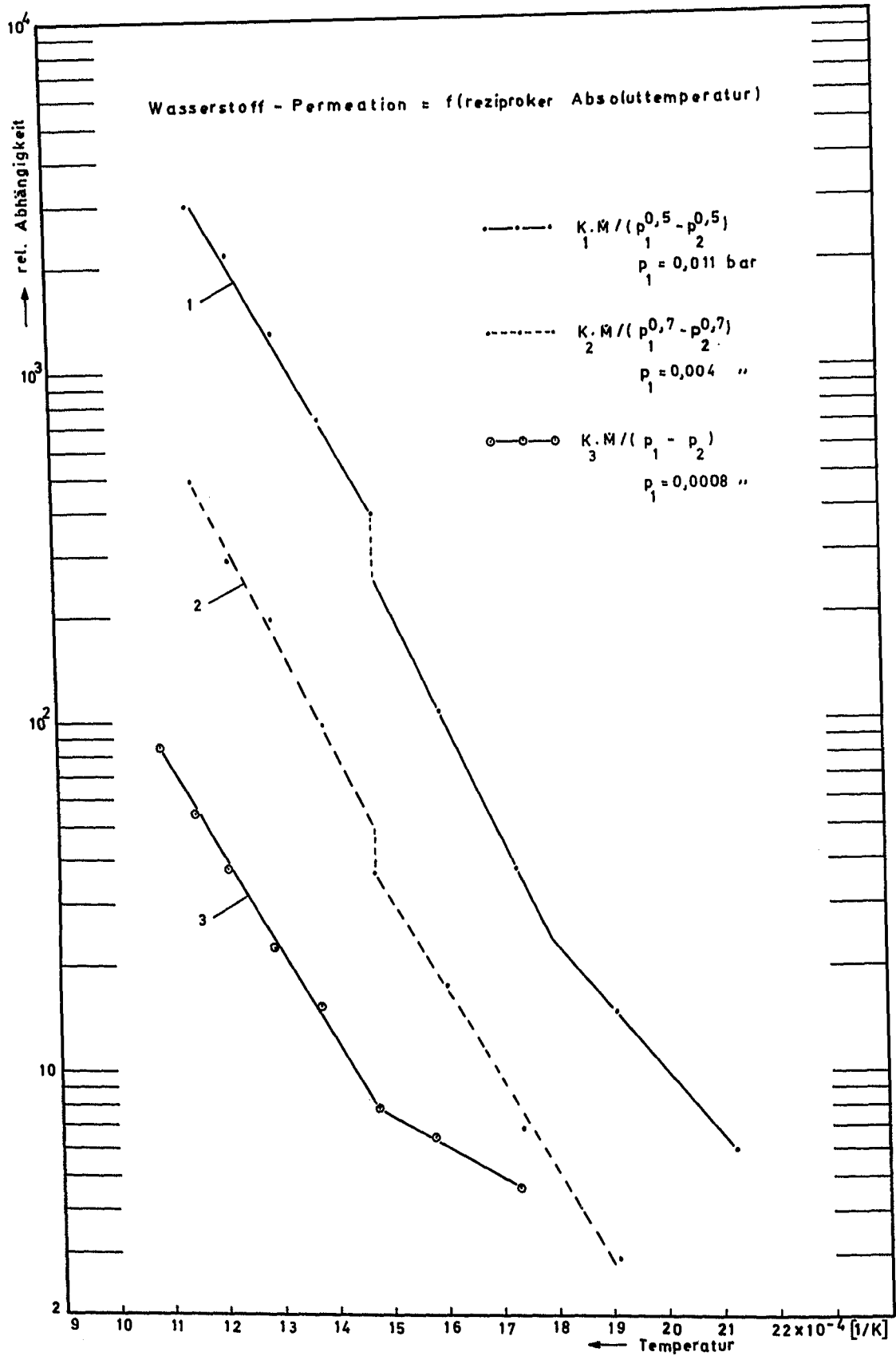


Abb. 42. Arrhenius Diagramm der Wasserstoff-Permeation einer Probekapsel aus 13CrMo 44 mit primärseitiger Partialdruck als Parameter



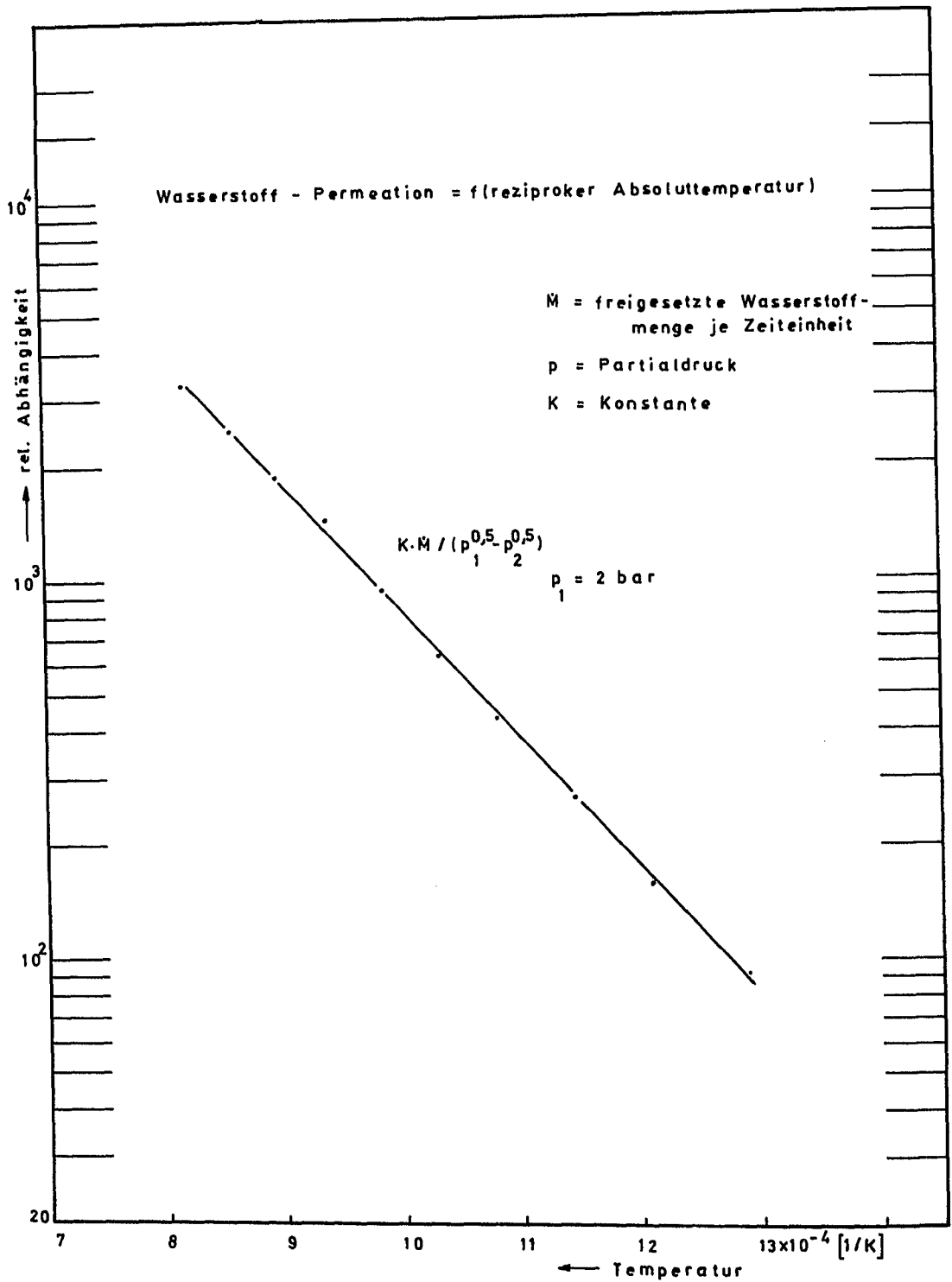


Abb. 44. Arrhenius Diagramm der Wasserstoff-Permeation einer Probekapsel aus austenitischen Stahl X 15 CrNiSi 25 20 mit einer Wandstärke von 3,6 mm

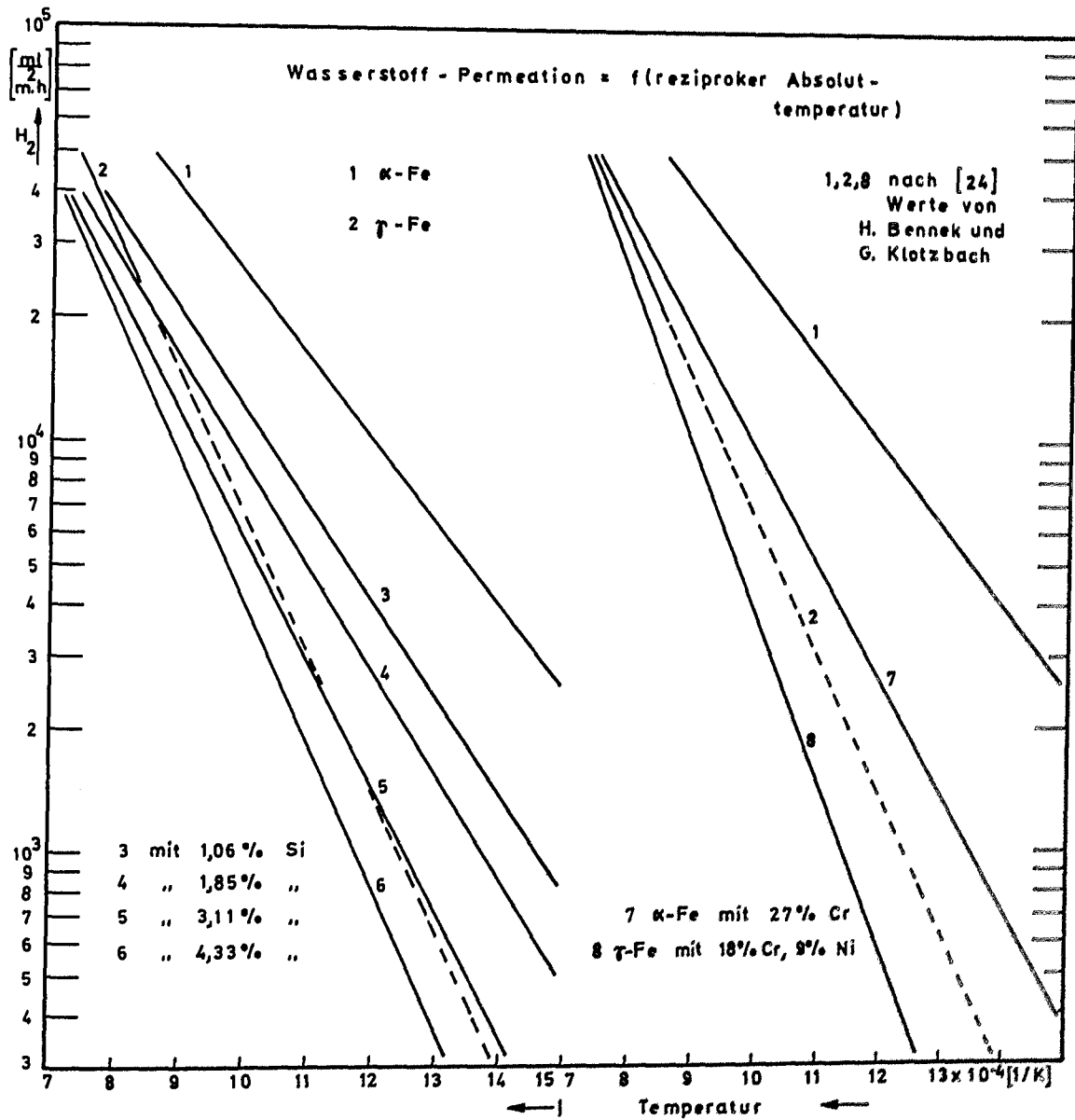


Abb. 45. Einfluß von Silizium und Chrom auf die Wasserstoff-  
permeation durch Eisen von 1 mm Wanddicke bei  
einem primärseitigen Wasserstoff - Partialdruck von 1 bar  
nach [24]

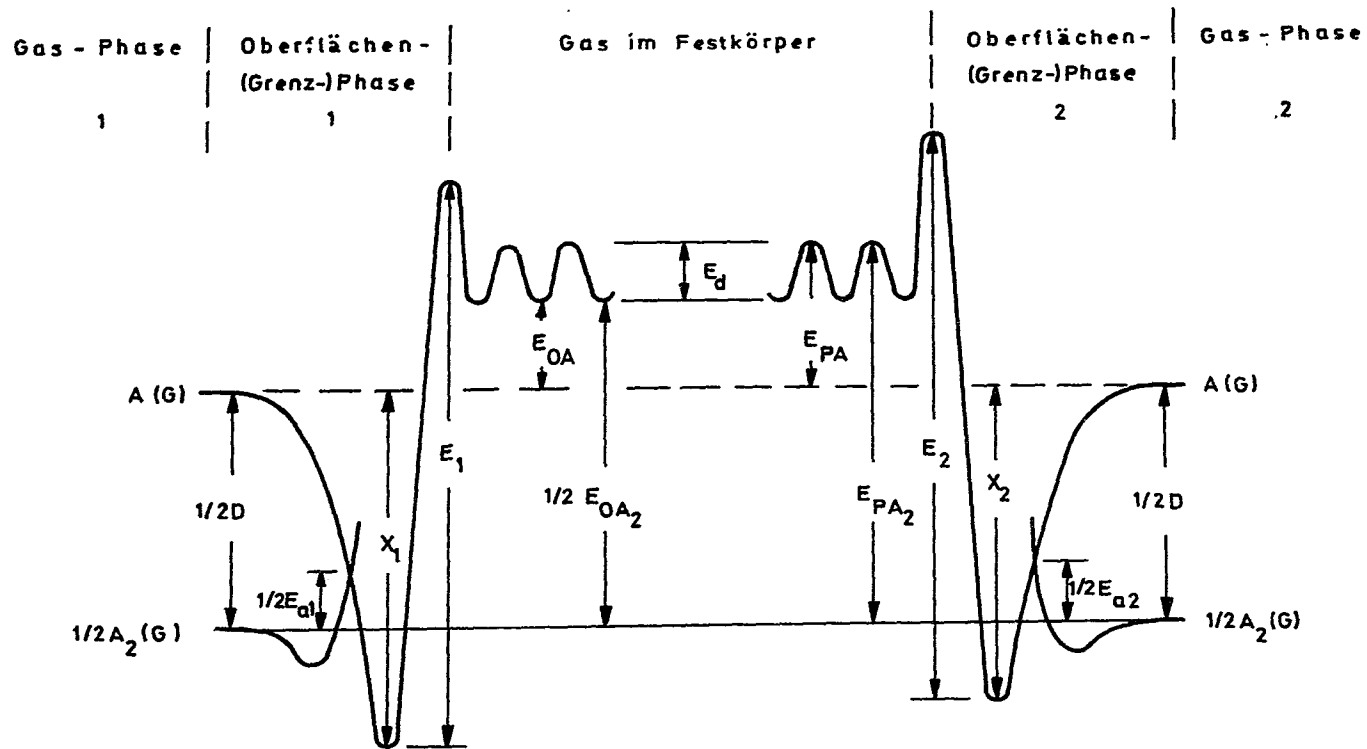


Abb. 46. Verlauf der Potentialenergie des Systems das aus einem hypothetischen Gas  $A_2$  und einem Festkörper besteht, nach [25].

