

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

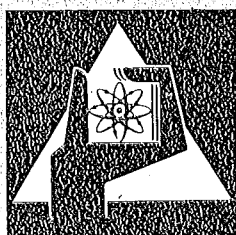
Oktober 1975

KFK 2217

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Nukleare Sicherheit

**Über theoretische und experimentelle Möglichkeiten
zur Bestimmung der Stoffwerte von Corium
Abschlußbericht Teil II**

S. Nazaré, G. Ondracek, B. Schulz



**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 2217

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Nukleare Sicherheit

Über theoretische und experimentelle Möglichkeiten
zur Bestimmung der Stoffwerte von Corium

Abschlussbericht Teil II

von

S.Nazaré, G.Ondracek, B.Schulz



Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Vorwort

Die vorliegende Studie ist Teil des Forschungsvorhabens RS 128/129 des Bundesministeriums für Forschung und Technologie zur Reaktorsicherheit. Sie erscheint vereinbarungsgemäss als II. Teil des Abschlussberichtes zu diesem Forschungsauftrag.

Es ist ihr Ziel,

- den Kenntnisstand des stofflichen Aufbaus des abschmelzenden und niedergeschmolzenen Cores zusammenzufassen,
- die für dieses Corium charakteristischen, in Rechenprogrammen erforderlichen, Eigenschaftswerte nach Möglichkeit abzuschätzen und
- jene Lücken im Coreschmelzprogramm aufzuzeigen, die für die Ermittlung der Eigenschaften geschlossen werden müssen.

Zusammenfassung

Im Verlauf eines totalen Kühlmittelausfalles im Reaktor wird eine Folge von Ereignissen in Gang gesetzt werden, die letztlich zum Niederschmelzen des Cores führen kann. Die Phänomenologie und die Konsequenzen des Coreschmelzunfalles sind auch durch die Eigenschaften der Corekomponenten und der Produkte ihrer chemischen Wechselwirkung bestimmt.

Unter Anwendung bisheriger theoretischer und experimenteller Erkenntnisse wurde der Versuch unternommen, folgende Eigenschaften abzuschätzen:

- Adhäsionsarbeit zwischen UO_2 und flüssigen (U,Zr)-Legierungen,
- Schmelzwärme einiger Schmelzen,
- Wärmekapazität flüssiger Reaktionsprodukte,
- Viskosität flüssiger Reaktionsprodukte,
- Wärmeleitfähigkeit flüssiger Reaktionsprodukte.

Experimente werden dort empfohlen, wo die Abschätzungen verbessert oder bestätigt werden müssen.

Theoretical and experimental methods to determine the properties of molten core components and reaction products

Summary

In the course of a loss of coolant accident, a sequence of events would be initiated that ultimately could lead to core melting. The course of these events and the consequences of core meltdown would in part be determined by the properties of the core materials and the products of their interaction.

On the basis of available theoretical and experimental results, the report attempts an estimation of properties such as:

- Work of adhesion between UO_2 - und (U,Zr) liquid phase
- Heat of fusion of some melts
- Heat capacity of liquid reaction products
- Viscosity of liquid reaction products
- Thermal conductivity of liquid reaction products.

Experimental work is suggested for those cases, where the estimates need to be improved or verified.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung:	1
Stoffwerte, Coreschmelzprogramm und nukleare Sicherheit	
2. Zum Kenntnisstand des stofflichen Aufbaus des abschmelzenden und niedergeschmolzenen Cores	5
2.1 Abschmelzvorgang	5
2.2 Niedergeschmolzenes Core	7
3. Stoffwertabschätzungen	13
3.1 Abgeschätzte Stoffwerte zum Abschmelz- vorgang	13
3.3.1 Grenzflächenenergien	13
3.1.2 Schmelzwärme	20
3.2 Abgeschätzte Stoffwerte zum niedergeschmol- zenen Core	23
3.2.1 Wärmekapazität	23
3.2.2 Viskosität der Coreschmelze	28
3.2.3 Wärmeleitfähigkeit	40
4. Schlussfolgerungen	51

Die Literaturhinweise zu jedem Kapitel befinden sich jeweils am Kapitelschluss.

1. Einleitung: Stoffwerte, Coreschmelzprogramm und nukleare Sicherheit

Zur Sicherstellung der Energieversorgung ist der Einsatz von Kernkraftwerken in grösserer Anzahl geplant. In dem damit verbundenen Forschungsprogramm zur Sicherheit kerntechnischer Anlagen wird der grösste anzunehmende Unfall (GAU) als das zwar unwahrscheinlichste aber kritischste Sicherheitsrisiko in Betracht gezogen. Dabei wird angenommen, dass alle Haupt- und Notkühlsysteme des Reaktors gleichzeitig versagen. Dann wäre nach den bisherigen Erkenntnissen auch nach dem Abschalten des Kernreaktors die Nachzerfallswärme im Brennstoff ausreichend, um eine beträchtliche Aufheizung der Brennstäbe herbeizuführen. Ob diese Aufheizung schliesslich zum teilweisen oder völligen Schmelzen des Reaktorcores führt, hängt von jenen Vorgängen ab, die durch die Temperaturerhöhung ausgelöst werden. Dazu gehören die Oxidationsreaktionen an den Hüllrohr-aussenseiten der Brennelemente und den Coreeinbauten (z.B. Brennelement-trägerplatte) aus Incoloy bzw. Stahl sowie Wechselwirkungen zwischen dem oxidischen Brennstoff, dem Zry-Hüllmaterial und dem Material der Coreeinbauten /1/. Da im Verlauf dieser Wechselwirkungen flüssige Reaktionsprodukte auftreten können, bezeichnet man diesen ersten zeitlichen Abschnitt des Reaktorunfalles als "A b s c h m e l z v o r g a n g".

Führen diese Wechselwirkungen zum Zusammenbruch des Reaktorcores, so fällt das Gemisch aus Ausgangskomponenten und Reaktionsprodukten in den Reaktordruckbehälter. Dieser Zusammenbruch erfolgt mit hoher Wahrscheinlichkeit dann, wenn flüssige Phasen auftreten. Der zweite zeitliche Abschnitt des Reaktorunfalles wird daher als "n i e d e r g e s c h m o l z e n e s C o r e" bezeichnet, das aus ihm entstandene Stoffgemisch als "C o r i u m". Der stoffliche Aufbau dieses "Coriums" wird durch die Wechselwirkungen zwischen dem UO_2 -Brennstoff, dem Zry-Hüllwerkstoff und dem rostfreien Stahl sowie der umgebenden Atmosphäre und durch die herrschenden Zustandsbedingungen (Temperatur, Konzentration der Komponenten) bestimmt. Er entscheidet über die Eigenschaften des Coriums ("Stoffwerte") und damit über die Beanspruchung und "Katastrophenfall-Standzeit" des Reaktordruckbehälters /2/. Da der Zusammenbruch des Cores in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Auftreten flüssiger Phasen steht und diesen hinsichtlich weiterer Wechselwirkungen - auch mit dem Reaktordruckbehälter - vorrangige Bedeutung zukommt, ist die Kenntnis des stoff-

lichen Aufbaus und der Stoffwerte im flüssigen Aggregatzustand besonders wichtig.

Ziel des Coreschmelzprogrammes ist die Erstellung eines Rechencodes, der als Temperatur-Zeit-Funktion die Phänomenologie des Reaktorunfalles darstellt. Der Beginn dieses Unfalles (Zeit $t = 0$) ist der Totalausfall der Notkühlung. Demgemäss muss die Phänomenologie

- für den ersten zeitlichen Abschnitt die richtige Beschreibung des Abschmelzvorganges der Brennstäbe und der Trägerplatte sowie des Zusammenbrechens des Cores liefern und
- für den zweiten zeitlichen Abschnitt das Verhalten des Coriums im Reaktordruckbehälter beschreiben.

In diesen Code gehen sowohl die Eigenschaften der Stoffe ein, die bei Beginn vorhanden sind, als auch diejenigen, die sich während des Unfalles bilden. Die Geschlossenheit des Projektes Coreschmelzen ist daher dann - und nur dann - gegeben, wenn seine drei in Abb.1.1 dargestellten Teile gleichrangig bearbeitet werden.

Nach dem gegenwärtigen Stand gehen folgende Stoffwerte in die Codes ein:

Abschmelzvorgang:	Grenzflächenenergie Schmelzwärme
Abschmelzvorgang und niedergeschmolzenes Core:	Spezifische Wärme Wärmeleitfähigkeit Viskosität Emissionsgrad.

Die hohen Temperaturen, bei denen das Core zusammenbricht, stellen mit den zu erwartenden Verträglichkeitsproblemen mit dem Tiegelmateriale, den Thermoelementen und der Veränderung der stofflichen Zusammensetzung des Systems durch Abdampfung für die experimentelle Ermittlung der Eigenschaften im flüssigen Zustand - wie sie in einer gesonderten Studie dargestellt wurde /3/ - ein grosses Problem dar. Deshalb wurden im ersten Teil dieses Berichtes die A b s c h ä t z u n g s möglichkeiten dieser Eigenschaften allgemein erörtert, die Eigenschaften für einige Komponenten der Ausgangsstoffe erfasst und die Genauigkeitsanforderungen an die Stoffwertangaben zusammengestellt /4/. Diese ergeben sich aus der Art und Weise, wie die Eigenschaften im Rechengang der Codes für den Abschmelzvorgang und das niedergeschmolzene Core mitgeführt werden.

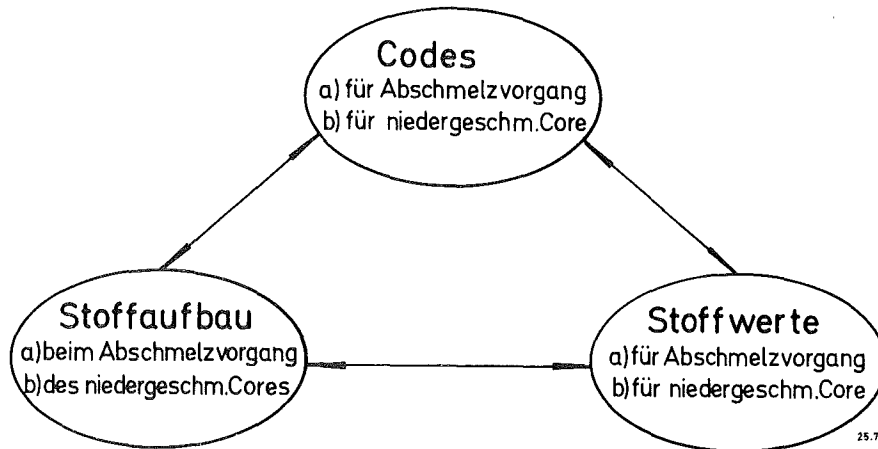


Abb.1.1: Gegenseitige Verknüpfung zwischen Rechencodes, Aufbau und Eigenschaften im Coresmelzprogramm

Im vorliegenden zweiten Teil der Stoffwertstudie soll die Auswahl des geeigneten Abschätzungsverfahrens getroffen werden. Mit seiner Hilfe sollen die folgenden Eigenschaften des abschmelzenden bzw. niedergeschmolzenen Cores unter Bezugnahme auf die max. erforderlichen Genauigkeiten /4, abgeschätzt werden:

- Grenzflächenenergien (höchste geforderte Genauigkeit: ~50%)
- Schmelzwärme (höchste geforderte Genauigkeit: ~30%)
- spez. Wärme (höchste geforderte Genauigkeit: ~20%)
- Wärmeleitfähigkeit (höchste geforderte Genauigkeit: ~20%)
- Viskosität (höchste geforderte Genauigkeit: ~50%). *nach Meier/Reincke*

Die letzten drei Eigenschaftskenngrößen gehen sowohl in die Rechnungen zum Abschmelzvorgang als auch in diejenigen nach dem Zusammenbruch des Reaktorcores ein. Schmelzwärme und Grenzflächenenergie dagegen sind bislang nur für den Abschmelzsimulationscode erforderlich.

Auftragsgemäss geht die Überarbeitung der Abschätzungsmöglichkeiten zum Emissionsgrad nicht in den vorliegenden zweiten Teil des Stoffwertberichtes ein.

Literatur

- /1/ Hofmann P., Holleck H., Politis C., Skokan A.
KFK-Nachrichten 4 (1975)
- /2/ Ondracek G., Splichal K., Wedemeyer H.
KFK 2011 (1975), S.65
- /3/ Skoutajan R.
Battelle-Bericht (1975) BMFT-RS-129
- /4/ Heine D., Neuer G.
IKE-Bericht 2-21 (1975)

2. Zum Kenntnisstand des stofflichen Aufbaus des abschmelzenden und niedergeschmolzenen Cores

2.1 Abschmelzvorgang

Abschmelzversuche haben gezeigt, dass für den Abschmelzvorgang zwei Grenzfälle existieren /1, 2/:

- Unter Schutzgas-Atmosphäre kommt es nicht zu einem getrennten Abschmelzen von Zircaloy-Hülle und UO_2 -Brennstoff; beide sind bei Temperaturen >2300 K bereits niedergeschmolzen.
- In oxydierender Atmosphäre bildet sich eine äussere Zirkondioxidhaut. Das noch nicht oxydierte Zircaloy reagiert mit dem Brennstoff, was möglicherweise zu einem Zusammensacken der Brennstoffsäule führt.

Sowohl das totale Zusammenschmelzen des Brennelementes im ersten Grenzfall, wie auch das Zusammensacken des Brennelementinnern im zweiten, sind auf die Reaktion zwischen Urandioxid und Zircaloy zurückzuführen /1, 2, 3/. Für die Stabilität der Brennstabsäule ist es entscheidend, ob eines dieser Reaktionsprodukte als flüssige Phase vorliegen kann bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der niedrigstschmelzenden Komponente (in diesem Falle die Zircaloy-Hülle). Aus dem binären U-Zr-4/(Abb.2.1.1) und dem ternären U-Zr-O-Phasendiagramm (z.B. bei 1775 K (Abb.2.1.2)/5/ lässt sich schliessen, dass nur Uran-Zirkon-Legierungen flüssig auftreten können. Für die Temperatur des Auftretens dieser flüssigen Phasen und ihre Zusammensetzung (die nicht der Gleichgewichtszusammensetzung entsprechen muss), ist die Beweglichkeit der diffundierenden Spezies und die zur Verfügung stehende Zeit entscheidend. Da bisher keine Ergebnisse aus kinetischen Untersuchungen in dem System UO_2 -Zr unter Beachtung der Dynamik des Abschmelzvorganges vorliegen, stützt sich die folgende Betrachtung allein auf das vorliegende ternäre Phasendiagramm bei 1775 K /5/. Danach würden die Ausgangskomponenten UO_2 und Zirkon eine flüssige Phase der Zusammensetzung $U_{0,6}Zr_{0,4}$ mit sehr geringem Anteil von gelöstem Sauerstoff bilden. Geht man von der Vorstellung aus, dass die Sauerstoffdiffusion zum Zirkon ($\alpha(Zr,O)$) der massgebliche Schritt ist, so wäre folgende Schichtung der Reaktionsprodukte denkbar:

1. $UO_2 - U_{0,6}Zr_{0,4}$ (fl.) - $\alpha(Zr,O)$ oder
2. $UO_2 - U_{0,6}Zr_{0,4}$ (fl) - $U_{0,4}Zr_{0,6}$ (MK) - $\alpha(Zr,O)$.

