

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

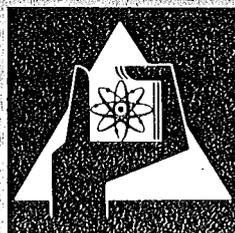
Mai 1975

KFK 2135

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

**Materialfragen zum externen Core-Catcher
für natriumgekühlte Reaktoren**

O. Götzmann



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

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2135

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Materialfragen zum externen Core-Catcher
für natriumgekühlte Reaktoren

von

O. Götzmann

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zusammenfassung

Für die externe Core-Catcher-Auffangwanne gibt es, was das Material betrifft, zwei grundsätzlich verschiedene Lösungsmöglichkeiten:

1. eine Barriere aus einem Material mit hoher Schmelztemperatur,
2. eine Wanne mit vergleichsweise niedrig schmelzendem Material, jedoch mit hoher Löslichkeit für den Brennstoff.

Für das erste Konzept werden Materialien gesucht, deren Schmelzpunkt um oder über der Temperatur der Kernschmelze liegt. Wahrscheinlich schon aus metallurgischen Gründen wird die Kernschmelze eine Temperatur nicht höher als etwa 2500 bis 2800°C haben. Aus Gründen der Verträglichkeit mit der Schmelze sind als Wannenauskleidung nur einige hochschmelzende Oxide verwendbar.

Für das zweite Konzept erscheinen Basalt oder Beton, sofern sie wasser- und kalkfrei sind, durchaus brauchbar. Graphit ist zwar auch ein hochschmelzender Werkstoff, durch sein Verhalten mit der Schmelze ist er jedoch eher in die zweite Gruppe einzuordnen. Durch die Reaktion mit Graphit kann die Kernschmelze möglicherweise bis auf Temperaturen von etwa 1100°C flüssig gehalten werden. Die CO-Entwicklung aus dieser Reaktion dürfte ertragbar bleiben. Die Reaktion ist endotherm.

Laborversuche zum Verhalten von Core-Catcher-Materialien haben ergeben, daß Natrium in Sinterkörper aus UO_2 mit Dichten bis 90% TD bei Temperaturen über 200°C eindringt. Es kann dabei zur Zerstörung der Sinterlinge kommen. Die Auslagerung an feuchter Luft hat UO_2 -Tabletten nicht viel geschadet. Auch nach einem Jahr war keine merkliche Schwellung oder Zerstörung der Sinterkörper zu beobachten.

Auch in Kunstkohle- und Graphitkörper dringt Natrium ein. Nur durchgraphitisiertes Material wird dabei nicht zerstört.

Materials problems related to the core catcher of sodium cooled reactors

Abstract

There are in principal two possible solutions for the external core catcher as far as materials are concerned.

1. A barrier consisting of a material with a high melting point,
2. a tray of comparatively low melting material with a high solubility for the fuel.

In case of the first concept one has to look for materials whose melting temperatures are above the temperature of the molten core. Based on metallurgical reasons it seems very likely that the molten core does not exceed a temperature in the range between 2500 and 2800°C. Due to the compatibility situation with the molten core only a few high melting oxides will be suitable as liner materials for a core catcher.

In the second case basalt or concrete, if free of water and lime, are suitable materials. Graphite is a high melting material, however, due to its behaviour with the molten core it should be listed under the second group. By the reaction of graphite with the core materials the melt can be kept liquid down to temperatures of around 1100°C. The evolution of CO by this reaction should be supportable. It is an endothermal reaction.

Experiments on the behaviour of core catcher materials have shown that sodium is capable of penetrating into sintered bodies of UO₂ with densities of 90% TD at temperatures higher than 200°C. This may lead to the desintegration of these bodies. The exposure to moist air has not done much harm to UO₂ pellets of densities from 80 to 90% TD. Even after one year of exposure, swelling or desintegration could not be observed. Sodium is also capable of penetrating into bodies of synthetic carbon and graphite. Only well graphitized material will not be destroyed.

Inhalt

1. Einleitung
2. Die Temperatur der Kernschmelze
3. Hochschmelzende Materialien für resistente Schichten
 - 3.1 Metalle
 - 3.2 Carbide
 - 3.3 Boride und Nitride
 - 3.4 Oxide
4. Materialien für "Opfer" - Schichten
 - 4.1 Basalt, Beton und Glas
 - 4.2 Graphit
5. Einige Versuche zum Verhalten von Core-Catcher-Materialien
 - 5.1 UO₂-Tabletten an feuchter Luft
 - 5.2 Gesinterte UO₂-Körper in Natrium
 - 5.3 Verhalten von Graphit mit Natrium
 - 5.4 Schlußfolgerungen aus den Versuchen
 - 5.4.1 Aus Versuchen mit UO₂-Tabletten
 - 5.4.2 Aus Versuchen mit Kohlenstoffkörper (Graphit)

1. Einleitung

Um beim Betrieb von Reaktoren die öffentliche Sicherheit zu gewährleisten, wird u.a. auch der hypothetische Fall betrachtet, daß der ganze Reaktorkern zusammenschmilzt, den Druckbehälter durchdringt und den Boden des Reaktorgebäudes erreicht. Damit die geschmolzene Kernmasse nicht weiter in die Erde eindringen kann, muß eventuell eine Auffangvorrichtung gebaut werden, die die Kernmasse zurückhält und gleichzeitig auch Ansammlungen von kritischen Massen verhindert. Wenn auf eine besondere Kühlung der Auffangvorrichtung verzichtet wird (Zwangskühlung), übersteigen die Anforderungen bei der Handhabung von geschmolzenen Kernmassen wegen der dabei auftretenden Temperaturen die Fähigkeiten herkömmlicher Konstruktionsmaterialien. Eine Auffangvorrichtung mit Zwangsumlaufkühlung hat immer den Nachteil, daß die Frage offen bleibt, was passiert wenn die Kühlung ausfällt!

Für die externe Core-Catcher-Auffangwanne gibt es, was das Material betrifft, zwei grundsätzlich verschiedene Lösungsmöglichkeiten:

1. Eine Barriere aus einem Material mit hoher Schmelztemperatur, möglichst über der der Core-Schmelze, so daß die Schmelze in einem geometrisch vorgegebenen Raum bleibt.
2. Eine Wanne aus einem Material, das durch Auflösung oder Reaktion mit dem Brennstoff die Wärmequellendichte herabsetzt und dadurch die Ausbreitung der Schmelze begrenzt.

Für beide Konzepte ergeben sich unterschiedliche Materialprobleme. Während für das zweite Konzept auch relativ niedrig schmelzende Materialien Verwendung finden können, wird für das erste Konzept ein Material mit hohem Schmelzpunkt gesucht. Die Höhe der Schmelztemperatur dieses Materials richtet sich nach der Temperatur, die die Kernschmelze erreichen kann. Über die mögliche Temperatur der Kernschmelze gibt es noch viele Spekulationen. Obwohl die Bestimmung dieser Temperatur in erster Linie ein Problem der Wärmeproduktion und Wärmeabführung ist, dürften auch einige materialkundliche Fragen interessant sein.

2. Die Temperatur der Kernschmelze

Der Kern besteht zunächst aus Brenn- und Brutstoff, Stahl und Natrium. Der Brennstoff selbst setzt sich zusammen aus UO_2 , PuO_2 und den Spaltprodukten. Für die Beurteilung des chemischen Verhaltens des Brennstoffs kann man sich im wesentlichen auf die Kenntnisse über das UO_2 stützen, da das Plutoniumoxid sich ähnlich verhält. Die Spaltprodukte, obwohl verantwortlich für die Nachzerfallswärme, machen weniger als 1% aus und beeinflussen das chemische Verhalten praktisch nicht.

Es ist einfach, einzusehen, daß die Temperatur dieses Materialgemenges im Bereich zwischen 1400°C und um 3000°C liegen muß. Die Schmelztemperaturen der Hüll- und Strukturstähle betragen je nach Zusammensetzung 1385 bis 1430°C . Diese Temperatur muß die Schmelze haben, sonst hätte sie nicht den Druckbehälter passiert. Der Siedepunkt von UO_2 wird je nach Autor und Zusammensetzung mit 3200 bis 3800°C angegeben, wobei der untere Wert wahrscheinlich zutreffender ist. Höhere Temperaturen wird die Schmelze nicht erreichen können. Da der Siedepunkt von Natrium 892°C beträgt, befindet sich kein metallisches Natrium in der Schmelze. Über 3000°C wird sich auch kein Stahl mehr in der Schmelze befinden. Der Siedepunkt für Stahl liegt sehr wahrscheinlich unter 3000°C . Für Chrom beträgt der Siedepunkt 2665°C , für Nickel 2730°C und für Eisen 3000°C .

Der Schmelzpunkt von stöchiometrischem UO_2 wird mit 2880°C angegeben. Bei Uran-Plutoniumoxidmischungen wird die Schmelztemperatur niedriger. Für 30% Plutoniumoxid stellt sie sich auf 2700 bis 2750°C ein. Eine merkliche Verdampfung von UO_2 setzt bei Temperaturen um 2300°C ein (Gesamtdruck 10^{-3} - 10^{-2} atm). Bei stöchiometrischem und überstöchiometrischem Oxid besteht die Dampfphase im wesentlichen aus UO_3 , so daß allein schon die Verdampfung einen reduzierenden Effekt hat. Erst bei einem O/U-Verhältnis von 1,99 siedet Uranoxid kongruent. Eine weitere Reduzierung des O/U-Verhältnisses kann durch Sauerstofftransport über flüchtige Metalloxide hin zum kälteren Natrium stattfinden. Das unterstöchiometrische Uranoxid hat einen tieferen Schmelzpunkt. Für die Zusammensetzung $\text{UO}_{1,7}$ erniedrigt er sich auf ungefähr 2500°C . Läßt man also

den Brennstoff genügend lange ausdampfen und über ein Sauerstofftransportvehikel mit dem kälteren Natrium reagieren, dann kann sein Erstarrungspunkt auf Werte sinken, die beträchtlich unter dem allgemein angenommenen liegen.

Werden all diese Fakten berücksichtigt, kommt man zu dem Schluß, daß die Temperatur der Kernschmelze zwischen 2500°C , der niedrigsten Schmelztemperatur des Brennstoffs, und etwa 2800°C liegen wird. Bei höheren Temperaturen ist die Verdampfung von Kernschmelzenkomponenten, vor allem des Stahls, so hoch, daß die Wärmeabfuhr größer wird als die Nachzerfallswärme der Spaltprodukte. Daß sie eine Temperatur von 3550°C hat, wie in einer amerikanischen Studie angenommen wird /1/, ist wenig plausibel. Vor allem wird es sich dann nicht mehr um ein Gemisch von Stahl und Brennstoff handeln. In dieser Studie wurde der Siedepunkt von Stahl offensichtlich irrtümlich mit 3550°C angenommen.

Statt einer Schmelze kann es sich auch um einen Brei von geschmolzenem Stahl mit noch teilweise festem Brennstoff handeln. In diesem Fall könnte die Temperatur auch unter 2500°C liegen. Je nach der geometrischen Anordnung der Kernbruchstücke ist aber durch die Nachzerfallswärme eine Aufheizung über den Schmelzpunkt des Brennstoffs möglich.