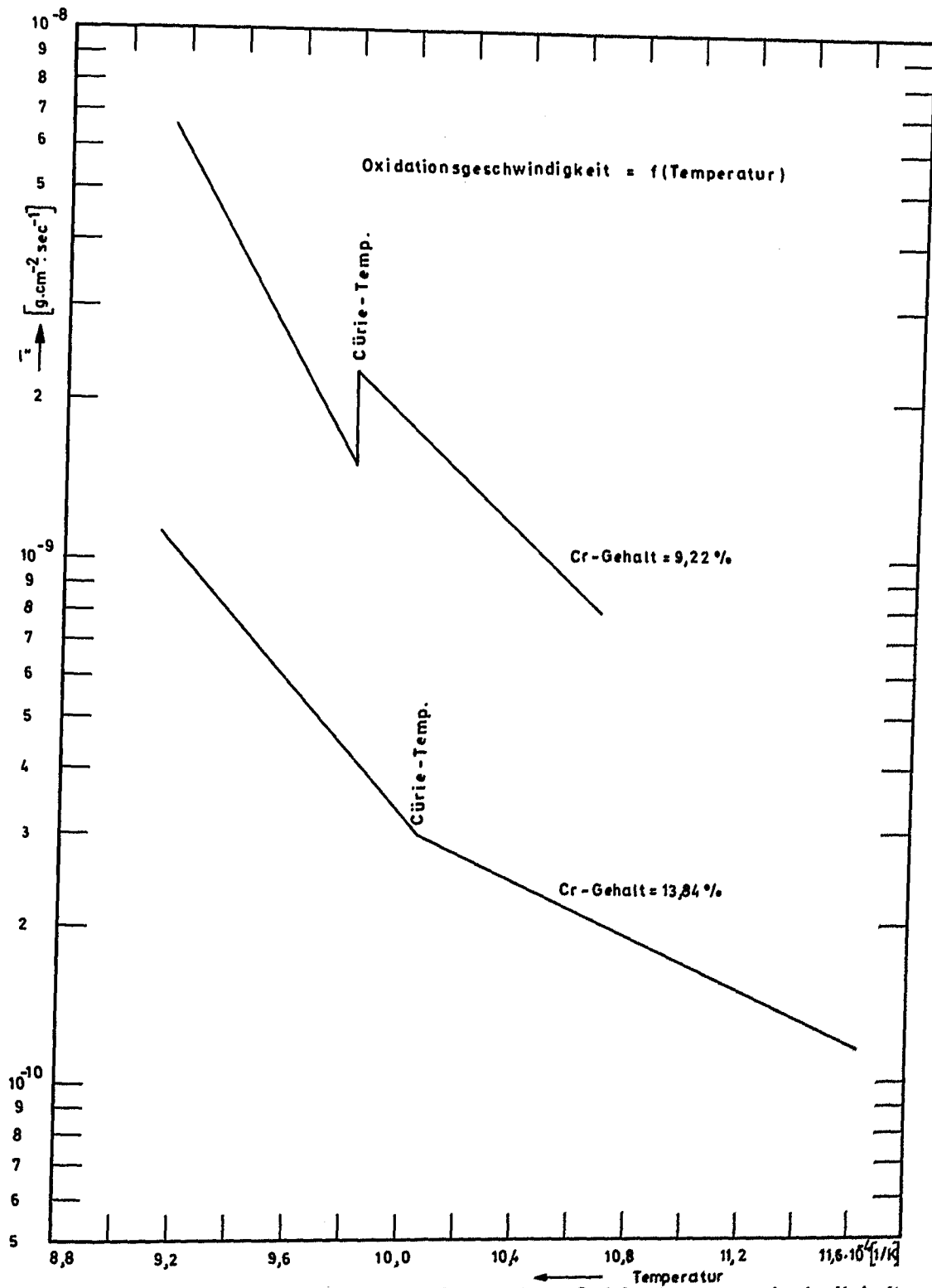


Abb. 47. Temperaturabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit  $l''$  (lineares Zeitgesetz) von Eisen-Chrom-Legierungen in Sauerstoff nach Uhlig und Blasunas in [26].

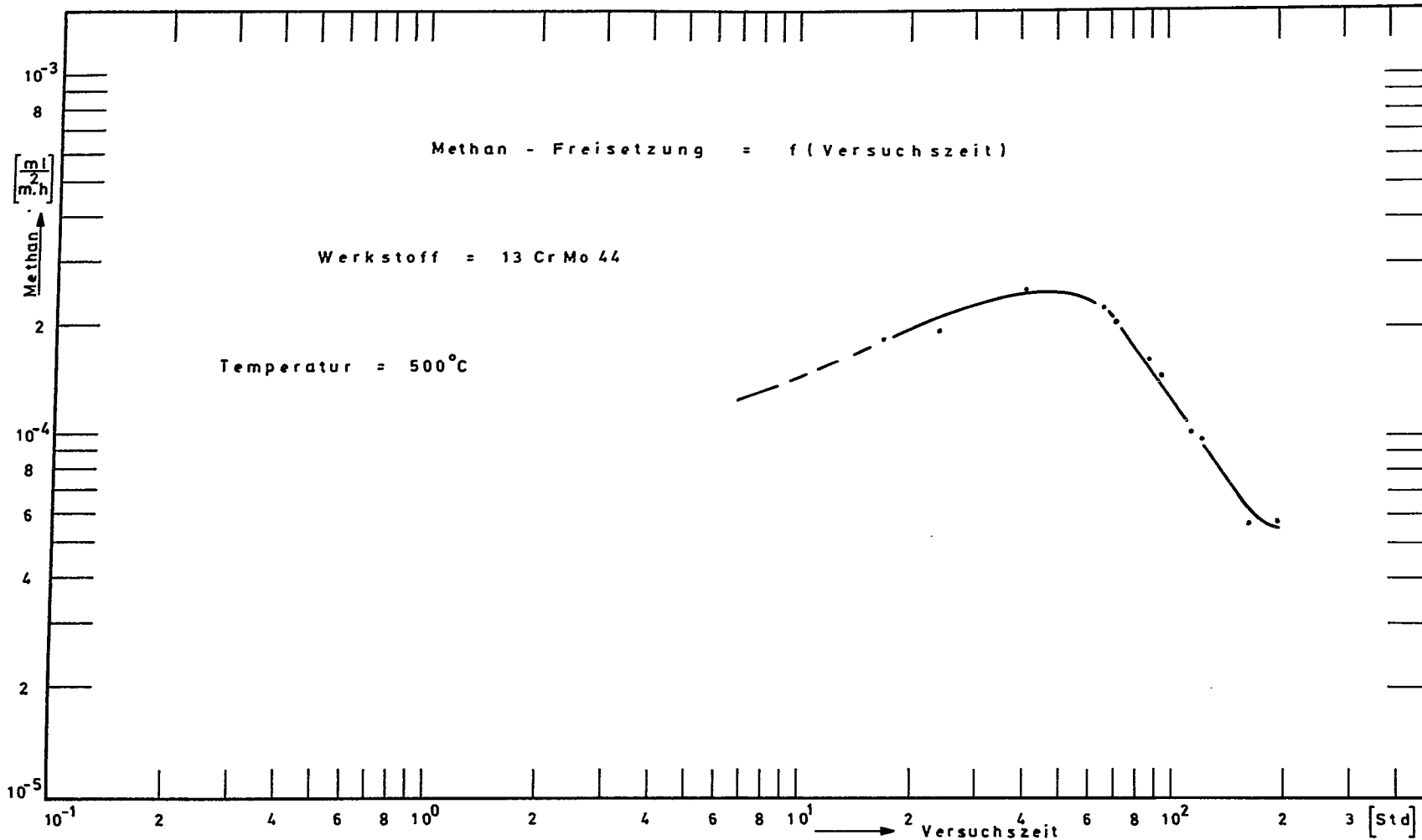


Abb. 48. Methan-Freisetzung einer Probekapsel während einer Permeationsmessung von Wasserstoff durch den ferritischen Stahl 13 Cr Mo 44 bei 500 °C.

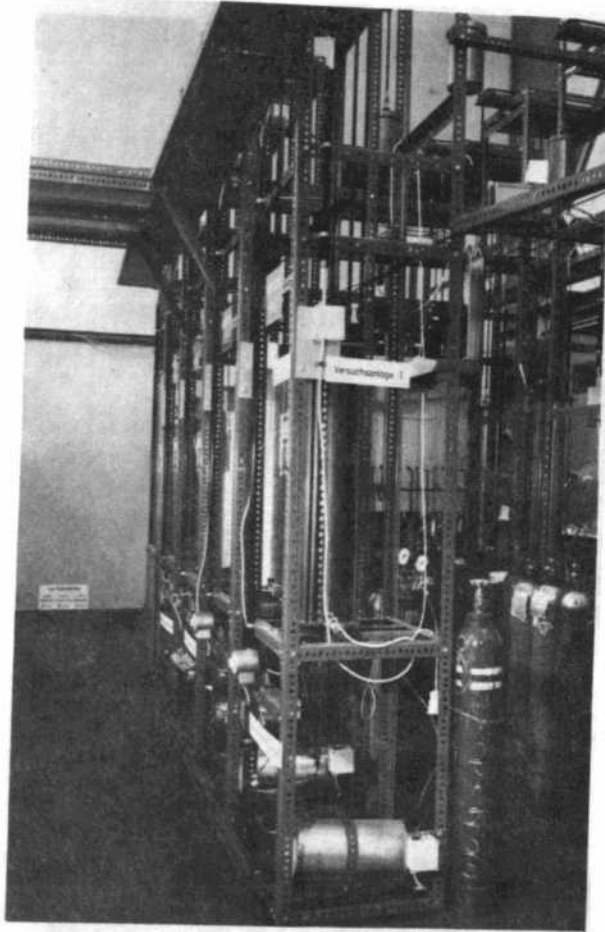


Foto 1. Ansicht der Versuchsstände, mit Dampfversorgungseinheit unten und Ofen in Mittelhöhe.

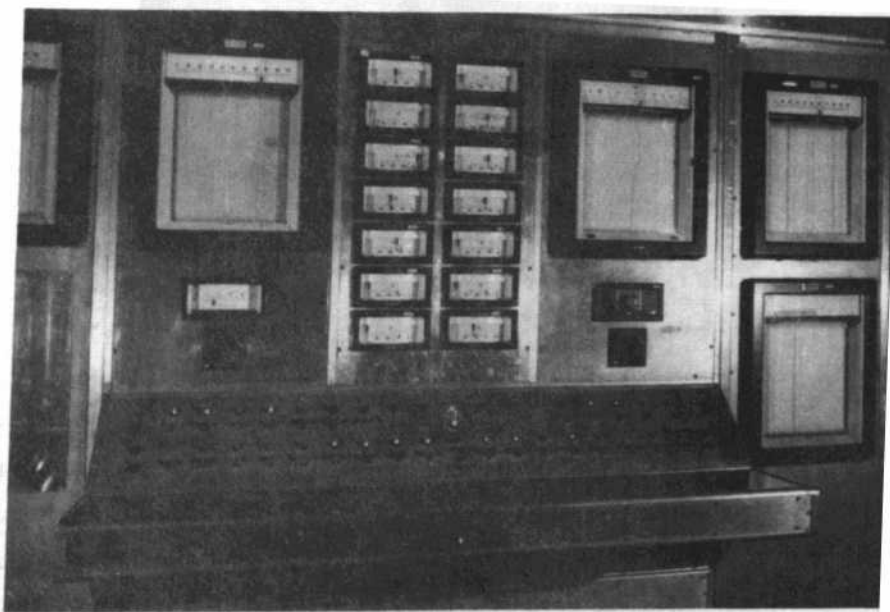


Foto 2. Schalt-, Regel- und Überwachungspult der Versuchsanlage I, mit Regler in der Mitte und Punkt- bzw. Linienschreiber.

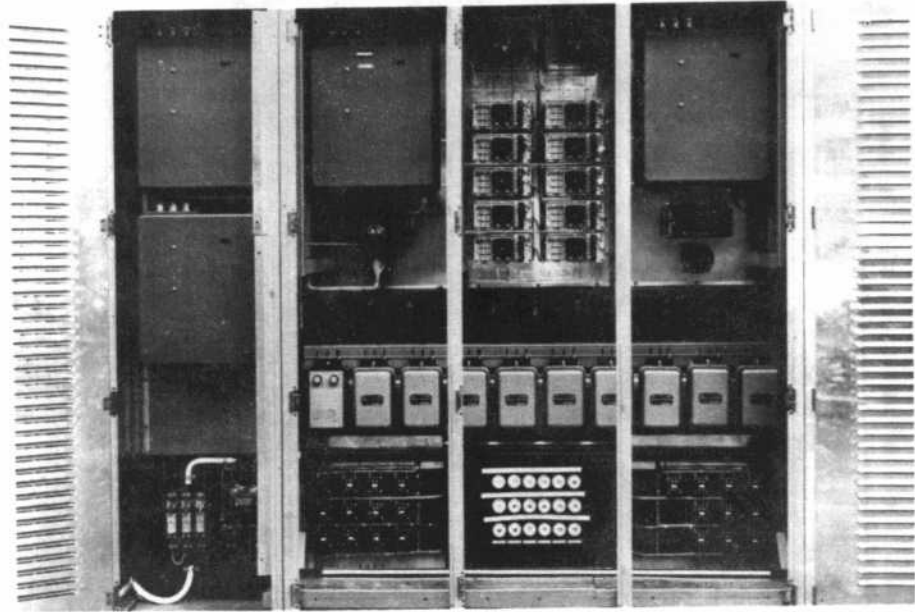


Foto 3. Rückseite des Schalt-, Regel- und Überwachungspults, mit Regler in der Mitte der oberen Hälfte und elektronische Rückführungen etwas tiefer liegend.

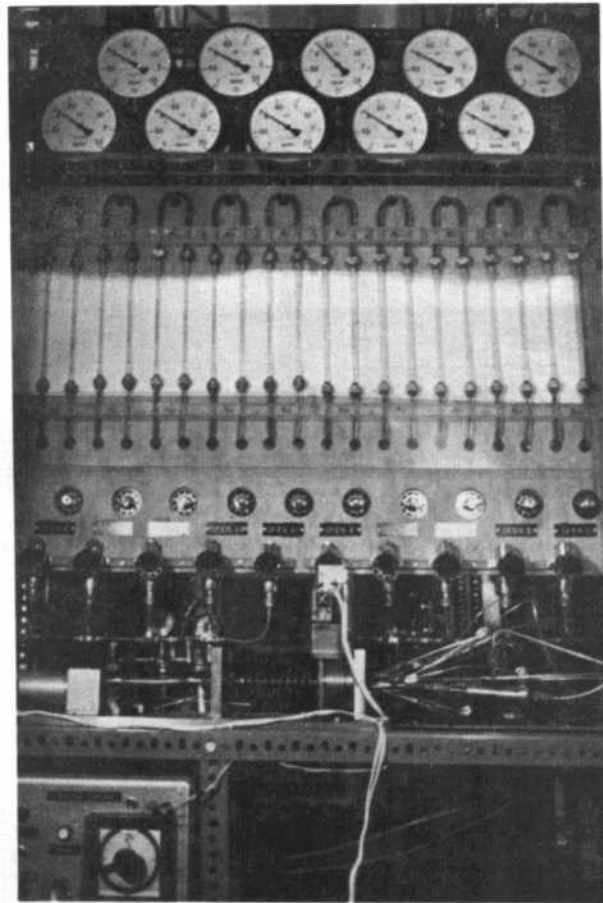


Foto 4. Gasverteilungseinheit: In der Mitte Strömungsmesser, oben Manovakuummeter; unten liegend Mehrwegeventil; ganz unten links Steuerungseinheit für das Mehrwegeventil.