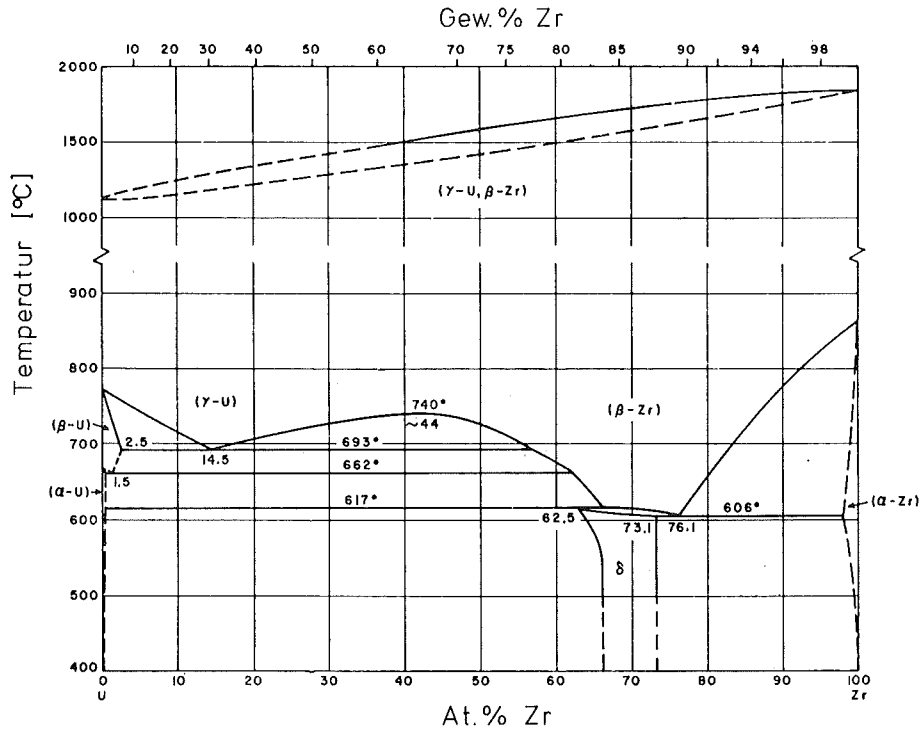


Abb: 2.1.1: Das Zirkon-Uran-Phasendiagramm /4/

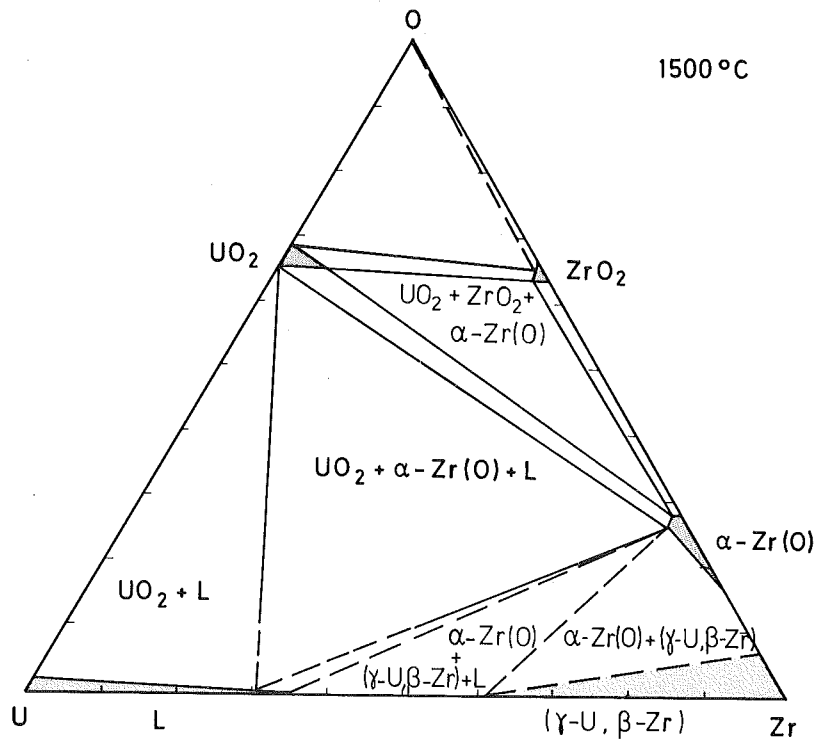


Abb. 2.1.2: Schnitt bei 1775 K im ternären System U-Zr-O /5/

Für den Abschmelzvorgang ist es entscheidend, ob eine flüssige Legierung Haftung zeigt oder durch Abfließen in der vertikalen Anordnung die Reaktanten trennt. Hierfür sind die Verhältnisse an den Phasengrenzflächen bestimmend. Eine ganz andere Konsequenz der auftretenden flüssigen Phase ist die unstetige Volumenänderung beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand. Wenn diese Volumenzunahme im Brennstab nicht aufgefangen werden kann, wäre mit einer mechanischen Belastung der Hülle zu rechnen. Für die Beschreibung des Abschmelzvorganges sind zwei Eigenschaften notwendig, die für die Thermohydraulik nicht verlangt werden. Es sind dies: Grenzflächenenergie und Schmelzwärme. Sie werden in Abschnitt 3.1 dieses Berichtes behandelt. Für die anderen Eigenschaften (Wärmekapazität, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit) sind die Abschätzungsmöglichkeiten in Abschnitt 3.2 dargelegt und können sinngemäss übertragen werden, wenn die Ergebnisse aus den kinetischen Untersuchungen vorliegen.

2.2 Niedergeschmolzenes Core

Anders als beim Abschmelzvorgang sind nach den Ergebnissen bisheriger Arbeiten /6, 7,8, 9/ für den stofflichen Aufbau des Coriums Grenzen angebbar, die seinen Variationsbereich sinnvoll einengen. Die Grenzen sind gesetzt durch zwei mögliche Ausgangszusammensetzungen - Corium A und Corium E - und deren stofflicher Veränderung unter zwei möglichen Atmosphären - nichtoxydierend und oxydierend. In Abb.2.2.1 ist dies schematisch dargestellt. Je nach Variation der Ausgangsbedingungen zwischen den angegebenen Grenzen erhält man unterschiedliche Zusammensetzungen des niedergeschmolzenen Cores, die als Corium X bezeichnet werden.

Die chemische Zusammensetzung von C o r i u m A ergibt sich aus der Annahme, dass lediglich die Brennelemente sowie die Abstandshalter und die Trägerplatte zusammenbrechen. Beim C o r i u m E dagegen wird angenommen, dass weitere Coreeinbauten aus Stahl im Reaktordruckbehälter hinzukommen. Der stoffliche Aufbau von Corium A und E nach Phasen und chemischen Elementen ist in Tabelle 2.2 I wiedergeben, wobei nur die Hauptlegierungselemente berücksichtigt wurden.

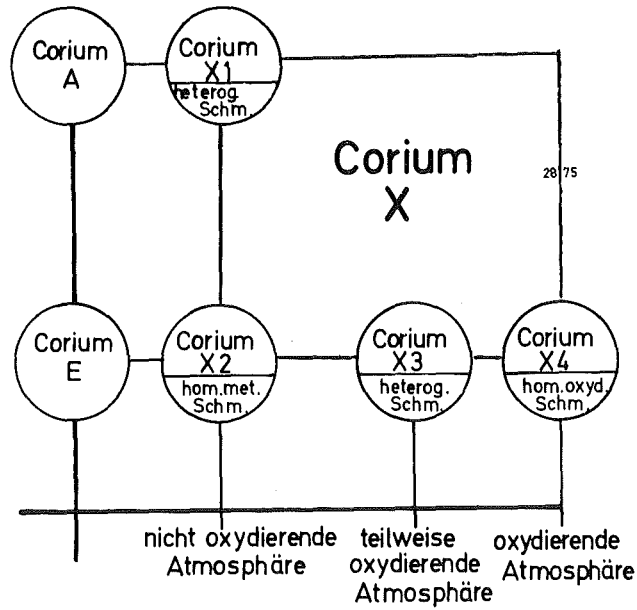


Abb. 2.2.1: Veränderung von Corium mit Variation der Zustandsbedingungen

Stofflicher Aufbau		Corium A	Corium E
Komponenten (Gew.%)	UO ₂	65	35
	Zry-4	18	10
	Stahl 1.4550	17	55
Elemente (Gew.%)	U	57,3	30,8
	Fe	12,0	38,9
	Ni	1,8	5,8
	Cr	3,1	10,3
	Zr	18,0	10,0
	O	7,8	4,2

Tab. 2.2 I: Zusammensetzung von Corium A und E

stofflicher Aufbau	CORIUM X1		CORIUM X2		CORIUM X3		CORIUM X4	
	Phasen	chem.Elemente	Phasen	chem.Elemente	Phasen	chem.Elemente	Phasen	chem.Elemente
fester Aggregat Zustand	drei metalli- sche und = (U _{0,6} Zr _{0,4}) O _{1,6} ⁻ Phasen (oxidisch)		I Cr-Fe (-Ni-O) 53,8 Gew. % (57,5 Vol. %)	Cr 24,5 Gew. % Fe 71,4 Gew. % Ni 4,1 Gew. % O ₂ Spuren				
			II Fe-Ni- -U-Zr- (-Cr-O) 44,1 Gew. % 38,5 Vol. %)	Cr 3,5 Gew. % Fe 32 Gew. % Ni 14 Gew. % O ₂ Spuren U ⁻ 35,5 Gew. % Zr 15 Gew. %				
			III Zr-O 2,1 Gew. % (4,0 Vol. %)	O 7 Gew. % Zr 93 Gew. %				
flüssiger Aggregat- Zustand	oxidische Schmelze (T _S = 2675 K)	O ₂ 12,4 Gew. % (44,3 Mol. %) U 69,3 Gew. % (33 At. %) Zr 18,3 Gew. % (22,7 At. %)	einphasig (T _S = 2275 K)	Gew. % At. % Cr 14,7 17 Fe 52,4 64 Ni 8,4 9 O 0,1 0 U 15,7 4 Zr 8,7 6	oxidische Schmelze (T _S = 2675 K)	O ₂ 15,8 Gew. % (50 Mol. %) U 63,5 Gew. % (27 At. %) Zr 20,7 Gew. % (23 At. %)	einphasig (T _S = 2075 K)	Cr 6.4 At. % Fe 22.6 At. % Ni 3.2 At. % O 60 At. % U 4,2 At. % Zr 3,6 At. %
		metalli- sche Schmelze (T _S < 2275 K)		Cr 6,3 Gew. % (11,4 At. %) Fe 27,1 Gew. % (46,4 At. %) Ni 4,3 Gew. % (6,9 At. %) U 45,9 Gew. % (18,3 At. %) Zr 16,4 Gew. % (17,0 At. %)		53,2 Gew. % metalli- sche Schmelze (T _S = 1825 K)		

Tab. 2.2 II: Chemische Zusammensetzung von Coriumphasen im festen und flüssigen Zustand

C o r i u m X 1 entsteht beim Aufheizen von Corium A unter nichtoxydierenden Bedingungen (Inertgas) und bildet oberhalb 2675 K eine heterogene Schmelze. Die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen ist aus Tab. 2.2 II zu entnehmen. Ihr liegt die chemische Analyse der erstarrten Schmelzen zugrunde / 9 /.

C o r i u m X 2 entsteht beim Aufheizen von Corium E unter nichtoxydierender Atmosphäre. Dabei kommt es zu Wechselwirkungen und Abdampfverlusten, insbesondere von Sauerstoff (vgl. Tab. 2.2 I und 2.2 II) / 6 /. Corium X2 ist im festen Zustand dreiphasig. Die Dichten ($\rho_I = 7,8$; $\rho_{II} = 9,6$; $\rho_{III} = 4,4$ g/cm³) und mikroskopischen Gefügebilder lassen den Schluss zu, dass sich eine einphasige metallische Schmelze bildet. In Tab. 2.2 II sind Angaben zur Phasenzusammensetzung und zu ihren Mengenanteilen gemacht. Sie beruhen auf Gefüge- und Mikrosondenanalysen. Aus ihnen wurde die chemische Zusammensetzung der Schmelze in Tab. 2.2 II errechnet. Sie liegt erwartungsgemäss im Streubereich der integralen Zusammensetzung der erstarrten Schmelzen (Tab. 2.2 III), wie sie chemisch-analytisch gewonnen wurden.

Element	Konzentration (Gew.%)		
	Maximum	Minimum	Mittelwert
U	23,0	13,7	19,3
Fe	52,5	43,0	50,3
Ni	8,9	6,9	8,3
Cr	14,8	12,8	14,5
Zr	8,1	5,0	6,9
O	1,0	0,4	0,7

Tab. 2.2 III: Chemische Analyse von Corium E nach Herstellung durch induktive Heizung im Schutzgas (600 Torr) / 9 / (Werte korrigiert auf 100%)

C o r i u m X 3 entsteht durch S i m u l a t i o n der Bedingungen, die beim Aufheizen von Corium E in teilweise oxydierender Atmosphäre herrschen würden. Diese Atmosphäre wird dadurch simuliert, dass das Zircaloy von Beginn an als Zirkondioxid eingesetzt wird. Der Ausgangszustand für Corium X3 ist daher eine Mischung von Urandioxid

(33,8 Gew.%), Zirkondioxid (13 Gew.%) und Stahl 1.4550 (53,2 Gew.%). Im Gegensatz zu Corium X2 liegen oberhalb 2675 K zwei Schmelzen (eine metallische, eine oxidische) nebeneinander vor. Ihre Zusammensetzung und Mengenanteile, unter der Annahme, dass Abdampfverluste vernachlässigbar sind, enthält Tab. 2.2 II. Beim erneuten Aufschmelzen wird bei 1825 K die metallische Phase, bei 2675 K der UO_2 - ZrO_2 -Mischkristall flüssig. Die angegebene Zusammensetzung der oxidischen Schmelze entspricht einem Mischkristall $(U_{0,54}Zr_{0,46})O_2$, dessen Liquidustemperatur /10/ in etwa mit der gemessenen übereinstimmt.

