

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

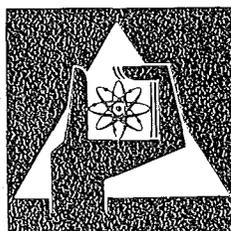
Februar 1976

KFK 2242

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Nukleare Sicherheit

**Konstitution und Reaktionsverhalten
von LWR-Komponenten beim Coreschmelzen**

P. Hofmann, H. Holleck, C. Politis, A. Skokan



**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 2242

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Nukleare Sicherheit

Konstitution und Reaktionsverhalten von LWR-Komponenten beim

Coreschmelzen

von

P.Hofmann, H.Holleck, C.Politis und A.Skokan

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zusammenfassung

Das Reaktionsverhalten der Komponenten eines LWR-Cores, UO_2 , Zircaloy und austenitischer Stahl wird bei verschiedenen Temperaturen bis zum Aufschmelzen betrachtet. Untersuchungen zur Konstitution in den ternären Teilsystemen U-Zr-O, U-Fe-O und Zr-Fe-O werden beschrieben und isotherme Schnitte dieser Systeme bei 1000, 1500 und 2000°C aufgestellt. Das Reaktionsverhalten einer Anordnung von UO_2 , Zry und Stahl, das Niederschmelzen sowie das Abdampf- und Mischungsverhalten der Schmelze in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad wird beschrieben. Erste Schmelzen bilden sich schon unterhalb 1500°C sowohl an der Berührung Zry-Stahl als auch am Kontakt UO_2 -Zry. Zunehmende Oxidation verschiebt den Schmelzbeginn zu höheren Temperaturen. Aus der Schmelze dampfen unter inertem Bedingungen bevorzugt Uran, Zirkon und Sauerstoff ab. Je nach Stahlgehalt und Oxidationszustand der Gesamtschmelze tritt eine homogene metallische oder oxidische Schmelze auf, oder entmischt sich die Schmelze in eine flüssige metallische und eine flüssige oxidische Phase.

Constitution and reaction behaviour of LWR-components at core-melting conditions

Abstract

The reaction behaviour of the components of a LWR-core, UO_2 , Zry and austenitic steel is investigated at different temperatures up to the melting. The constitution of the main ternary systems U-Zr-O, U-Fe-O and Zr-Fe-O is discussed and isothermal sections are given for 1000, 1500 and 2000°C. The reaction behaviour of an arrangement of UO_2 , Zry and steel, the melting and vaporization behaviour as well as the miscibility behaviour of the occurring melts, is described in dependence of the degree of oxidation. Melting starts already below 1500°C at the contacts Zry-steel and UO_2 -Zry. With increasing oxidation the beginning of melting shifts to higher temperatures. In inert atmosphere mainly U, Zr and O vaporize from the melt. Depending on the steel content and the oxidation state of the melt one can observe a homogeneous metallic or oxidic melt or a separation in one metallic and one oxidic melt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung	1
2. Kenntnisstand und bisherige Ergebnisse	3
2.1 Konstitutionsuntersuchungen	3
2.2 Reaktionsuntersuchungen	5
3. Eigene Untersuchungen	6
3.1 Konstitutionsuntersuchungen	6
3.1.1 Experimentelle Durchführung	6
3.1.2 Versuchsergebnisse	6
3.2 Reaktionsuntersuchungen an Corekomponenten	10
3.2.1 Durchführung der Experimente	10
3.2.2 Änderung der chemischen Zusammensetzung von Corium beim Schmelzen	13
3.2.3 Phasen in geschmolzenem Corium	16
3.2.4 Schmelzversuche mit teilweise oxidier- tem Corium-E	21
3.2.5 Schmelzversuche mit Corium-E unter oxidierenden Bedingungen	21
3.2.6 Schmelztemperaturen	23
4. Phasenanalytische Untersuchungen an niedergeschmolzenen simulierten LWR-Brennstäben	25
Diskussion	28
Literatur	32