Foto 5. Gas-Chromatograph mit Schreiber. Auf dem Schrieb können einige Meßergebnisse erkannt werden.

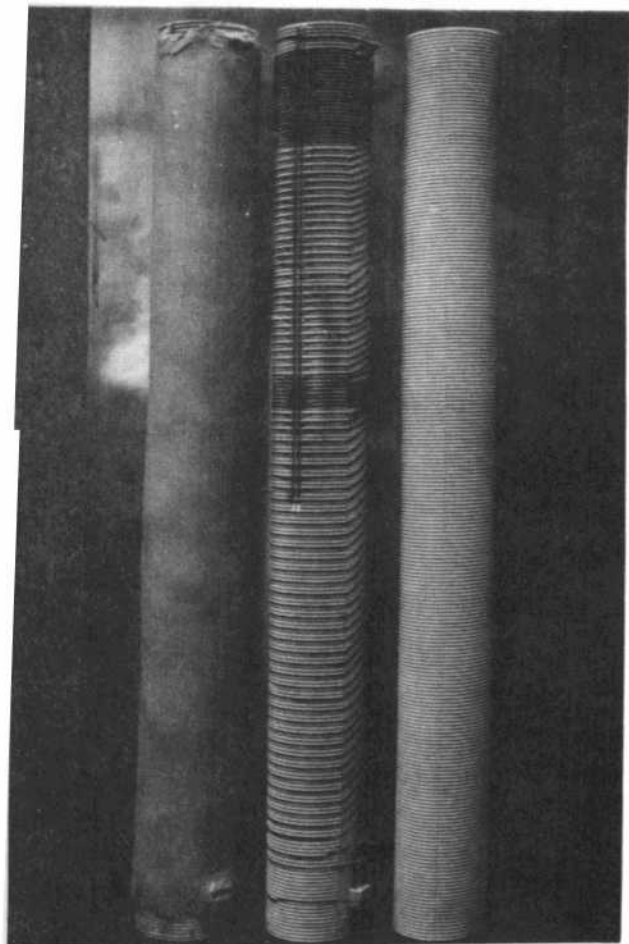


Foto 6. Keramikgewinderöhre: rechts, wie geliefert; mitte, bearbeitet und mit Heizdraht bewickelt; links, mit Einbettmasse zuge schmirt.

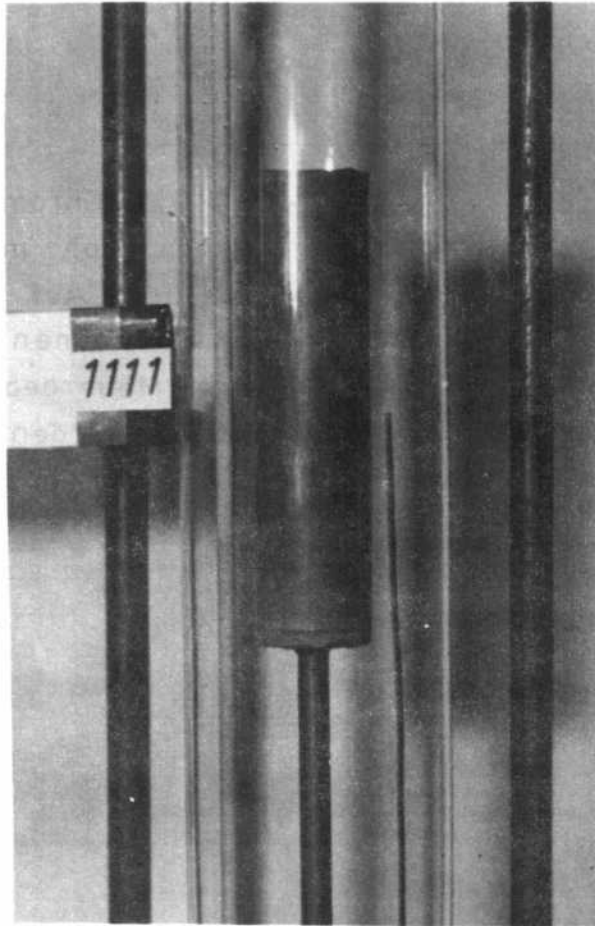
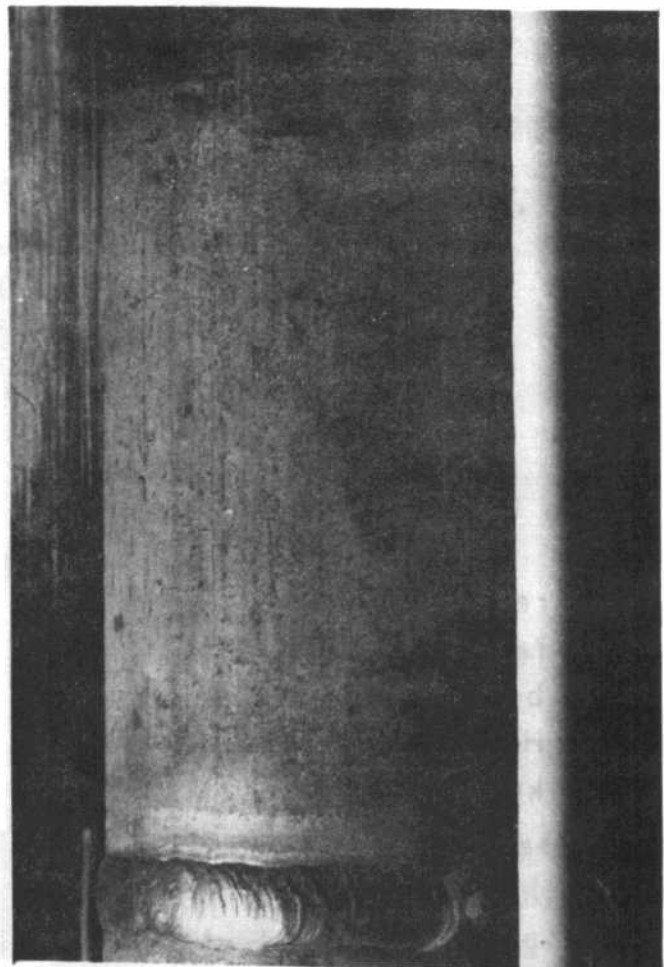


Foto 7 Probekapsel in der Meßzelle vor dem Versuch.

Foto 8. Probe in der Meßzelle. Deutlich zu erkennen ist die Schweißnaht, die nach ca. 15 000 Versuchsstunden keine Beeinträchtigung zeigt.



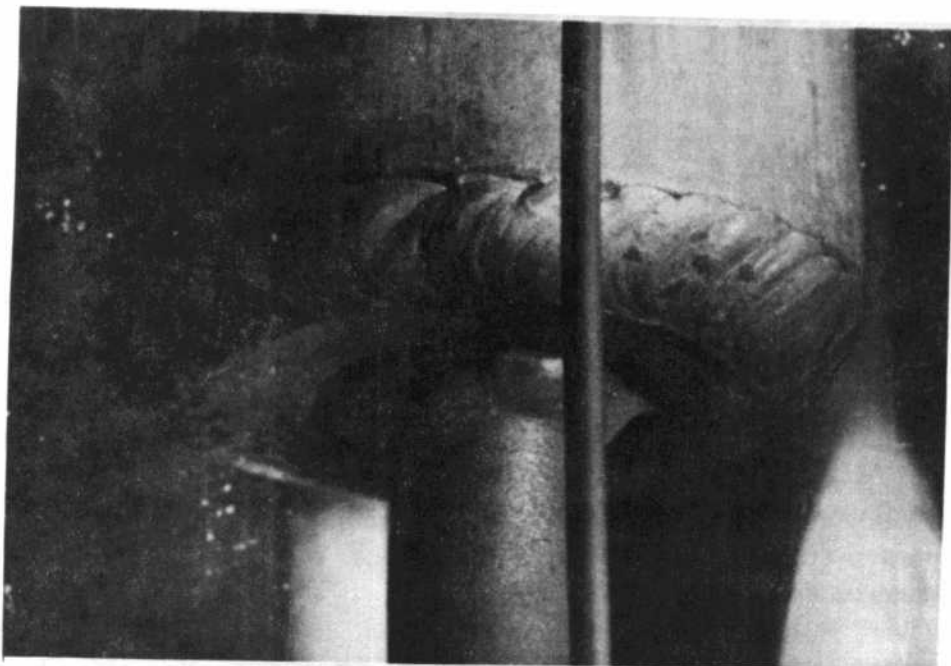


Foto 9. Probe in der Meßzelle. Zu erkennen sind die Schweißnähte Rohr-Deckel und Deckel-Probenhalter.

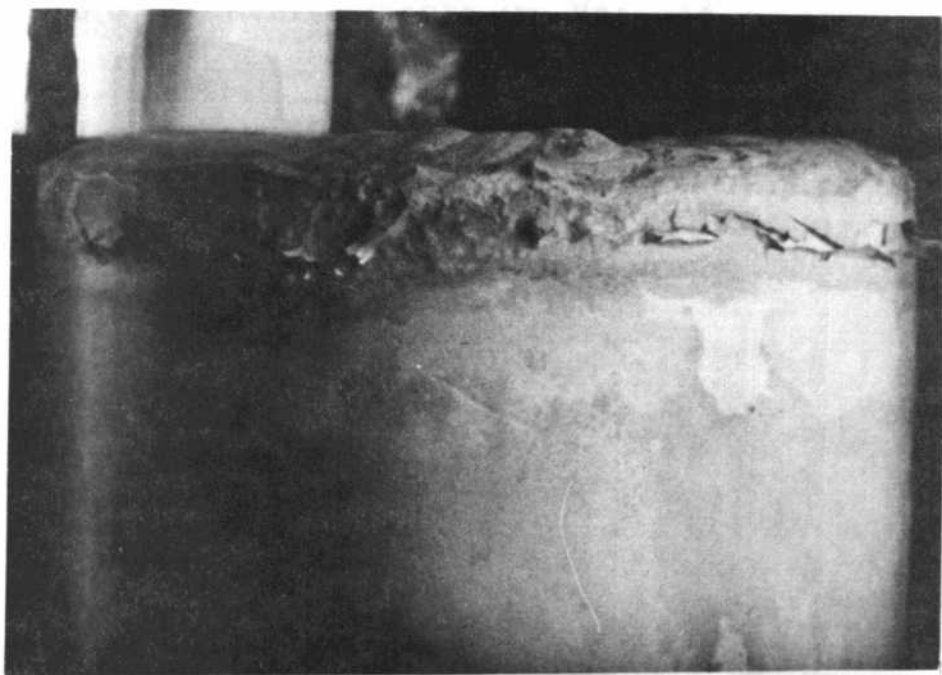


Foto 10. Probe in der Meßzelle. Bewußt wurde die Schweißnaht nach dem Schweißen nicht abgebürstet. Die Oxidschicht blättert allmählich ab.

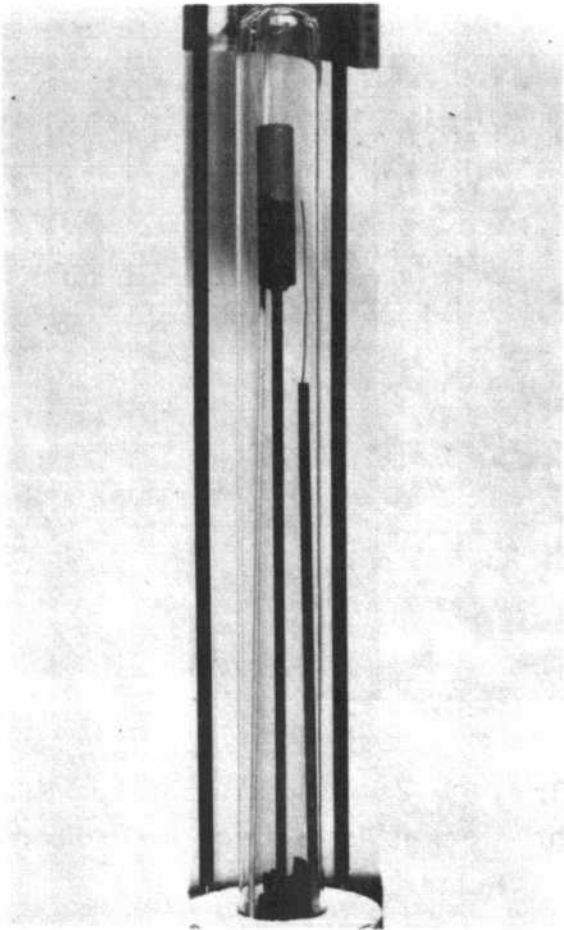


Foto 11. Probe nach  
einigen Tagen  
in Kohlenmonoxid-At-  
mosphäre bei  $550^{\circ}\text{C}$ .  
Nach dem Abkühlen,  
bedingt durch unver-  
meidbare Erschütter-  
ungen, fiel ein Teil  
der abgelagerten  
Schicht herab.

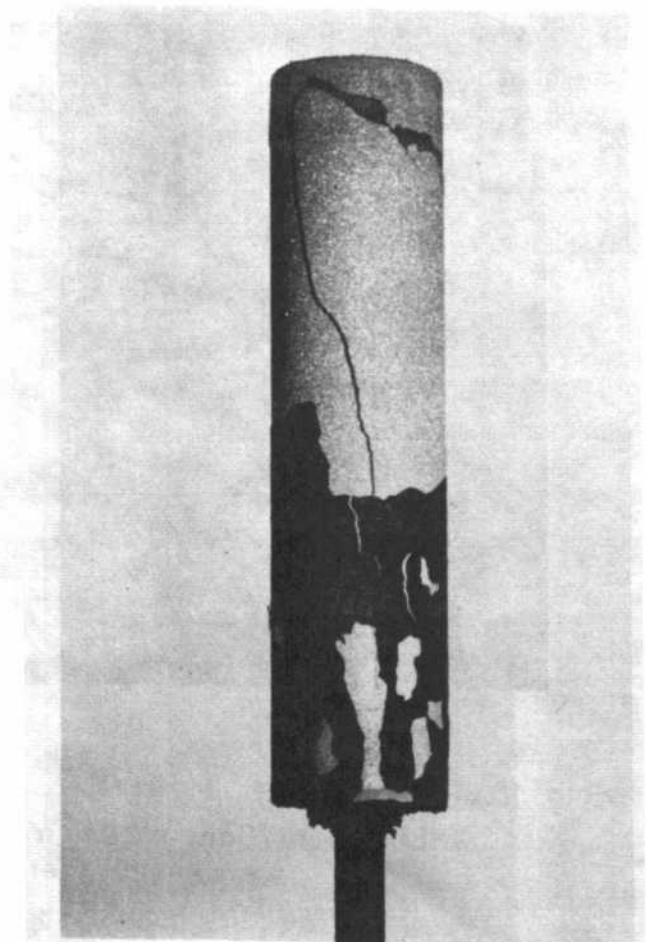


Foto 12. Probe des  
Fotos11. Eine  
Zementit-Schicht  
löst sich ab.