C o r i u m X 4 entsteht, wenn man das Aufheizen von Corium E unter vollständig oxydierender Atmosphäre dadurch simuliert, dass alle metallischen Komponenten in Corium E als Oxide eingesetzt werden. Der Ausgangszustand von Corium X4 ist daher eine Mischung von UO_2 (27,7 Gew.% $\hat{=}$ 16,6 Mol %), ZrO_2 (10,7 Gew.% $\hat{=}$ 13,9 Mol %), Fe_2O_3 (43,9 Gew.% $\hat{=}$ 44,3 Mol %), Cr_2O_3 (11,9 Gew.% $\hat{=}$ 12,6 Mol %) und NiO (5,8 Gew.% $\hat{=}$ 12,6 Mol %). Beim Aufheizen bildet sich bei 2075 K eine homogene oxidische Schmelze, deren chemische Zusammensetzung in Tab. 2.2 II wiedergegeben ist und sich formal als $U_{0,166}Zr_{0,139}Fe_{0,886}Cr_{0,252}Ni_{0,126}O_{2,443}$ darstellen lässt.

Literatur

-
- /1/ Hagen S.
im Forschungsbericht des Instituts für Reaktorsicherheit
IRS-F-23 (1975) 123/124
- /2/ Hagen S.
Kolloquium über das Projekt Coreschmelzen
IRS- Köln, 7. 10. 1974
- /3/ Holleck H.
in Forschungsbericht des Instituts für Reaktorsicherheit
IRS-F-23 (1975) 151/152
- /4/ Hansen M., *Elliot R.P.*
Constitution of Binary alloys
Mc Graw Hill (1958 /1965)
- /5/ Politis C.
KFK 2167 (1975)
- /6/ Hofmann P., Holleck H., Politis C., Skokan A.
KFK-Nachrichten 3 (1975)
- /7/ Hofmann P., Politis C.
Reaktortagung Nürnberg, Fachberichte (1975) 181
- /8/ Hofmann P., Holleck H., Politis C., Skokan A.
Projekt Nucleare Sicherheit, Halbjahresbericht KFK-2130
(1975) 261
- /9/ Hofmann P., *Schneider H.*, KFK 2220 (1975)
- /10/ Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F.
Phase Diagrams for Ceramists The American Ceramic Soc. (1964) 70.

3. Stoffwertabschätzungen

3.1 Abgeschätzte Stoffwerte zum Abschmelzvorgang

3.1.1 Grenzflächenenergien

Die spezifische Grenzflächenenergie ist definiert als die Energie, die erforderlich ist, um eine Grenzfläche von 1 cm^2 zu bilden ($[\gamma] = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$). Entsprechend den drei Grenzflächenarten

- Oberfläche (Grenzfläche Werkstoff - gasförmige Umgebung)
 - Korngrenze (Grenzfläche zwischen gleichen Werkstoffphasen)
 - Phasengrenze (Grenzfläche zwischen verschiedenen Werkstoffphasen)
- unterscheidet man spezifische Oberflächenenergien, Korngrenzenergien und Phasengrenzenergien.

Es wurde bereits erwähnt, dass wegen der unzureichenden Kenntnisse über den stofflichen Aufbau des abschmelzenden Cores und seiner Veränderungen während des Abschmelzvorganges konkrete Betrachtungen nur für einen Teilvorgang - und auch für diesen nur unter Vorbehalt - angestellt werden können. Dieser Teilvorgang ist die Bildung einer $\text{Zr}_{0,4}\text{U}_{0,6}$ -Schmelze an der inneren Grenzfläche Brennstoff-Hülle, deren Haftung, wie schon beschrieben, von Bedeutung ist. Ein quantitatives Mass hierfür ist die Adhäsionsarbeit $\Delta\gamma$, zu deren Berechnung nach

$$\gamma_{\text{UO}_2\text{-U}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}} - (\gamma_{\text{UO}_2} + \gamma_{\text{U}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}}) = \Delta\gamma$$

die Kenntnis der spezifischen Phasengrenzenergie $\gamma_{\text{UO}_2\text{-U}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}}$ und der spezifischen Oberflächenenergien von festem UO_2 (γ_{UO_2}) und der $\text{Zr}_{0,4}\text{U}_{0,6}$ -Schmelze ($\gamma_{\text{Zr}_{0,4}\text{U}_{0,6}}$) erforderlich ist.

Aus Abb. 3.11.1 / 1 / lässt sich ableiten, dass die Phasengrenzenergien zwischen UO_2 und flüssigen Metallen durch die Gleichung

$$\gamma_{\text{UO}_2\text{-Metallschmelze}} = (1700 \pm 60) - 1,4 (T - T_s)$$

$$T \geq T_s ; \quad [T] = \text{K}$$

beschrieben werden kann. Unter der Annahme, dass diese Beziehung auch für Legierungen gilt, folgt:

$$\gamma_{\text{UO}_2\text{-U}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}} = 1700 \pm 60 \text{ erg/cm}^2$$

$$T = 1775 \text{ K}$$

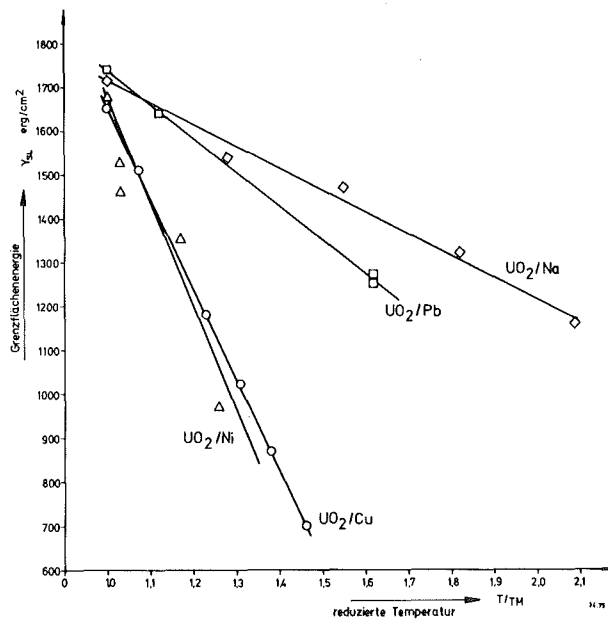


Abb. 3.11.1: Grenzflächenenergien von UO₂-Metall-Schmelzen /1/

Die spezifische Oberflächenenergie ergibt sich nach / 1 / zu:

$$\gamma_{\text{UO}_2} = 1585 - 0.4 T$$

Mit $T = 1775 \text{ K}$ folgt:

$$\gamma_{\text{UO}_2} = 875 \pm 63 \text{ erg/cm}^2$$

Wieder unter der Annahme, dass die für Metalle empirisch ermittelte Kurve (Abb. 3.11.2) auch für Legierungen gilt, erhält man:

$$\gamma_{\text{Zr}_{0,4}\text{U}_{0,6}} = 1500 \text{ erg/cm}^2.$$

Damit ergibt sich die Adhäsionsarbeit

$$\Delta\gamma = - 675 \text{ erg/cm}^2$$

was bedeutet, dass unter den genannten Vorbehalten Haftung vorliegen kann. Dies bedeutet jedoch nicht, dass mit zunehmendem Anteil der flüssigen Phase diese Haftung ausreichend ist, um die Wirkung des Eigengewichtes zu kompensieren. Eine Trennung der Reaktanten durch Wegfließen kann nicht ausgeschlossen werden. -

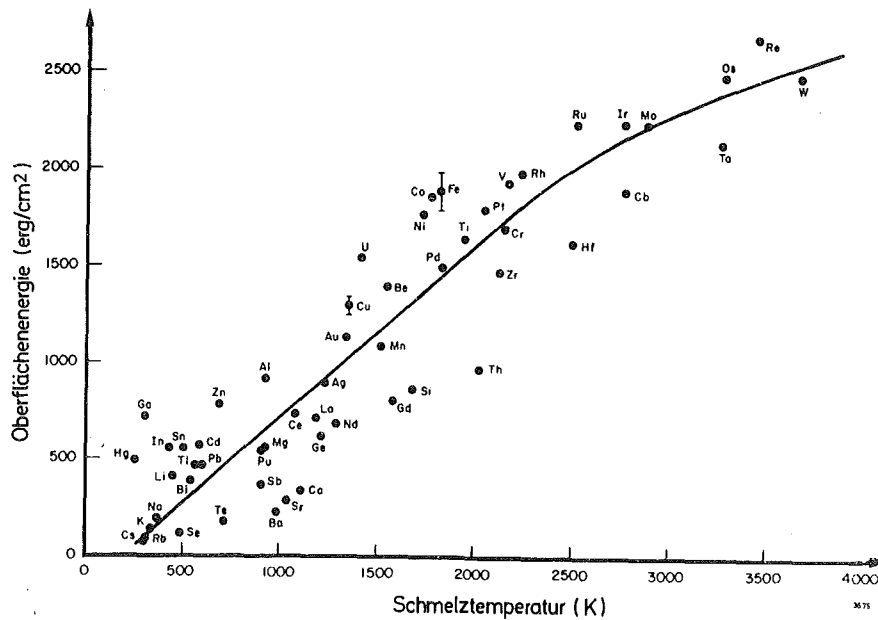


Abb. 3.11.2: Oberflächenenergien von Metallen an ihrem Schmelzpunkt /1/

In Anbetracht der Tatsache, dass im niedergeschmolzenen Core metallische und keramische Schmelzen mit unterschiedlichen Schmelzpunkten auftreten, werden nunmehr einige Gesetzmässigkeiten über die spezifischen Oberflächenenergien im festen und flüssigen Zustand angegeben.

Die spezifischen Oberflächenenergien γ_{LV} von Flüssigen Metallen (Abb. 3.11.2) an ihrem Schmelzpunkt ergeben folgenden Zusammenhang mit den spezifischen Oberflächenenergien im festen Aggregatzustand γ_{SV} nahe des Schmelzpunktes:

$$\gamma_{SV} (T = T_s) = 1,1 \cdot \gamma_{LV}$$

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Oberflächenenergien im flüssigen Aggregatzustand ergibt sich näherungsweise durch die Eötvös-Regel:

$$\gamma_{LV} = \frac{0,64 (6,6 T_s - T)}{3 \sqrt{(M/\rho_L)^2}} \quad \text{für metallische Schmelzen}$$

und

$$\gamma_{LV} = \frac{2,1 (6,6 T_s - T)}{3 \sqrt{(M/\rho_L)^2}} \quad \text{für keramische Schmelzen}$$

mit T_s - Schmelztemperatur; M - Molekulargewicht; ρ_L - Dichte der Schmelze am Schmelzpunkt.

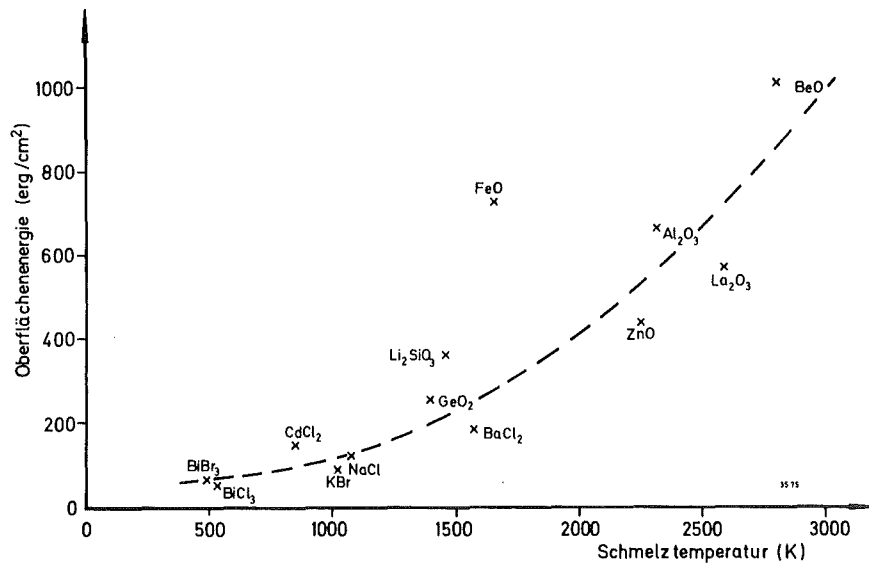


Abb. 3.11.3: Oberflächenenergien von flüssigen keramischen Verbindungen an ihrem Schmelzpunkt

In Tab. 3.11 I sind für die Anwendung der o.a. Gleichungen die notwendigen Daten für Elemente zusammengestellt. Die gemessene Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von flüssigen Metallen geht aus Tab. 3.11 II hervor. Die Symbole in dieser Tabelle bedeuten:

$$a = \gamma_{LV} \quad \text{für } T = T_s$$

$$b = \frac{d\gamma_{LV}(T)}{dT} \quad \text{für } T > T_s$$

Schlussbemerkung

Die Haftung der auftretenden flüssigen Uran-Zirkon-Legierung sollte durch Benetzungsversuche an den Grenzflächen $UO_2, \alpha(Zr, O)$ und U,Zr-Mischkristall überprüft werden. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Oberflächen- und Grenzflächenenergien stark von Verunreinigungen, wie z.B. Sauerstoff abhängen. Deshalb sollte ein experimentelles Programm den Einfluss von Sauerstoff auf die Benetzbarkeit berücksichtigen.