1. Einführung

In letzter Zeit verstärkt sich weltweit das Bedürfnis, potentielle Sicherheitsrisiken beim Kernkraftwerksbetrieb genauer abzuschätzen und nach Möglichkeit ausschalten zu können. Dabei werden auch hypothetische Reaktorunfälle mit in die Betrachtungen einbezogen, wie es das Coreschmelzen eines Leichtwasserreaktors darstellt. Erst wenn trotz strengster Qualitätsüberwachung bei der Fertigung und laufender Prüfung und Betriebsinspektion ohne Vorwarnung ein größeres Leck im Hauptkühlsystem auftritt, und wenn darüberhinaus auch noch gleichzeitig alle Notkühlsysteme versagen, kommt es infolge der starken Wärmeproduktion im Brennstoff durch den radioaktiven Zerfall der Spaltprodukte und Transuranelemente sowie bei höheren Temperaturen zusätzlich durch die exotherme Zircaloy/Wasserdampf-Reaktion zum teilweisen bzw. vollständigen Niederschmelzen der Brennelemente und Reaktorcoreeinheiten. Die Wahrscheinlichkeit und die Auswirkungen eines solchen Ausfalles der gesamten Notkühlung wurden in jüngster Zeit im Auftrag der USAEC innerhalb einer umfassenden Studie /1/, der sogenannten Rasmussen-Studie, untersucht. In dieser Arbeit werden keine Reaktionen zwischen den Corekomponenten angenommen, sondern nur reine Komponenten berücksichtigt. Um zu einer realistischen Beschreibung des Unfallablaufes zu gelangen, ist es jedoch notwendig, auch die chemischen Wechselwirkungen und die daraus resultierenden Veränderungen in den Eigenschaften des Systems sowie die Kinetik der Reaktionen mit zu betrachten und in die Modellrechnungen einzugeben. Während der Aufheizperiode eines "Coreschmelzenunfalls" erfolgen neben den Oxidationsreaktionen an der Außenseite der Hülle auch chemische Reaktionen zwischen dem Oxidbrennstoff, den Spaltprodukten und dem Zry an der Innenseite. Darüberhinaus werden Reaktionen zwischen dem Abstandshaltermaterial (Incoloy, rostfreier Stahl) und dem Zry-Hüllrohr stattfinden, die u.U. für das lokale Versagen einzelner Brennstäbe entscheidend sind. Beim Versagen der Brennelement-Trageplatte infolge Aufschmelzens oder chemischer Reaktionen bei hohen Temperaturen kommt es zum Zusammenbrechen des Reaktorcores und somit auch zu vollständigen Reaktionen des UO_2 mit Zry und rostfreiem Stahl.

Um die Folgen des Niederschmelzens eines LWR-Cores übersehen zu können, müssen neben dem Ablauf des Niederschmelzens die sich dabei bildenden Phasen und deren Eigenschaften sowie das physikalisch-chemische Verhalten

der Komponenten und Verbindungen im Gesamtsystem Core-Druckbehälter-Containment bekannt oder zumindest abschätzbar sein.

Wichtige Fragestellungen in diesem Zusammenhang betreffen die Homogenität und Mischbarkeit der Schmelzen (Schichtenbildung), zeitliche Zwischenzustände, die Verteilung der Hauptwärmequellen in der Schmelze, das Abdampfverhalten sowie das Reaktionsverhalten der Schmelze mit Beton des Containments, wenn der Reaktordruckbehälter versagt. Die Lösung dieser Probleme macht die systematische Untersuchung einer Reihe von Parametern erforderlich. Von grundlegender Bedeutung ist dabei z.B. die Kenntnis potentieller chemischer Reaktionen und des Phasenverhaltens der Reaktorcorematerialien UO_2 , Zircaloy und Edelstahl im festen und flüssigen Zustand, die Kenntnis der thermodynamischen Aktivitäten einzelner Komponenten und die Kenntnis der Schmelztemperaturen. Des Weiteren sind Daten über die Reaktionsgeschwindigkeiten erforderlich, da neben Gleichgewichtszuständen Ungleichgewichte eine erhebliche Rolle spielen werden. Um die aufgeworfenen Fragen zumindest teilweise beantworten zu können, werden Untersuchungen in dem komplizierten Vielstoffsystem UO_2 , Zry, Stahl, Wasserdampf, Luft durchgeführt. Die Experimente gliedern sich in drei parallel verlaufende Teile, die sich gegenseitig ergänzen und stützen sollen:

1. Konstitutionsuntersuchungen in definierten Systemen
2. Reaktionsuntersuchungen an Corekomponenten
3. Phasenanalytische Untersuchungen an Abschmelzstäben