Für eine Wanne, die diese Schmelze auffangen könnte, kämen demnach Materialien in Betracht, deren Schmelztemperaturen um oder über 2800°C liegen. Die Auswahl ist selbstverständlich beschränkt, vor allem wenn noch berücksichtigt werden muß, daß diese Materialien keine chemische Reaktion mit der Schmelze eingehen dürfen (die evtl. zu tieferen Schmelzpunkten führen) und zu erträglichen Kosten verfügbar sein müssen. In der Tabelle 1 wird eine Zusammenstellung von verschiedenen hochschmelzenden Materialien gegeben. Es handelt sich dabei um recht unterschiedliche Stoffe. Im folgenden soll ihre Eignung als Linermaterial eines Core-Catchers diskutiert werden.

| | | | | | |
|------------------|-------------------|-----------------|---------|--------------------|-------|
| Metalle | W | 3380 | Boride | HfB ₂ | 3240 |
| | Re | 3170 | | HfB | 3240 |
| | Ta | 3000 | | TaB ₂ | 3200 |
| | Mo | 2620 | | ZrB ₂ | 3050 |
| Carbide | HfC | 3890 | | NbB ₂ | 3050 |
| | TaC | 3880 | | ZrB | 2996 |
| | ZrC | 3540 | | TiB ₂ | 2920 |
| | NbC | 3500 | | β-WB | 2860 |
| | Ta ₂ C | 3330 | | W ₂ B | 2770 |
| | TiC | 3140 | Nitride | TaN | 3360 |
| | WC | 2870 | | HfN | 3305 |
| | VC | 2810 | | BN | 3000 |
| | AlC ₃ | 2800 | | ZrN | 2980 |
| | SiC | 2700 | | TiN | 2930 |
| | MoC | 2690 | Oxide | ThO ₂ | 3220 |
| | Mo ₂ C | 2687 | | HfO ₂ | 2900 |
| ThC ₂ | 2655 | UO ₂ | | 2880 | |
| | | MgO | | 2850 | |
| Graphit | | 3720 | | ZrO ₂ | 2710 |
| | | | | ThZrO ₄ | >2800 |

Tabelle 1: Schmelztemperaturen in °C einiger hochschmelzender Stoffe

3. Hochschmelzende Materialien für resistente Schichten

3.1 Metalle

Im allgemeinen lassen sich Metalle am besten als Werkstoffe verwenden. Es gibt drei Metalle, die Schmelzpunkte über 2800°C erreichen: Wolfram, Rhenium und Tantal. Rhenium ist vom Preis her gesehen praktisch ein Edelmetall und dürfte als Konstruktionswerkstoff außer Betracht liegen. Die anderen sind auch nicht gerade billig, erfahren aber größere technische Verwendung. Als Wannenauskleidungen für einen Core-Catcher sind sie jedoch ungeeignet,

da sie mit Stahl zu niedrig schmelzenden Verbindungen und Eutektika reagieren /2/. In Kontakt mit Stahl dürften Wolfram wie auch Tantal sogar bei Temperaturen unter 2000°C noch aufschmelzen.

3.2 Carbide

Unter den Carbiden gibt es Stoffe mit den höchsten Schmelzpunkten. Hafniumcarbid (HfC) und Tantalcarbid (TaC) schmelzen erst bei Temperaturen um 3900°C . Schmelzpunkte über 3000°C haben auch noch die Carbide des Zirkoniums und Titans. Bei den genannten Verbindungen handelt es sich um relativ stabile Carbide; ihre freie Bildungsenthalpien liegen zwischen -30 und -40 kcal/gAt.C. Die Reaktion mit UO_2 zu CO ist jedoch beim Schmelzpunkt des Oxides schon merklich (Gleichgewichtspartialdruck von $\text{CO} = 0,1$ bis 1 atm, s. Abb.1), d.h., bei dieser Temperatur wird eine Schicht aus den hochschmelzenden Carbiden von der Schmelze angegriffen. Die Carbide haben allgemein einen größeren Homogenitätsbereich, so daß sie Legierungen mit den Komponenten der Kernschmelze bilden können, die tiefere Schmelzpunkte haben. Auch können die Carbide von Stahl angegriffen werden, da die drei Hauptlegierungskomponenten der Stähle, Eisen, Chrom und Nickel, mit den Carbiden Eutektika bilden. Diese Eutektika liegen zwar auf der metallreichen Seite /13/, da es sich aber in der Kernschmelze um eine große Menge an Stahl handelt, kann auch eine beträchtliche Menge an Carbid aufgelöst werden. Die Verwendung von Carbiden dürfte sich jedoch schon aus wirtschaftlichen Gründen verbieten. Teuer sind die Produkte, noch teurer aber wäre die Herstellung von Bauelementen, um eine Auffangwanne zu bauen, denn dicke Carbidkörper könnten nur über Sintern hergestellt werden.

3.3 Boride und Nitride

Auch die Boride der Metalle Hafnium, Tantal, Zirkonium, Niob und Titan haben Schmelzpunkte über 2800°C . Wie bei den Carbiden besteht aber auch mit den Boriden die Gefahr der chemischen Wechselwirkungen mit den Komponenten der Kernschmelze. Außerdem ist die Boridtechnologie noch wenig erforscht. Bauelemente aus Boriden dürften sehr teuer sein.

Die nominellen Schmelzpunkte der Nitride von Tantal, Hafnium, Zirkon und Titan liegen ebenfalls über 2800°C . Diese Schmelzpunkte werden jedoch nur unter erhöhtem Stickstoffdruck erreicht. D.h., ihre Zersetzungsdrücke sind bei der Schmelztemperatur von UO_2 sehr hoch. Es werden sich niedriger schmelzende Gemische bilden, die ebenfalls in Wechselwirkung mit den Kernkomponenten treten. Über die wirtschaftliche Verwendung von Nitriden dürfte das gleiche gelten wie bei den Carbiden und Boriden.

3.4 Oxide

Das einzige Oxid mit einem Schmelzpunkt über 3000°C ist Thoriumoxid (ThO_2). Die nächsten binären Oxide mit hohen Schmelzpunkten sind HfO_2 , UO_2 , MgO und ZrO_2 . Der Schmelzpunkt von ZrO_2 liegt mit 2700°C für eine Verwendung als Auskleidungsmaterial schon etwas tief. Möglicherweise könnte aber ein Zirkonat in Betracht gezogen werden. Von den Komplexoxiden scheinen die Zirkonate die höchsten Schmelzpunkte zu haben. Für Thoriumzirkonat (ThZrO_4), das offensichtlich die höchste Schmelztemperatur hat, wird ein Schmelzpunkt von $\geq 2800^{\circ}\text{C}$ angegeben /3/.

Die chemischen Wechselwirkungsmöglichkeiten der Oxide mit Komponenten der Kernschmelze sind im allgemeinen geringer als die der vorher besprochenen Materialien. Zwischen Thoriumoxid und Uranoxid besteht eine gegenseitige vollständige Mischbarkeit auch im festen Zustand. Je nach UO_2 -Gehalt im ThO_2 kann der Schmelzpunkt bis auf den des UO_2 reduziert werden. An der Grenzfläche Schmelze/Wanne könnte deshalb ein Aufschmelzen der ThO_2 -Wanne durch die überhitzte Schmelze stattfinden. Für diesen Vorgang wären nun aber nicht die Wärmetransportverhältnisse in das Wannenmaterial verantwortlich, sondern die Auflösungsgeschwindigkeit des ThO_2 im flüssigen UO_2 . Diese wiederum hängt ab von der ThO_2 -Konzentration, die sich unmittelbar an der Grenzfläche aufbauen kann, und damit von den Materialtransportvorgängen in der Kernschmelze. Sofern die Temperatur an der Grenzfläche den Schmelzpunkt von ThO_2 nicht überschreitet, sind also nicht der Wärmetransport, sondern Materialtransportvorgänge für das Wandern der Schmelzfront bestimmend.

Da die Temperatur der Kernschmelze möglicherweise tiefer liegt als der Schmelzpunkt des stöchiometrischen UO_2 , kann auch Uran-dioxid als Auskleidung einer Auffangwanne dienen. Bei einer überhitzten Schmelze könnte jedoch das Fortschreiten der Schmelzfront aufgrund der Wärmetransportverhältnisse an und in die Wanne relativ rasch erfolgen. Ähnlich liegen die Verhältnisse mit Zirkonoxid. Bei hohen Temperaturen besteht zwischen ZrO_2 und UO_2 eine vollständige Mischkristallreihe. Der Schmelzpunkt für die 50%-Mischung liegt etwa 100°C tiefer als für reines ZrO_2 /4/. Das Aufschmelzen von ZrO_2 durch die Kernschmelze dürfte daher etwas früher erfolgen als bei UO_2 . In Bezug auf den Schmelzpunkt würde man besser mit dem Thoriumzirkonat fahren. Allerdings sind die chemischen Wechselwirkungsmöglichkeiten des Zirkonats noch nicht bekannt. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß sein Schmelzpunkt durch die Kernschmelze erniedrigt wird.

Magnesiumoxid hat zwar noch einen relativ hohen Schmelzpunkt; es reagiert jedoch mit vielen Oxiden zu niedrig schmelzenden Verbindungen oder Eutektika, so auch mit UO_2 . In Kontakt mit flüssigem UO_2 dürfte der Schmelzpunkt von MgO bis auf nahezu 2000°C reduziert werden /5/.

Verglichen mit den Carbiden sind die Oxide, mit der Ausnahme von Hafniumoxid, billig. Baugerechte Formkörper (Ziegelsteine) mit den Abmessungen $22,5 \times 11 \times 6$ cm für CaO stabilisiertes Zirkonoxid kosteten 1973 $\text{§ } 15,--/\text{Stck.}$ (die CaO -Stabilisierung erniedrigt allerdings den Schmelzpunkt). Für Thoriumoxidpulver wurde nach einem "quick-check" bei mehreren Herstellern in den USA in 1973 ein Preis von $\text{§ } 5$ bis $10,--/\text{kg}$ ermittelt /6/. Abgereichertes UO_2 -Pulver kostet "fast nichts" /7/.

Es wäre jedoch verfehlt, anzunehmen, daß die Verwendung von UO_2 besonders wirtschaftlich wäre. Die Herstellung von kompakten, größeren Formkörpern aus UO_2 dürfte wesentlich teurer sein als aus ZrO_2 oder ThO_2 . Da sich die beiden letzten Oxide nicht mehr weiter aufoxidieren lassen, können Formkörper praktischer beliebiger Größe aus diesen Materialien durch Schlickern und anschließendes Brennen hergestellt werden. UO_2 dagegen reagiert mit Sauerstoff oder sauer-

stoffabgehenden Stoffen zu höheren Oxiden. Formkörper aus UO_2 müssen daher aus Pulver gepreßt und anschließend bei hohen Temperaturen unter Schutzgas gesintert werden. Dieser Prozeß ist nicht nur sehr teuer, sondern ermöglicht auch die Herstellung von Formkörpern nur mit begrenzten Abmessungen. Nach den letzten Informationen /8/ können nur Körper in Streichholzsachtelgröße hergestellt werden, wenn Dichten von etwa 90% TD gefordert werden. Wegen der weiteren Aufoxidationsmöglichkeit ist auch die Lagerung von UO_2 nicht problemfrei. Für ZrO_2 und ThO_2 dagegen gibt es keine Probleme.

Die Herstellung von Formkörpern aus Thoriumzirkonat ($ThZrO_4$) dürfte ähnlich einfach sein wie für ThO_2 oder ZrO_2 . Da dem ZrO_2 sowie so ein Stabilisator zugesetzt werden muß (zur Unterdrückung von Phasenumwandlungen), bietet sich die Zumischung von ThO_2 praktisch von selbst an. Erfahrungen hierüber sind aber noch nicht bekannt.

