

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN/RHEIN
Technischer Prüfstand Oppau

K u r s b e r i c h t Nr. 353

Über die Korrosion von flüssigem Natrium
an verschiedenen Metallen

Abgeschlossen am 23. Nov. 1942 Gr.
Bearbeiter: Dipl. Chem. P. Pirscher

Die vorliegende Ausfertigung 2 enthält
7 Textblätter.

Über die Korrosion von flüssigem Natrium

an verschiedenen Metallen.

Seit einigen Jahren verwendet man in der Motorenindustrie zur besseren Kühlung der Ventile Natrium, da gerade diese Teile ausserordentlichen thermischen Beanspruchungen ausgesetzt sind. In einem Hohlraum des Ventils wird es $1/5$ durch Natrium ausgefüllt und luftdicht abgeschlossen. Das bei $97,5^{\circ}\text{C}$ schmelzende Na nimmt die Wärme der Ventile auf und transportiert sie an die kälteren Stellen dadurch, dass es hin- und hergeschleudert wird. Auf diese Art lassen sich Temperaturerniedrigungen von $60-80^{\circ}$ erzielen.

Nachdem diese Massnahmen so gute Erfolge gezeigt haben, erscheint es interessant zu untersuchen, ob man nicht Natrium anstelle von Wasser im Motor zur Kühlung benutzen könnte. Die Fragen, die sich dabei ergeben sind folgende:

- 1.) Der Angriff von flüssigem Natrium auf Metalle und Hilfsstoffe, wie Dichtungen.
- 2.) Thermische Eigenschaften
- 3.) Die Betriebssicherheit der Natriumfüllung.

Um über die Korrosion Kenntnisse zu erlangen, seien zunächst die in Frage kommenden Zweistoffsysteme angeführt:^{*)}

Natrium-Aluminium

Na und Al sind in flüssiger und fester Phase ineinander nicht mischbar. Die Löslichkeit von Na in Al und umgekehrt ist unterhalb 600°C ausserordentlich gering und nimmt erst bei 650° langsam zu.

Aluminiumlegierungen verhalten sich jedoch wesentlich ungünstiger

-3-

27739

^{*)} Nach Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936

Natrium-Kupfer

H. Sintl⁴⁾ stellte 1931 durch potentiometrische Titration einer Lösung von Na in flüssigem NH_3 mit einer Lösung von Kupfer-(I)-Jod. in flüssigem NH_3 fest, dass keine Anzeigen für die Existenz einer Cu-N-Verbindung vorliegen. Thermisch ist das System nicht untersucht worden.

Natrium-Magnesium Die Löslichkeit von Na in Mg bzw. Mg in Na beträgt bei 600°C 2%. Sie nimmt mit fallender Temperatur auf beiden Seiten stark ab und ist bei 200° verschwindend klein.