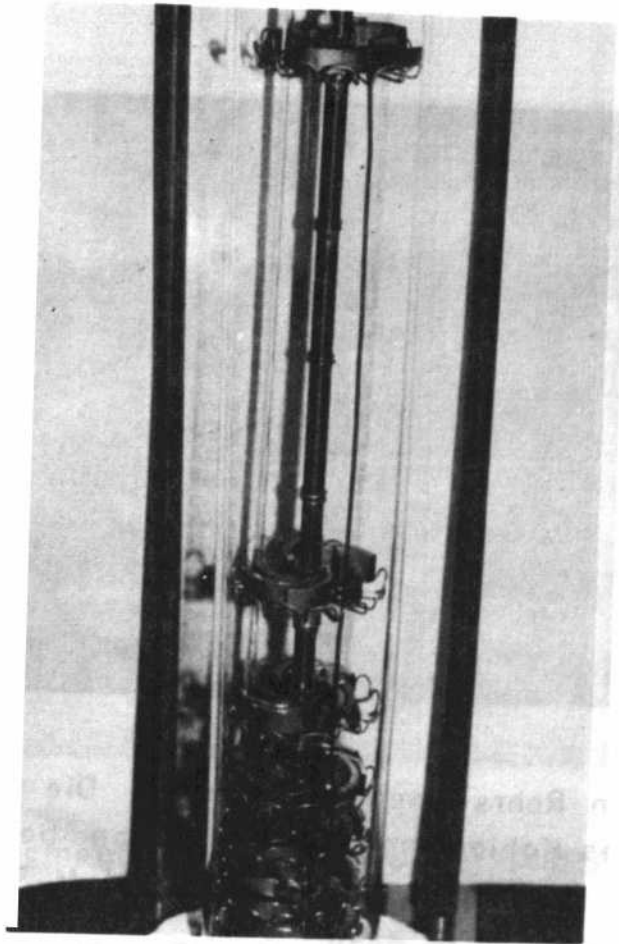


Foto 13. Rohrsegmente im Versuch.

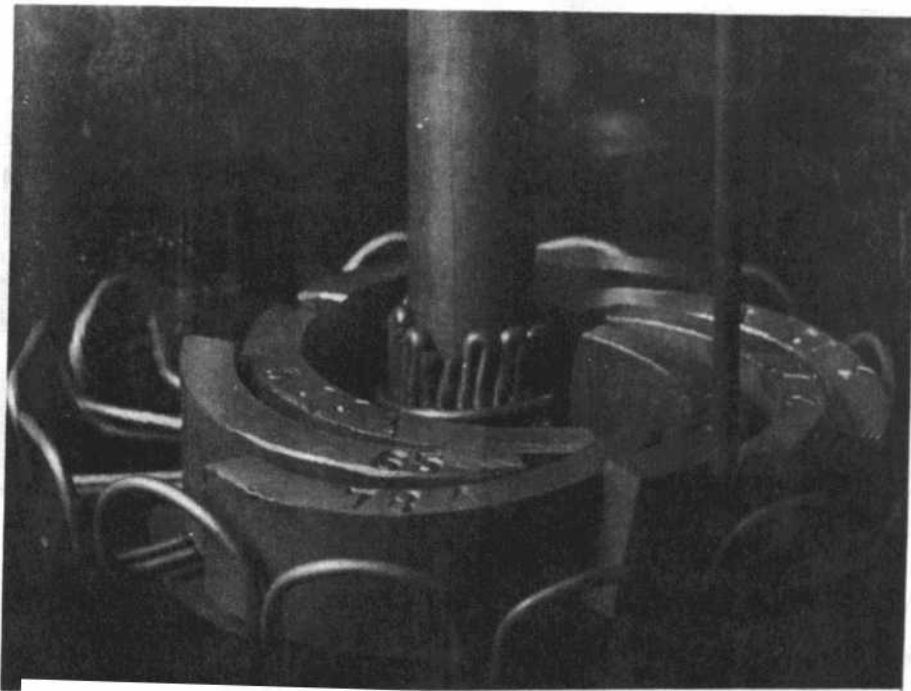


Foto 14. Rohrsegmente im Versuch. Die Zahlen erlauben eine Erkennung der Probe und die Versuchsbedingungen.



Foto 15. Ein Rohrsegment im Versuch. Die Konzentration des Kohlenmonoxids im Argon betrug 1,4%. Zu erkennen ist ein Kohlenstoff-Staubpelz.



Foto 16. Rohrsegmente, untersucht unter gleicher Gasbedingung wie oben, jedoch bei verschiedenen Versuchstemperaturen.

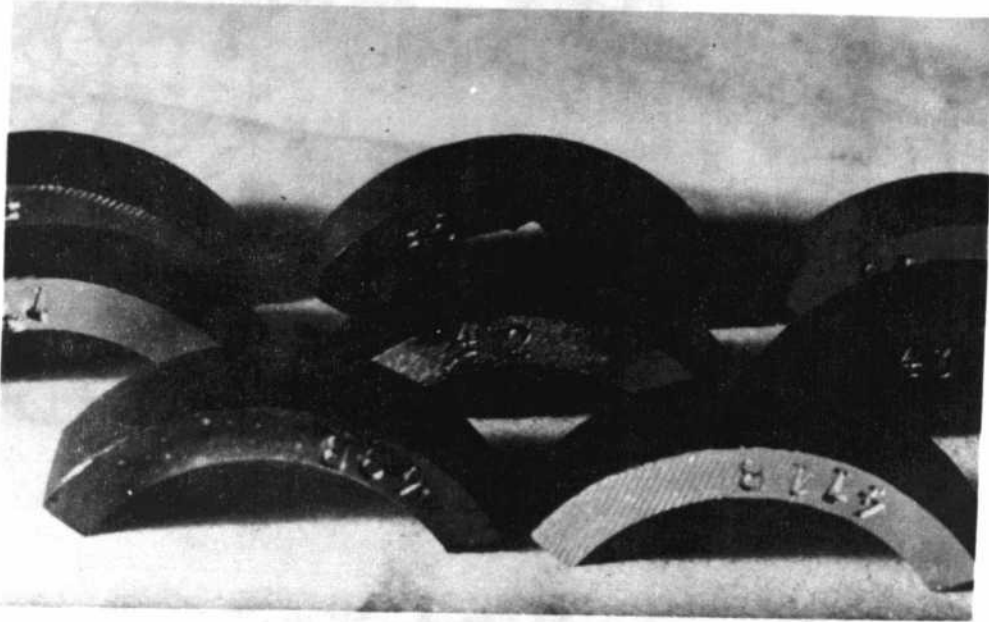
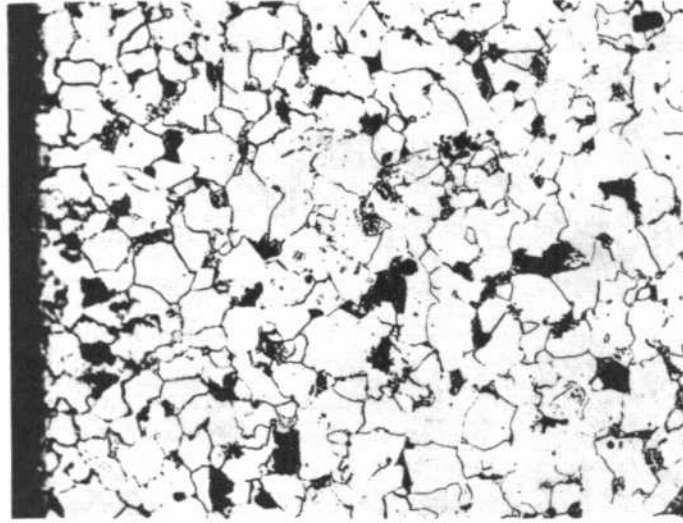


Foto 17. Rohrsegmente des gleichen Werkstoffs untersucht in Argon mit 1,4 % Kohlenmonoxid bei verschiedenen Temperaturen nach ca. 7500 Versuchsstunden.

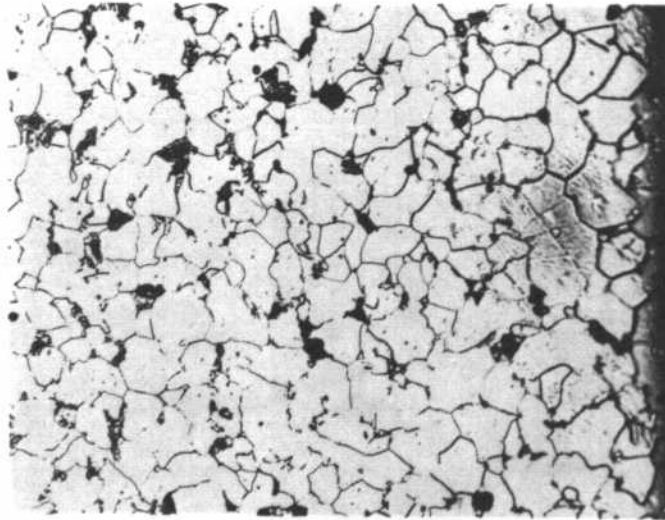


Foto 18. Kohlenstoff-Ablagerungen erzeugt unter den gleichen Bedingungen wie oben. Sie haften lose an den Proben und können durch leichtes Klopfen abfallen.