4. Materialien für "Opfer" - Schichten

Für die zweite Konzeption eines Core-Catchers (Verdünnung des Brennstoffs) werden Materialien gesucht, die bei möglichst tiefer Temperatur mit dem Brennstoff eine Schmelze bilden. Dem Konzept liegt der Gedanke zugrunde, daß durch die Lösung des Brennstoffs in einer Schmelze eine Verdünnung der Wärmequellen erreicht wird. Dadurch ist auf natürliche Weise eine bessere Kühlung der Kernschmelze möglich und die Ansammlung kritischer Massen kann verhindert werden. Dabei sollte es belanglos sein, ob der Brennstoff durch die direkte Lösung im Core-Catcher-Material verdünnt wird oder ob durch eine Reaktion des Brennstoffs mit dem Wannenmaterial eine Verdünnung durch die andere Kernkomponente, dem Stahl, möglich ist, wie es später am Graphit gezeigt wird.

Da ein Teil der Wannenauskleidung bei dieser Prozedur verloren geht, also geopfert wird, wird in der amerikanischen Literatur von einem "sacrificial layer" gesprochen. Allerdings findet man in den entsprechenden Arbeiten auch die hochschmelzenden Oxide als "sacrificial bed materials" aufgelistet, da angenommen wird, daß eine Core-Catcher-Wanne ohne Zwangskühlung immer teilweise von der Kernschmelze kon-

sumiert wird. Offensichtlich wird von einer höheren Temperatur der Kernschmelze ausgegangen.

Auf die Problematik der Schmelzfrontausbreitung, die im wesentlichen auf Annahmen über die Wärmetransportvorgänge beruht, soll hier nicht eingegangen werden. Diese wurden in mehreren Arbeiten schon behandelt /1,8 u.a./.

4.1 Basalt, Beton und Glas

In den bisherigen Arbeiten, die Core-Catcher-Auffangvorrichtungen nach dem zweiten Konzept behandelten, wurden als Materialien Basalt, Beton und Glas in Erwägung gezogen. Diese Materialien sind ein Gemenge aus verschiedenen Oxiden. Hauptbestandteil ist Siliziumoxid, das im Basalt und Beton zu etwa 50 Gew.% und in den in Betracht gezogenen Gläsern zu etwa 70 bis 80 Gew.% enthalten ist. In Basalt und Beton ist das Siliziumoxid im wesentlichen Bestandteil von Komplexoxiden mit Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO und andere. Es handelt sich also um ein Gemenge aus Silicaten. Der Schmelzpunkt von Basalt und Beton liegt im Bereich zwischen 1150 und 1200°C. Die Löslichkeit von UO_2 in flüssigem Basalt wird bei 1550 C mit 5 bis 7 Gew.% und bei 2200°C mit 50 bis 55 Gew.% angegeben /8/. Eine Basaltschmelze mit gelöstem UO_2 erstarrt bei 1100°C. Nicht-aufgelöste UO_2 -Partikel sammeln sich am Boden der Schmelze.

Eine nennenswerte Wärmeentwicklung infolge einer chemischen Reaktion zwischen der Kernschmelze und dem Wannenmaterial wird nicht auftreten. Wer eine Natrium-Siliziumoxidreaktion befürchtet, muß folgendes berücksichtigen:

- SiO_2 ist im Basalt und Beton schon zu über 60% als Silicat gebunden und steht zu weiteren Reaktionen mit nennenswerter Wärmefreisetzung nicht mehr zur Verfügung.
- Nur Natriumoxid (Na_2O) reagiert mit Siliziumoxid, nicht aber metallisches Natrium, selbst wenn es geringe Sauerstoffverunreinigungen hat (10 ppm O_2).
- Die Wärmefreisetzung bei der Oxidation von Natrium ist fast doppelt so groß, wie die der erst danach möglichen Reaktion zu Natrium-Silicat.

Man muß also verhindern, daß Sauerstoff Zutritt zum Natrium hat, wenn man eine zusätzliche Wärmeproduktion durch chemische Reaktionen verhindern will, egal ob Siliziumoxid anwesend ist oder nicht.

4.2 Graphit

Graphit gehört eigentlich zu den hochschmelzenden Stoffen. Wegen seines Verhaltens mit der Kernschmelze ist er aber, wie in diesem Kapitel noch ausgeführt werden soll, in die Materialgruppe einzuordnen, die eine Verdünnung des Brennstoffs und ein Flüssighalten der Kernschmelze bis auf relativ niedere Temperaturen ermöglicht.

Eine Auffangwanne für die Kernschmelze aus Graphit mutet zunächst etwas abwegig an, da jeder weiß, daß bei der Herstellung von Uran-carbid UO_2 und Kohlenstoff unter CO-Abgabe reagiert. Eine größere CO-Freisetzung wird erst bei Temperaturen über $1700^\circ C$ stattfinden. Erst dann ist eine Reduktion des UO_2 zu metallischen Uran bzw. UC_2 und CO bei CO-Partialdrucken von $\geq 0,01$ atm möglich (vergl. Abb.1).

Graphit bietet einige ins Auge fallende Vorteile. Der Schmelzpunkt ist sehr hoch. Die Verdampfung unterhalb des Schmelzpunktes ist gering. Es ist ein in der Technik weit verbreiteter und relativ billiger Baustoff. Formkörper lassen sich in beliebiger Größe herstellen.

Die gute Wärmeleitfähigkeit ermöglicht es, den Graphit als Baumaterial für eine Auffangwanne mit Zwangsumlaufkühlung zu verwenden. Zumindest im stationären Fall kann die Grenzflächentemperatur Kernschmelze/Wanne auf dem Niveau gehalten werden, bei dem eine Reaktion zwischen Brennstoff und Graphit praktisch nicht stattfindet /9/.

Bei Temperaturen um den Schmelzpunkt des UO_2 ist die Reaktion zwischen Graphit und dem Brennstoff schon sehr stark. Die Gleichgewichtspartialdrucke von Kohlenmonoxid betragen hier einige hundert Atmosphären. Für den äußeren Reaktorbehälter sind solche Drucke natürlich untragbar. Eine Stoffbilanzrechnung ergibt jedoch, daß auch bei einer heftigen Brennstoff-Graphitreaktion im Core-Catcher noch erträgliche CO-Drucke zu erwarten sind. Im SNR 300 werden

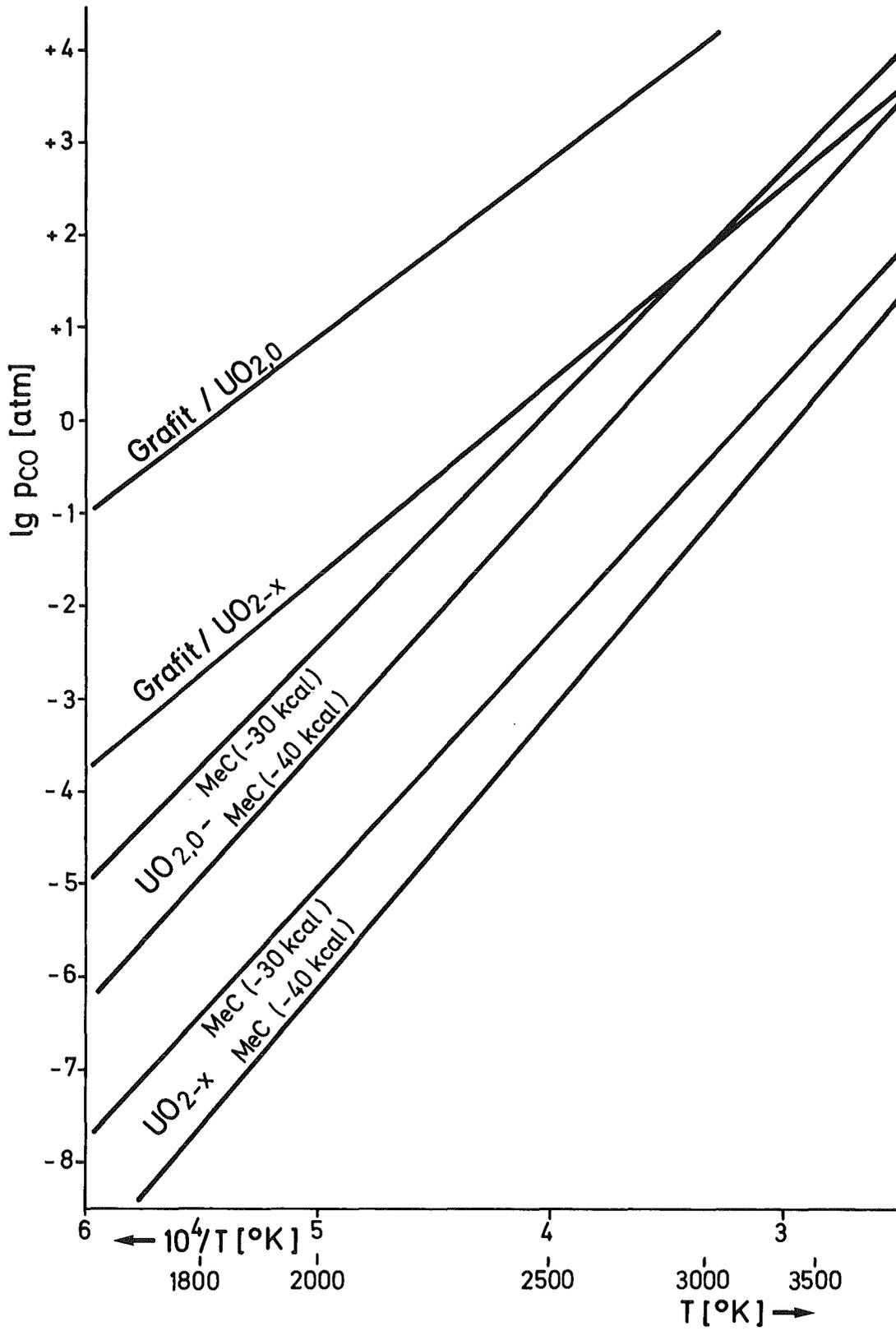


Abb. 1: Gleichgewichtsdruck von Kohlenmonoxid über Gemischen aus UO_2 und Carbiden bzw. UO_2 und Graphit.

20,5 t Brenn- und Brutstoff vorhanden sein. Der Sauerstoffgehalt beträgt etwa 2,43 t (= 11,8 Gew.%). Dieser Sauerstoff reagiert mit dem Graphit zu maximal $3,4 \cdot 10^3 \text{ Nm}^3 \text{ CO}$ (Verunreinigungen der Core-Catcher-Atmosphäre oder des Natriums mit Sauerstoff spielen, verglichen mit dem Sauerstoff, der vom Brennstoff geliefert wird, eine untergeordnete Rolle). Das freie Volumen der Reaktorcontainments beträgt ca. 10000 m^3 . Bei Raumtemperatur entwickeln diese $3,4 \cdot 10^3 \text{ Nm}^3 \text{ CO}$ im Containment demnach einen Druck von knapp einer halben Atmosphäre. Die mittlere Gastemperatur im Containment wird nach dem Durchschmelzen des Kerns etwa 500 bis 600°C betragen, so daß die zusätzliche Druckentwicklung aus der Reaktion zu CO etwa 1 atm beträgt. An der vollständigen Reduktion des Brenn- und Brutstoffes würden sich etwas weniger als 2 t Graphit beteiligen. Weitere 2 t Graphit müßten für die Reaktion des Urans zu UC_2 zur Verfügung gestellt werden. Der Verlustanteil am einzubringenden Graphit würde demnach 3,5 bis 4 t betragen; das wären bei einer Dichte des Graphits von $1,7 \text{ g/cm}^3$ etwas mehr als 2 m^3 Graphit.