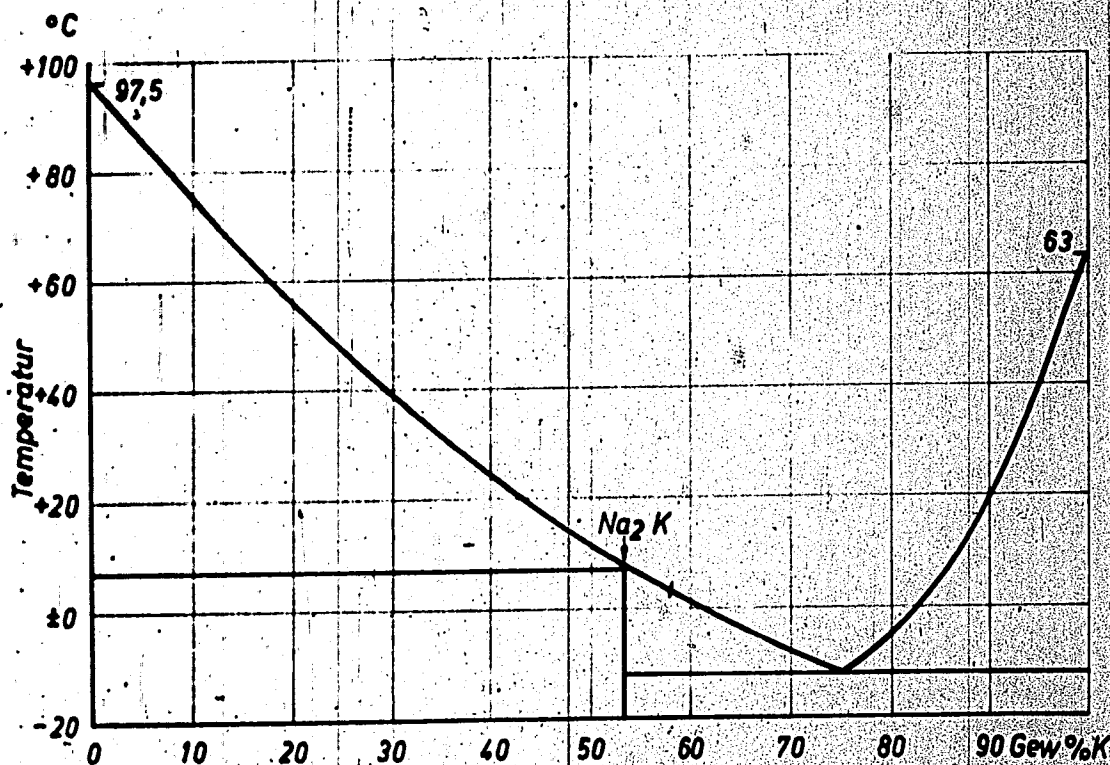
Natrium-Eisen Natrium ist in festen Eisen praktisch unlöslich.

Natrium-Zinn Mit Zinn bildet Natrium die Verbindung NaSn_{12} .

Natrium-Blei Es werden mehrere Verbindungen gebildet und zwar Na_4Pb , Na_2Pb , NaPb , Na_2Pb_3 .

Natrium-Kalium Die entsprechenden Systeme mit Kalium (K) zeigen ein analog Verhalten. Es sei hier aber noch auf das System Natrium-Kalium hingewiesen.

Bild 1: System Natrium - Kalium



⁴⁾ H. Sintl, J. Geubener u. W. Bullenhopf: Z. physik. Chemie 154 (1931) S. 44

Es bildet sich eine unbeständige Verbindung Na_2K , ferner ein Eutektikum bei 75 Gew.-% K mit dem Schmelzpunkt -12°C . Das Eutektikum ist also kältereständiger als Wasser und könnte als Kühlmittel durchaus in Frage kommen.

Beschreibung der Versuche:

Die Korrosionsversuche wurden in folgender Weise vorgenommen. Natrium wurde in einem Aluminiumtiegel bei $300 \pm 10^\circ\text{C}$ geschmolzen. Der Tiegel befand sich in einem Eisenschutzhohr, durch das reiner Stickstoff geleitet wurde, um eine möglichst sauerstofffreie Atmosphäre zu erreichen. Leider war dieses nicht vollkommen möglich, sodass sich sofort eine leichte Oxidschicht auf dem Na bildete. Diese wirkte sich aber bei den Versuchen nicht störend aus. Im allgemeinen wurden die Versuche 3 Stunden lang durchgeführt, indem das Prüfstück in Form eines Blechstreifens ($15 \times 10 \times 2 \text{ mm}$) in das geschmolzene Na hineingehängt wurde.