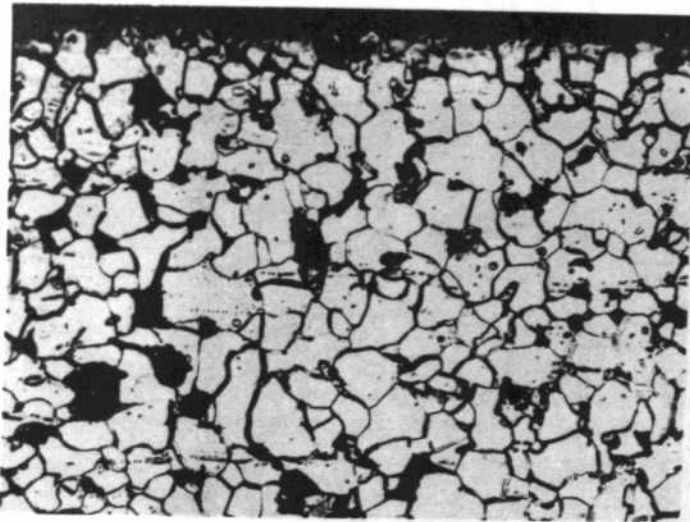
Schliffbild Nr. 101

15 Mo 3 , Nullprobe , 300 : 1  
Rohraußenwand



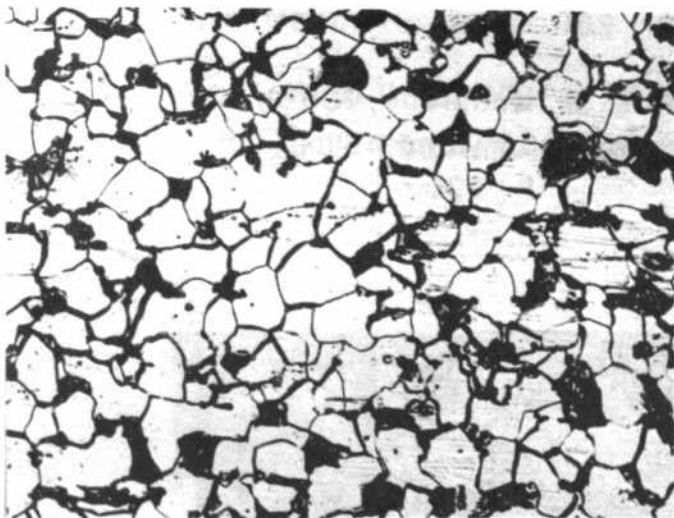
Schliffbild Nr. 102

15 Mo 3 , Nullprobe , 300 : 1  
Rohrinnenwand



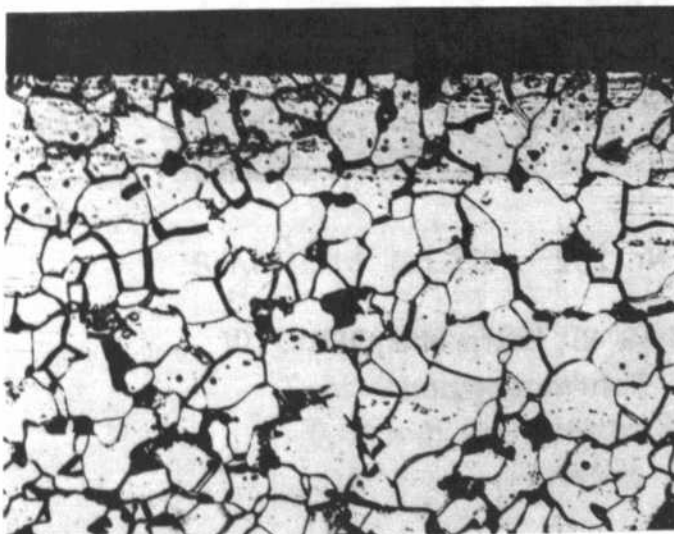
Schliffbild Nr. 111

15 Mo 3  
400° C  
10 000 Stunden  
Rohraußenwand  
0,1 % Kohlenmonoxid  
300 : 1



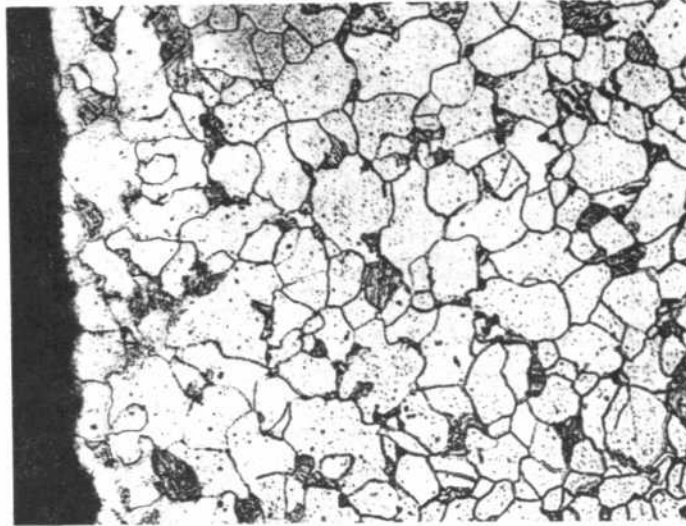
Schliffbild Nr. 112

15 Mo 3  
400° C  
10 000 Stunden  
Rohrwand - Mitte  
300 : 1



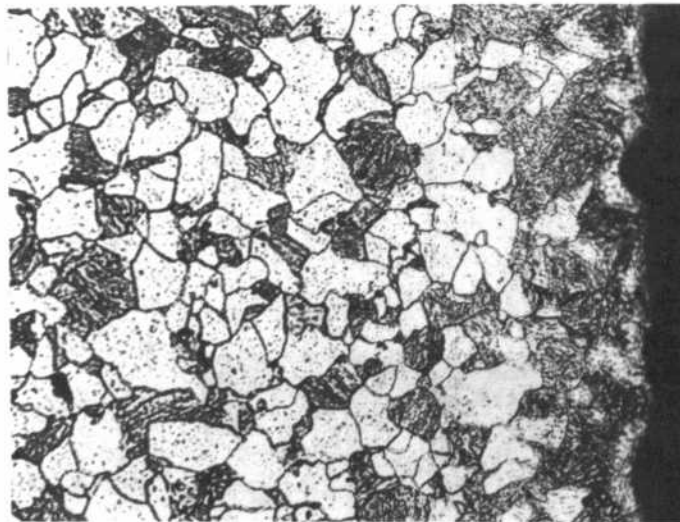
Schliffbild Nr. 113

15 Mo 3  
400° C  
10 000 Stunden  
Rohrinnenwand  
Wasserdampf  
0,017 mm Oxidschicht  
300 : 1



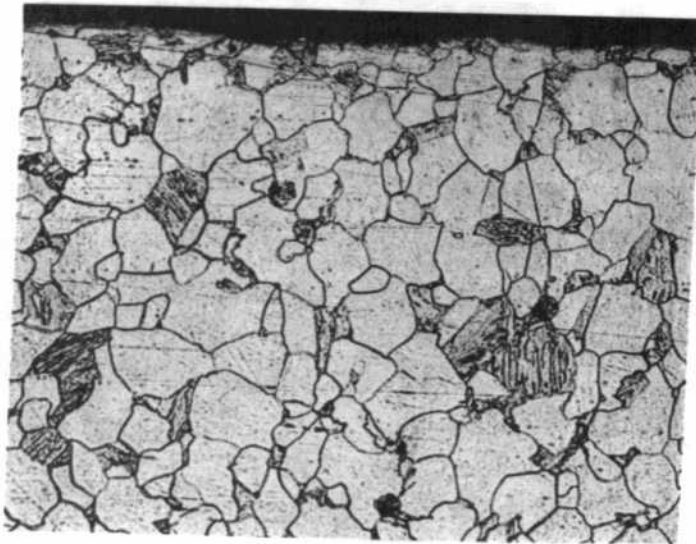
Schliffbild Nr. 201

10 Cr Mo 9 10, Nullprobe, 300 : 1  
Rohraußenwand



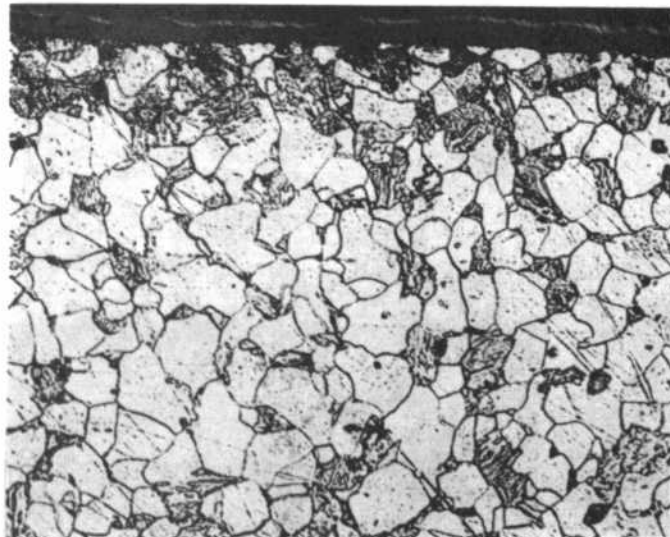
Schliffbild Nr. 202

10 Cr Mo 9 10, Nullprobe, 300 : 1  
Rohrinnenwand



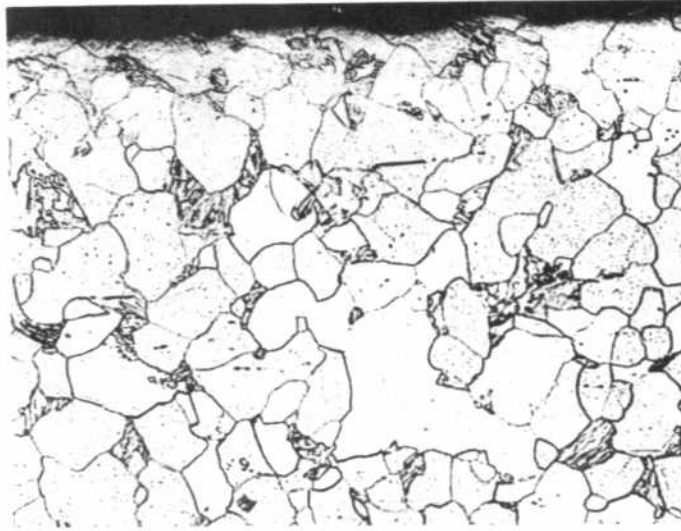
Schliffbild Nr. 211

10 Cr Mo 9 10, 500° C, 1 200 Stunden  
Rohraußenwand, 0,1 % Kohlenmonoxid  
300 : 1



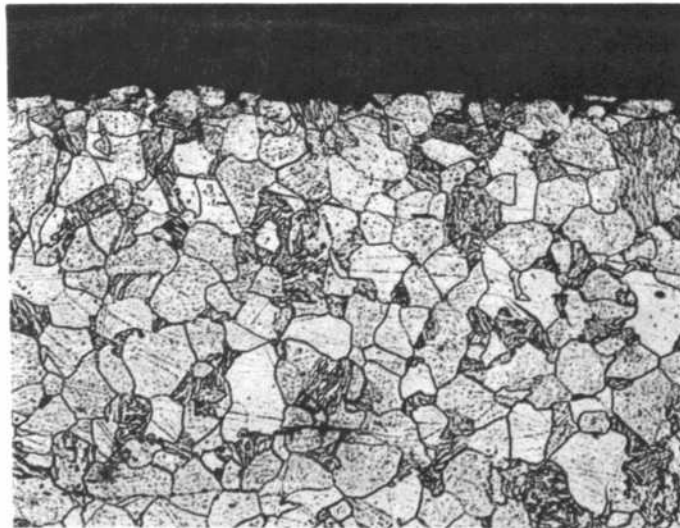
Schliffbild Nr. 212

10 Cr Mo 9 10, 500° C, 1 200 Stunden  
Rohrinnenwand, Wasserdampf  
0,03 mm Oxidschicht, 300:1



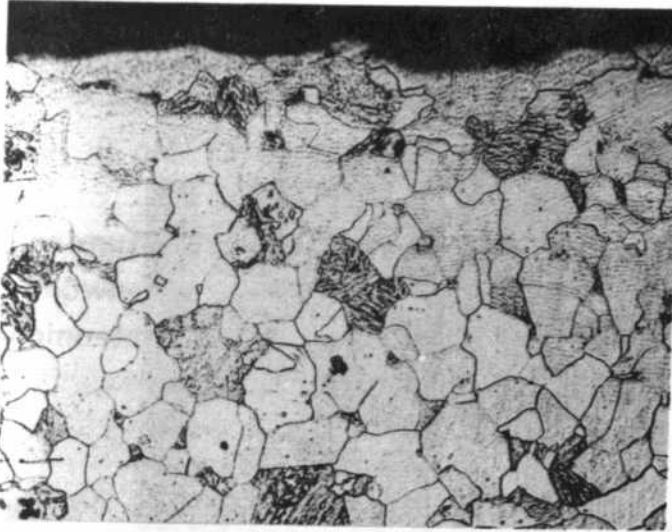
Schliffbild Nr. 221

10 Cr Mo 9 10, 550° C, 1200 Stunden  
Rohraußenwand, 0,1% Kohlenmonoxid  
300 : 1



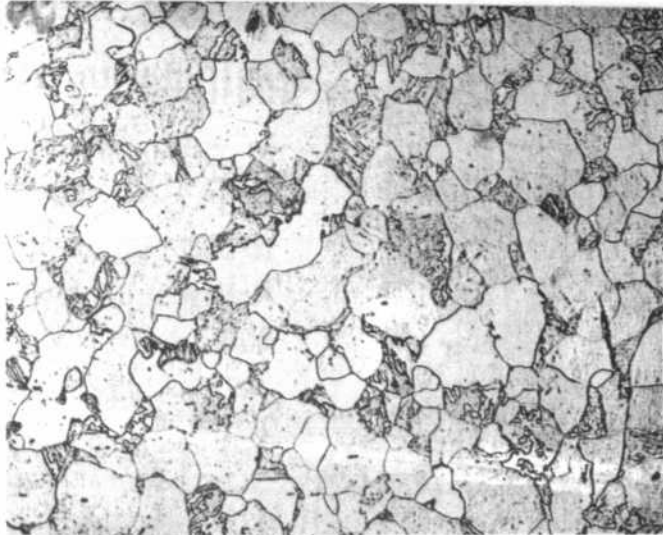
Schliffbild Nr. 222

10 Cr Mo 9 10, 550° C, 1200 Stunden  
Rohrinnenwand, Wasserdampf  
0,035 mm Oxidschicht, 300 : 1



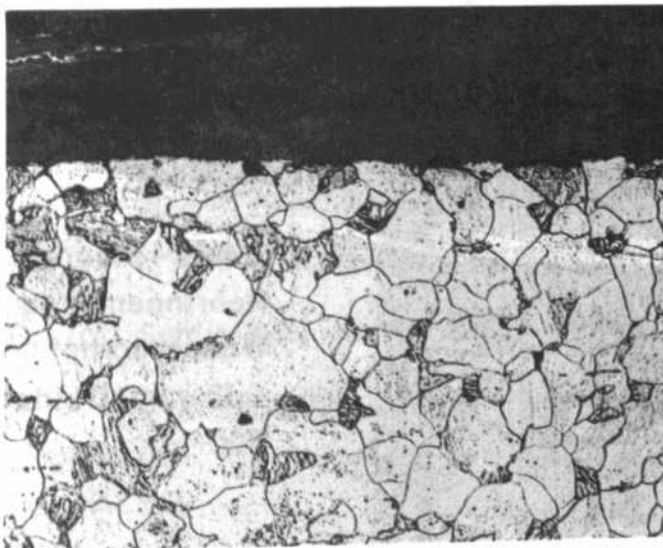
Schliffbild Nr. 231

10 Cr Mo 9 10  
500° C  
10 000 Stunden  
Rohraußenwand  
0,1 % Kohlenmonoxid  
300 : 1



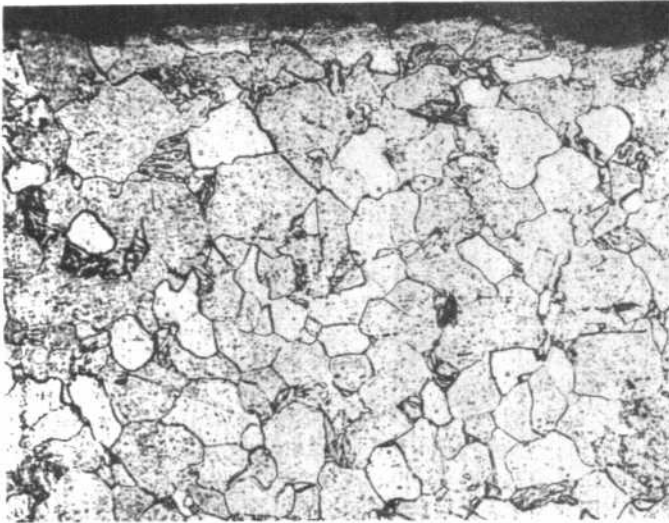
Schliffbild Nr. 232

10 Cr Mo 9 10  
500° C  
10 000 Stunden  
Rohrwand - Mitte  