Eine Druckerhöhung um etwa 1 atm ist jedoch für die Containmentauslegung nach Aussagen des Reaktorherstellers zu groß. Möglicherweise wird aus reaktionskinetischen Gründen diese maximale Druckerhöhung nicht eintreten. Da jedoch kinetische Abschätzungen immer etwas unsicher sind, vor allem wenn es sich um ein Vielstoffsystem handelt, über dessen physikalisches Verhalten nur mehr oder weniger spekulative Vorstellungen bestehen und dessen Temperaturzustand ebenfalls nicht bekannt ist, lohnt es sich, eine thermodynamische Betrachtung über die Situation in dem gegebenen Vielstoffsystem anzustellen. In dem hier vorliegenden Fall genügt für die CO-Druckentwicklung eine Betrachtung des Systems Kohlenstoff-Sauerstoff-Natrium (vergl. Abb.2 u.3). Aus dieser Betrachtung erkennt man, daß unter Gleichgewichtsbedingungen kein hoher CO-Druck entstehen kann. In der Abb.2 sind die Phasenverhältnisse für tiefe Temperaturen aufgezeigt, in der Abb.3 die Verhältnisse bei hohen Temperaturen. Bedeutung für diese Betrachtung hat praktisch nur die Abb.3. Natriumoxalat - $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ - und Natriumkarbonyl - $\text{Na}_6(\text{CO})_6$ - existieren nur bei tieferen Temperaturen. Natriumcarbid, oder korrekter ausgedrückt Natriumacetylid - Na_2C_2 - zersetzt sich

Abb. 2: Mögliches Zustandsdiagramm
des Systems Na-C-O
T~400 K

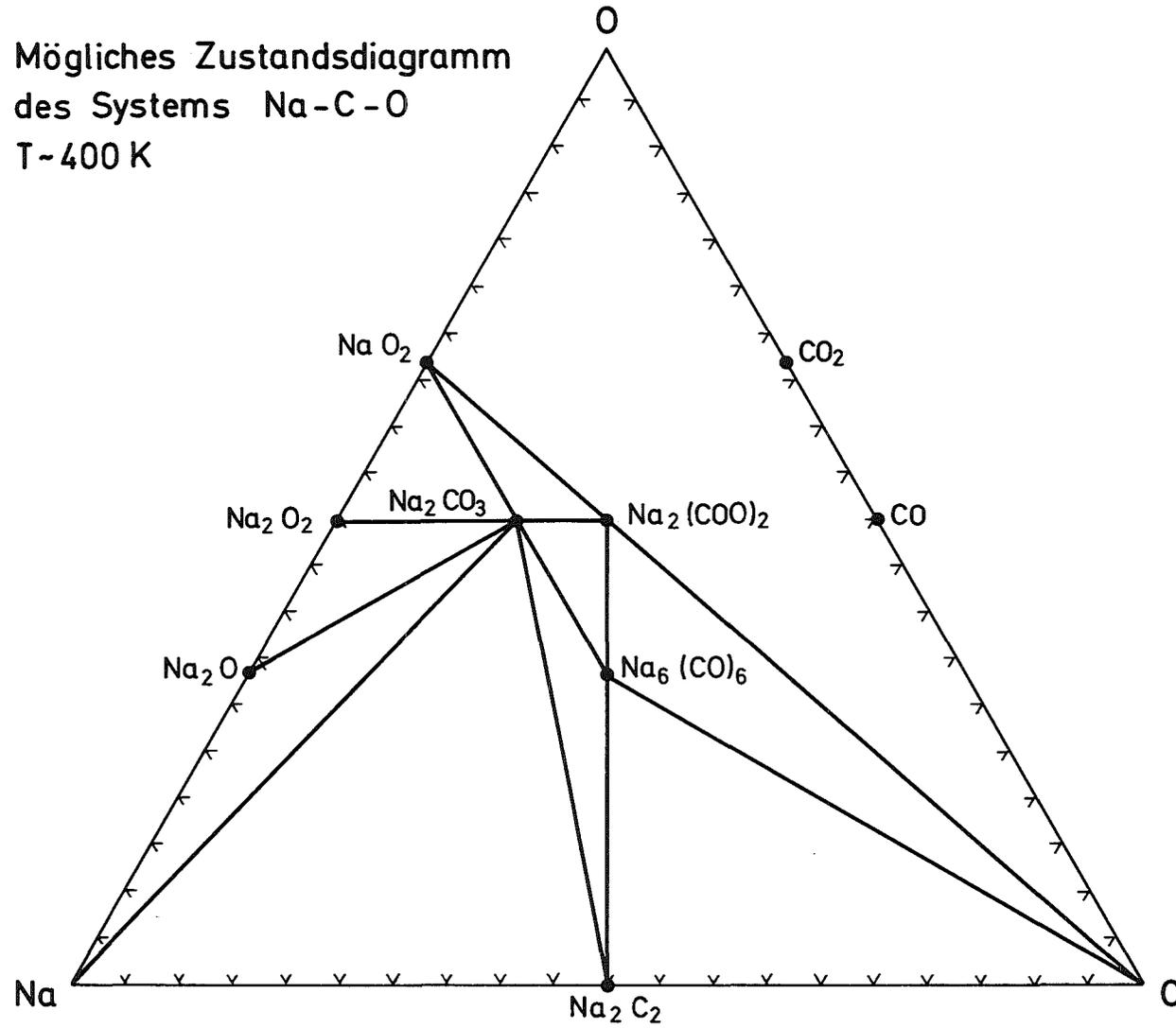
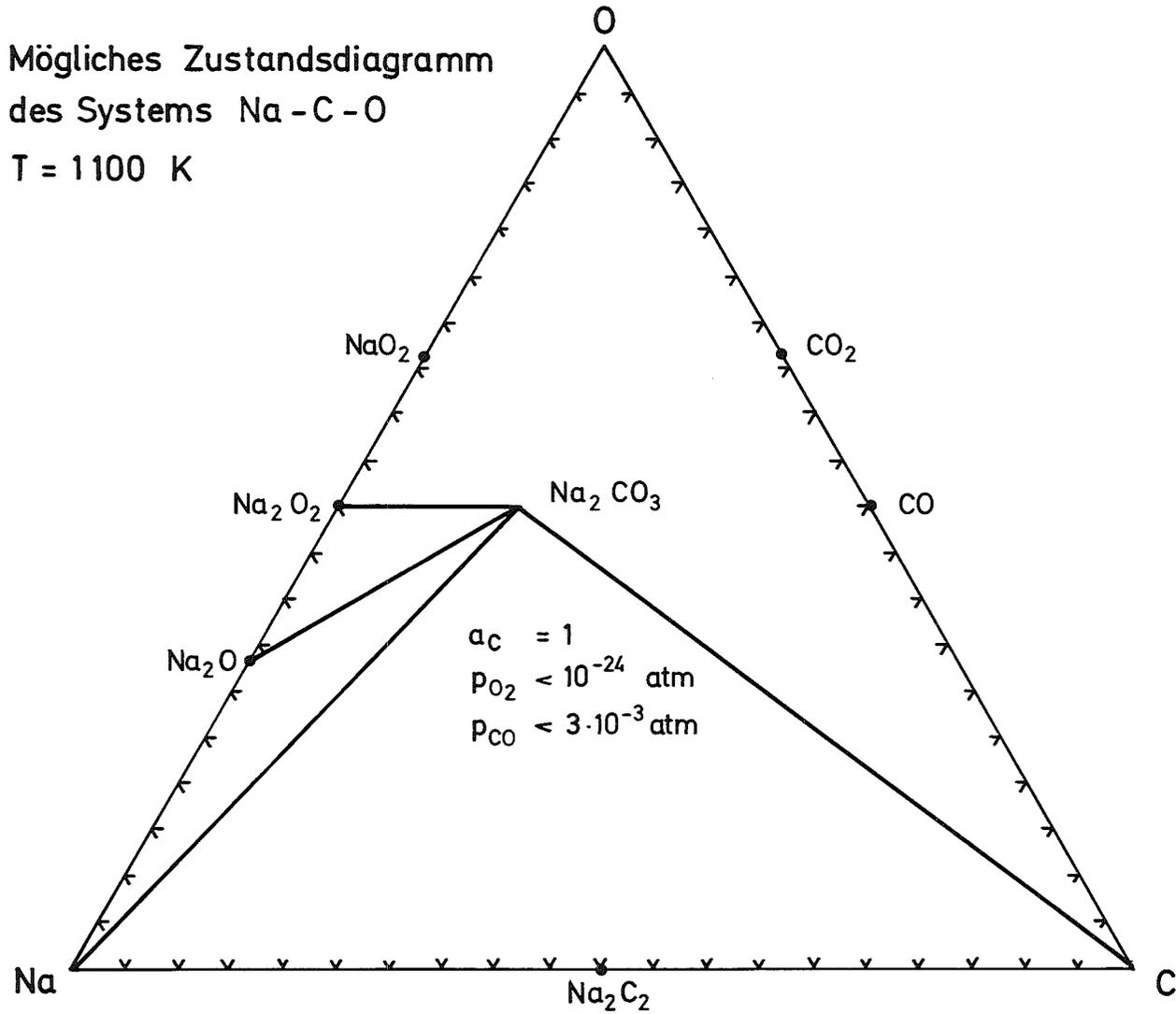


Abb. 3: Mögliches Zustandsdiagramm
des Systems Na - C - O
T = 1100 K



bei 760°C in seine Elemente /10/. Bei höheren Temperaturen ist praktisch nur das Natriumcarbonat - Na_2CO_3 - stabil.

Die Randbedingungen für den Zustand des Dreistoffsystems sind im Falle der Core-Schmelze dadurch charakterisiert, daß genügend Graphit als Core-Catcher-Material vorhanden ist, um unter den möglichen Reaktionsbedingungen immer die Kohlenstoffaktivität von 1 aufrechtzuerhalten. Der Brennstoff reagiert mit einem Teil des Graphits zu CO , im ungünstigsten Fall vollständig. Das Natrium, von dem sich etwa 350 m^3 (= 300 t) im System befindet, verdampft im Kontakt mit dem heißen Brennstoff bzw. der Core-Schmelze. An Stellen des Containments mit Temperaturen unter 900°C wird es kondensieren. Sowohl der Natriumdampf wie auch das kondensierte Natrium reagiert mit dem CO . Bei hohen Temperaturen zu Na_2CO_3 , bei tieferen Temperaturen auch zu anderen Produkten, wie sie in der Abb.2 angegeben sind. Zur Bestimmung des maximalen CO -Drucks, der sich im System aufbauen kann, muß man die Sauerstoffaktivität kennen. Die Kohlenstoffaktivität ist wegen der Anwesenheit von Graphit bei jeder Temperatur gleich 1. Entsprechend den Randbedingungen befinden wir uns in dem Bereich des Systems, der in Abb.3 durch die Linien $\text{Na} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ abgegrenzt wird. An jedem Punkt dieses Bereichs herrscht eine Sauerstoffaktivität, die unter derjenigen liegt, die zur Bildung von Na_2O notwendig ist. Bei 1100°K (827°C) entspricht sie einem Sauerstoffdruck von 10^{-24} atm. Bei diesem Sauerstoffdruck und einer Kohlenstoffaktivität von 1 stellt sich bei 1100°K ein CO -Gleichgewichtsdruck von $3 \cdot 10^{-3}$ atm ein. Beendet sich also irgendwo im Containment kondensiertes Natrium in Mengen von etwa 1% der ursprünglich eingebrachten Gesamtnatriummenge, dann dürfte sich nach dem Reaktorunfall kein CO -Druck von über 0,01 atm einstellen.

Nach der vollständigen Reaktion des UO_2 mit dem Graphit der Wannenauskleidung befindet sich in der Schmelze nur noch UC_2 und Stahl. Dieses Gemisch wird erst bei Temperaturen um oder sogar unter 1100°C erstarren. Auch wenn die Reaktion nicht vollständig abläuft, wird ein großer Teil bis zu dieser Temperatur flüssig bleiben, da Urancarbid und Stahl über 1000°C zu flüssigen Phasen reagieren /11/.