Ergebnisse:

a) Aluminium:

Bei einer Legierung, die einem Zylinderkopf entnommen war, zeigte sich die Korrosionswirkung am stärksten. Der Gewichtsverlust betrug hier 7 mg/cm^2 in 24 Stunden. Da der hohe Verlust durch einen raschen Angriff der beim Reinigen entstandenen Natronlauge hervorgerufen worden sein kann, wurde der Versuch auf 24 Stunden ausgedehnt. Jetzt betrug der Verlust nur 2 mg/cm^2 in 24 Stunden. Die Korrosion ist also nicht sehr stark. Bei dem verwendeten Aluminiumtiegel zeigten sich nach mehrmaligen Gebrauch auch nur schwache Anfressungen.

b) Elektron zeigte nur ganz leichte Anfressungen. Der Gewichtsverlust betrug praktisch $\approx 0 \text{ mg}$.

c) Kupfer wurde ebenfalls nicht angegriffen. Das Na zeigte hier sogar schützende Wirkung. Die aus der Flüssigkeit herausragende Fläche des Kupfers war dunkel angelauten, während die eingetauchte Fläche vollkommen blank geblieben war.

d) Messing: Der Gewichtsverlust betrug $1,5 \text{ mg/cm}^2$ in 24 Stunden. Das Ergebnis überrascht nicht, da das Zink, das bekanntlich in Messing vorhanden ist, eine Verbindung NaZn_{12} bildet. Ein zweiter Versuch von 24 Stunden Dauer ergab einen Gewichtsverlust von 2 mg/cm^2 .

Nichtmetalle wurden ebenfalls untersucht, die durchweg schlechte Eigenschaften gegen Natrium zeigten.

- Klimmerit quoll auf und verbrannte an einigen Stellen.
- Quarz wurde sehr trocken und spröde, schmolz auch teilweise an.
- Fibrit russte sehr stark.
- Kalk russte stark und verschmolz sehr bald.

Thermische Eigenschaften:

In folgender Zusammenstellung wurden die thermischen und chemischen Eigenschaften von Na und K dem Wasser gegenübergestellt. Zum Vergleich sind die Werte einiger im Motorenbau üblicher Metalle angeführt.

Sym- bol.		Atom- gew.	Schmelz- te	Schmelz- pkt.	Sied- pkt.	Spez. Wärme	Wärmeleitfng.	Lin. Ausd. Koeffiz.	Quadr. Ausd. Koeffiz.
Na	Natrium	23,00	0,976	97,5	880	0,290 (27°) 0,325 (95°)	0,327	0,00472	0,000278
K	Kalium	39,10	0,865	63	762	0,182	0,237	0,00483	0,0002991
Al	Aluminium	26,97	2,70	658	1800	0,209 (0°) 0,237 (200°)	0,506	0,004283	
Cu	Kupfer	63,57	8,93	1083	2310	0,0939	0,931	0,001698	
Mg	Magnesium	24,32	1,74	650	1120	0,2475 (17/100)	0,376	0,00426	
Fe	Eisen	55,84	7,86	1530	2450	0,1045	0,120	0,00093	
Zn	Zink	65,37	7,10	419	918	0,0939 (0/100)	0,2653	0,00427	
H ₂ O	Wasser	18,01	1,00	0	100	1,00 (15°)	0,143 (20°) 0,161 (72°)		0,00024