Die Konstitutionsuntersuchungen erfassen ein breites Feld variabler Parameter wie chemische Zusammensetzung, Temperatur und Oxidationsgrad. Sie liefern Aussagen über alle Phasen, die unter verschiedenen Bedingungen auftreten können, über ihre Stabilitäts- und Bildungsbedingungen und über ihre Gleichgewichtsbeziehungen. Somit stellen sie eine wichtige Voraussetzung für die Auslegung und die Deutung der anderen, gezielten Reaktions- und Abschmelzexperimente dar. Ein derart komplexes Gesamtsystem wie das vorliegende kann nur untersucht werden, indem man auf einfacheren Teilsystemen aufbauend die Zahl der Komponenten schrittweise erhöht. Über die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an den wichtigsten ternären Systemen innerhalb dieses Gesamtsystems, U-Zr-O, Zr-Fe-O und U-Fe-O, wird im Rahmen dieser Arbeit berichtet.

Die Reaktionsuntersuchungen werden hauptsächlich an den Materialien, die im LWR-Core vorliegen, UO_2 , Zircaloy und Stahl, durchgeführt. Spaltprodukte und Absorbermaterialien wurden hier noch nicht berücksichtigt. Die chemischen Wechselwirkungen werden hierbei i. allg. nicht an homogenisierten Proben, sondern an massiven, miteinander in Berührungskontakt stehenden Materialien untersucht. Es ist offensichtlich, daß bei diesen Experimenten die Reaktionskinetik eine erhebliche Rolle spielt.

Die phasenanalytischen Untersuchungen an- bzw. niedergeschmolzener simulierter LWR-Brennstäbe sollen schließlich detaillierte Aussagen über die chemischen Wechselwirkungen zwischen Brennstoff und Hülle unter möglichst weitgehender Annäherung an realistische Unfallbedingungen und im weiteren zusätzliche Angaben über den Abschmelzvorgang liefern. Diese Untersuchungen bilden darüberhinaus die Grundlagen für die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Abschmelzphasen sowie der entstehenden Coreschmelze, deren Kenntnis zur analytischen Beschreibung eines Coreschmelzenunfalles erforderlich ist. Mit der vorliegenden Arbeit, die im Rahmen des Projektes Nukleare Sicherheit (PNS) durchgeführt wurde, werden die ersten Ergebnisse eines einzelnen Vorhabens aus dem Teilprojekt "Coreschmelzen", das seinerseits Teil des Forschungsprogramms "Reaktorsicherheit" des Bundesministers für Forschung und Technologie (BMFT) ist, dargestellt.

2. Kenntnisstand und bisherige Ergebnisse

Die Untersuchung hypothetischer Reaktorunfälle wie das Coreschmelzen ist erst in den letzten Jahren verstärkt Gegenstand der Reaktorsicherheitsforschung geworden. Aus diesem Grund sind über das hier zu behandelnde Problem bis heute kaum Arbeiten veröffentlicht worden. Lediglich auf dem Gebiet der Konstitution von Reaktormaterialien existiert eine größere Zahl von Veröffentlichungen. Die hieraus zu entnehmenden Daten reichen jedoch nicht aus, um die chemischen Wechselwirkungen der LWR-Corematerialien beim Coreschmelzen zu erfassen.

2.1 Konstitutionsuntersuchungen

Aus dem komplexen Vielstoffsystem, wie es das hier untersuchte System darstellt, sind bislang nur die binären Randsysteme und einfachste Teilsysteme untersucht worden.

Das System Uran-Sauerstoff wurde im Hinblick auf seine technische Bedeutung vielfach bearbeitet (vgl. /2-7/). Unterschiede bestehen vor allem im Bereich der Liquiduslinie im sauerstoffarmen Teil des Systems. Die unterschiedlichen Ergebnisse wurden kürzlich von Politis /8/ gegenübergestellt. Im System Zirkon-Sauerstoff (vgl. /8,9,10/) löst das hexagonale α -Zr bis zu 34 At.% O bei 1900°C . Als einzige Oxidphase ist das in drei Modifikationen auftretende ZrO_2 bekannt. Das System Eisen-Sauerstoff (vgl./11,12/) weist drei Oxide auf, FeO , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 , deren Stabilitätsbereiche stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängen.