Auf diese Weise - Reaktion mit dem Stahl - wird zumindest ein Teil des Brennstoffs auch erheblich verdünnt.

Graphit bietet metallurgisch also alle Vorzüge eines niedrig schmelzenden Materials wie Basalt, Beton und Glas. Nach Ablauf der Reaktion und nachdem auch der Stahl an Kohlenstoff gesättigt ist (evtl. Reaktion zu $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ und Fe_3C) verbleibt eine Barriere, die auch noch am Verdampfungspunkt der Schmelze, nach den heutigen Kenntnissen zu urteilen, intakt bleiben sollte. Die Reaktion von UO_2 mit Kohlenstoff zu CO und UC_2 ist stark endotherm (etwas mehr als 200 kcal je Mol UO_2); die Reaktion von CO mit Natrium zu Na_2CO_3 ist exotherm. Da die Wärmebilanz der ersten Reaktion stärker positiv ist als die der zweiten negativ, ergibt die Gesamtreaktion ein Wärmeentzug von 40 kcal für jedes Mol UO_2 , das an der Reaktion beteiligt ist. Sollten alle 20 t UO_2 mit dem Graphit reagieren, würden $3 \cdot 10^6$ kcal oder 3,5 MWh entzogen bzw. in den Reaktionsprodukten gebunden werden.

5. Einige Versuche zum Verhalten von Core-Catcher-Materialien

Entsprechend der Situation über die Verfügbarkeit und Brauchbarkeit von Liner-Materialien Ende 1973 /12/ wurde vereinbart, Versuche über das Eindringen von Natrium in gesintertes UO_2 , die Sauerstoffaufnahme von gesintertem UO_2 an feuchter Luft und die Verträglichkeit von Graphit mit Natrium durchzuführen. UO_2 wurde damals (1973) als Liner-Material in Erwägung gezogen. Neben der Herstellung von großen Formkörpern wurde die Aufoxidation und der evtl. darauffolgende Zerfall von UO_2 -Sinterkörpern während der langen Lagerung in der Atmosphäre des Core-Catcher-Raumes sowie die mögliche Zerstörung durch einen frühzeitigen Kontakt mit flüssigem Natrium als problematisch betrachtet.

Von Graphit, der als Back-up Lösung angesehen wurde, war bekannt, daß flüssiges Natrium in ihn eindringen kann. Die Möglichkeit erschien jedoch gegeben, daß je nach Dichte und Herstellungsart das Eindringen von Natrium verhindert werden kann, bzw. daß ein solches Eindringen nicht zur Zerstörung des Graphitkörpers führt. Versuche darüber erschienen notwendig.

5.1 UO_2 -Tabletten an feuchter Luft

Sollten Core-Catcher-Wannen mit UO_2 ausgekleidet werden, wird das Material mit einer Atmosphäre, die mehr oder weniger Wasserdampf enthält, über lange Zeit in Kontakt stehen. Durch die Aufnahme von Wasser wird das UO_2 weiter aufoxidiert, möglicherweise wird es rissig und zerfällt. Für die Untersuchung des Verhaltens von UO_2 in feuchter Atmosphäre wurden gesinterte Tabletten in mit Wasserdampf gesättigter Luft bei Raumtemperatur ausgelagert. Die Tabletten wurden von der Fa. NUKEM zur Verfügung gestellt. Sie hatten einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 11 mm. Versuchsparameter war die Dichte mit ungefähr 80% TD (= 8,15 g), 85% TD (= 9,15 g) und 90% TD (= 9,87 g).

Das Ergebnis der Untersuchung ist im Diagramm der Abb.4 dargestellt. In den ersten Tagen der Auslagerung konnte bei allen drei Dichten eine kontinuierliche Zunahme des Gewichts festgestellt werden. Die Gewichtszunahme der Tabletten mit 80 und 85% TD war etwa doppelt so hoch wie die der Tabletten mit 90% TD. Nach einer gewissen Auslagerungszeit ist ein Sättigungswert erreicht worden, und zwar bei der Tablette mit 90% TD nach etwa 20 Tagen mit einem Wert von 0,4%, bei der Tablette mit 85% TD etwa um die gleiche Zeit mit einem Wert von ungefähr 1%. Bei der Tablette mit 80% TD ist auch noch nach 50 Tagen eine deutliche Gewichtszunahme gemessen worden. Es scheint, als ob mit 1,8% der Sättigungswert erreicht worden ist.

Die Gewichtszunahme kam in der Hauptsache durch Adsorption von Wasser zustande. Nachdem alle Proben über 70 Tage in feuchter Luft ausgelagert worden waren, wurden sie der trockenen Laborluft ausgesetzt. Innerhalb von 7 Stunden sind dabei die Gewichtszunahmen bei allen Tabletten auf einen Wert von 0,3 bis 0,4% zurückgegangen. Alle Tabletten blieben während der Auslagerung an feuchter Luft intakt. Es zeigten sich keine Risse oder andere optisch wahrnehmbare Veränderungen an den Tabletten. Eine Schwellung war nicht meßbar.

Die Aufoxidation durch die Auslagerung an feuchter wie an trockener Luft von UO_2 -Sinterkörper ist abhängig von der Tablettendichte. Das

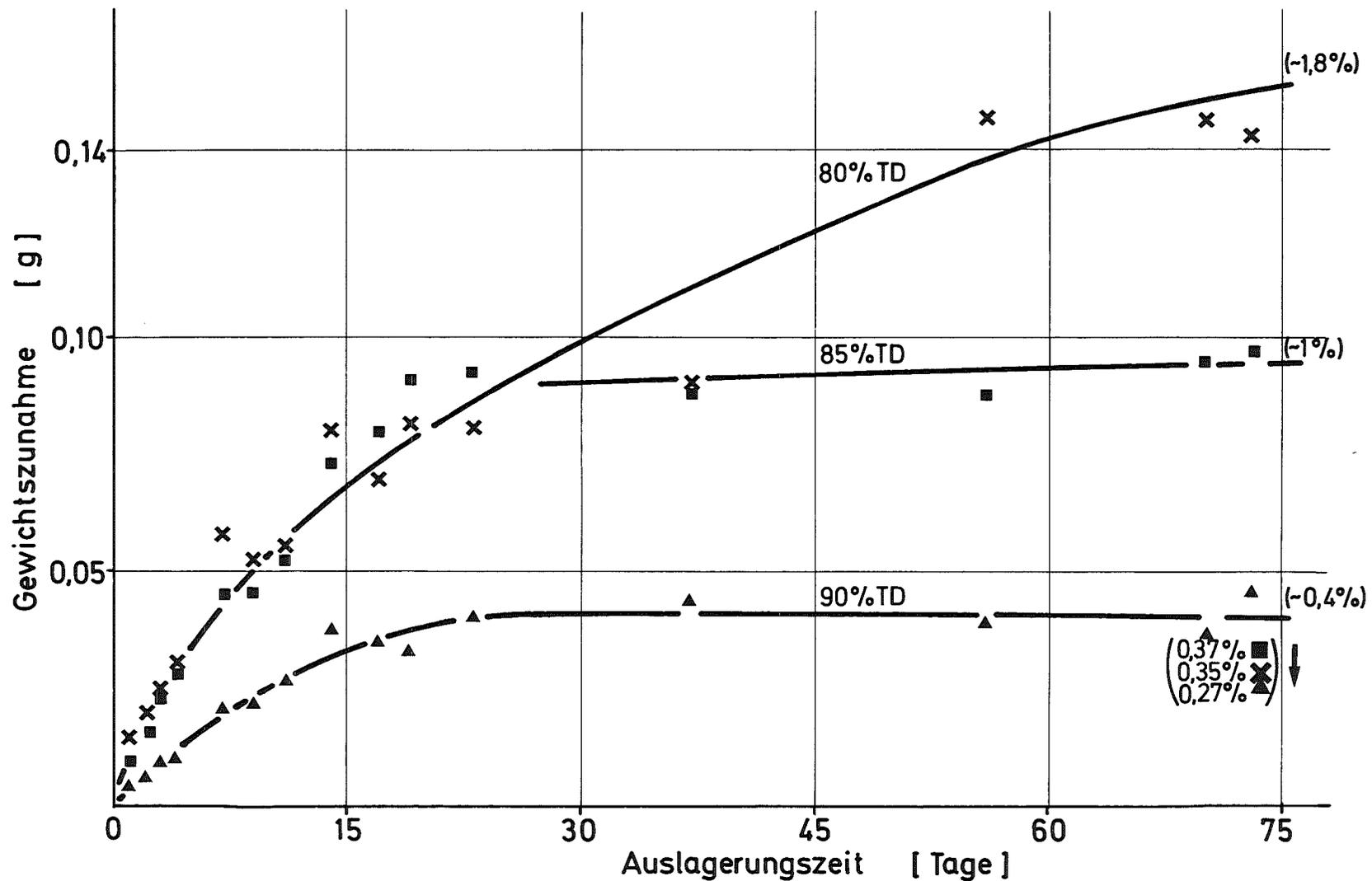


Abb.4: Gewichtszunahme von gesinterten UO_2 -Tabletten an feuchter Luft. In großer Klammer mit Pfeil: Verbliebene Gewichtszunahme bezogen auf Ausgangsgewicht nach Auslagerung an trockener Luft.

O/M-Verhältnis war für alle drei Dichten nach der Herstellung $\leq 2,005$. Während für die 90% TD-Tabletten keine O/M-Erhöhung festgestellt werden konnte, wurden für die 80% TD-Tabletten nach der Auslagerung an feuchter Luft über 1 Jahr ein O/M-Wert von 2,03 gemessen. Die Aufoxidation der 85% TD-Tabletten war nur halb so hoch, wie aus der Tabelle 2 zu sehen ist. Die Auslagerung an trockener Luft, die teils in der Laboratmosphäre, teils im Exikator stattfand, führte bei einer Dichte von 80% nur auf den halben Wert der Sauerstoffzunahme, wie sie nach der Auslagerung an feuchter Luft gemessen wurde.

| Dichte in % TD | Herstellung | O/M-Verhältnis nach | |
|-------------------|--------------|---------------------|---------------------------------|
| | | Luft/Exikator | Auslagerung an feuchter Luft |
| 80 | $\leq 2,005$ | 2,015 | 2,03 |
| 85 | $\leq 2,005$ | - | 2,017 |
| 90 | $\leq 2,005$ | $\leq 2,005$ | $\leq 2,005$ |

Tab. 2: Aufoxidation von UO_2 -Tabletten nach Auslagerung über 1 Jahr

5.2 Gesinterte UO_2 -Körper in Natrium

Für die Untersuchung des Verhaltens von gesintertem UO_2 mit Natrium wurden die gleichen Tabletten von der Fa. NUKEM mit drei verschiedenen Dichten verwendet. Die UO_2 -Tabletten wurden zusammen mit Natrium in Stahlkapseln bei 200, 500, 800 und $900^\circ C$ geglüht.

Nach einer Glühung von 5 h bei $200^\circ C$ war nur die Tablette mit 80% TD etwas angegriffen; die Tabletten mit 85 und 90% Dichte blieben intakt. Bei allen drei Dichtegraden war jedoch nach dem Entfernen des Natriums (mit Methanol) eine Gewichtszunahme festzustellen. Sie war um so stärker je geringer die Materialdichte war. Sie betrug bei der Tablette mit der geringsten Dichte 1,4%, bei der mittleren Dichte 0,5% und nur noch 0,06% bei der Tablette mit 90% TD.