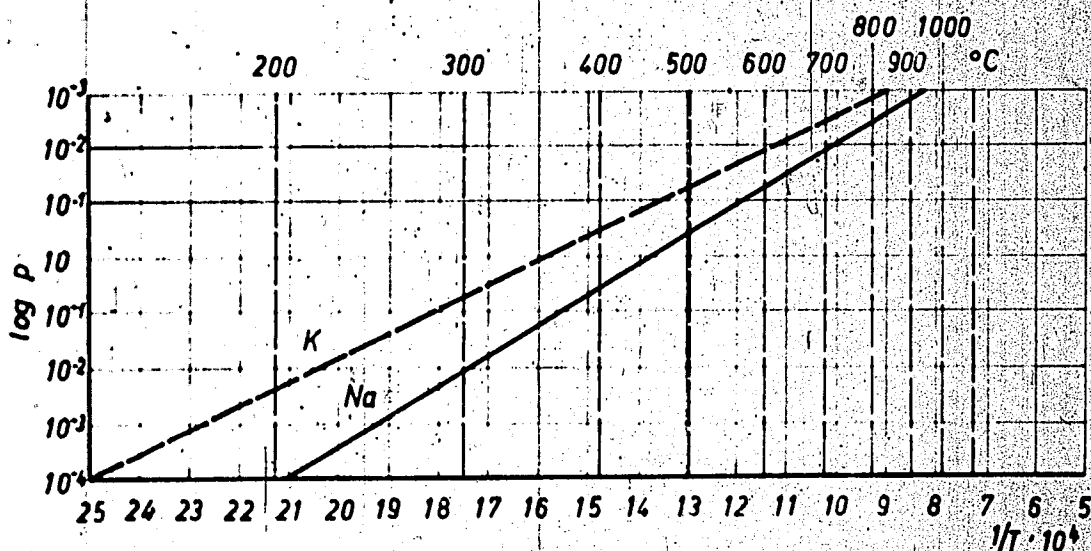
Die Angaben über die Schmelzwärmen sind in der Literatur verschieden.

Sie betragen für:

Na bei 97°	31,7 cal/g	bei 98°	27,2 cal/g
K bei 58°	15,7 "	bei 64°	64,6 "
Na bei 0°	80,0 "		

Die spezifische Wärme des Na und K ist geringer als die des Wassers, die Wärmeleitfähigkeit (berechnet) höher. Man könnte somit also Vorteile gegenüber Wasserkühlung erzielen. Es bestehen aber Schwierigkeiten in Bezug auf die Kühltemperaturen. Bei Wasserkühlung hat man die Höchsttemperatur durch den Siedepunkt des Wassers bzw. des Wasser-Glycolgemisches automatisch gegeben (10- bis 150°C). Na und K sind aber erst bei 880° bzw. 762°C. Über die Siedepunkte der Na/K-Legierungen kann nichts ausgesagt werden. Auf jeden Fall liegen diese Temperaturen so hoch, dass die Kühltemperaturen durch andere Massnahmen begrenzt werden müssen. Über die Dampfdrücke von Na und K gibt das folgende Bild Auskunft.

Bild 2: Dampfdruckkurven von Na und K



Sofern nicht die oben erwähnte Legierung von ca. 70% K mit 30% Na verwendet wird, muss beim Anlassen des kalten Motors auf den festen Zustand des Kühlmittels Rücksicht genommen werden.

Bei besonderer Frage sind die Dichtungen. Sämtliche geprüften Dichtungen wurden stets angegriffen. Es käme hier nur Metalledichtungen in Frage, ausgenommen Blei (schon!). Am günstigsten scheint die Anwendung von Kupferdichtungen anzusehen. Auch Aluminium ist brauchbar.

Die Reaktionsfähigkeit wird bei Anwendung von Natrium als Kühlmittel hervorgehoben. Bei Beschädigungen, z.B. Beschuss des Kühlsystems bedeutet der Natriumkontakt eine zusätzliche Brandgefahr für das Fahrzeug. In dieser folgenden Versuch gemacht: Auf ca 300°C erhitztes Natrium wurde in der Luft gesprengt. Dabei entzündete es sich z.T. schon bei der Luft und verbrannte auf der Erde mit einer grossen Geschwindigkeit. Diese starke Reaktionsfähigkeit ist zwar bei dem in Frage kommenden Natrium gegeben, aber sicher nicht zu vernachlässigen.

Werkstoffprüfung

Es fand Korrosionsversuche von Natrium an verschiedenen Metallen statt. Die Ergebnisse sind gegeben den größten Angriff bei Aluminiumlegierungen. Bei anderen Metallen sind geringe Angriffe zu sehen. Bei Messing verhältnismässig wenig. Bei Zinn, Zink, Eisen, Nickel, Kupfer und Silber ist der Angriff sehr gering. Eisen, Zinn und andere Metalle des Fe werden besonders.

Beifüge