300 : 1



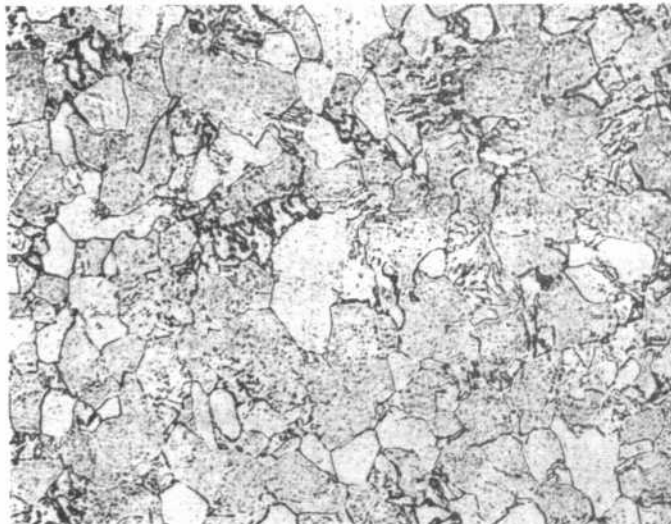
Schliffbild Nr. 233

10 Cr Mo 9 10  
500° C  
10 000 Stunden  
Rohrinnenwand  
Wasserdampf  
0,09 mm Oxidschicht  
300 : 1



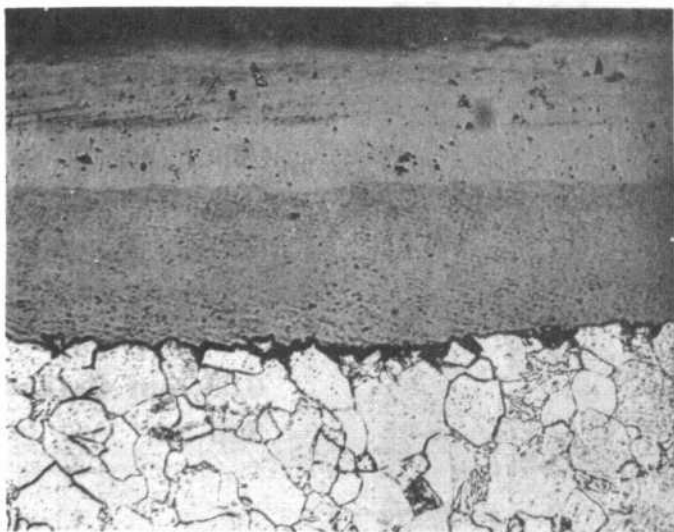
Schliffbild Nr. 241

10 Cr Mo 9 10  
550° C  
10 000 Stunden  
Rohraußenwand  
0,1% Kohlenmonoxid  
300 : 1



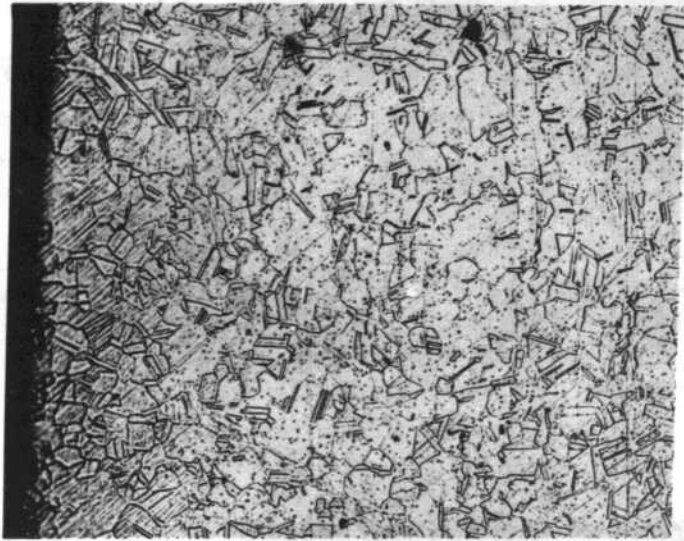
Schliffbild Nr. 242

10 Cr Mo 9 10  
550° C  
10 000 Stunden  
Rohrwand - Mitte  
300 : 1



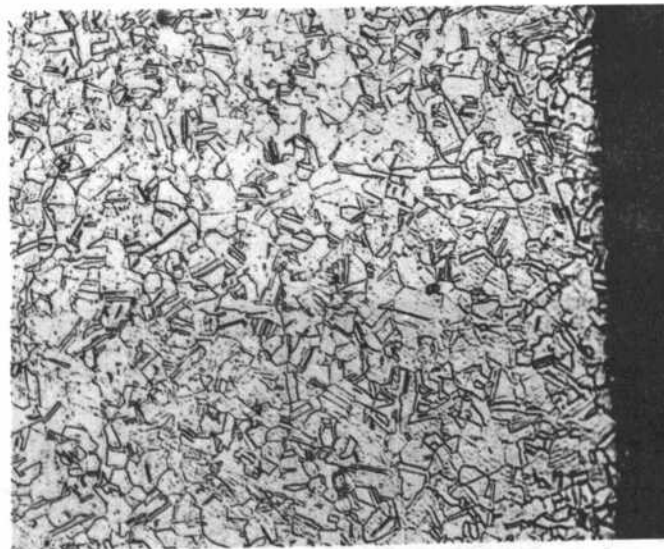
Schliffbild Nr. 243

10 Cr Mo 9 10  
550° C  
10 000 Stunden  
Rohrinnenwand  
Wasserdampf  
0,13 mm Oxidschicht  
300 : 1



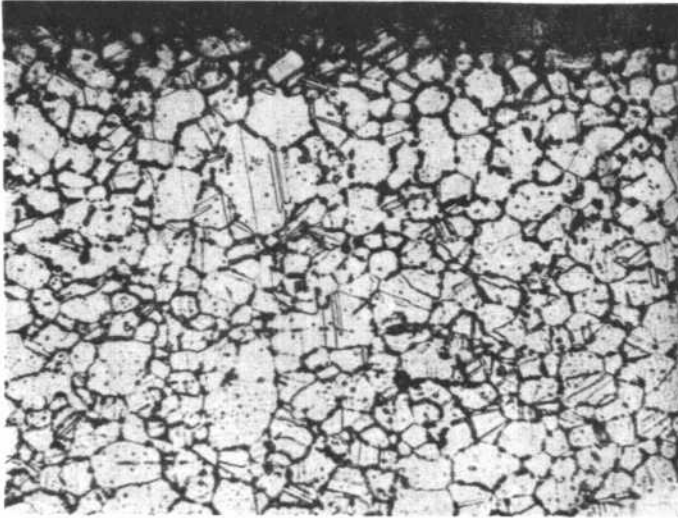
Schliffbild Nr. 301

X 8 Cr Ni Nb 16 13 , Nullprobe , 300 : 1  
Rohraußenwand



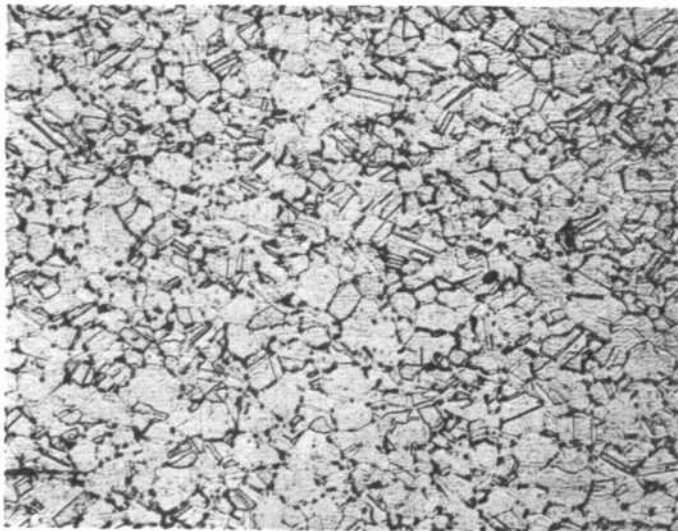
Schliffbild Nr. 302

X 8 Cr Ni Nb 16 13 , Nullprobe , 300 : 1  
Rohrinnenwand



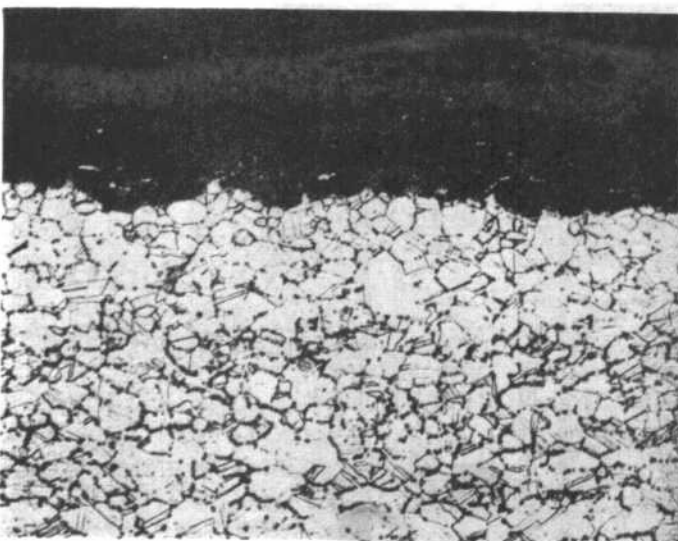
Schliffbild Nr. 311

X 8 Cr Ni Nb 16 13  
550° C  
10 000 Stunden  
Rohraußenwand  
0,1 % Kohlenmonoxid  
300 : 1



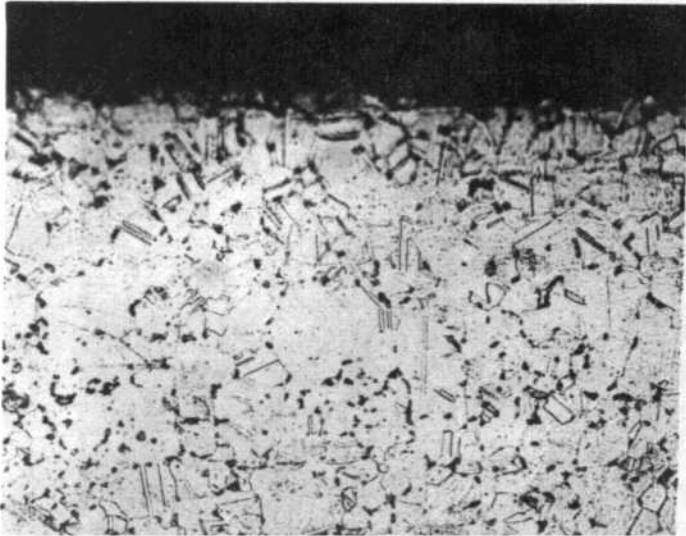
Schliffbild Nr. 312

X 8 Cr Ni Nb 16 13  
550° C  
10 000 Stunden  
Rohrwand - Mitte  
300 : 1



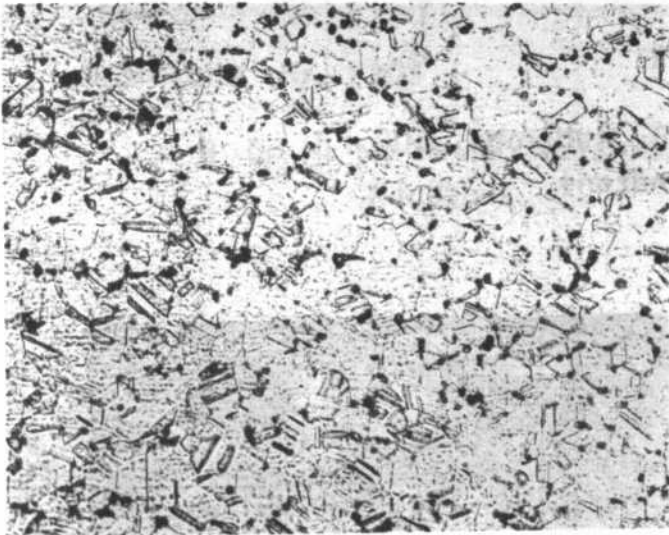
Schliffbild Nr. 313

X 8 Cr Ni Nb 16 13  
550° C  
10 000 Stunden  
Rohrinnenwand  
Wasserdampf  
0,07 mm Oxidschicht  
300 : 1



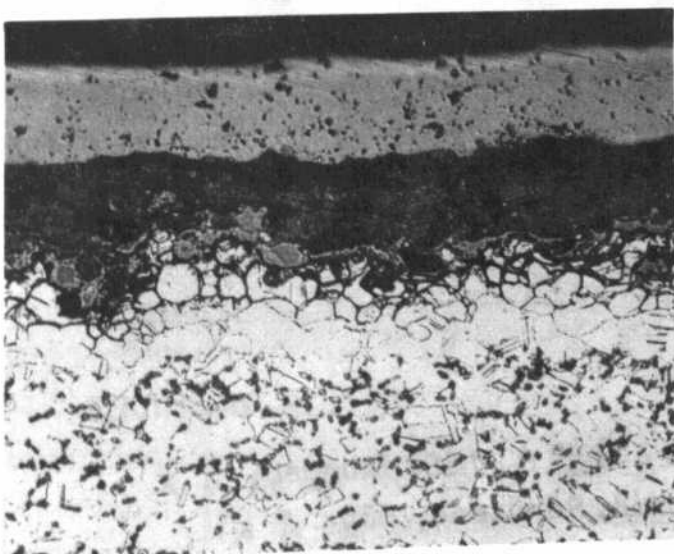
Schliffbild Nr. 321

X 8 Cr Ni Nb 16 13  
620° C  
10 000 Stunden  
Rohraußenwand  
0,1 % Kohlenmonoxid  
300 : 1



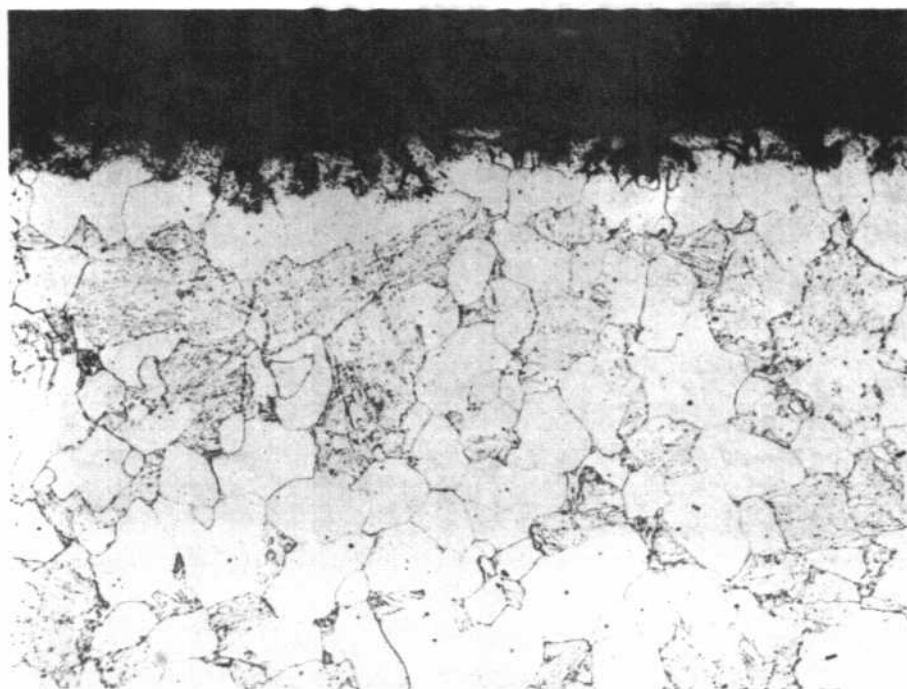
Schliffbild Nr. 322

X 8 Cr Ni Nb 16 13  
620° C  
10 000 Stunden  
Rohrwand - Mitte  
300 : 1



Schliffbild Nr. 323

X 8 Cr Ni Nb 16 13  
620° C  
10 000 Stunden  
Rohrinnenwand  
Wasserdampf  
0,09 mm Oxidschicht  
300 : 1