Nach der Glühung bei 500°C über 5 h blieb nur noch die Tablette mit der höchsten Dichte intakt. Die beiden anderen Tabletten waren rissig oder in Teile gesprungen. Bei der unversehrten Tablette ist eine Gewichtszunahme von 0,6% festgestellt worden. Nach der Glühung bei 800°C über 2 h war die Situation ähnlich. Intakt blieb nur die Tablette mit der höchsten Dichte; sie erfuhr eine Gewichtszunahme von 0,8%. Nach 1 h bei 900°C war nur die Tablette mit 80% TD teilweise zerstört; die beiden anderen Tabletten blieben intakt. Die Gewichtszunahme betrug für das 85% dichte Material etwa 1% und für die 90% dichte Probe etwa 0,7%.

Alle UO_2 -Tabletten waren bei Temperaturen über 500°C vom Natrium vollständig durchdrungen worden. Bei 200°C konnte nur bei der 80% dichten Probe ein Eindringen des Natriums bis zu etwa 2 mm festgestellt werden. Bei den beiden anderen Probendichten war bei dieser Temperatur keine Natriumpenetrationszone beobachtet worden.

5.3 Verhalten von Graphit mit Natrium

Bei der Beurteilung von Graphit als Material für die Core-Catcher-Wanne muß auch das Verhalten mit Natrium berücksichtigt werden, da möglicherweise die Auskleidung der Wanne in Kontakt mit flüssigem Natrium kommt, bevor die Coreschmelze niederfällt. Zur Erforschung dieses Verhaltens wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Für eine grobe Abschätzung wurden zunächst mit Graphitsorten, die im Labor vorhanden waren, Glühungen mit Natrium bei Temperaturen zwischen 200 und 800°C über 8 h durchgeführt. Aus den beiden Graphitsorten mit Dichten von $1,72\text{ g/cm}^3$ und $1,94\text{ g/cm}^3$ wurden Tiegel mit einer Wandstärke von 5 mm und Stöpsel zum Verschließen dieser Tiegel hergestellt. In die Tiegel wurde das Natrium eingebracht. Jeweils zwei Tiegel mit unterschiedlicher Dichte wurden in eine verschraubbare Stahlkapsel eingeschlossen und in einem Muffelofen geglüht.

Bei 200°C geschah nicht viel. Sowohl der dichte wie der porösere Tiegel blieben intakt. Beim poröseren Tiegel ist das Natrium in die Poren eingedrungen und konnte an der Außenseite noch nachgewiesen werden. Beim dichten Tiegel war das nicht der Fall.

Bei 400°C zeigte der Tiegel aus dem dichteren Material Sprünge, durch die etwas Natrium nach außen dringen konnte. Der porösere Tiegel blieb intakt, doch ist auch hier Natrium an der Außenseite gefunden worden, das offensichtlich durch die Poren drang. Nach der Glühung bei 600°C war der dichtere Tiegel zersprungen. Das Material war mit Natrium getränkt. Der porösere Tiegel war praktisch noch intakt; er wies nur einen kleinen Sprung auf. Sein Material war ebenfalls mit Natrium getränkt.

Bei 800°C waren beide Tiegel gesprungen und ihr Material mit Natrium durchtränkt.

Graphit mit einer Dichte von 78% TD ist offensichtlich für Natrium bei einer Temperatur von 200°C nicht durchlässig. Weniger dichter Graphit (68% TD) dagegen kann von Natrium schon bei dieser Temperatur durchdrungen werden. In Kontakt mit Natrium scheint dichterer Graphit rißanfälliger zu sein als poröser Graphit.

Für die zweite Versuchsreihe wurden zylindrische Körper aus Kunstkohle und Graphit von der Fa. Sigri Elektrographit, Meitingen, zur Verfügung gestellt. Der Durchmesser und die Höhe der Proben betrug 50 mm. Die Graphit- bzw. Kunstkohlesorten hatten die Bezeichnungen: LN, LS, LH, NI (entspricht LS, jedoch nur gebrannt), 4BDS und 4BDN. Von jeder Sorte wurden 10 Stück mit Achse in Pressrichtung und 10 Stück mit Achse senkrecht zur Pressrichtung geliefert.

In der Tabelle 3 werden einige Eigenschaften dieser Kohlenstoffkörper aufgeführt, die zur Materialcharakterisierung und zur Interpretation des Verhaltens brauchbar sind. Im wesentlichen stammen die Angaben von der Herstellerfirma. Die Rohdichte (geometrische Dichte) wurde an den Probekörpern selbst bestimmt. Die offene Porosität wurde nach der Wassermethode (DIN 51056) ermittelt. Die in Klammern angegebenen Werte sind von uns mit CCl_4 an jeweils einem Probekörper gemessen worden. Die Schwankungsbreiten für die Festigkeitswerte und des elektr. Widerstands ergeben sich aus Messungen parallel und senkrecht zur Preßrichtung.

Der eigentliche Qualitätsunterschied der angeführten Kohlenstoffkörper beruht auf dem Herstellungsvorgang. Das Ausgangsmaterial für solche Kunstkohlekörper ist ein Gemisch aus Kohlekörnern und einem verkokbaren Bindemittel (Teer, Pech u.a.). Zur Herstellung einfacher Kohlekörper werden diese Gemische als gepreßte Formkörper bei ca. 800°C gebrannt. Eine Qualitätsverbesserung wird erreicht, wenn man danach die Kohlekörper nochmals mit dem Bindemittel tränkt (imprägniert) und wieder bei 800°C brennt. Die Imprägnierung kann wiederholt werden. Durch eine Graphitisierungsglühung bei nahezu 3000°C (im direkten Stromdurchgang) werden aus den Kohlekörper Graphitkörper. Die Graphitisierung erkennt man am niederen Wert des elektrischen Widerstands.

4BDN und 4BDS sind Qualitätsbezeichnungen für Kunstkohlen, die zum Bau von Aluminiumbädern angeboten werden. Sie sind nur gebrannt. 4BDS erfuh im Gegensatz zu 4BDN eine Imprägnierung. LN, LS, LH sind Graphitqualitäten, die sich durch die Zahl der Imprägnierungen unterscheiden. LN wurde nicht imprägniert, LS einmal und LH zweimal. Die Kohlesorte mit der Bezeichnung NI wurde hergestellt wie LS, jedoch ohne Graphitisierungsglühung.

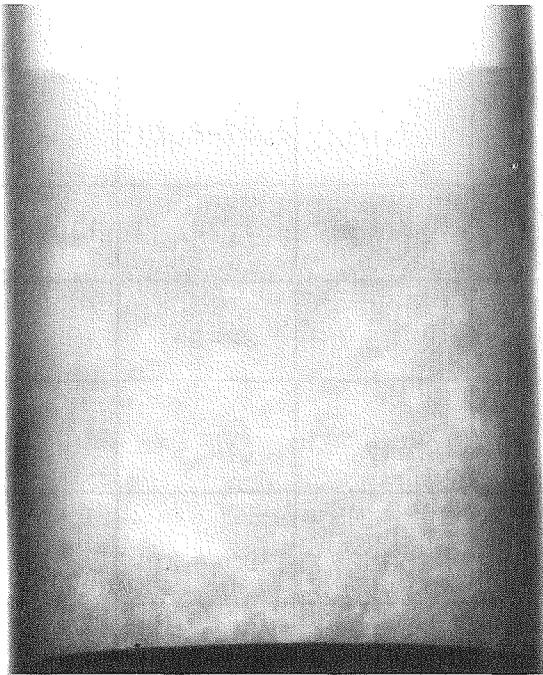
Für unsere Untersuchungen über das Verhalten mit flüssigem Natrium wurden die Körper in den gelieferten Abmessungen in geschlossenen Stahlkapseln im Kontakt mit Natrium über 7 Stunden bei 200, 400, 600 und 900°C geglüht. Die 7 Stunden-Dauer wurde für diese Untersuchungen als genügend betrachtet, da bei einem Unfall mit Kernschmelzen das Natrium höchstens wenige Stunden (die längste Angabe in der Literatur /1/ war 5 Stunden) mit der Wannenauskleidung in Kontakt steht, bevor die Kernschmelze auf den Wannensboden fällt. Zum Ergebnis: Bei 200°C blieben die Proben mit den Bezeichnungen LN, LS, LH und 4BDN in Ordnung. Sie wurden vom Natrium nicht angegriffen. Auch konnte ein Eindringen des Natriums in diese Proben nicht festgestellt werden. Die Proben der Sorten NI und 4BDS wurden durch das Natrium vollständig zerstört. Bei 400°C , wie auch bei den höheren Temperaturen wurden außer NI und 4BDS auch noch die Proben der Sorte 4BDN vom Natrium vollständig zerstört; d.h., es entstand ein Brei aus Kohlepartikeln und Natrium (vergl. Abb.5).

| | 4BDN | 4BDS | LN | LS | LH | NI |
|---|------|------|-----------|----------|-----------|------|
| Wahre Dichte [g/cm ³] | 1,9 | 1,9 | 2,21-2,25 | 2,24 | 2,21-2,25 | |
| Rohdichte [g/cm ³] | 1,54 | 1,6 | 1,58 | 1,69 | 1,72 | 1,68 |
| Porenvolumen ges. [%] | 19 | 16 | 28-30 | 25 | 22-24 | |
| offenes Porenvolumen [%] | 16,5 | 12,5 | (25) | 17 | (14,5) | |
| Druckfestigkeit [kp/cm ²] | 275 | 370 | 200-300 | 250-270 | 300-400 | |
| Biegefestigkeit [kp/cm ²] | 90 | 120 | 60-150 | 90-120 | 150-250 | |
| Zugfestigkeit [kp/cm ²] | - | - | 35-100 | 50-70 | 100-150 | |
| spez.elekt. Widerstand [mm ² /m] | 36 | 33 | 6-12 | 9,5-12,5 | 6-12 | |

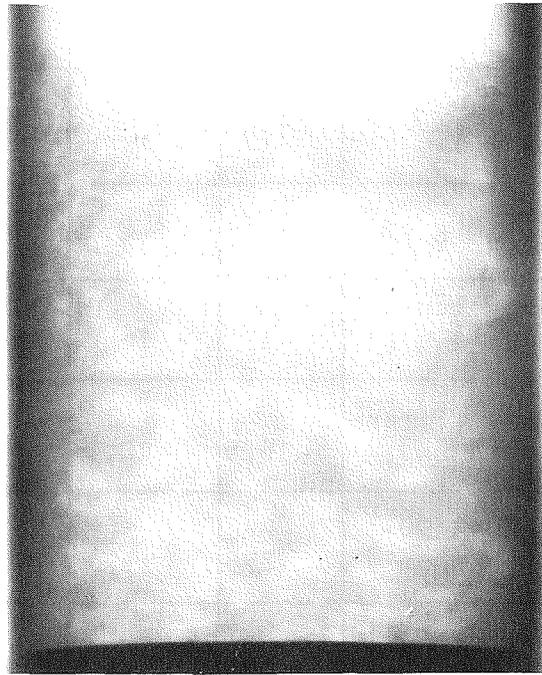
Tab. 3: Eigenschaften der untersuchten Kohlenstoffkörper

Die Proben der Sorten LN, LS und LH erfuhren bei Temperaturen von 400°C und darüber mit dem Natrium unterschiedlich starke Wechselwirkungen, die zu einer Volumen- bzw. Gewichtszunahme führten. Die Zunahme des Volumens und des Gewichts ist für die einzelnen Proben in den Abb.6 und 7 in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur aufgetragen.