Metall	Atomgewicht (g)	Dichte am Schmelzpunkt (g/cm ³)	Temperaturkoeffizient der Dichte oberhalb des Schmelzpunkts $(\frac{1}{\rho_s} \cdot \frac{d\rho_s}{dT} ; \frac{10^{-6}}{\text{Grad}})$
Ag	107.870	9,33	- 97
Al	26.9815	2,38	-119
Au	196.967	17,29	- 70
Ba	137.34	3,32	- 83
Be	9.0122	1,69	- 69
Bi	208.980	70,07	-125
Ca	40.08	1,37	-162
Cd	112.40	8,02	-134
Ce	140.12	6,69	- 34
Co	58.933	7,57	-160
Cr	51.996	6,46	-
Cs	132.905	1,84	-283
Cu	63.54	7,99	-100
Fe	55.847	7,01	-119
Ga	69.72	6,09	-100
Gd	157.25	7,14	-
Ge	72.59	5,49	- 94
Hg	200.59	13,70	-174
Hf	178.49	12,0	-
Ho	164.930	-	-
In	114.82	7,03	115
Jr	192.2	20,0	-
K	39.102	0,823	-268
La	138.91	5,95	- 40
Li	6.939	0.513	-164
Mg	24.312	1,59	-167
Mn	54.938	5,73	-127
Mo	95.94	9,35	-
Na	22.9898	0.926	-237
Nb	92.906	7,83	-
Nd	144.24	6,68	- 79
Ni	58.71	7.77	-142
Os	190.2	20.1	-
Pb	207.19	10,68	-123
Pd	106.4	10,52	-121
Pt	195.09	18,91	-153
Pu	94.239	16,65	- 91
Rb	85.47	1,47	-272
Re	186.2	18,7	-
Rh	102.905	11,1	-
Ru	101.07	10,9	-
Sb	121.75	6.48	- 85
Se	78.96	4,01	-274
Si	28.086	2.52	-145
Sn	118.69	7,00	- 88
Sr	87.62	2,38	-110
Ta	180.948	15,0	-
Te	127.60	5,80	- 96
Th	232.038	10,5	-
Ti	47.90	4,11	-170
Tl	204.37	11.29	-115
U	238.04	17,9	- 58
V	50.942	5,75	-
W	183.85	17.5	-
Zn	65.37	6,57	-177
Zr	91.22	6,06	-

Tab. 3.1.1 I: Atomgewicht und Dichten von flüssigen Metallen / 2 /

Material	a	b	Schmelztemperatur (T_S in K)
Aluminium	914	- 0,35	933
Antimon	367	- 0,05	904
Barium	277	- 0,08	987
Beryllium	1390	- 0,29	1550
Blei	468	- 0,13	700
Cer	740	- 0,33	1077
Cesium	70	- 0,06	302
Chrom	1700	- 0,32	2148
Eisen	1872	- 0,49	1810
Gadolinium	810	- 0,16	1585
Gallium	718	- 0,10	303
Germanium	621	- 0,26	1210
Gold	1140	- 0,52	1335
Hafnium	1630	- 0,21	2499
Indium	556	- 0,09	429
Iridium	2250	- 0,31	2727
Kadmium	570	- 0,26	594
Kalzium	361	- 0,10	1111
Kobalt	1873	- 0,49	1768
Kupfer	1360	- 0,21	1356
Lanthan	720	- 0,32	1193
Lithium	398	- 0,14	453
Magnesium	559	- 0,35	923
Mangan	1090	- 0,20	1518
Molybdän	2250	- 0,30	2883
Natrium	191	- 0,10	371
Neodym	689	- 0,09	1292
Nickel	1910	- 0,61	1726
Niob	1900	- 0,24	2741
Osmium	2500	- 0,33	3283
Palladium	1500	- 0,22	1825
Platin	1800	- 0,17	2042
Plutonium	550	- 0,10	913
Potassium	115	- 0,08	337
Quecksilber	498	- 0,20	235
Rhenium	2700	- 0,34	3453
Rhodium	2000	- 0,30	2239
Rubidium	85	- 0,06	312
Ruthenium	2250	- 0,31	2523
Selen	106	- 0,10	590
Silber	903	- 0,16	1234
Silizium	865	- 0,13	1683
Strontium	303	- 0,10	1143
Tantal	2150	- 0,25	2269
Tellur	180	- 0,06	723
Thallium	464	- 0,08	676
Thorium	978	- 0,14	2023
Titan	1650	- 0,26	1941
Uran	1550	- 0,14	1405
Vanadium	1950	- 0,31	2173
Wolfram	2500	- 0,29	3683
Wismuth	378	- 0,07	644
Zink	782	- 0,17	693
Zinn	544	- 0,07	505
Zirkon	1480	- 0,20	2125

Tab. 3.1.1 II: Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergien flüssiger Metalle

Literatur

-
- /1/ P.Nikolopoulos
KFK 2038 (1974)
- /2/ B.C. Allen in:
Liquid Metals Marcel Dekker, 1972

3.1.2 Schmelzwärme

Die Schmelzwärme ist diejenige Wärmemenge L_f , die aufgewendet werden muss, um 1 Gramm oder 1 Mol eines Feststoffes in den flüssigen Aggregatzustand überzuführen ($[L_f] = \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$).

Grundlagen der Abschätzung.

Für jeden Feststoff ist die Schmelzwärme mit der Schmelzentropie ΔS_f verknüpft über die Beziehung:

$$L_f = \Delta S_f \cdot T_s$$

Für reine Metalle der Koordinationszahl 8-12 wird die Schmelzentropie mit $2,2 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$ angegeben /1/.

Die Schmelzentropie von ungeordneten Legierungen lässt sich additiv aus den Schmelzentropien der beteiligten Elemente berechnen /1/:

$$\Delta S_f = \sum \Delta S_{fi} n_i$$

n_i - Molenbruch der Phase i.

Beim Auftreten von intermetallischen Verbindungen, die bis zum Schmelzpunkt eine Ordnung aufweisen, ergibt sich:

$$\Delta S_{fAB} = \Delta S_A \cdot n_A + \Delta S_B n_B - R (n_A \ln n_A + n_B \ln n_B)$$

Diese Beziehung ist für einige intermetallische Verbindungen gut bestätigt /1,2/.

Bei Metall-Nichtmetallverbindungen kann man in erster Näherung für eine Abschätzung der Schmelzentropie davon ausgehen, dass Verbindungen mit identischem Gitteraufbau gleiche Schmelzentropie haben /1/. In Tab. 312. I sind die Schmelzentropien von bisher bekannten Verbindungen mit CaF_2 -Struktur angegeben /1/, wie sie bei UO_2 und ZrO_2 am Schmelzpunkt vorliegt.

Verbindung	$\Delta S_f \left[\frac{\text{cal}}{\text{K}} \right]$
BaF_2	4,35
CaF_2	4,19
SrCl_2	3,31
SrBr_2	2,68
Mittelwert	3,6

Tab.3.12.I : Schmelzentropien von Verbindungen mit CaF_2 Typ /1/

Abschätzung der Schmelzwärme für den Abschmelzvorgang.

Es ist zur Zeit nicht bekannt, über welche Zwischenstufen (mit Auftreten flüssiger Phasen) der Abschmelzvorgang abläuft. Es ist denkbar, dass folgende flüssige Phasen beim Brennstab vorliegen:

Zircaloy und (U,Zr)-Legierungen.

Wenn die Stahl-Komponente hinzukommt, entsteht unter inerten Bedingungen Corium XI, dessen Phasenzusammensetzung nur im flüssigen Zustand bekannt ist. Es ist also ungewiss, ob dieser Endzustand über eine oder mehrere intermetallische Verbindungen in dem Mehrstoffsystem U-Zr-Fe-Cr-Ni-O erreicht wird. Dies ist deshalb von Bedeutung, weil intermetallische Verbindungen deutliche höhere Schmelzentropien aufweisen. Es wird daher in diesem Fall lediglich die Schmelzwärme der beiden in Corium XI auftretenden Schmelzen abgeschätzt.

In Tab. 3.12.II sind die Ergebnisse der Abschätzungen zusammengefasst.

Stoff	T _s (K)	ΔS _f (cal/K)	L _f [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]	
			gem.	ber.
Zr	2130	2,16	4,6±0,7 /21/	
U _{0,6} Zr _{0,4}	1775	2,15		3,8
Corium XI oxidisch (U _{0,6} Zr _{0,4}) _{0,6}	2675	3,6		9,6
metallisch Zus. s.Tab. 2.2 II	2275	2,2		5,0

Tab. 3.12 II: Schmelzwärme von möglichen flüssigen Phasen im Abschmelzvorgang

Schlussbemerkung:

Im Rahmen der geforderten Genauigkeit ist es möglich, die Schmelzwärme der auftretenden flüssigen Phasen abzuschätzen, vorausgesetzt, dass eine genaue Kenntnis über den Aufbau der Phasen in den Zwischenstufen des Abschmelzvorganges vorliegt. Hier sollte der Schwerpunkt eines experimentellen Programmes liegen. In der vorliegenden Abschätzung konnten Defektstrukturen (U_{0,6}Zr_{0,4})_{0,6} in der keramischen, sowie mögliche Ordnungs-

zustände in der metallischen Schmelze nicht berücksichtigt werden.

Literatur

-
- /1/ O.Kubaschewski, E.LL.Evans, L.B.Alcock,
Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press 1967
 - /2/ J.H. Westbrook
Intermetallic Compounds John Wiley, 1967

3.2 Abgeschätzte Stoffwerte zum niedergeschmolzenen Core

3.2.1 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität C_p ist definiert als diejenige Wärmemenge, die benötigt wird, um die Temperatur eines Gramms eines Stoffes bei konstantem Druck um 1 Grad zu erhöhen. In Anlehnung an den angelsächsischen Sprachgebrauch wird im folgenden die spezifische Wärme bei konstantem Druck bezogen auf die Masseneinheit als Wärmekapazität C_p , bezogen auf das Mol C_{pM} als molare Wärmekapazität, bezogen auf 1 g-atom einer Verbindung $A_x B_y$ ($= 1 \text{ Mol}/x + y$) als atomare Wärmekapazität C_{pA} bezeichnet.

Für feste, kristalline Werkstoffe gilt unter der Annahme, dass rein harmonische Schwingungen der Gitterbausteine oberhalb der Debyetemperatur Θ erfolgen:

$$C_V = 3 R \quad T > \Theta \quad \begin{array}{l} C_V - \text{molare spezifische Wärme} \\ R - \text{Gaskonstante} \end{array}$$

Zwischen der molaren spezifischen Wärme C_V und der molaren Wärmekapazität gilt:

$$C_{pM} - C_V = \frac{\alpha^2 \cdot V_M \cdot T}{\kappa}$$

mit: α - Volumenausdehnungskoeffizient
 κ - Kompressibilität
 T - abs. Temperatur
 V_M - Molvolumen

Bei hohen Temperaturen nahe am Schmelzpunkt sind bei einigen Substanzen erhebliche Abweichungen vom konstanten Wert für C_V festgestellt worden (Ba /1/, Pt /2/, UO_2 /3/). Diese Abweichungen beruhen auf der Tatsache, dass bei hohen Temperaturen der Anteil der anharmonischen Schwingungen nicht mehr vernachlässigt werden kann. Dann ist nämlich die pro Freiheitsgrad und Mol übertragene Energie grösser als $1/2 \cdot R$ /4/. Ob solche Anomalien vorliegen, kann am besten durch Messungen der spezifischen Wärme in der Nähe des Schmelzpunktes sichergestellt werden. Dies bedeutet, dass je nach Werkstoff eine Extrapolation der Messwerte bei tiefen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt mit grossen Fehlern behaftet sein kann.

Für die komplexen Coriumphasen liegen in der Literatur keine Messwerte vor, geschweige denn in der Nähe ihrer Schmelzpunkte. Lägen solche Messungen vor, wäre es in erster Näherung möglich /1/

$$C_{p \text{ flüss}} = C_{p \text{ fest}} \quad \text{für } T = T_S$$

anzusetzen. Diese Näherung würde im Rahmen der geforderten Genauigkeiten ($\pm 30\%$) auch dann zulässig sein, wenn eine Unstetigkeit am Schmelzpunkt vorliegen würde.

Es liegen aber in der Literatur eine grosse Anzahl von Messungen der Wärmekapazität im flüssigen Zustand am Schmelzpunkt vor. Sie sind in den Tabellen 321.I a-d zusammengefasst, und zwar in der Reihenfolge intermetallische Phasen, Metall-Sauerstoffverbindungen (einschl. Oxide), Elemente und Halogenverbindungen.

Intermetallische Verbindung	C_{PM}	C_{PA}	Metall-Sauerstoffverbindung	C_{PM}	C_{PA}
AuSn	14,5	7,25	B ₂ O ₃	30,5	6,1
AuZn	13,6	6,8	Ca ₂ P ₂ O ₇	96,85	8,805
AuCd	16,0	8,0	CaTiSiO ₅	66,8	8,35
Cu ₂ Cd ₃	41,5	8,3	CaO·2B ₂ O ₃	106,3	8,858
Cu ₅ Cd ₈	106,0	8,154	CaO·B ₂ O ₃	61,70	8,814
			2CaO·B ₂ O ₃	68,2	7,578
			3CaO·B ₂ O ₃	94,0	8,545
			CaFe ₂ O ₄	54,90	7,843
			Ca ₂ Fe ₂ O ₅	74,20	8,244
			Fe _{0,947} O	16,3	8,372
			Fe ₂ SiO ₄	57,5	8,214
			FeTiO ₃	47,6	9,52
			K ₂ SO ₄	47,8	6,828
			LiO ₄	20,74	6,913
			Na ₂ SO ₄	47,18	6,74
			Na ₂ SiO ₃	42,8	6,114
			Na ₂ Si ₂ O ₅	62,35	6,928
			Na ₂ TiO ₃	46,9	7,817
			Na ₂ Ti ₂ O ₅	68,5	7,611
			Na ₂ Ti ₃ O ₇	94,15	7,846
			VO ₂	25,5	8,5
			V ₂ O ₅	45,6	6,514
Mittelwert	7,70	$\frac{\text{cal}}{\text{g-atom K}}$	Mittelwert	7,78	$\frac{\text{cal}}{\text{g-atom K}}$

Tab. 321.I a,b: Gemessene atomare Wärmekapazitäten von Intermetallischen Verbindungen (a) und Metall-Sauerstoffverbindungen (b) am Schmelzpunkt im flüssigen Zustand $[C_{PM}] = \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$ $[C_{PA}] = \frac{\text{cal}}{\text{g-atom K}}$ /1/

Element	C _{PM}	C _{PA}	Halogenverbindungen	C _{PM}	C _{PA}
Ag	7,3	7,3	AgCl	16,0	8,0
Al	7,0	7,0	AgBr	14,9	7,45
Au	7,0	7,0	AlCl ₃	31,2	7,8
Ba	11,5	11,5	AlBr ₃	29,5	7,375
Br ₂	17,1	8,55	AlI ₃	29,0	7,25
Ca	7,4	7,4	AsF ₃	30,3	7,575
Cd	7,1	7,1	BaCl ₂	24,96	8,32
Ce	9,35	9,35	BaBr ₂	31,00	10,33
Co	9,65	9,65	CCl ₄	32,0	6,4
Cr	9,4	9,4	CBBr ₄	36,7	7,34
Cs	7,62	7,62	CaF ₂	23,9	7,967
Cu	7,5	7,5	CaBr ₂	27,38	9,127
Fe	10,0	10,0	CrCl ₂	24,0	12,0
Ga	6,645	6,645	CuCl	15,8	7,9
Ge	6,8	6,8	FeCl ₂	24,4	8,133
Hg	6,6	6,6	HgI ₂	25,0	8,333
I ₂	19,2	9,6	KCl	16,0	8,0
K	7,8	7,8	LiF	15,5	7,75
Li	7,0	7,0	MgF ₂	22,6	7,533
Mg	8,1	8,1	MgCl	22,1	11,05
Mn	11,0	11,0	MnCl ₂	22,6	7,533
Na	7,5	7,5	NiCl ₂	24,0	8,0
Ni	9,3	9,3	PbCl ₂	27,20	9,067
P ₄	23,5	5,875	PbBr ₂	27,6	9,2
U		9,1	RbCl	15,3	7,65
Rb	7,8	7,8	SiCl ₄	33,5	6,7
Sb	7,5	7,5	SnCl ₄	36,0	7,2
Se	7,0	7,0	TeCl ₄	53,2	10,64
Si	6,12	6,12	TiCl ₄	35,7	7,14
Sm	12,57	12,57	TlF	16,08	8,04
Te	9,0	9,0	TlCl	14,2	7,1
Tl	7,5	7,5	TlI	17,2	8,6
Y	10,3	10,3	U I ₄	39,6	7,92
Zn	7,5	7,5	ZnCl ₂	24,1	8,033
			ZnBr ₂	27,2	9,067
			NaCl	16,0	8,0
			Na ₃ AlF ₆	93,4	9,34
Mittelwert	8,29	$\frac{\text{cal}}{\text{g-atom K}}$	Mittelwert	8,04	$\frac{\text{cal}}{\text{g-atom K}}$

Tab. 321.I c,d: Gemessene atomare Wärmekapazitäten von Elementen (c) und Halogenverbindungen (d) am Schmelzpunkt im flüssigen Zustand $[C_{PM}] = \frac{\text{cal}}{\text{Mol K}}$; $[C_{PA}] = \frac{\text{cal}}{\text{g-atom K}}$ /1/.