Der Aufbau der metallischen Systeme ist seit längerem in den Grundzügen bekannt /13/. Neuere Arbeiten im System Zirkon-Eisen beziehen sich auf eine neue eisenreiche Hochtemperaturphase /14/ und auf neue teilweise nicht gesicherte Phasen auf der Zr-Seite /15,16/. Eine Untersuchung im ternären System U-Zr-O /17/ erfaßt nur den Temperaturbereich von 540 bis $\sim 1090^{\circ}\text{C}$, in welchem noch keine flüssigen Phasen auftreten. Charakteristisch ist ein zentrales 3-Phasenfeld mit den Phasen UO_2 , sauerstoffgesättigtes α -Zr und γ -U/ β -Zr-Mischphase. Der Schnitt Zr- UO_2 /18/ wird in einer vorläufigen Darstellung als pseudobinär und monotektisch mit einer Mischungslücke im Schmelzbereich und einer Solidus-Schmelztemperatur von $\sim 1900^{\circ}\text{C}$ angegeben. Dieser wiedergegebene Schnitt berücksichtigt allerdings nicht das von diesen Autoren als Reaktionsprodukt gefundene α -U. Über den Schnitt UO_2 - ZrO_2 existieren mehrere voneinander abweichende Darstellungen /19-26/. Hier sind insbesondere die Homogenitätsbereiche des kubischen und des tetragonalen Oxids auf der ZrO_2 -Seite umstritten. Aus dem System Zr-Fe-O wurde bisher nur ein sehr kleiner Teil, der Bereich von 60-70 At.% Zr und 1-20 At.% O, bei 1000°C untersucht /27/. Die Autoren wiesen in diesem Bereich die Existenz einer ternären Phase vom Ti_2Ni -Typ, einer sogenannten n-Phase mit 5-10 At.% Sauerstoff, nach (vgl. auch /15./). Der Schnitt ZrO_2 -FeO /28/ ist quasibinär, das Eutektikum (1340°C) liegt weit auf der FeO-Seite. Der Schnitt ZrO_2 - Fe_3O_4 /29/ ist nur für einen O_2 -Partialdruck von 0.2 bar bekannt (Versuchsdurchführung unter Luft) und ist bestimmt durch eine Zersetzungsreaktion von Fe_2O_3 bei 1430°C ($\rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$) und ein Eutektikum bei 1525°C . Der Schnitt U_3O_8 - Fe_2O_3 /30/ enthält bei gleichen Bedingungen ein Eutektikum bei 1348°C , die Zersetzungstemperatur von Fe_2O_3 liegt hier bei 1410°C .

2.2 Reaktionsuntersuchungen

Das LWR-Core enthält an Hauptbestandteilen UO_2 , Zircaloy-4 und austenitischen Stahl (X CrNiNb 18 9). Unter der Voraussetzung, daß der Reaktor-druckbehälter intakt bleibt, kann man zwei durchschnittliche Zusammensetzungen des geschmolzenen Cores (sogenanntes "Corium") abschätzen (vgl. /31/). Hierbei werden auf der Basis hypothetischer Modelle über den Abschmelzverlauf zwei charakteristische, zeitlich nacheinander auftretende "Corium"-Zusammensetzungen definiert (vgl. Tab.1): 1. Corium-A (A=Anfang); hierin sind die Bestandteile des Cores (Brennelemente, Abstandshalter etc.) und die Brennelement-Trageplatte eingeschlossen; 2. Corium-E (E=Ende); diese Zusammensetzung erfaßt sämtliche Komponenten innerhalb des Reaktordruckbehälters, jedoch nicht Spaltprodukte und Absorbiermaterialien (B_4C , AgInCd). Die beiden so definierten Corium-Zusammensetzungen unterscheiden sich in ihrem Stahlgehalt, während das Verhältnis UO_2/Zry gleich ist.