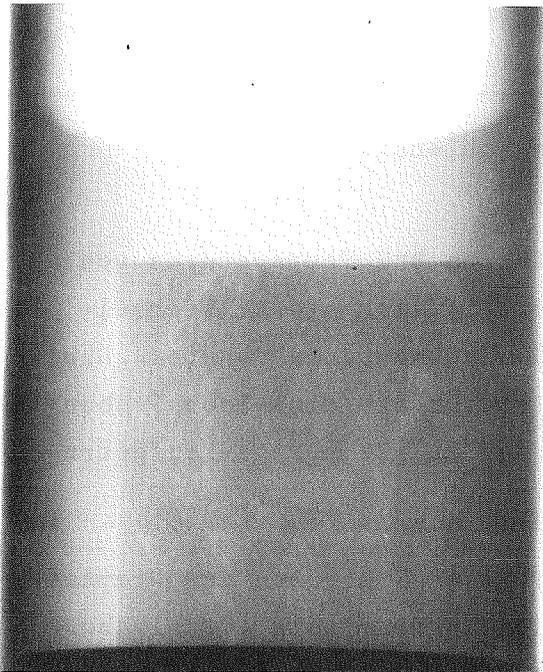
Das eingedrungene Natrium wurde in bestimmten Schichten der Graphitkörper eingelagert. Die Proben erscheinen daher rissig (vergl. Abb.8). Es sind aber, mit einer Ausnahme, keine Teile von den Proben abgesprungen. Die Ausnahme war eine Probe der Sorte LH mit Achse senkrecht zur Preßrichtung, die bei 600°C geglüht wurde und bei der nach der Glühung eine Kante abgeplatzt war. Ihre Gewichtszunahme ist deshalb im Diagramm der Abb.7 nicht aufgeführt. Auch der Wert für die Volumenzunahme (Abb.6) fällt etwas aus dem Rahmen.



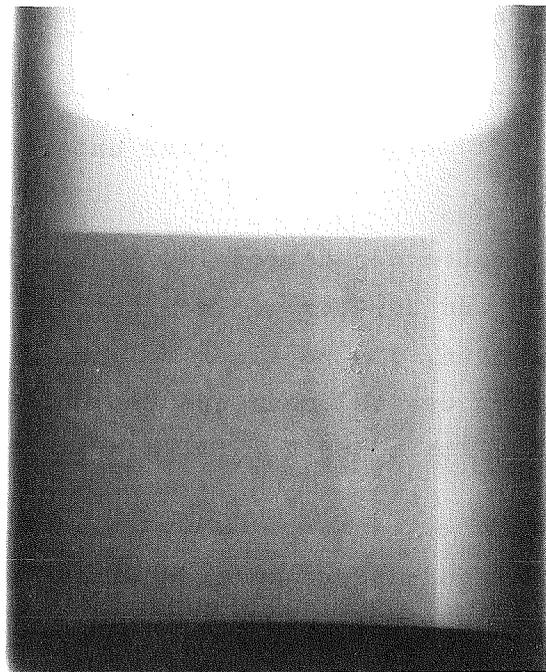
4BDS 200°C



4BDS 900°C



LH II 900°C



LH I 900°C

Abb. 5: Röntgenaufnahmen von Glühkapseln mit Graphitproben in Natrium. Beispiele von zerstörten (obere Reihe) und unzerstörten (untere Reihe) Graphitkörpern

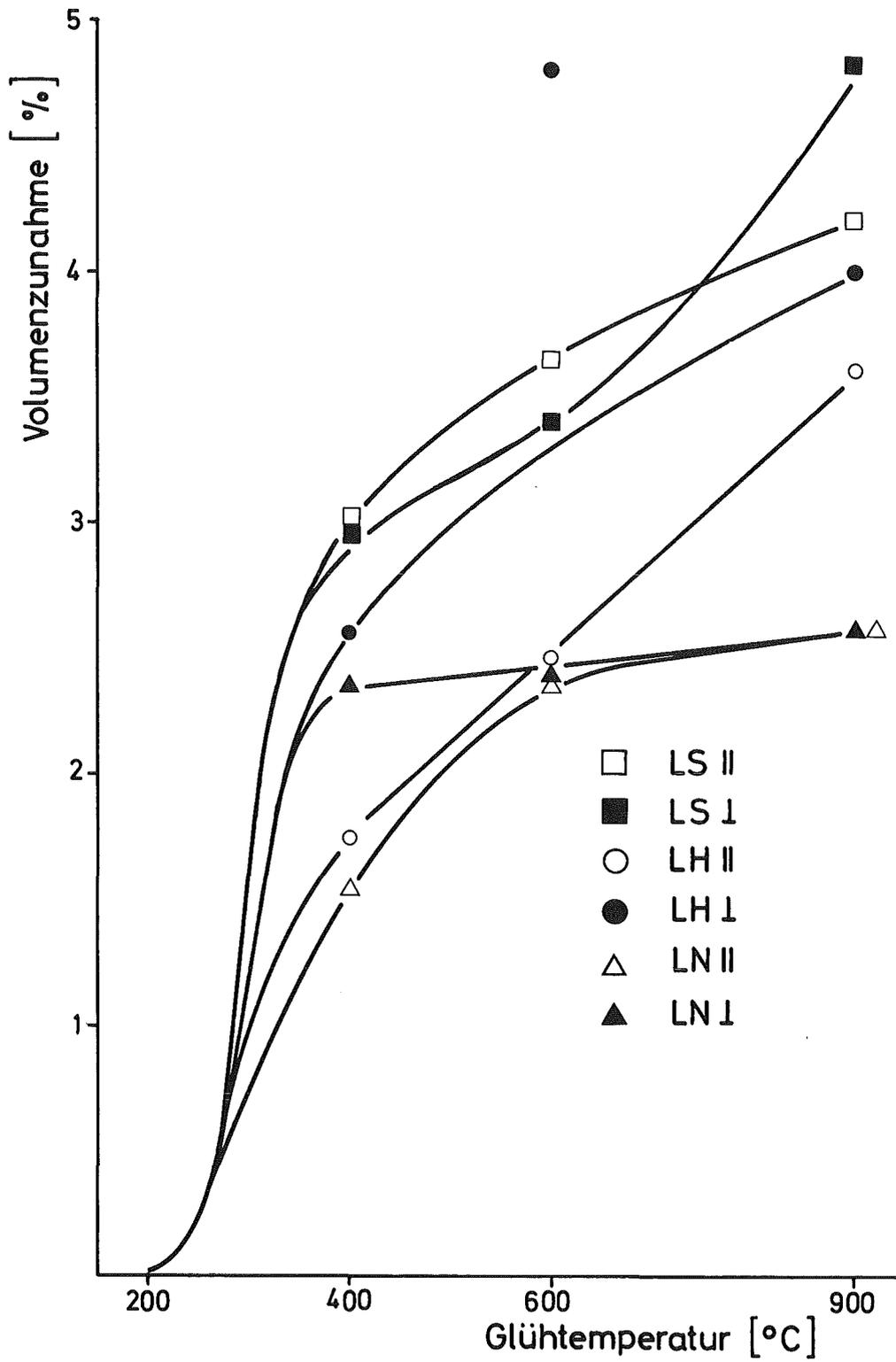


Abb. 6: Volumenzunahme verschiedener Graphitkörper nach Glühung mit Natrium über 7 Stunden

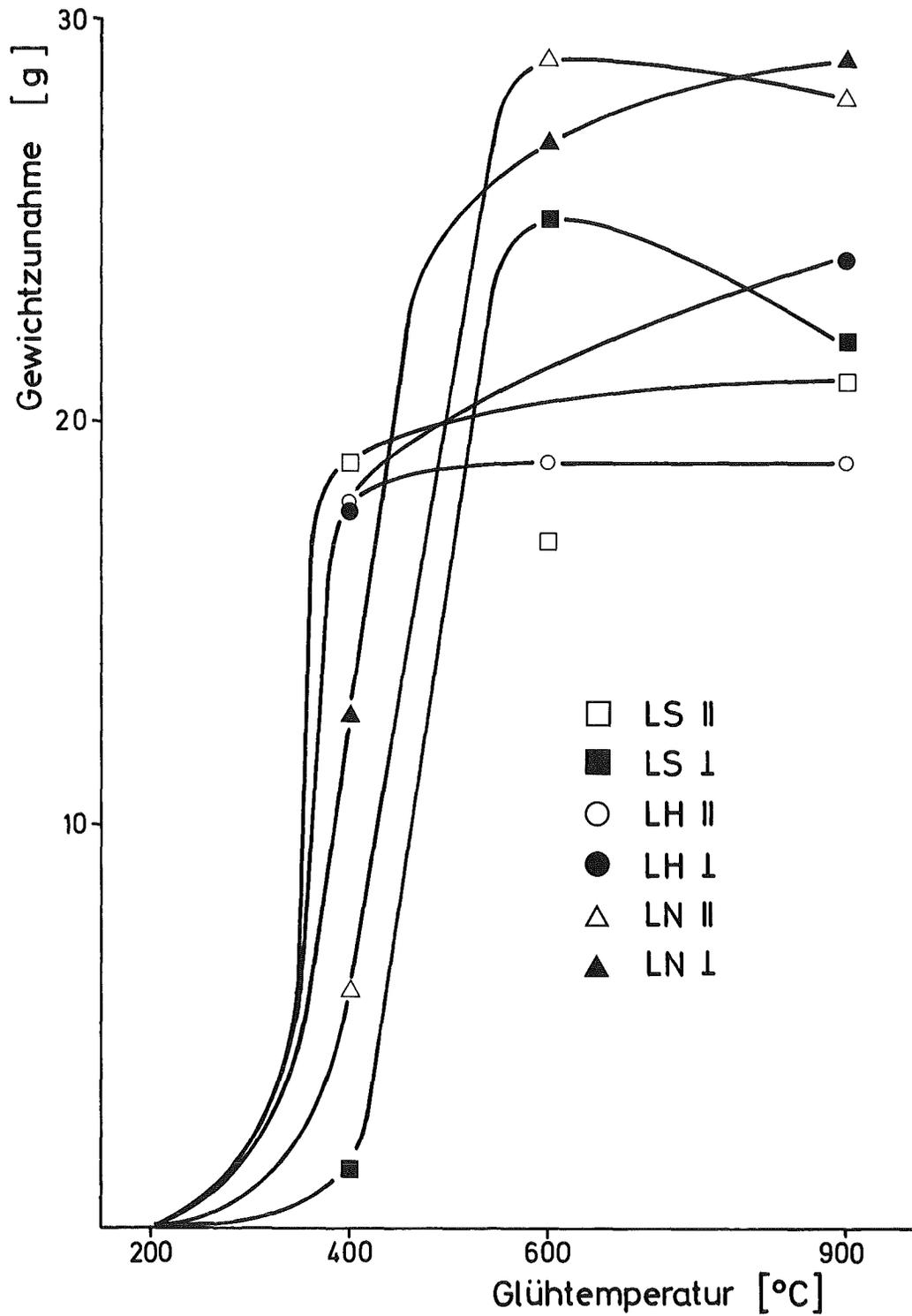
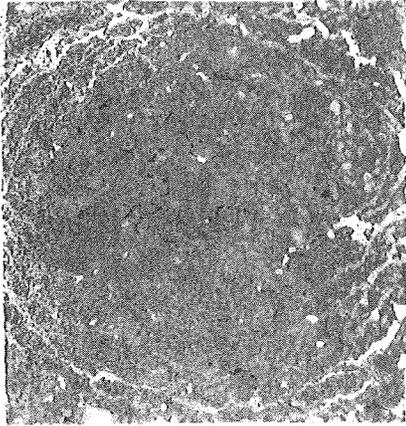
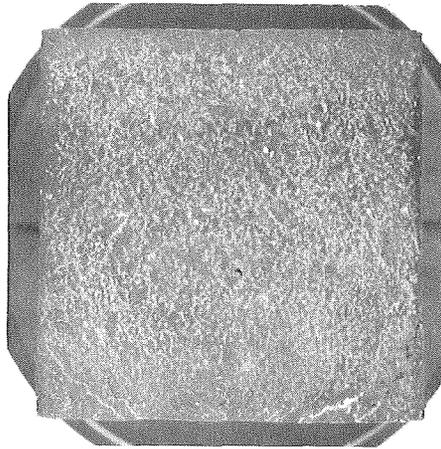