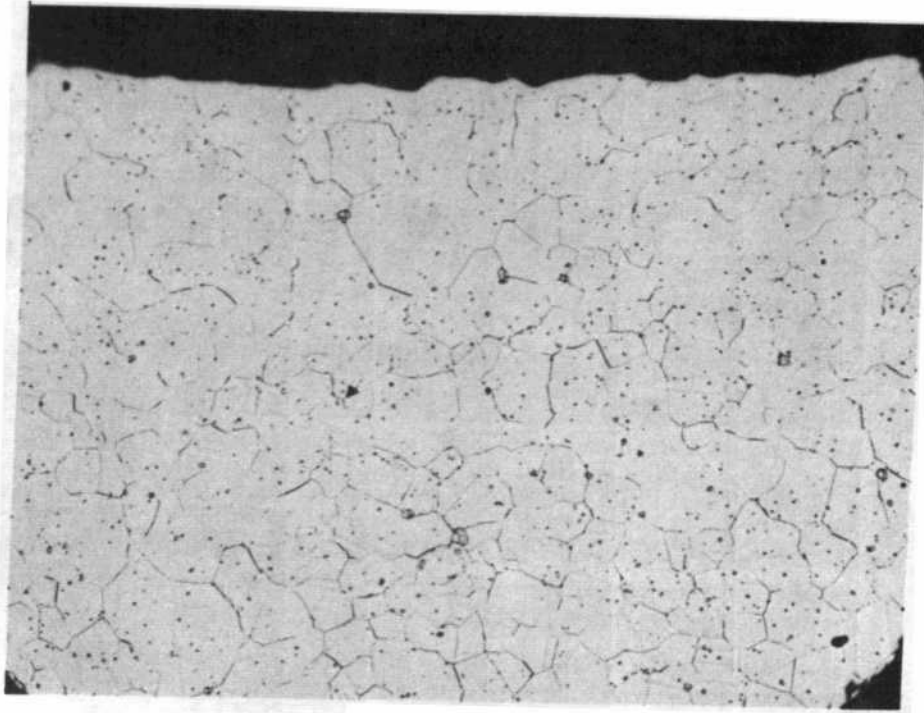
Schliffbild Nr. 1 203

10 Cr Mo 9 10, Nullprobe, 500 : 1  
Randzone



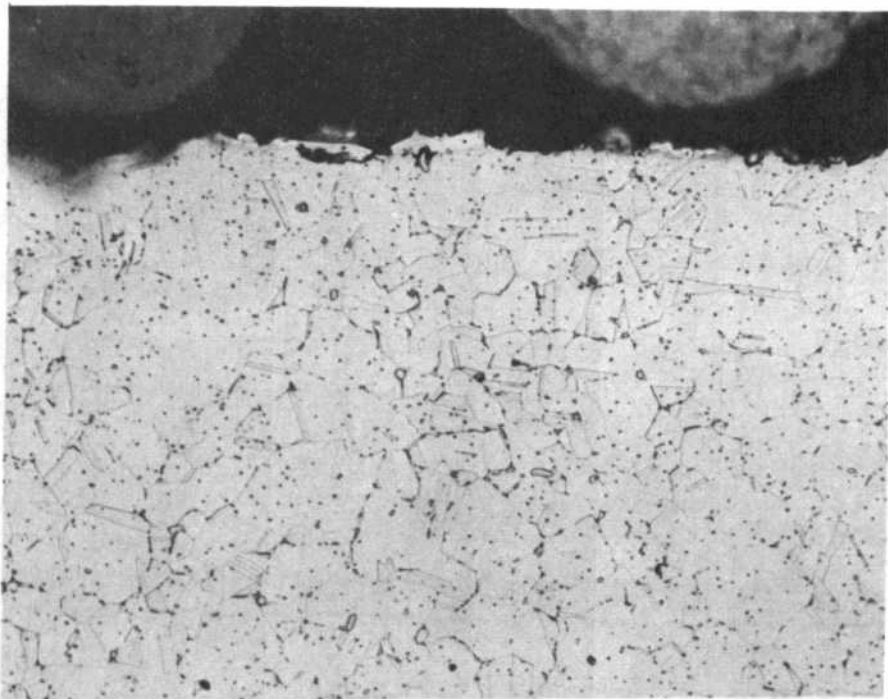
Schliffbild Nr. 1 251

10 Cr Mo 9 10, 600° C, 7 500 Stunden,  
1,4 % Kohlenmonoxid, Randzone, 500 : 1



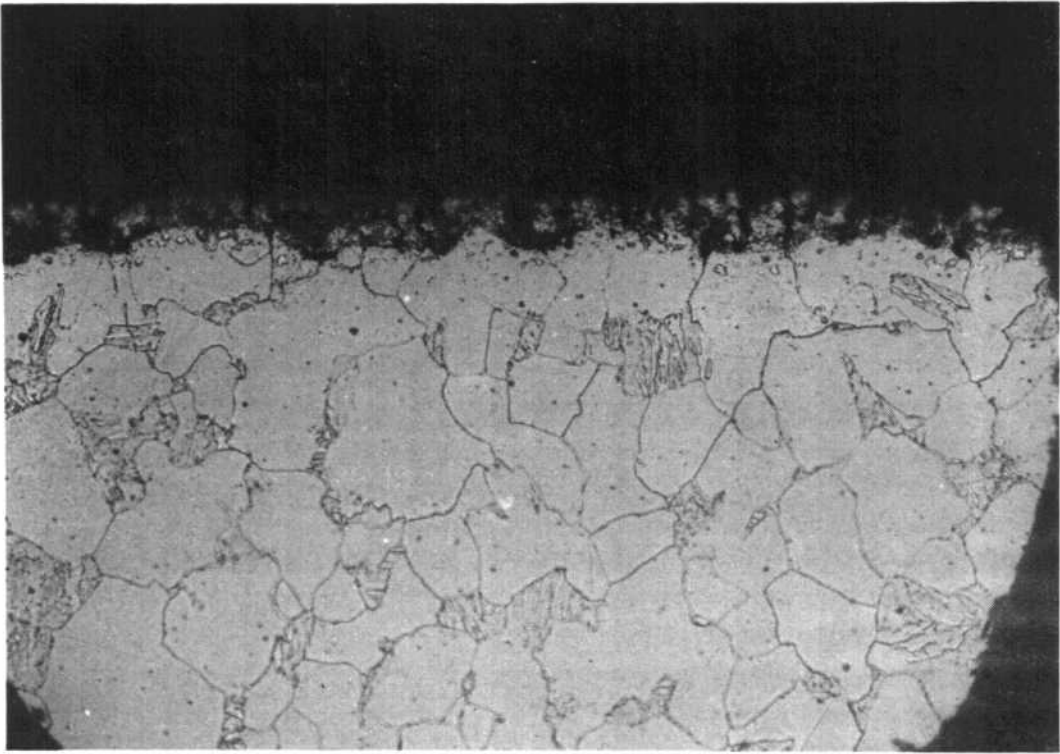
Schliffbild Nr. 1303

X 8 Cr Ni Nb 16 13, Nullprobe, 500 : 1  
Randzone



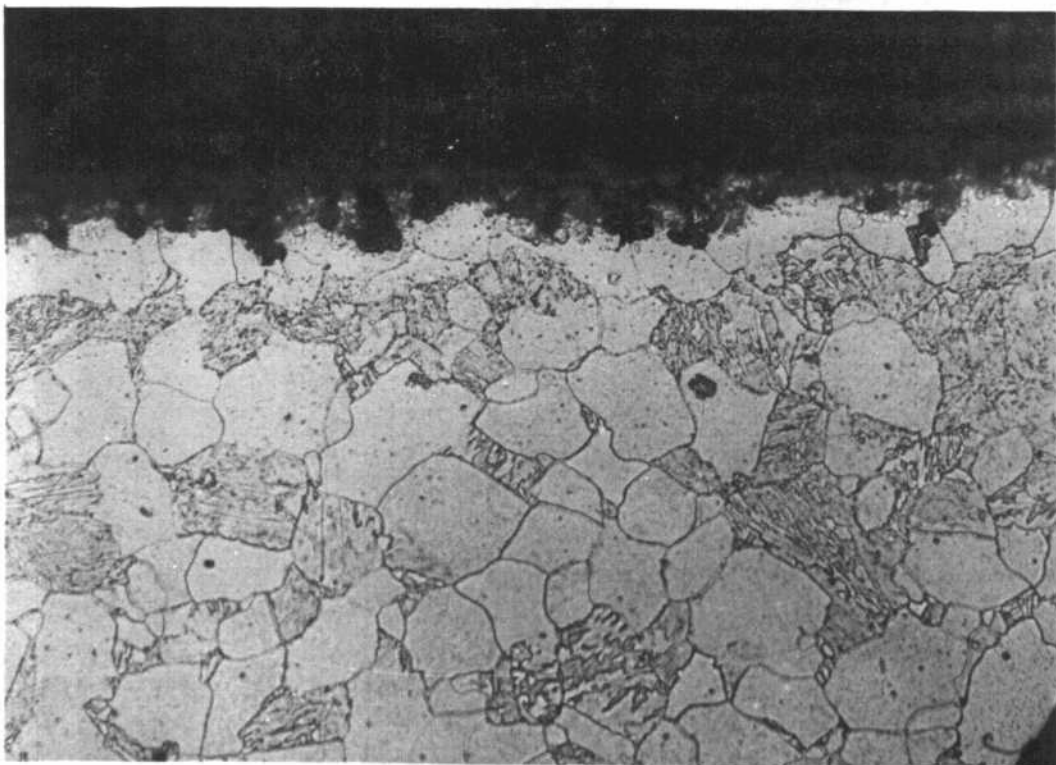
Schliffbild Nr. 1331

X 8 Cr Ni Nb 16 13, 600° C, 7 500 Stunden  
1,4 % Kohlenmonoxid, Randzone, 500 : 1