Zum Schmelzen solcher Proben in einem Graphit-Widerstandsofen wurden von Peehs /31/ Tiegel aus TaC und aus ZrC-beschichtetem Graphit verwendet. Als Temperatur für das erste vollständige Niederschmelzen wird für beide Corium-Zusammensetzungen $2400^\circ C$ angegeben, beim erneuten Aufheizen erfolgt bereits bei $1900-2000^\circ C$ vollständiges Niederschmelzen. Anhand von Mikrosondenanalysen gibt der Autor für erschmolzenes und wiedererstartetes Corium-A fünf Phasen und für erschmolzenes und wiedererstartetes Corium-E acht Phasen an. Es liegen allerdings keine Analysendaten des Gesamtsystems vor, so daß weder Sauerstoffgehalt noch Konzentrationsänderungen der Metalle oder Verunreinigungen durch Kohlenstoff, Tantal (Tiegelmaterial) oder Wolfram (Elektrodenmaterial) eingeschätzt werden können. Eigene Untersuchungen /33,34/ haben später ergeben, daß die Verwendung von Carbiddiegeln das Reaktionsverhalten stark beeinflusst. In TaC-Tiegeln geschmolzene Coriumproben enthielten bis zu 55 Gew.% Ta und bis zu 2,7 Gew.% C.

3. Eigene Untersuchungen

3.1 Konstitutionsuntersuchungen

3.1.1 Experimentelle Durchführung

Die Versuche wurden an homogenen Proben, - entweder an homogenisierten Pulverpreßlingen oder Lichtbogen-Schmelzkörpern, - vorgenommen. Zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts wurden die Proben bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1000 und 2000°C - je nach Temperatur und Dampfdruck der beteiligten Komponenten in einem widerstandsbeheizten Hochtemperaturofen mit Wolframheizelement im Hochvakuum (offenes System) oder in zugeschweißten Quarzglasampullen (geschlossenes System) - bis zu 140 Stunden gegläht. Nach dem Abkühlen bzw. Abschrecken wurden die Proben röntgenographisch und z.T. metallographisch untersucht; in einzelnen Fällen wurden Mikrosondenaufnahmen herangezogen und Röntgendiffraktometeraufnahmen in einer Hochtemperaturkammer durchgeführt. Der überwiegende Teil der Proben wurde chemisch analysiert; hierbei wurden geringfügige Konzentrationsveränderungen gegenüber den Einwaagen aufgezeigt.

3.1.2 Versuchsergebnisse

Die Phasenverhältnisse, die sich aufgrund dieser Versuche für die drei Systeme U-Zr-O, U-Fe-O und Zr-Fe-O bei 1000, 1500 und 2000°C ergeben, sind in Abb.1 als isotherme Schnitte dargestellt. Die Beziehungen dieser 3 ternären Systeme als Randsysteme des 4-Stoffsystems U-Zr-Fe-O sind in Abb.1 und 2 deutlich gemacht. Das gemachte 4-Stoffsystem soll im Verlauf später genannte Untersuchungen als genähertes Modellsystem für das komplexe System U-Zr-Fe-Stahl-O bearbeitet werden. In dem grau markierten Schnitt liegen z.B. die chem. Zusammensetzung eines einzelnen DWR-Brennstabs (A) sowie die chem. Zusammensetzungen von Proben des 4-Stoffsystems analog zu "Corium A" (B) und "Corium E" (C). Gestrichelte Linien dokumentieren Gleichgewichte, die nicht direkt experimentell beobachtet wurden. Schraffierte Bereiche stellen Einphasengebiete dar.

System U-Zr-O (ausführlicher dargestellt in Ref./32/). Der Schnitt des Systems U-Zr-O bei 1000°C stimmt in den wesentlichen Punkten mit dem von Saller u.a./17/ für 1090°C aufgestellten Phasendiagramm überein. Während die Löslichkeit von Sauerstoff in Uran sehr gering ist (~ 0.05 At.% O bei $T_S = 1133^\circ\text{C}$) vermag Zirkon bei 1000°C bis zu ~ 30 At.% O aufzunehmen. Dieses sauerstoffgesättigte Zirkon bleibt im Gegensatz zum sauerstofffreien, welches sich bei Temperaturerhöhung oberhalb $\sim 900^\circ\text{C}$ in die β -Form umwandelt, bis zum Schmelzpunkt in der α -Form (hexagonal) stabil. Im folgenden soll dieses sauerstoffgesättigte Zirkon als " α -Zr(O)" bezeichnet werden, um Verwechslungen mit sauerstofffreiem Zr zu vermeiden.