Bildet man einen gemeinsamen Mittelwert für die Wärmekapazität aus allen Daten, so ergibt sich dieser zu $8,1 \pm 1,4$ cal/g-atom K. Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, liegen sämtliche Mittelwerte der einzelnen Gruppen innerhalb dieser Standardabweichung. Diese wiederum kann innerhalb der geforderten Genauigkeiten für die Wärmekapazität ($\pm 30\%$) für die Abschätzung dieser Eigenschaft als hinreichend angesehen werden. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass eine Berechnung der Wärmekapazität von metallischen Schmelzen am Schmelzpunkt auf der Basis der Fehlordnungstheorie sich mit den experimentellen Daten im Einklang befindet/5/.

Mit dieser Grundlage ergeben sich für die verschiedenen Coriumschmelzen folgende Wärmekapazitäten:

Corium	Molgewicht	C_p (cal/g.K)
Corium X ₁ oxidische Schmelze	113.4	0.071
metallische Schmelze	94.9	0.085
Corium X ₂	62.9	0.129
Corium X ₃ oxidische Schmelze	101,2	0.080
metallische Schmelze	55.3	0.146
Corium X ₄	40.2	0.202

Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität

Das vorliegende experimentelle Material zeigt /1/, dass der Einfluss der Temperatur auf die Wärmekapazität im flüssigen Zustand gering ist. Dieses Ergebnis wird auch durch die Theorie gestützt /5/. Sie kann daher in erster Näherung als temperaturunabhängig angesehen werden unter der Voraussetzung, dass der Überhitzungsgrad nicht zu gross wird ($T = T_S + \text{ca. } 300 \text{ K}$).

Es soll darauf hingewiesen werden, dass bei zweiphasigen Schmelzen sich die Wärmekapazität der Gesamtschmelze aus der Mischungsregel ergibt.

Es gilt:

$$C_p = C_{p1} \cdot m_1 + C_{p2} \cdot (1 - m_1) \quad m_1 = \text{Gewichtsanteil der Schmelze}$$

$C_{p1,2}$ = Wärmekapazitäten der Schmelzen.

Schlussbemerkung

Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials erscheint den Verfassern ein experimentelles Programm zur Ermittlung der Wärmekapazität der Schmelzen in diesem Rahmen nicht notwendig.

Literatur

- /1/ O.Kubaschewski, C.B. Alcock, E.L.L. Evans,
Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1967
- /2/ C.Affortit,
CEA-R-4266
- /3/ J.F.Kervisk, D.G.Clifton,
Nucl. Techn. 16 (1972) 531
- /4/ CH. Kittel,
Einf. in die Festkörperphysik,
R.Oldenburger, Verlag München, Wien 1973, 281
- /5/ B.Eckstein,
Phys.Stat.Sol. 20 (1967) 87

3.2.2 Viskosität der Coreschmelze

Die Kenntnis der Viskosität der auftretenden flüssigen Phasen ist sowohl für den Abschmelzcode als auch für die Thermohydraulik der Coreschmelze notwendig. Sie verknüpft die in einer Flüssigkeit oder einem Gas auftretenden Schubspannungen mit der Formänderungsgeschwindigkeit, es gilt daher:

$$\vec{F} = \eta \cdot A \frac{dv}{dr}$$

mit F = Kraft; A = Fläche parallel zur Flussrichtung; $\frac{dv}{dr}$ = Geschwindigkeitsgradient und η = dynamischer Viskositätskoeffizient (Viskosität) mit der Einheit $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \equiv 1 \text{ Poise} \equiv 100 \text{ cP}$. Der Kehrwert der Viskosität wird Fluidität genannt. Der Quotient aus dynamischer Viskosität und Dichte ist die kinematische Viskosität.

Für die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität (im folgenden immer nur Viskosität genannt) gilt allgemein:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{-\frac{Q_\eta}{RT}}$$

unter der Voraussetzung, dass der Druck konstant ist. Für die meisten metallischen Schmelzen ist die Aktivierungsenergie Q_η annähernd gleich derjenigen der Selbstdiffusion Q_D /1,2/. Die Mechanismen beider Eigenschaften sind nämlich auf atomare Platzwechselforgänge zurückzuführen. Für reine Metalle besteht ein Zusammenhang zwischen der Schmelztemperatur und der Aktivierungsenergie Q_η (Abb. 3.2.2.1). Es gilt /18/:

$$Q_\eta = 0,431 \cdot T_S^{1,348} \left[\frac{\text{cal}}{\text{g-atom}} \right].$$

Ein Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und dem Schmelzpunkt ist verständlich, wenn man beachtet, dass die Summe von Leerstellenbildungs- und -Wanderungsenergie ein Bruchteil der Gitterenergie darstellt, die ihrerseits mit dem Schmelzpunkt gekoppelt ist.

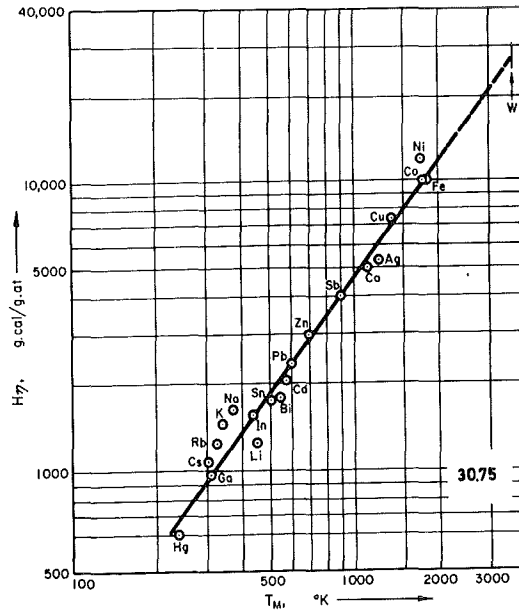


Abb. 3.2.2.1: Aktivierungsenergie der Viskosität von Metallen als Funktion der Schmelztemperatur /18/

Die Grundlagen der Abschätzung der Viskosität

Bei Coreschmelzen treten je nach Oxidationszustand zwei Arten von Schmelzen auf; eine metallische und eine oxidische. Ihre Zusammensetzung ist komplex, experimentelle Daten über die Viskosität liegen bisher nicht vor. Die Grundlagen der Abschätzung werden zunächst für metallische Schmelzen dargelegt.

Eine theoretische Beziehung für die Ermittlung der Viskosität am Schmelzpunkt η_s wurde von Andrade /3/ aufgestellt. Dabei geht man von der Vorstellung aus, dass die Viskosität, durch Stösse verursacht wird, bei denen der Impuls zwischen Atomschichten konstanter Geschwindigkeit übertragen wird. Daher sind die Grössen, die die Viskosität bestimmen, die Frequenz f und Amplitude d der schwingenden Atome und ihre Masse m .

Daraus folgt:

$$\eta_s = \frac{4 \cdot m \cdot f}{3d}$$

Mit Hilfe der Lindemannbeziehung ergibt sich:

$$f = C \cdot \sqrt{\frac{T_s}{A \cdot (V_M)^{2/3}}}$$

T_s = Schmelztemperatur
 A = Atomgewicht
 V_M = Molekularvolumen der Schmelze am Schmelzpunkt
 C = Konstante.

Man erhält:

$$\eta_s = K \cdot \sqrt{T_s \cdot A} \cdot (V_M)^{-2/3} \text{ Poise}$$

$$K = 6,12 \cdot 10^{-4} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1} \text{ grad}^{-1/2} \text{ cm}$$

In Tabelle 322.I sind die gemessenen Viskositäten einiger Elemente den nach Andrade berechneten gegenübergestellt:

Metall	η_s gem (cP)	η_s ber (cP)
Li	0,6; 0,56; 0,59	0,56
Na	0,69; 0,68	0,62
Cs	0,69; 0,68	0,66
Cu	4,1; 4,1; 3,8; 5,8	4,2
Mg	1,32; 1,23	1,5
Ag	3,9	4,1
Pb	3,0; 2,52	3,0
In	1,9	2,0
Sn	2,1	2,1
Fe	5,0; 5,6; 6,4	4,9
Ni	4,6; 4,9; 5,0	5,0
U	6,5	6,3

Tab. 322.I: Vergleich von gemessenen und nach Andrade berechneten Viskositäten von Elementen am Schmelzpunkt /4,5/

Andere Beziehungen als die Andrade-Gleichung sind im Teil I dieser Studie aufgeführt. Sie setzen jedoch die Kenntnis weiterer experimenteller Daten voraus, ohne eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu liefern und werden daher nicht weiter behandelt.

Die o.a. Tab. 3.2.2.1 zeigt für die Elemente eine befriedigende Übereinstimmung, wenn man beachtet, dass die experimentellen Ergebnisse verschiedener Autoren für ein Element erheblich schwanken, z.B. Cu, Fe. Der Begriff der metallischen Schmelze umfasst nun nicht nur Elemente, sondern auch Legierungen, die im festen Zustand Mischkristalle, Eutektika und intermetallische Verbindungen bilden können.

Für Legierungen mit Mischkristallbildung müsste, ausgehend von dem Begriff der übereinstimmenden Zustände, die Viskosität einer Legierung an der Liquidustemperatur sich additiv aus denen der Komponenten auch am Schmelzpunkt ergeben, d.h.:

$$\eta_s = \sum \eta_{is} \cdot n_i$$

n_i = Molenbruch der Komponente i
 η_{is} = Viskosität der Komponente i am Schmelzpunkt

In Abb.3.2.1,2 sind für ein isomorphes System die gemessenen Viskositäten an der jeweiligen Liquidustemperatur verglichen mit den nach der Mischungsregel berechneten. Man erkennt, dass eine gute Übereinstimmung

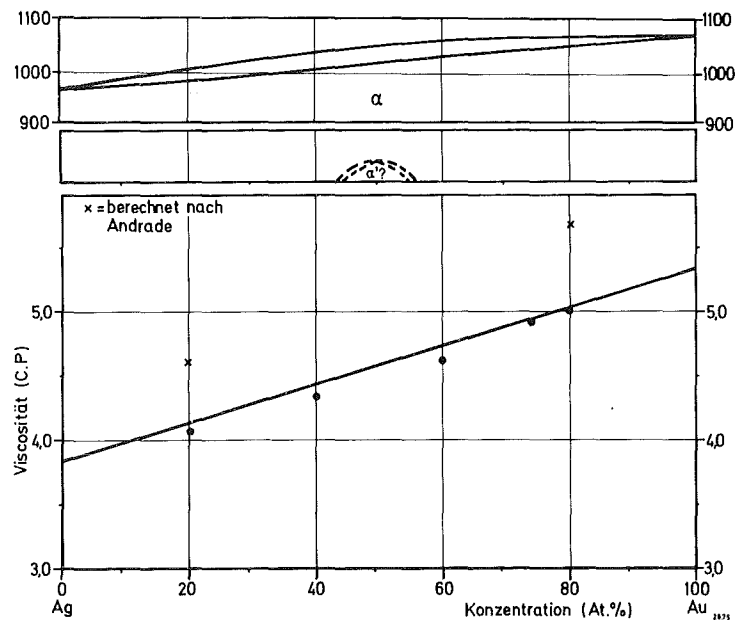


Abb. 3.2.1.2: Verlauf der Viskosität von Au-Ag-Legierungen über der Konzentration bei den jeweiligen Liquidustemperaturen /12, 13/

mung vorliegt. Darüber hinaus sind für zwei ausgewählte Konzentrationen (20, 80 At.% Au) die Viskositäten eingetragen, wie sie sich mit Hilfe der Andrade-Beziehung ergeben. Auch hier liegen die Abweichungen mit 13 % bzw. 14% innerhalb der geforderten Genauigkeit von $\pm 50\%$.

Für binäre eutektische Systeme existiert bei der eutektischen Zusammensetzung ein Schmelzpunkt. Für solche Systeme kann sowohl die Andrade-Beziehung für die eutektische Zusammensetzung als auch die o.a. Mischungsregel benutzt werden /17/.

In Tab. 3.2.2.II sind die gemessenen Viskositäten η_{gem} eutektischer Legierungen am eutektischen Punkt verglichen mit denjenigen, die man erhält, wenn man die Andrade-Beziehung $\eta_{\text{ber A}}$ und die Mischungsregel $\eta_{\text{ber M}}$ anwendet.