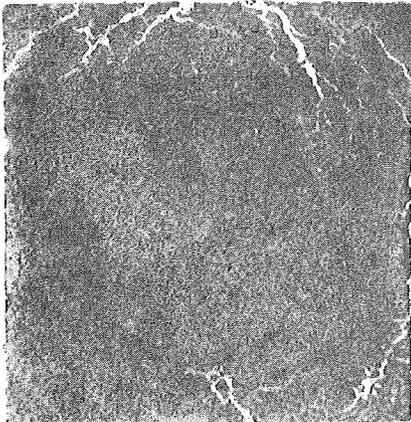
Abb. 7: Gewichtszunahme verschiedener Graphitkörper nach Glühung mit Natrium über 7 Stunden



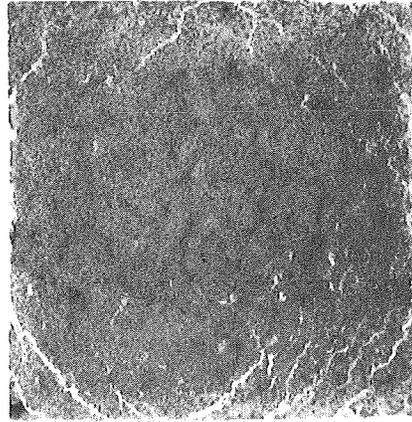
LH ||



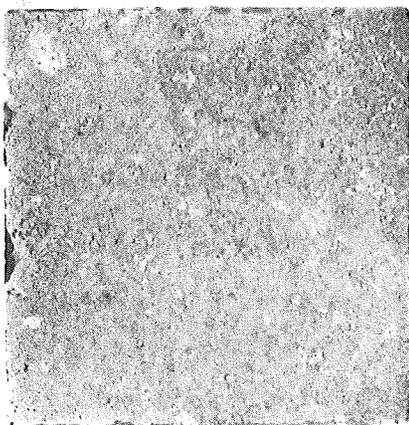
LH ⊥



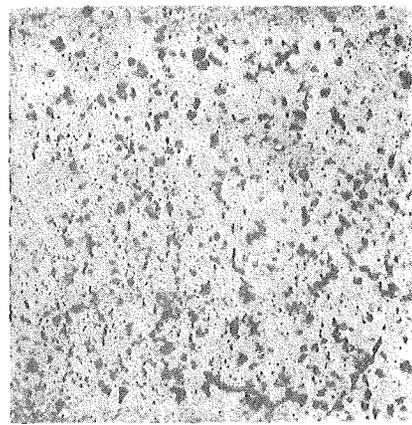
LS ||



LS ⊥



LN ||



LN ⊥

Abb. 8: Schlibfbilder von Querschnitten der Graphitkörper nach der Reaktion mit Natrium über 7 Stunden bei 900°C

|| = Achse parallel zur Pressrichtung

⊥ = Achse senkrecht zur Pressrichtung

Die Proben sehen nach der Glühung bei 900°C nicht schlechter aus als bei 400 und 600°C ; insofern scheint eine Erhöhung der Temperatur keine größere Wechselwirkung zwischen Graphit und Natrium verursacht zu haben. Schon bei 400°C war nach 7 Stunden das Natrium bis zur Mitte der Probe vorgedrungen. Die schnelle Aufheizung auf 1200°C innerhalb 5 Minuten von Proben, die mit Natrium getränkt waren, hat nicht zum Zerplatzen oder Aufreißen dieser Proben geführt. Das Natrium ist lediglich abgedampft.

Zusammenfassend läßt sich das Verhalten der Graphitkörper mit Natrium wie folgt beschreiben:

- Nur durchgraphitisierte Kohlenstoffkörper wurden auch bei Temperaturen über 200°C vom Natrium nicht zerstört. Die Imprägnierung hatte keinen positiven Einfluß auf das Verhalten.
- Für das Verhalten mit Natrium ist nicht das Ausgangsmaterial (vergl. LS mit NI), sondern der Herstellungsvorgang (vergl. 4BDS mit NI) entscheidend.
- Die Schwellung der nicht zerstörten Graphitkörper nahm mit der Glühtemperatur zu.
- Gewichtszunahme und Volumenzunahme verliefen nicht analog. Es besteht also kein Zusammenhang zwischen aufgenommener Natriummenge und Schwellung. Die Proben mit dem größten Porenvolumen, also die der Sorte LN, zeigten die größte Gewichtszunahme aber die geringste Volumenzunahme.
- Proben mit Achse senkrecht zur Preßrichtung erfuhren im allgemeinen eine größere Gewichtszunahme und auch Volumenzunahme als Proben der gleichen Sorte mit Achse parallel zur Preßrichtung.

Der Grund für die unterschiedliche Gewichtszunahme der einzelnen Proben läßt sich sicher auf die unterschiedliche Porosität zurückführen. Die geringere Volumenzunahme bei größerem Porenvolumen oder umgekehrt, die größere Schwellung bei geringerer Porosität, scheint darauf hinzudeuten, daß das eingedrungene Natrium bei geringerer Porosität eine größere "Sprengwirkung" hat als bei großer Porosität. Eine Möglichkeit, die auch aus dem ersten Teil der Untersuchungen über das Graphit mit Natrium (siehe Seite 20) sich anbietet.

Die größere Sprengwirkung des Natriums in den Proben mit geringerem Porenvolumen kann zwei Ursachen haben:

1. ein grenzflächenphysikalischer Effekt (Kapillareffekt)
2. ungenügende Graphitisierung der Proben mit geringer Porosität.

Obwohl die Graphitisierung das entscheidende Merkmal für die Haltbarkeit von Kohlenstoffkörpern im Natrium darstellt, erscheint es als wenig wahrscheinlich, daß die Proben mit geringerer Porosität weniger gut durchgraphitisiert waren als die Proben mit größerer Porosität. Der unter 2. angegebene Grund für das Schwellverhalten dürfte also nicht zutreffend sein.

Eine stärkere Kapillarwirkung auf das Natrium durch die Proben mit geringer Porosität läßt sich dann herleiten, wenn das kleinere Porenvolumen eine kleinere Porengröße aber nicht kleinere Porenzahl bedeutet. Denn dadurch wird das Verhältnis von Porenoberfläche zu Porenvolumen vergrößert. Bei guter Benetzbarkeit kann die höhere Kapillarwirkung der größeren spezifischen Oberfläche nur durch einen höheren Natriumdruck in den Poren ausgeglichen werden, wenn wie hier keine Gravitationskraft überwunden werden muß. Der höhere Natriumdruck wird abgebaut, indem sich die Poren durch Risse vergrößern. Die vermehrte Mikrorißbildung in den Proben geringerer Porosität war wahrscheinlich der Grund für die relativ großen Volumenzunahmen dieser Proben.

5.4 Schlußfolgerung aus den Versuchen

5.4.1 Aus Versuchen mit UO_2 -Tabletten

- Durch die Auslagerung an feuchter Luft werden gesinterte UO_2 -Tabletten nicht zerstört. Eine Volumenzunahme ist nicht meßbar.
- Die Aufoxidation dabei ist gering. Sie hängt von der Sinterdichte ab. Für 90% TD ist sie auch noch nach einem Jahr geringer als die Meßgenauigkeit.
- Die beobachteten Gewichtszunahmen bei der Auslagerung an feuchter Luft sind auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen. Die Wasserad-

sorption erreicht nach einer bestimmten Zeit einen Sättigungswert. Zeitdauer und Höhe des Wertes hängen von der Sinterdichte (Porosität) ab. An trockener Luft wird der größte Teil des Wassers wieder abgegeben.

- Flüssiges Natrium dringt in gesintertertes UO_2 ein. Es kommt dabei i.a. zur Rißbildung und Zerstörung der Tabletten. Die Natriumaufnahme und die Zerstörung der Tabletten nehmen mit steigender Temperatur zu. Es kommt jedoch zu keiner chemischen Reaktion zwischen dem UO_2 und dem (sauerstofffreien) Natrium.
- Höhere Sinterdichte macht die UO_2 -Tabletten resistenter gegenüber dem Eindringen und der Zerstörung durch flüssiges Natrium. Tabletten mit 90% TD blieben bei $500^\circ C$ über 5 h und bei $900^\circ C$ über 2 h intakt.

5.4.2 Aus Versuchen mit Kohlenstoffkörper (Graphit)

- Kunstkohlekörper, die nicht durchgraphitisiert sind, werden von flüssigem Natrium zerstört.
- Graphitkörper nehmen flüssiges Natrium bei Temperaturen über $200^\circ C$ auf, großporige Graphitkörper auch unter $200^\circ C$. Die Aufnahme von Natrium führt zu Gewichts- und Volumenzunahmen, i.a. jedoch nicht zur Zerstörung.
- Graphitkörper mit großer Porosität erfahren im Natrium eine geringere Volumenzunahme als feinporige Körper. Feinporige Körper sind zerstörungsanfälliger als großporige Körper.
- Eine Imprägnierung der Kohlenstoffkörper bringt keine Verbesserung, sondern eine Verschlechterung des Verhaltens mit flüssigem Natrium.

Die Versuche haben zudem gezeigt, möglicherweise auch nur bestätigt, daß poröse Körper durch das Eindringen von Flüssigkeiten aufgrund des Kapillardrucks gesprengt werden können. Die Druckerhöhung in den Kapillaren gegenüber dem Außendruck ist umgekehrt proportional zum Radius der Poren. Körper mit kleinen Poren sind deshalb zerstörungsanfälliger als großporige Körper. Bei den Versuchen mit den

UO₂-Tabletten konnte dies nicht erkannt werden, da die höhere Sinterdichte (und damit auch kleinere Poren) durch eine Verfestigung des Kornverbandes (längere Sinterdauer) erreicht wurde. Bei den Graphitkörpern dagegen wurde die kleinere Porengröße durch das (teils mehrmalige) Imprägnieren vor der Graphitisierung erreicht. Die Festigkeit des Kornverbandes kam erst durch die Graphitisierungsglühung zustande, die für alle Probentypen gleich war.

Literatur

- /1/ G. Jansen, D.D. Stepnewski, J. Nuclear Technology, Vol 17, Jan. 1973
- /2/ Hansen (1958), Elliott (1965), Shunk (1969), Constitution of Binary Alloys
- /3/ J.R. Joiner, jr., et.al., AD 651 435, (1967)
- /4/ Phase Diagrams for Ceramists, 1969 Supplement
- /5/ Phase Diagrams for Ceramists, 1964
- /6/ J.F. Marchaterre, ANL, Argonne, Ill., persönliche Mitteilung (1973)
- /7/ Mr. Glückler, G.E.-San Jose, Calif., persönliche Mitteilung (1974)
- /8/ J. Fischer, F.C. Mrazek, M.G. Chasanov, ANL 7964 (1972)
- /9/ L. Barleon, persönliche Mitteilung (1973)
- /10/ G. Hofer, Z. für Metallkunde 60 (1969) 5,457
- /11/ O. Götzmann, im KFK 1111, Beitrag VIII (1969)
- /12/ G. Heusener, Besprechungsprotokoll (1973)
- /13/ H. Frey, H. Holleck, 4th Conf. on Thermal Analysis, Budapest, 1974