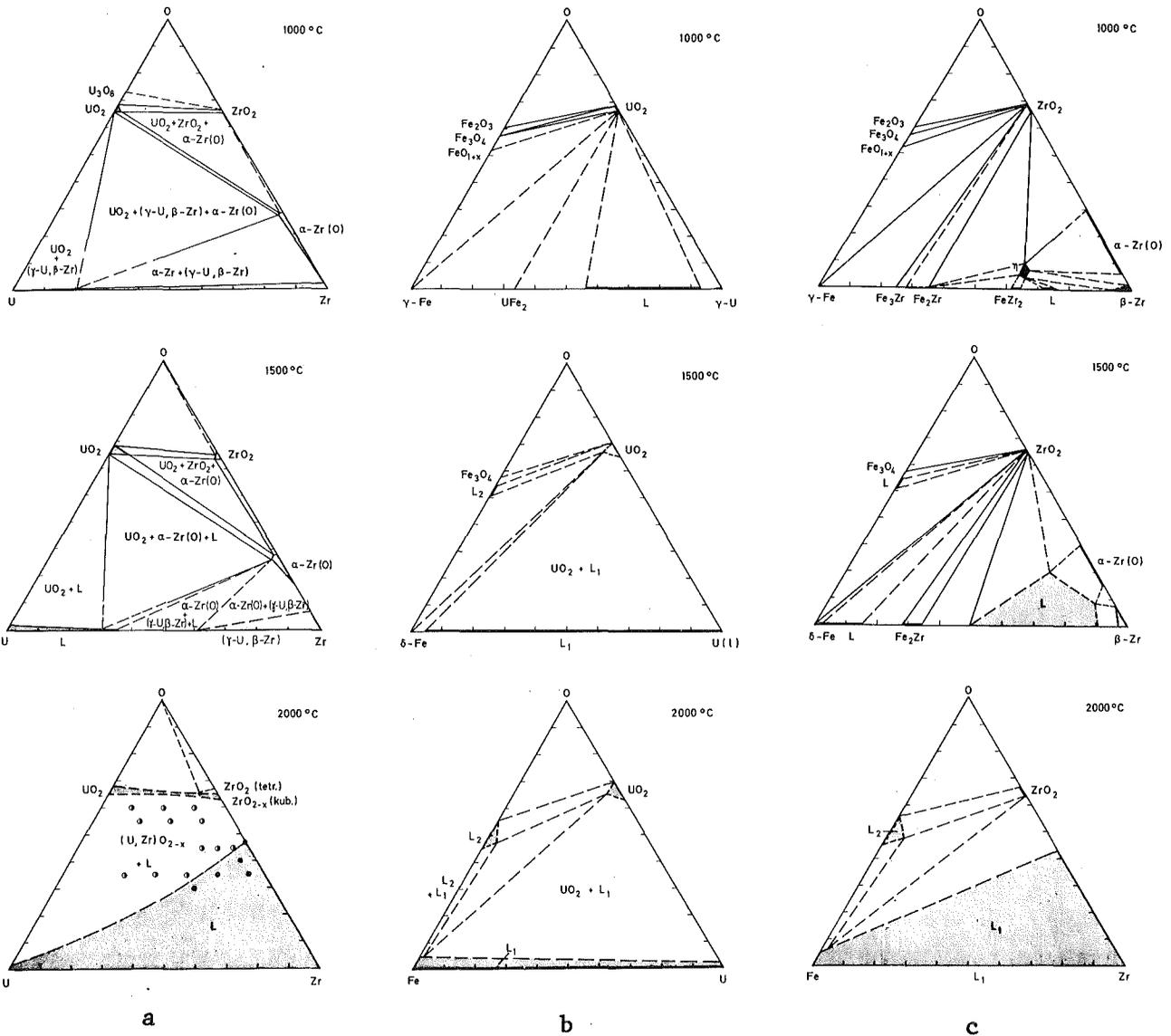


Abb.1: Isotherme Schnitte in den ternären Systemen U-Zr-O (a), U-Fe-O (b) und Zr-Fe-O (c)