System (at.%)	T_s (K)	ρ_L (g/cm ³)	M	$\eta_{\text{ber A}}$ (cP)	$\eta_{\text{ber M}}$ (cP)	η_{gem} (cP)
11,3 Si - Al /20/	850	2,46	27,8	1,9	1,4	1,1
40 Cu - Ag /19/	1055	9,1	91,2	4,1	4,0	5,5
82,7 Al - Cu /4/	821	3,11	33,3	2,1	1,8	1,6
96,2 Sn - Ag /4/	494	7,05	118,3	2,2	2,1	1,8
91,0 Sn - Mg /4/	473	5,34	110,0	1,9	2,0	2,1

Tab. 3.2.2.II: Berechnete und gemessene Viskositäten für eutektische Legierungen am eutektischen Punkt. ρ_L - Dichte der Schmelze, M - Molekulargewicht, T_s - Schmelztemperatur

Aus der Tabelle geht hervor, dass auch für eutektische Systeme im Rahmen der geforderten Genauigkeit beide Beziehungen anwendbar sind.

Bei intermetallischen Verbindungen sind die interatomaren Kräfte, die im festen Zustand zur Verbindungsbildung führen, noch in der Schmelze vorhanden /21/. Sie bewirken eine Nahordnung in der Schmelze, die sich in einer Abweichung der Viskosität vom additiven Verhalten ausdrückt. Daher kann in diesem Falle n i c h t die Mischungsregel angewendet werden. Eine Berechnung kann lediglich mit der Andrade-Beziehung vorgenommen werden.

Interm. Verb.	T_s (K)	v_M (cm ³)	M	$\eta_{ber A}$ (cP)	η_{gem} (cP)
Mg ₂ Pb /13/	825	47,6	255,8	2,1	2,3
Al ₃ Mg ₂ /12/	725	63,7	130	1,2	1,4 (T=825 K)
Tl ₂ Te /11/	715	63,5	536	2,4	3,5 - 3,7

Tab. 3.2.2.III: Gemessene und berechnete Viskositäten intermetallischer Verbindungen an ihrem Schmelzpunkt

Aus der Tabelle 322.III geht hervor, dass zum Teil eine befriedigende Übereinstimmung vorliegt, während bei Tl₂Te die grössere Abweichung durch z.B. kovalente Bindungsanteile bedingt sein kann. Sämtliche Werte liegen dennoch innerhalb der geforderten Genauigkeit ($\pm 50\%$).

Bei oxidischen Schmelzen hat man zwischen glasartigen und ionischen zu unterscheiden. Erstere haben sehr hohe Viskositäten (10^7-10^9 cP /4/), was auf die Kettenbildung im flüssigen Zustand zurückgeführt wird /7/. Diese Art von Schmelzen tritt im flüssigen Corium nicht auf. Man hat es vielmehr mit ionischen Schmelzen zu tun. Aus diesem Grunde wurden Messungen an typischen ionischen Schmelzen herangezogen und ihre gemessene Viskosität mit der Andrade-Gleichung überprüft (Tab.322.IV).

Verbindung	T_s /8/ (K)	ρ_L (g/cm ³)/8/	$\eta_{ber A}$ (cP)	η_{gem} (cP)/4/
KCl	1045	1,52	1,3	1,2
NaCl	1075	1,54	1,4	1,5
AgCl	730	4,87	2,1	2,3

Tab. 3.2.2.IV: Gemessene und berechnete Viskositäten von Halogeniden

Die gute Übereinstimmung in Tabelle 322.IV rechtfertigt die Anwendung der Andrade-Beziehung auch für oxidische, ionische Schmelzen.

In Tab. 3.2.2.V sind berechnete Viskositäten für zwei Oxide mit ionarer Bindung angegeben.

Oxid	T _s /4/ (K)	ρ _L (g/cm ³)	η _s ber A (cP)	η _s gem (cP)
UO ₂	3123	8,7 /15/	5,7	7±1 /14/;46/15/
Al ₂ O ₃	2330	3,0 /15/	4,2	82 /15/

Tab. 3.2.2.V: Gemessene und berechnete Werte der Viskosität von oxidischen Schmelzen am Schmelzpunkt

Die Tabelle zeigt, dass zwischen den berechneten Werten und der Messung nach /14/ für UO₂ eine befriedigende Übereinstimmung vorliegt. In Anbetracht der niedrigen Werte für die Viskosität typischer Ionenverbindungen (Tab. 3.2.2.IV) erscheint den Verfassern die Messungen nach /15/ als zweifelhaft. Deshalb wurde in diesem Bericht die im Corium auftretenden Oxide nach Andrade berechnet und für Mischoxide die Mischungsregel angewendet. Es soll darauf hingewiesen werden, dass, wie bereits erwähnt, die Viskosität und die Selbstdiffusion unmittelbar miteinander zusammenhängen. Von der Selbstdiffusion ist bekannt, dass sie in hohem Masse strukturabhängig ist, so dass neben dem Bindungscharakter des Oxides auch seine Struktur von Bedeutung sein wird. Deshalb ist der oben angeführte Vergleich zwischen der Viskosität der Halogenverbindungen und den Oxiden vom Gittertyp her lediglich für das kubische UO₂ erlaubt. Dies erklärt, von den Unsicherheiten der gemessenen Werte abgesehen, möglicherweise die auftretenden Abweichungen für Al₂O₃, das nicht kubisch /22/ kristallisiert.

Berechnung der Viskositäten für Corium

Sie setzt die Kenntnis der Viskosität der Komponenten am Schmelzpunkt voraus, wenn man die Mischungsregel anwenden will. Kennt man das Molvolumen der Schmelze am Schmelzpunkt und die Schmelztemperaturen, so kann man die Viskosität der homogenen Schmelze direkt nach Andrade berechnen. Für die beteiligten Elemente im Corium wurden experimentelle Werte für Eisen, Nickel, Uran für die Abschätzung benutzt. Die Viskositäten von Chrom und Zirkon wurden abgeschätzt (notwendigen Daten aus der Literatur /5/). Von den beteiligten Oxiden war nur die Viskosität

von UO_2 bekannt. Die Viskositäten für die anderen Oxide (ZrO_2 , NiO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3) mussten daher ebenfalls berechnet werden. Hier waren nicht einmal die Molvolumina am Schmelzpunkt bekannt. Es wurde daher das Festkörpervolumen V_K am Schmelzpunkt mit der bekannten thermischen Ausdehnung der Oxide berechnet /16/. Für die Volumenänderung am Schmelzpunkt wurde ein gemittelter Wert ($100 \cdot \frac{V_M - V_K}{V_K} = +20\%$) zugrunde gelegt. Er ergab sich aus Messungen an den Oxiden UO_2 , Al_2O_3 , Sm_2O_3 , Mg_2AlO_4 /15/.
Abgeschätzte Viskosität für:

Corium X_2 (Schmelzpunkt 2275 K)

Beteiligte Elemente	Mol %	η (cP)	Literatur	η_{SM} (cP)	η_{SA} (cP)
U	4	6,5	/ 9/		
Fe	64	5,6	/10/		
Ni	9	4,9	/10/	5,4	5,4
Cr	18	5,1	/ber./		
Zr	6	4,2	/ber./		

Ferner wurde an Corium X_2 der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient gemessen; er beträgt $15,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ($RT < T < 1275$ K). Mit der gemessenen Dichte von Corium X_2 ($8,3 \text{ g/cm}^3$) und der für Metalle gemittelten Volumenzunahme von ca. +3% am Schmelzpunkt ergibt sich nach Andrade ebenfalls der Wert von $\eta = 5,4$ cP für diese Schmelze.

Corium X_3

oxidische Schmelze		Mol %	η_S (cP)	η_{SM} (cP)
$T_s = 2675$ K	UO_2	54	7,0	5,7
	ZrO_2	46	4,1 (ber.)	
metallische Schmelze				
$T_s = 1825$ K	Fe	70	5,6	5,4
	Cr	20	4,1	
	Ni	10	4,9	

Corium X ₄				
oxidische Schmelze		Mol%	η_s (cP)	η_{SM} (cP)
$T_s = 2075$ K	UO ₂	16,6	7,0	$\eta = 4,3$ cP
	ZrO ₂	13,9	4,1	
	Fe ₂ O ₃	44,3	3,3	
	Cr ₂ O ₃	12,6	3,9	
	NiO	12,6	4,6	
Corium X ₁				
metallische Schmelze				
$T_s = 2275$ K	Fe	46,4	5,6	5,4 cP
	Cr	11,4	5,1	
	Ni	6,9	4,9	
	U	18,3	6,5	
	Zr	17,0	4,2	
oxidische Schmelze				
$T_s = 2675$ K	O ₂	44,3		5,7
	U	33,0		
	Zr	22,7		
				übernommen von Corium X ₃ , oxidische Schmelze

Zusammenfassend ergeben sich folgende Werte für die verschiedenen Coriumschmelzen:

		T_s (K)	η (cP)
Corium X ₁ (zweiphasig)	metallisch	2275	5,4
	oxidisch	2675	5,7
Corium X ₂ (einphasig)	metallisch	2275	5,4
Corium X ₃ (zweiphasig)	metallisch	1825	5,4
	oxidisch	2675	5,7
Corium X ₄ (einphasig)	oxidisch	2075	4,3

Wenn Zweiphasigkeit in der Schmelze vorliegt, sind die metallischen Schmelzen am Schmelzpunkt der oxidischen stark überhitzt. Da die Vis-

kosität mit der Temperatur abnimmt, muss die Viskosität der Schmelze bei dieser Temperatur nach

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{Q_\eta}{RT}}$$

berechnet werden.

Es ergibt sich damit die Notwendigkeit, die Aktivierungsenergie der metallischen Schmelzen für Corium X₁ und X₃ abzuschätzen. Geht man von der Vorstellung aus, dass auch bei Legierungen der Schmelzpunkt mit der Gitterenergie gekoppelt ist, so wäre ein direkter Zusammenhang zwischen der Änderung der Aktivierungsenergie und der Liquidustemperatur mit der chemischen Zusammensetzung zu erwarten. In Tab. 3.2.2.VI sind für einige Legierungsschmelzen die im festen Zustand Mischkristalle, Eutektika oder intermetallische Phasen bilden, gemessene (in /23,4/) und nach der für Metalle o.a. Gleichung berechneten Aktivierungsenergien gegenübergestellt.

System	fester Zustand	T _s (K)	Q _{gem} ($\frac{\text{kcal}}{\text{g-atom}}$)	Q _{ber} ($\frac{\text{kcal}}{\text{g-atom}}$)
Ag - 50 At.% Au	MK	1305	6,2	6,8
Pb - 50 At.% Mg	MK	735	2,7	3,1
Bi - 60 At.% Te	MK	823	4,1	3,7
Mg - 20 At.% Pb	Eutekt.P.	755	4,0	3,3
Mg - 84 At.% Pb	Eutekt.P.	525	1,2	2,0
Al - 11,3 At.% Si	Eutekt.P.	850	1,9	3,8
Ag - 96,2 At.% Sn	Eutekt.P.	494	1,0	1,8
Mg - 91 At.% Sn	Eutekt.P.	473	1,6	1,7
Mg ₂ Pb	Interm. Verb.	825	5,3	3,7
Bi ₂ Te ₃	Interm. Verb.	858	4,1	3,9

Tab. 3.2.2.VI: Berechnete und gemessene Aktivierungsenergien für die Viskositäten von Legierungsschmelzen

Trotz den Schwankungen bei einigen Zusammensetzungen, die zum Teil mit Sicherheit auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sind, wird für eine ingenieursmäßige Behandlung des Problems vorerst die Anwendung der Gleichung

$$Q_\eta = 0,431 T_s^{1.348}$$

empfohlen.

Schlussbemerkung

Die vorstehend gemachten Angaben zur Viskosität der Coreschmelzen enthalten naturgemäss einige Unsicherheiten.

1. Der Einfluss von Spurenelementen wurde nicht berücksichtigt.
2. Der Einfluss der Stöchiometrie bei Mischoxiden konnte nicht beachtet werden (Corium X_1 , oxidische Schmelze).
3. Es sollte die Viskosität der auftretenden metallischen Schmelzen experimentell gemessen werden; auch mit dem Ziel, die Aktivierungsenergie zu ermitteln. Im Hinblick auf den dynamischen Abschmelzvorgang sollten diese Experimente so angelegt sein, dass sie Auskunft über die Anwendung der benutzten Gleichungen für komplexe Systeme liefern. Denn es ist möglich, dass während des Abschmelzvorganges Ungleichgewichtsphasen entstehen, die sich jeder Eigenschaftsmessung entziehen.

Zu beachten ist ferner, dass bei hochschmelzenden Werkstoffen, selbst bei Elementen, wie z.B. Eisen, gemessene Werte zwischen 4,95 und 6,4 cP liegen, was eine Abweichung von 28 bzw. 23% bedeutet. Gemessene Werte für UO_2 differieren fast um eine Grössenordnung.

Literatur

- /1/ N.H.Nachtrieb
Adv. Phys. 16 (1967), 309
- /2/ R.T.Beyer, E.M.Ring in:
Liquid Metals, S.Z.Beer (editor)
Verlag Marcel Dekker, New York (1972)
- /3/ E.N. da C.Andrade
Phil.Mag. 17 (1934) 497, 698
- /4/ F.D.Richardson
Phys.Chem. of melts in metallurgy, Vol. I, 1974,
Academic Press, London, New York
- /5/ R.A. Rapp (ed)
Techniques of Metals Research, Vol.4, 2
Interscience Publ. New York, London, 1970

- /6/ J.R.Wilson
Metal. Rev., Vol. 10, Inst. of Metals (1965)
- /7/ J.D.Mackenzie
Adv.Inorg.Chem. Radiochem. 49 (1953), 796
- /8/ Gmelins Handbuch der Chemie,
Bd. Kalium, Natrium, Silber
- /9/ L.J.Wittenberg, R.Davitt in :
Prop. of Liquid Metals, Proc. II.Intern.Conf. Japan 1972,
Taylor, Francis London (1973), S. 555
- /10/ A.Adathi et al.
ibid. S. 561
- /11/ Y.Nakamura, M.Chimogi;
ibid. S.567
- /12/ E.Gebhardt, H.Detering
Z.Met. 50 (1959), S.379
- /13/ E.Gebhardt et al.
Z.Met. 47 (1956), S.689
- /14/ H.C.Tsai, D.R.Oländer
J.Nucl.Mat, 44 (1972), S.83
- /15/ J.L.Bates et al.
BNWL-SA-3579 (1971)
- /16/ G.V.Samsonov
The Oxide-Handbook/IFI Plenum, N.Y.,Washington, London (1973)
- /17/ A.Adachi et al.
Prop. of Liquid Metals, II.Int.Conf., S.585, Japan, 1972
- /18/ A.V.Crosse
J.Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963), S. 317
- /19/ E.Gebhardt, S.Dorner
Z.Metallk. 42 (1951), S.353
- /20/ F.Lihl et al.
Z.Metallk. 59 (1968), S.213
- /21/ S.Steeb
AED-Conf. 055-001 (1972)
- /22/ ASTM - Kartei
- /23/ H.Neuer, G.Heine
IKE-Bericht Nr. 2-21 (1975)

3.2.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit ist definiert als diejenige Wärmemenge, die pro Zeiteinheit in einem Temperaturgradienten von 1° pro cm durch eine Einheitsfläche fliesst. Es gilt:

$$\vec{q} = - \lambda \text{ grad } T$$

$$[\lambda] = \frac{\text{cal}}{\text{cm grad sec}} \approx 4,19 \frac{\text{W}}{\text{grad cm}}$$

λ = Wärmeleitfähigkeit; \vec{q} = Wärmestromdichte; T = Temperatur

Die ohnehin schwierige Messung der Wärmeleitfähigkeit im festen Zustand bei hohen Temperaturen wird im flüssigen Zustand weiter erschwert durch die Notwendigkeit, geringe Temperaturgradienten zu ermitteln und die Geometrie des Probenmaterials während der Messung konstant zu halten.