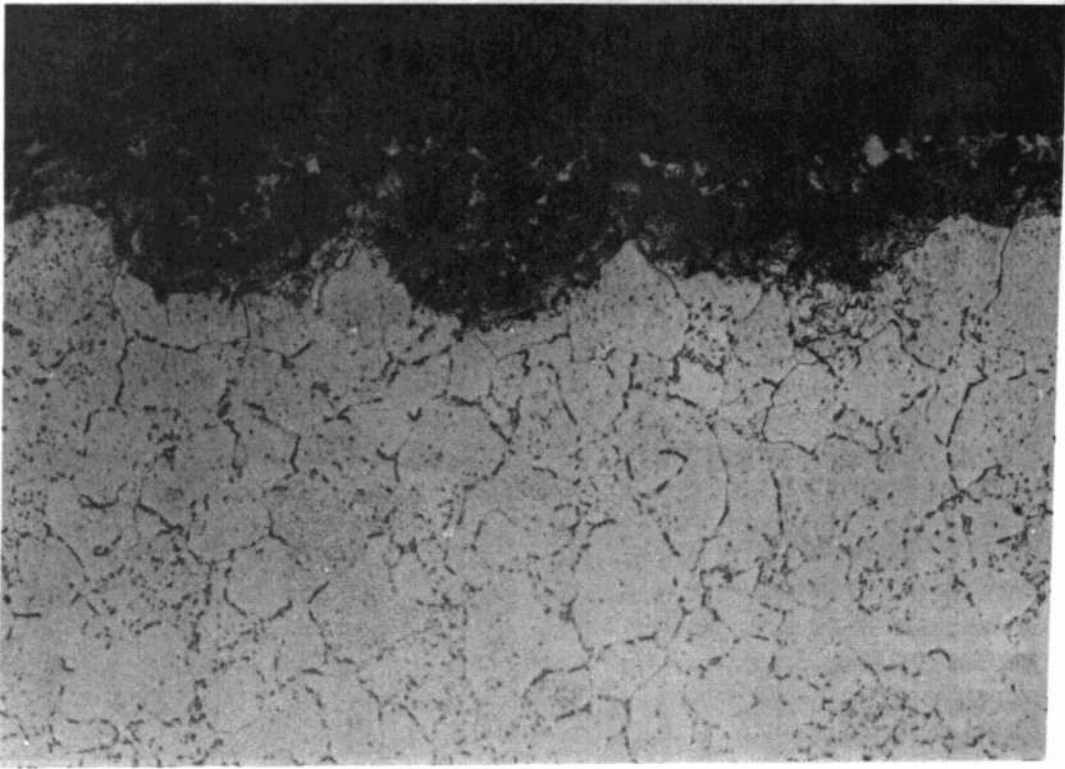
Schliffbild Nr. 2 204

10 CrMo 9 10, Nullprobe, Rohraußenwand, 500 : 1



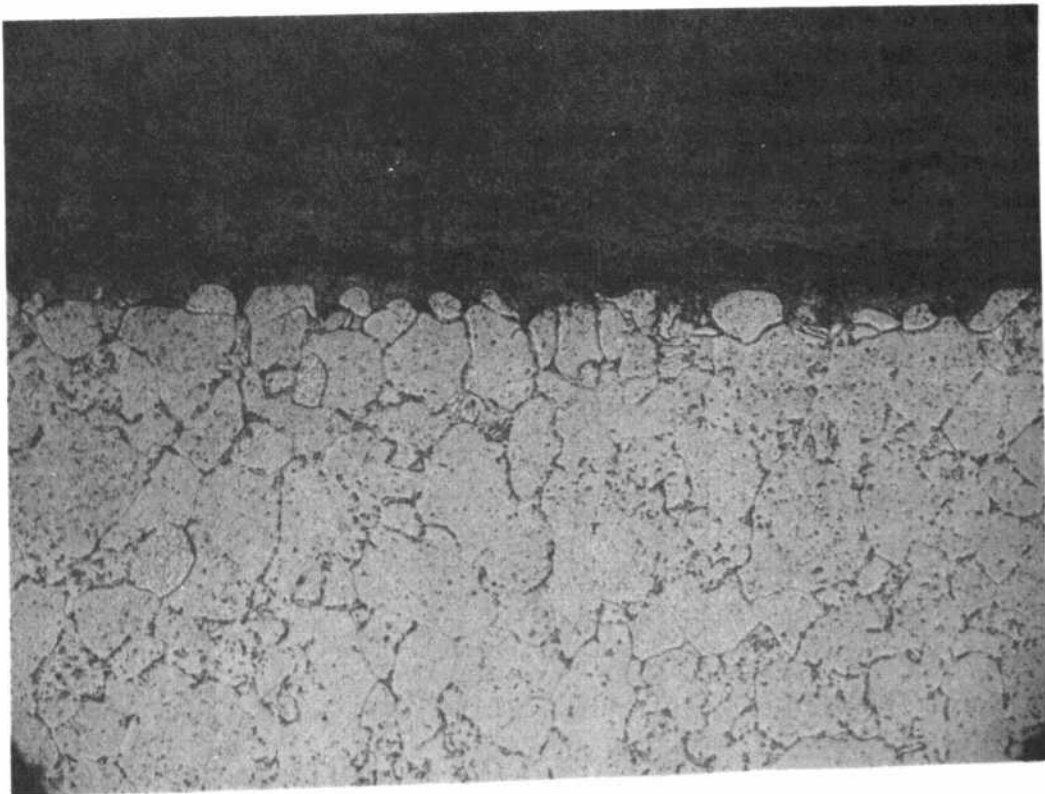
Schliffbild Nr. 2 205

10 CrMo 9 10, Nullprobe, Rohrrinnenwand, 500 : 1



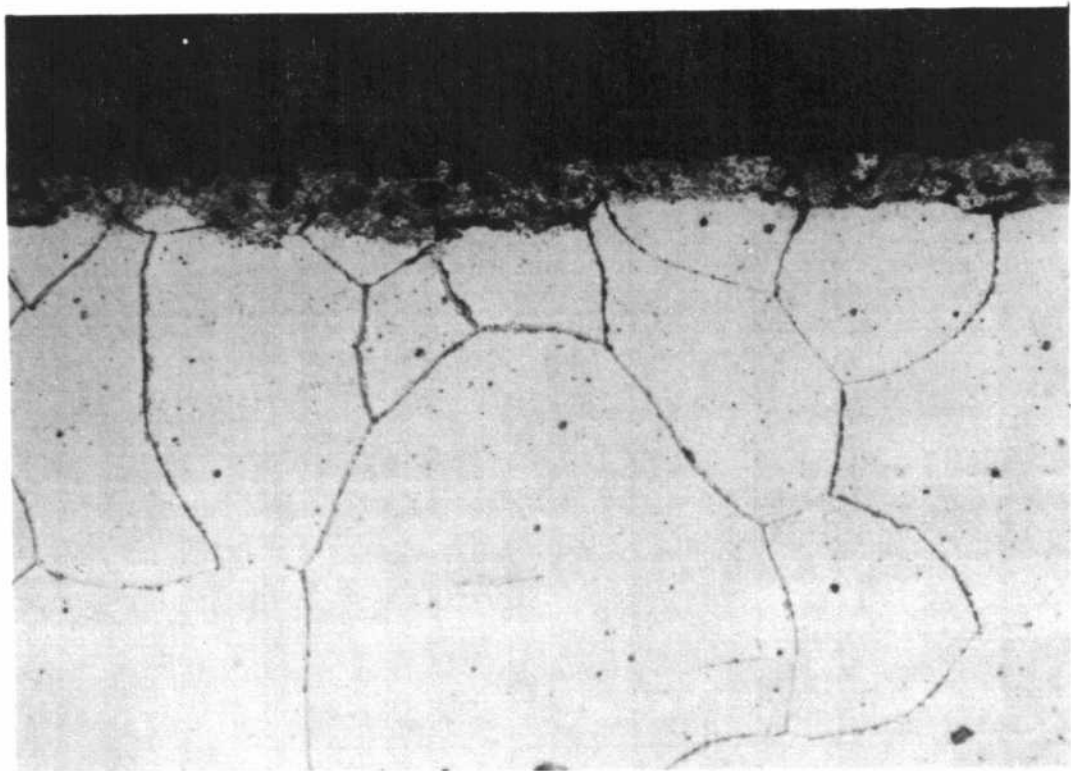
Schliffbild Nr. 2 261

10 CrMo 9 10, 550° C, 40 000 Stunden, Rohraußenwand,  
Argon, 500 : 1



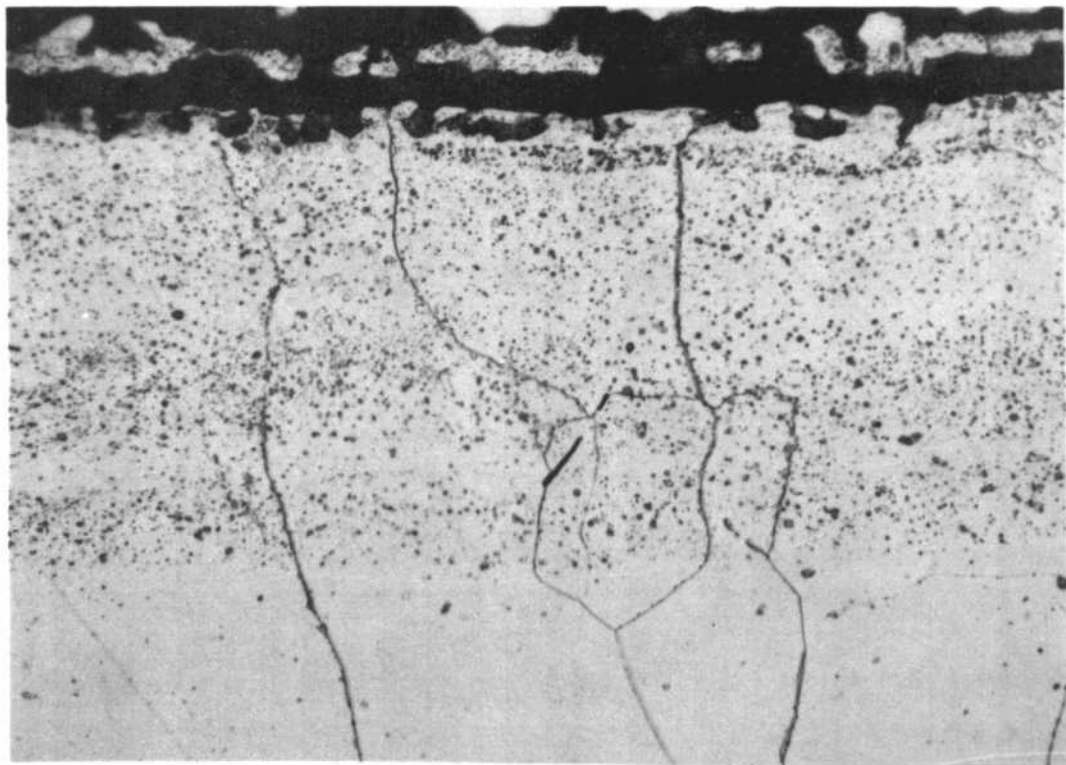
Schliffbild Nr. 2 262

10 CrMo 9 10, 550° C, 40 000 Stunden, Rohrrinnenwand,  
Wasserdampf, Oxidschicht, 500 : 1



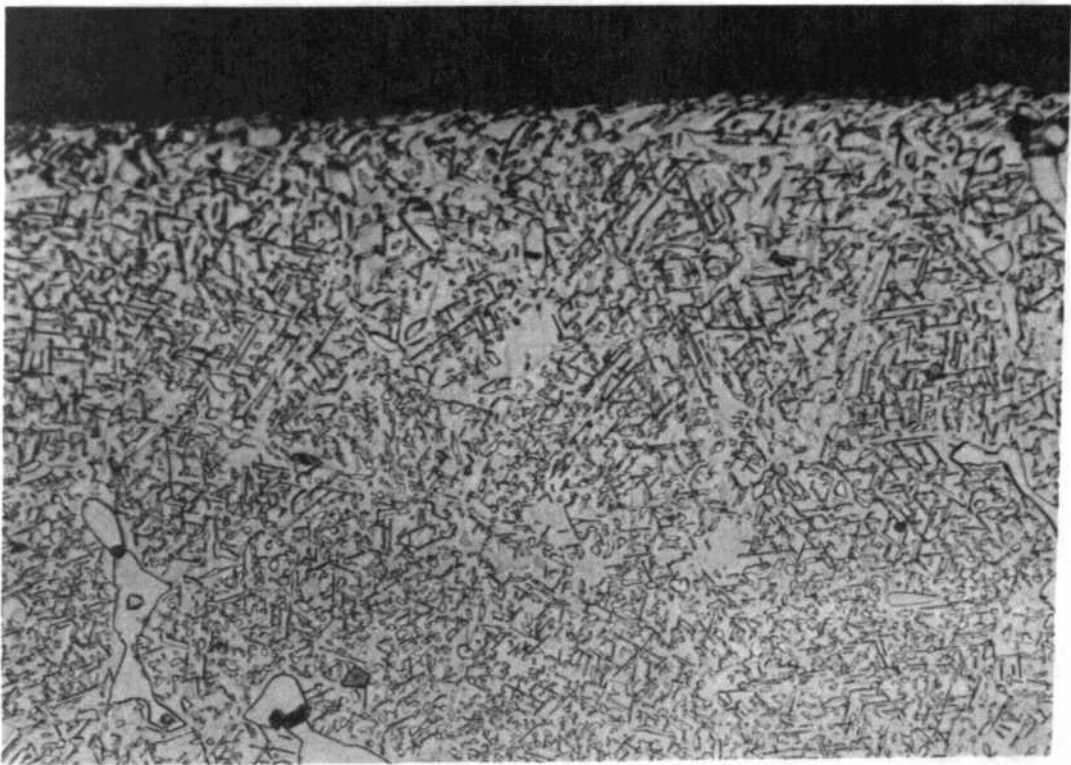
Schliffbild Nr. 2 411

13 CrMo 4 4, 200 - 950° C, 7500 Stunden, Rohraußenwand,  
Primärseite (Eintrittseite), 500 : 1



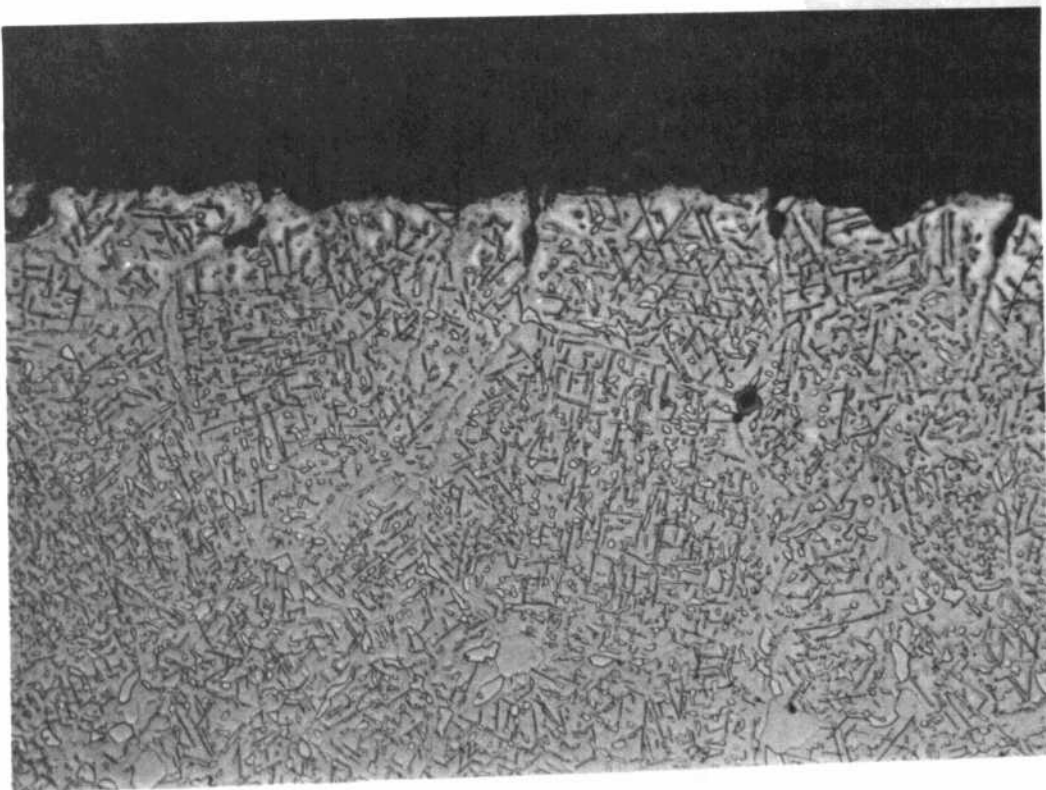
Schliffbild Nr. 2 412

13 CrMo 4 4, 200 - 950° C, 7500 Stunden, Rohrrinnenwand,  
Sekundärseite (Austrittseite), 500 : 1



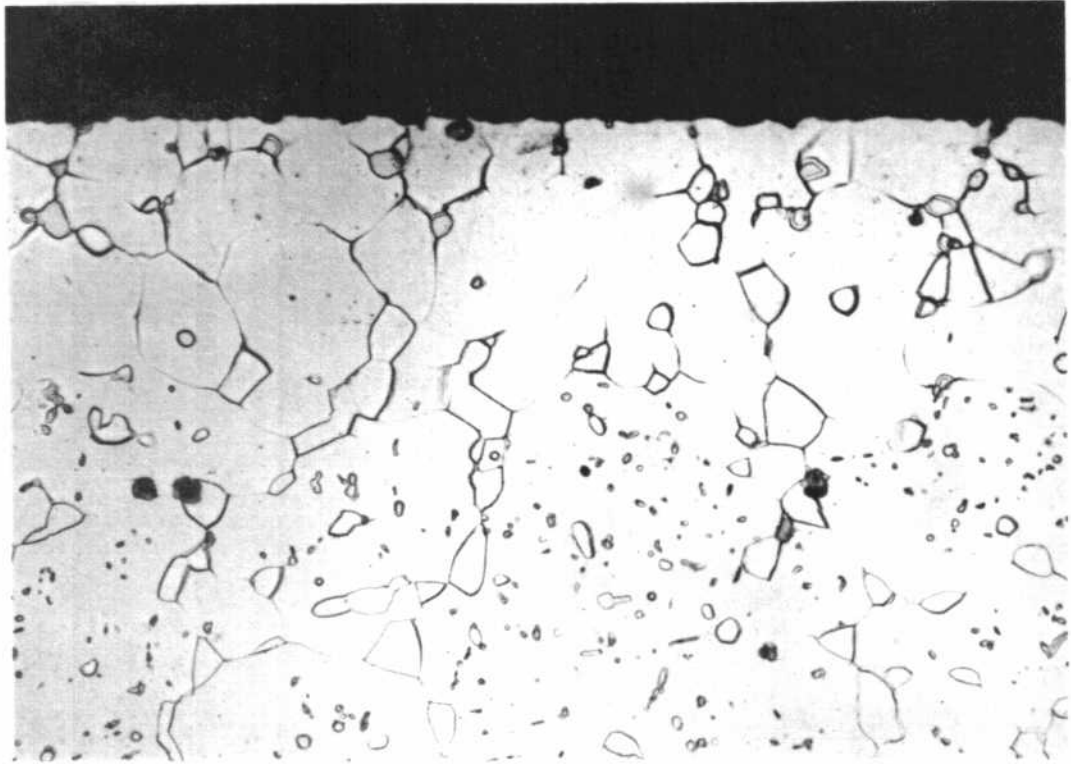
Schliffbild Nr. 2 511

X 15 CrNiSi 25 20, 300 - 950° C, 25 000 Stunden, 500 : 1  
Rohraußenwand, Argon



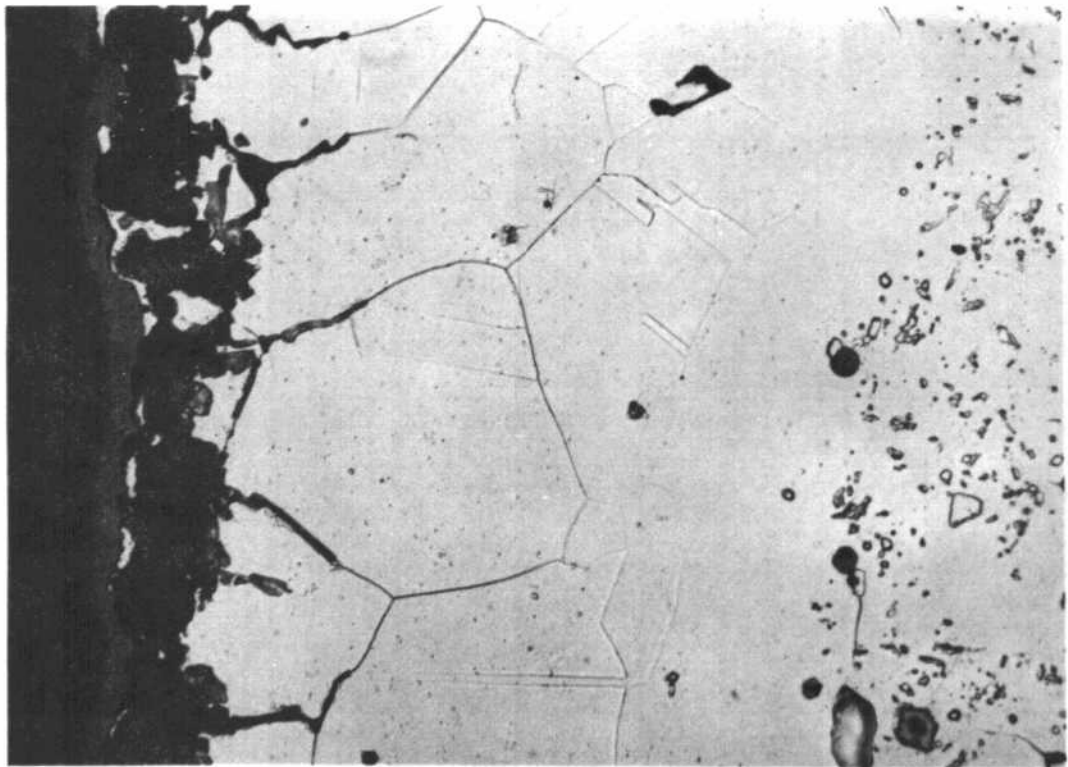
Schliffbild Nr. 2 512

X 15 CrNiSi 25 20, 300 - 950° C, 25 000 Stunden, 500 : 1  
Rohrinnenwand, Wasserstoff



Schliffbild Nr. 2 521

X 15 CrNiSi 25 20, 700 - 950 °C, 28 000 Stunden, 500 : 1  
Rohraußenwand, Argon



Schliffbild Nr. 2 522

X 15 CrNiSi 25 20, 700 - 950 °C, 28 000 Stunden, 500 : 1  
Rohrinnenwand, Wasserstoff + Wasser, Wasser