Dies ist der Grund, weshalb bisher in der Literatur sehr wenige Daten über die Wärmeleitfähigkeit von anorganischen Schmelzen vorliegen, was zum Teil auch damit begründet sein mag, dass die Wärmeleitfähigkeit solcher Schmelzen in der Technik bislang kaum grosse Bedeutung hat. Anders verhält es sich mit der elektrischen Leitfähigkeit κ , die als Messgrösse leichter zugänglich ist und einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Ladungstransports im flüssigen Zustand vermittelt. Für reine Elektronenleiter ist die elektrische mit der Wärmeleitfähigkeit verknüpft über die Beziehung:

$$\lambda / \kappa = L \cdot T \quad L = \text{Lorentz'sche Zahl.}$$

Diese Gesetzmässigkeit gilt, weil die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Ladungs- und Wärmetransport gleich ist. Sie wird u.a. begrenzt durch das Gitterpotential. Am Schmelzpunkt zerfällt zwar der Gitterverband, geht aber nicht in einen ungeordneten Zustand über, wie Röntgenfeinstrukturanalysen an Metallen, Legierungen und ionischen Schmelzen gezeigt haben /1/. Demnach wäre eine feste Beziehung zwischen den Leitfähigkeiten im flüssigen und festen Zustand am Schmelzpunkt zu erwarten. Diese Hypothese wird gestützt durch eine Reihe von Messungen für reine Metalle.

Element	$\frac{\kappa_{\text{fest}}}{\kappa_{\text{flüss.}}}$	$\frac{\lambda_{\text{fest}}}{\lambda_{\text{flüss.}}} \text{ (gem.)}$	$\frac{\lambda_{\text{fest}}}{\lambda_{\text{flüss.}}} \text{ (ber.)}^+)$
Au	2,28		2,5
Zn	2,24	2,1	
Al	2,20	2,50	
In	2,18		
Tl	2,06	1,96	
Pb	1,94	1,20	
Ca	1,93	2,19	
Ag	2,09		1,84
Cu	2,04	1,94	
Mg	1,78	1,88	
Mittelwert	2,08	1,96	
Li	1,8	1,73	
Na	1,5	1,44	
K	1,41	1,92(1,61)	
Cs	1,65	1,30	
Rb	1,51	1,67	
Mittelwert	1,58	1,61	

Tab. 3.2.3.I: Verhältnis der elektrischen- und Wärmeleitfähigkeiten von Metallen im festen und flüssigen Zustand am Schmelzpunkt /2,3/

+) Unter Zugrundelegung des Wiedemann-Franz-Lorentz-Gesetzes /3/

Diese Messungen ergeben:

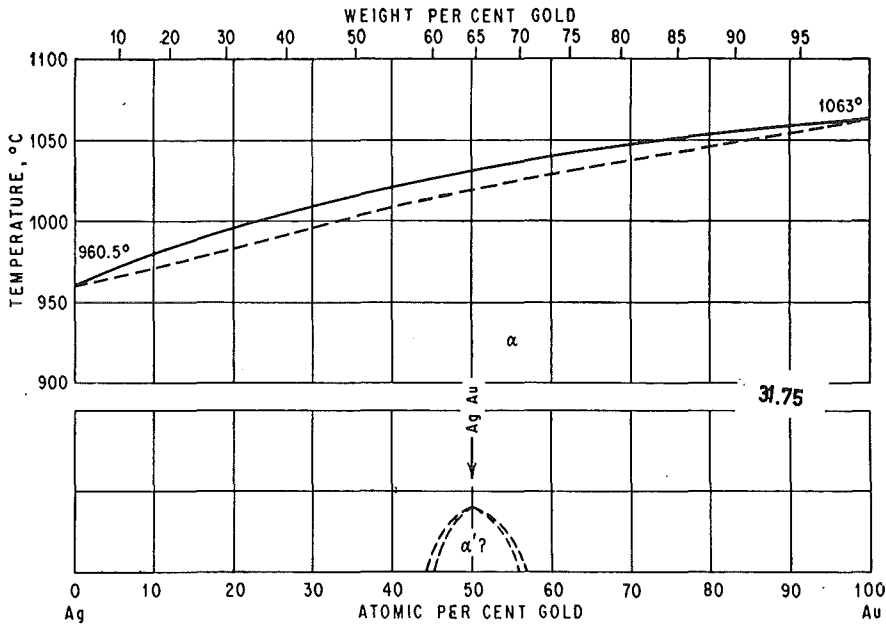
$$\frac{\kappa_{\text{fest}}}{\kappa_{\text{flüss.}}} = 2,1 \quad \text{für Metalle der Koordinationszahl 12}$$

$$\frac{\lambda_{\text{fest}}}{\lambda_{\text{flüss.}}} = 2,0$$

$$\frac{\kappa_{\text{fest}}}{\kappa_{\text{flüss.}}} = 1,6 \quad \text{für Metalle der Koordinationszahl 8}$$

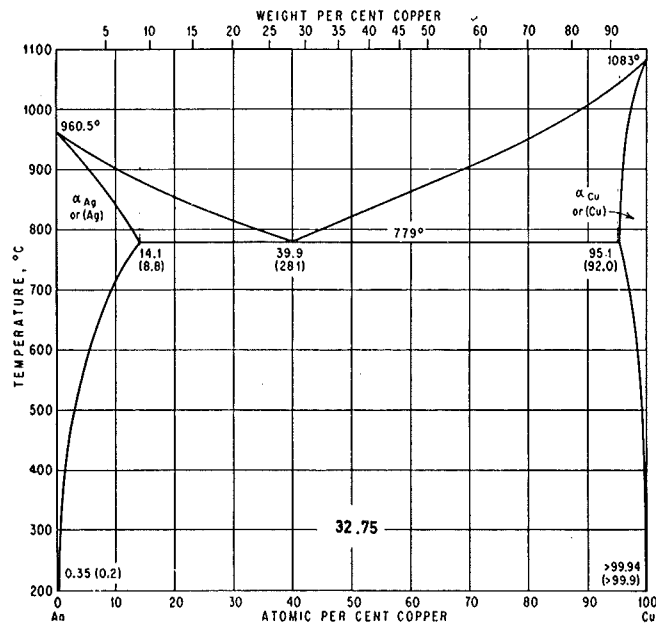
$$\frac{\lambda_{\text{fest}}}{\lambda_{\text{flüss.}}} = 1,6$$

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Koordinationszahl und ihre Veränderung im flüssigen Zustand einen Einfluss auf die sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit am Schmelzpunkt für elektronische Leiter hat.



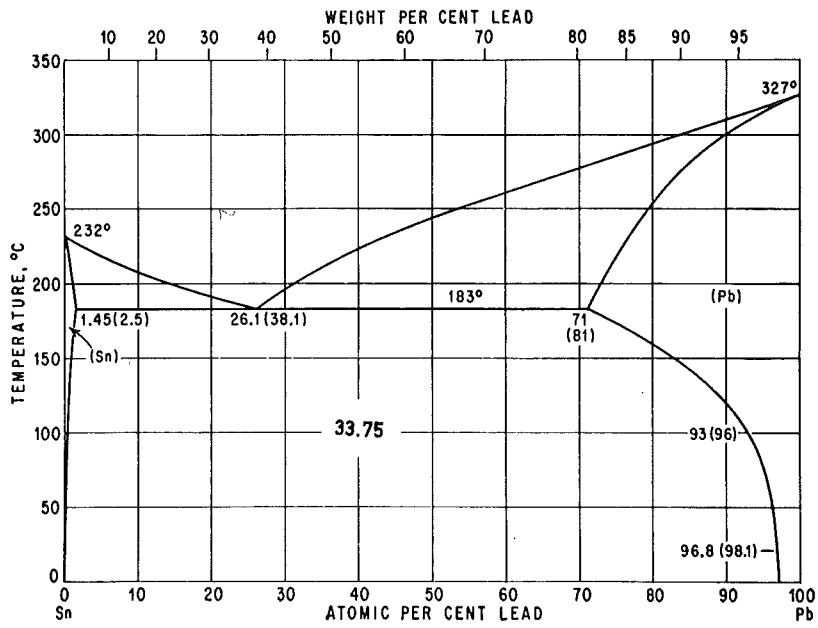
Zusammensetzung (At.%) Au	$\frac{k_{\text{fest}}}{k_{\text{flüss.}}}$
0	2,26
30	1,74
50	1,96
60	1,71
70	1,84
100	2,50
Mittelwert	2,00

Tab. 3.2.3.II: Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten an der Solidus- und Liquidustemperatur im System Ag-Au /4, 5,15/



Zusammensetzung Cu (At.%)	$\frac{\kappa_{fest}}{\kappa_{flüss}}$
14,1	2,13
40	2,27
95	2,56
Mittelwert	2,32

Tab. 3.2.2.III: Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeit an der Liquidus- und Solidustemperatur im System Ag-Cu /7, 4, 15/



Zusammensetzung (Gew.-% Sn)	$\frac{\kappa_{\text{fest}}}{\kappa_{\text{flüss}}}$
0	1,86 / 1,94
25	1,68
5	1,75
10	1,84
30	2,0
30	1,93
50	1,95
61,9	2,3
90	2,1
100	1,86 / 2,1
Mittelwert	1,93

Tab.3.2.3.IV: Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten an der Solidus- und Liquidustemperatur im System Pb-Sn /6,15/

Bei den metallischen Coriumschmelzen handelt es sich jedoch um Legierungen, so dass diese empirische Regel auch an einigen bekannten Systemen überprüft wurde. Die Tab.323.II, III und IV zeigen, dass diese empirische Regel annähernd auch für isomorphe und eutektische Systeme gilt, wenn man das Verhältnis $\frac{\kappa_{\text{fest}}}{\kappa_{\text{flüss.}}}$ jeweils an den Liquidus- und Solidustemperaturen bildet.

Unter der Annahme, dass für alle metallischen Schmelzen allgemein die Wiedemann-Franz-Lorentz-Beziehung gilt, kann man $\frac{\lambda_{\text{fest}}}{\lambda_{\text{flüss.}}} \approx 2,0$ ansetzen. Bei ionischen Schmelzen wird sich das Verhältnis der Leitfähigkeiten am Schmelzpunkt für den Ladungs- und Wärmetransport stark voneinander unterscheiden. Dies ist damit zu erklären, dass die Beweglichkeit der Ionen unter Einwirkung einer elektrischen Spannung sprunghaft in der Schmelze erhöht wird. Damit steigt die Zahl der pro Zeiteinheit transportierten Ladungen sprunghaft an. Ein analoges Verhalten liegt für die Wärmeleitfähigkeit nicht vor, weshalb

$$\frac{\kappa_{\text{fest}}}{\kappa_{\text{flüss.}}} = \frac{\lambda_{\text{fest}}}{\lambda_{\text{flüss.}}} \quad \text{nicht gilt.}$$

Für diesen Fall kann man die vorliegenden experimentellen Daten über die elektrische Leitfähigkeit ionischer Schmelzen (z.B. /8/) nicht heranziehen. Es wurde daher vorerst für die oxidischen Schmelzen eine empirische Beziehung zugrundegelegt, wonach

$$\frac{\lambda_{\text{fest}}}{\lambda_{\text{flüss.}}} = 1,16 \pm 0,2 \quad /9/$$

für einige ionische Schmelzen angegeben wird. Demnach scheint auch für ionische Schmelzen eine Beziehung zwischen der Wärmeleitfähigkeit der festen und flüssigen Phase am Schmelzpunkt vorzuliegen. Ein anderer Weg, zu diesem Zusammenhang zu gelangen, wäre über die Änderung der Leerstellenkonzentration am Schmelzpunkt. Diese wäre über die sprunghafte Änderung des Volumens am Schmelzpunkt zu erfassen. Der Einfluss dieser Leerstellen auf die Wärmeleitfähigkeit wird durch die Streuung der Phononen verursacht und führt sogar im festen Zustand zu einer Verschlechterung der Leitfähigkeit (z.B. $(U,Pu)O_{2-x}$, bestrahltes UO_2).

Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit von Coriumschmelzen

Wie bereits erwähnt, besteht Corium X₂ im festen Zustand überwiegend aus zwei metallischen Phasen. Ihre Wärmeleitfähigkeit im festen Zustand als Funktion der Temperatur ist nicht bekannt. Es wurden daher zunächst die einzelnen Phasen schmelzmetallurgisch hergestellt. Für die ferritische Eisen-Chrom-Nickel-Phase, die einen grossen Homogenitätsbereich aufweist /10/, ist die Herstellung in reiner Form (ohne Anteil von Zweitphase) leicht möglich (Abb. 323.1). Dagegen gelang die Herstellung der Uran-Zirkon-Eisen-Chrom-Nickel-Lavesphase (MgCu₂-Typ) bisher nur mit einer Reinheit von 91 Vol.%. Die restlichen 9 Vol.% bestehen aus einer zweiten Phase, die Eisen, Chrom und Nickel zu enthalten scheint (Abb. 323.2). Die auf diese Weise hergestellten Phasen wurden zerkleinert und durch Drucksintern zu geeigneten Formkörpern verdichtet und zur Messung der Wärmeleitfähigkeit zunächst bei 93°C verwendet. Es ergeben sich für die reinen Phasen folgende Werte:

U-Zr-Fe-Cr-Ni-Phase	$\lambda = 0,016 \text{ cal/cm grad sec}$	$T = 366 \text{ K}$
Fe-Cr-Ni-Phase	$\lambda = 0,045 \text{ cal/cm grad sec}$	$T = 366 \text{ K}$

Aus diesen Werten für die Phasen lässt sich die Wärmeleitfähigkeit des Coriums X₂ berechnen nach:

$$(1-C_u)(\lambda_{Fe}-\lambda_c) \left[\frac{4}{\lambda_{Fe}+\lambda_c} + \frac{1}{\lambda_c} \right] = -C_u(\lambda_U-\lambda_c) \left[\frac{4}{\lambda_U+\lambda_c} + \frac{1}{\lambda_c} \right] \quad /11/$$

mit λ_c = Wärmeleitfähigkeit des Coriums X₂

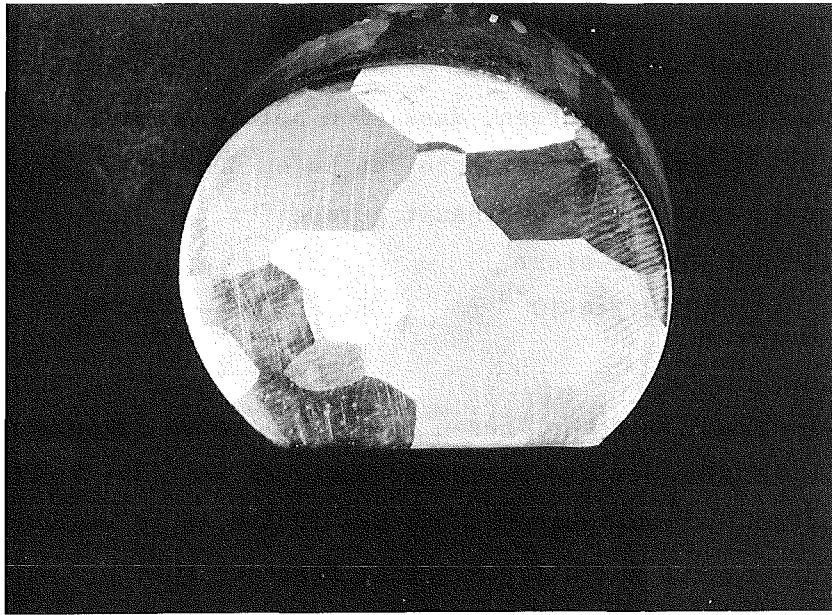
$\lambda_{U,Fe}$ = Wärmeleitfähigkeit der Lavesphase bzw. Fe-Legierung

C_u = Volumenanteil der Lavesphase (s.Tab.2.2.II)

Der berechnete Wert stimmt innerh. von 15% gut mit dem gemessenen der Corium X₂-Proben von $\lambda_c = 0,026 \text{ cal/cm grad sec.}$ überein. Da bisher keine Messungen der Wärmeleitfähigkeit an diesen Phasen und an Corium X₂ bei hohen Temperaturen vorliegen, musste die Wärmeleitfähigkeit der Phasen am Schmelzpunkt extrapoliert werden. Für die Fe-Cr-Ni-Phase wurde die für Stähle empfohlene Temperaturfunktion der Leitfähigkeit zugrundegelegt /12/. Damit erhält man folgende Beziehung:

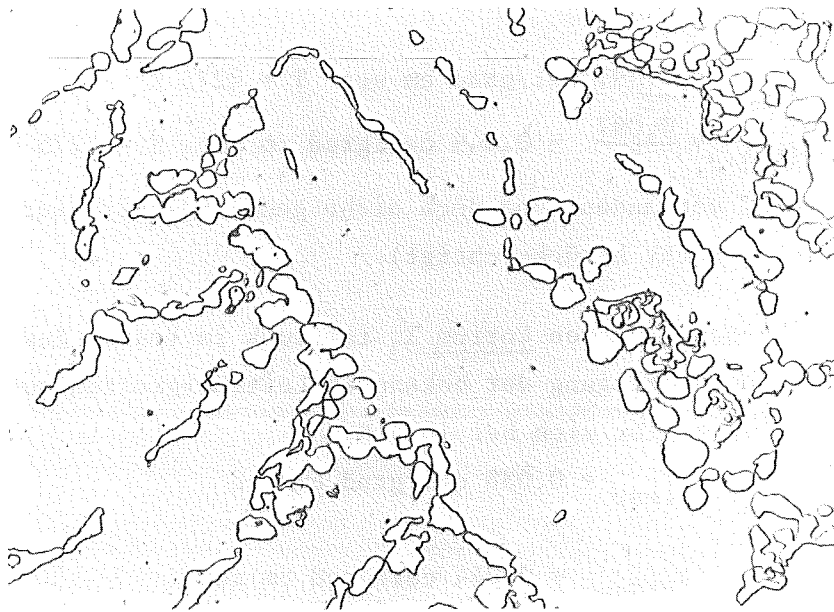
$$\lambda_{Fe} = 0,042 + 3 \cdot 10^{-5} t \quad [\lambda] = \text{cal/cm sec grad}$$

$$[t] = \text{°C}$$



1000 μm

Abb. 3.2.3.1: Gefüge der reinen Eisen-Chrom-Nickel-Phase



20 μm

Abb. 3.2.3.2: Gefüge der U-Fe-Cr-Ni-Zr-Phase

Für die Lavesphase (U,Fe,Cr,Ni,Zr) wurde angenommen, dass der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit identisch ist mit demjenigen, des an der Lavesphase UAl_2 (MgCu₂-Typ) experimentell ermittelten. Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass eine solche Annahme nur mit dem vollständigen Mangel an experimentellen Daten über physikalische Eigenschaften an Lavesphasen überhaupt gerechtfertigt werden kann. Mit diesem Vorbehalt ergibt sich:

$$\lambda_U = 0,012 + 4 \cdot 10^{-5} t \quad \begin{array}{l} [\lambda] = \frac{\text{cal}}{\text{cm grad sec}} \\ [t] = \text{°C} \end{array}$$

Die Wechselwirkung zwischen diesen Phasen bei hohen Temperaturen ist insofern ungeklärt, als die Fe-Cr-Ni-Phase bei ca. 1825 K schmilzt, Corium X₂ jedoch offensichtlich erst bei 2275 K. Dies bedeutet, dass bei Beibehaltung der Schmelzpunkte eine Reaktion zwischen den Phasen derart stattfinden muss, dass die Produkte höhere Schmelzpunkte aufweisen. Bis zur Klärung dieser Frage wurden die angegebenen Temperaturfunktionen bis zum Schmelzpunkt von Corium X₂ (2275 K) angewendet.

Damit erhält man für die Leitfähigkeit der beiden Phasen:

$$\left. \begin{array}{l} \lambda_{Fe} = 0,102 \text{ cal/grad cm sec. } T = 2275 \text{ K} \\ \lambda_U = 0,092 \text{ cal/grad cm sec } T = 2275 \text{ K} \end{array} \right\} \text{ fester Aggregatzustand}$$

und mit den in Tab. 2.2.II angegebenen Volumenanteilen für Corium X₂ im festen Zustand:

$$\begin{aligned} \lambda_{x2fest} &= 0,097 \text{ cal/grad cm sec } T = 2275 \text{ K} \\ \lambda_{x2flüss.} &= \frac{0,097}{2} = 0,049 \text{ cal/grad cm sec } T = 2275 \text{ K} \end{aligned}$$

(Die mit 4 Vol.% vorhandene und noch nicht genau identifizierte Zr-O-Phase wurde nicht berücksichtigt).

Die metallische Schmelze von Corium X₃ ist auch im festen Zustand einphasig. Unter Zugrundelegung der bekannten Leitfähigkeiten austenitischer Stähle /12/ ergibt sich bei 1875 K:

$$\lambda_{fest} = 0,088 \text{ cal/grad cm sec}$$

und damit

$$\lambda_{flüss.} = 0,044 \text{ cal/grad cm sec}$$

Die oxidische Schmelze von Corium X₃ ist nach ihrer Zusammensetzung ein Mischkristall aus UO₂ und ZrO₂. Auch hierfür liegen keine experimentellen Daten der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen vor.

Daher wurde unter Anwendung der Beziehung von Abeles /13/, die für Phononenleiter gilt, die Wärmeleitfähigkeit des Mischkristalls bei 2675 K abgeschätzt. (Für Details der Anwendung s. /14/). Sie ergibt sich zu:

$$\lambda(\text{U}_{0,54}\text{Zr}_{0,46})\text{O}_2 = 0,0091 \text{ cal/cm grad sec } T = 2675 \text{ K}$$

Damit wird für die Schmelze:

$$\lambda(\text{U}_{0,54}\text{Zr}_{0,46})\text{O}_2 = 0,008 \text{ cal/cm grad sec } T = 2675 \text{ K}$$

Eine Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit der Corium X_1 und X_4 -Schmelzen konnte nicht vorgenommen werden, weil im ersten Fall ungenügende Daten über die festen Phasen vorliegen, während im zweiten Fall in der Literatur keine Angaben über die Wärmeleitfähigkeit einiger der beteiligten Oxide im festen Zustand, z.B. Fe_2O_3 und Cr_2O_3 , zu finden waren.

Zusammenfassend ergeben sich dadurch folgende Werte für die Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Schmelzen, die jedoch auf Grund der gemachten Annahmen als Richtwerte angesehen werden müssen.

Corium	T (K)	λ (cal/cm grad sec)
X_1	keine Angaben möglich	
X_2	2275	0,049
X_3 met.Schmelze	1875	0,044
ox.Schmelze	2675	0,008
X_4	keine Angaben möglich	

Schlussbemerkung

Aus den vorangegangenen Ausführungen wird deutlich: Für metallische Schmelzen sollte der Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit im festen und flüssigen Zustand für komplexe Legierungen - möglichst an Modellsystemen mit niedrigem Schmelzpunkt - experimentell überprüft werden. Für oxidische Schmelzen sollte der oben erwähnte Zusammenhang auf eine physikalische Grundlage gestellt werden und z.B. durch Experimente an niedrigschmelzenden Phononenleitern bestätigt werden. Die experimentellen Daten der Wärmeleitfähigkeit über die im festen Zustand auftretenden Phasen und ihre Temperaturfunktionen müssen ermittelt werden.

Literatur

- /1/ F.D.Richardson
Physical Chemistry of Melts in Metallurgy
Academic Press 1974
- /2/ A.Roll, H.Motz
Z.Met. 48 (1957), S.272
- /3/ R.W.Powell, C.Y.Ho in:
Proc.Conf. on Thermal Conductivity
NBS-Spec.Publ. 302 (1968)
- /4/ A.Roll, H.Motz
Z.Met. 48 (1957), S.495
- /5/ Degussa
Edelmetall Taschenbuch, 1967
- /6/ Gmelins
Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. Blei S.47
- /7/ Landoldt-Börnstein
Zahlenwerk und Funktionen, Springer Verlag 1974
- /8/ R.S.Allgaier
Phys.Rev. 185 (1969), S.185
- /9/ Y.S.Toulukian, C.Y.Ho
Thermophysical Properties of Matter
Vol. III IFI-Plenum 1970
- /10/ E.Houdrement
Handbuch der Sonderstahlkunde, Springer Verlag 1956
- /11/ B.Schulz
KFK 1988 (1974)
- /12/ Y.S.Toulukian, C.Y.Ho
Thermophysical Properties of Matter
Vol. I IFI-Plenum 1970
- /13/ Abèles
Phys.Rev. 131, II (1963), S.1906
- /14/ G.Ondracek, B.Schulz in:
KFK 1999 (1974)
- /15/ H.Hansen
Constitution of Binary Alloys, Mc Graw Hill 1958

4. Schlussfolgerungen

Unter Ausschöpfung und Anwendung der vorliegenden theoretischen und experimentellen Erkenntnisse wurde der Versuch unternommen, die für die Beurteilung des Coreschmelzunfalles notwendigen Eigenschaften abzuschätzen. Es soll jedoch nicht der Eindruck entstehen, dass solche Abschätzungen per se immer die Messung ersetzen können. Besonders dort, wo die Eigenschaften im flüssigen Zustand aus Eigenschaften im festen Zustand abschätzbar sind, ist dem Experiment im festen Zustand eindeutig der Vorzug einzuräumen.

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen ferner, dass in allen Fällen solche Abschätzungen das Experiment entlasten, wie die Zusammenstellung zeigt:

Grenzflächenenergie	Abschätzung mit unterstützenden Experimenten
Schmelzwärme	" " " "
Spez. Wärme	Abschätzung ausreichend
Leitfähigkeit	Abschätzung mit unterstützenden Experimenten
Viskosität	" " " "
Emissionsgrad	neue Einschätzung erforderlich

Mit dem Begriff "unterstützende Experimente" ist nicht immer das Experiment bei den extremen Zustandsbedingungen des Reaktorunfalles gemeint. Vielmehr sind dies Experimente bei niedrigen bis mittleren Temperaturen und vielfach an definierten und einfacheren Stoffen als Corium, deren Aufwand geringer und deren Genauigkeit höher ist.

Als dringende Aufgabe der Zukunft für das Projekt Coreschmelzen ergeben sich nach der vorliegenden Studie:

- die unterstützenden Experimente
- die Definition von stofflichen Grenzfällen für den Abschmelzvorgang und deren Bestimmung nach Komponenten und Phasen, wie sie analog für das niedergeschmolzene Core existieren. Erst an dieser Konstitutionsaussage, die Kristallstrukturangaben einschliessen sollte (z.B. Schmelzwärmeabschätzungen), kann sich
- die Bestimmung von Stoffwerten für den Abschmelzvorgang anschliessen. Hier muss betont werden, dass für Ungleichgewichtszustände oft nur der Weg über Abschätzungen, nicht über Experimente, zu Stoffwertangaben führt. Zu ihrer Unterstützung sollte

- die technologische, reproduzierbare Herstellung von Corium X und seiner einzelnen Phasen erfolgen.

Ferner sollte die unstetige Volumenänderung der auftretenden flüssigen Phasen am Schmelzpunkt ermittelt werden. Hierzu ist die Ermittlung der thermischen Ausdehnung im festen und flüssigen Zustand erforderlich. Darüber hinaus sollten die Abschätzungsmöglichkeiten von Dampfdrücken (siehe Bober u.a., Atomwirtschaft-Atomtechnik 4-1975-175) und Reaktionswärmen sowie evtl. notwendige Messungen erörtert werden.