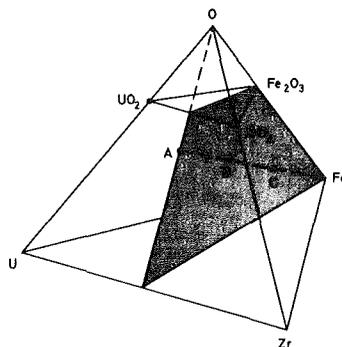


Abb.2: Konzentrationsschnitt im Vierstoffsystem U-Zr-Fe-O mit der Zusammensetzung des Brennstabes (A) und von Corium A (B) und Corium E (C)

Gemäß Abb. 1a existiert auf der Linie UO_2 -Zr bei 1000°C kein quasibinäres Gleichgewicht, sondern ein 3-Phasen-Gleichgewicht $\text{UO}_2 + \alpha\text{-Zr(O)} + (\gamma\text{-U}, \beta\text{-Zr})$ auf der UO_2 -Seite und ein 2-Phasengleichgewicht $\alpha\text{-Zr(O)} + (\gamma\text{-U}, \beta\text{-Zr})$ auf der Zr-Seite. Bei 1500°C tritt bereits eine metallische flüssige Phase auf, die im oben genannten 3-Phasenfeld die Mischphase (U,Zr) ersetzt. Bei 2000°C existieren ein ausgedehnter Schmelzbereich, ein 2-Phasenfeld $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$ + Schmelze und das Einphasenfeld $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$. Die bisher im System U-Zr-O gemessenen Schmelztemperaturen (Solidus) sind in Abb. 3 wiedergegeben. UO_2 und $\alpha\text{-Zr(O)}$ sind bei $T=1000$ und 1500°C nebeneinander stabil. Der Schnitt UO_2 - $\alpha\text{-Zr(O)}$ ist in Abb. 4 dargestellt. Er ist quasibinär und weist ein Eutektikum bei 1800 - 1900°C , ein Monotektikum bei $\sim 2400^\circ\text{C}$ und eine Mischungslücke im Schmelzbereich ($L_1 + L_2$) auf. Dieser Schnitt stimmt in seinen Grundzügen mit dem von Juenke und White /18/ in einer vorläufigen Darstellung mitgeteilten Phasendiagramm Zr- UO_2 überein.

Einige für das Problem "Coreschmelzen" wichtige Folgerungen aus diesem Schnitt sind: UO_2 und Zr befinden sich unter inerten Bedingungen bei $T \geq 1000^\circ\text{C}$ nicht miteinander im Gleichgewicht; auf dem Schnitt UO_2 -Zr bildet sich schon bei $T \leq 1500^\circ\text{C}$ eine metallische U-Zr-Schmelze. Unter leicht oxidierenden Bedingungen, entsprechend dem Schnitt UO_2 - $\alpha\text{-Zr(O)}$ (s. Abb. 4), erfolgt der Schmelzbeginn erst bei $T \geq 1800^\circ\text{C}$. In stärker oxidierender Umgebung, entsprechend dem Schnitt UO_2 - ZrO_2 (vgl. Abb. 5), liegen die Schmelztemperaturen oberhalb 2500°C .

System U-Fe-O (vgl. Abb. 1b). In diesem System ist UO_2 das stabilste Oxid. Daher stellen sich hier Gleichgewichte zwischen UO_2 einerseits und Fe, Fe-Oxiden und U-Fe-Phasen andererseits ein. Das metallische Randsystem U-Fe weist das niedrigst schmelzende Eutektikum aller drei ternären Systeme auf (725°C). Bei 1000°C tritt eine Schmelze bereits in einem weiten Bereich zwischen Fe und U auf der uranreichen Seite auf. Das metallische Schmelzenfeld (L_1) weitet sich bei 1500°C erheblich aus, eine oxidische Schmelze (L_2) tritt hinzu. Bei 2000°C ist als einzige feste Phase UO_2 - in den 2-Phasenfeldern neben einer Schmelze - stabil. Die Ergebnisse zeigen, daß das Vorhandensein von freiem Uran in der Coreschmelze äußerst gefährlich in bezug auf die Stabilität des RDB ist, da dann die Schmelztemperatur des RDB durch niedrig schmelzende Eutektika erheblich gesenkt wird.

System Zr-Fe-O (vgl. Abb. 1c). In diesem System sind die Phasenverhältnisse komplizierter als in den vorigen. Bei 1000°C wird eine ternäre Phase vom

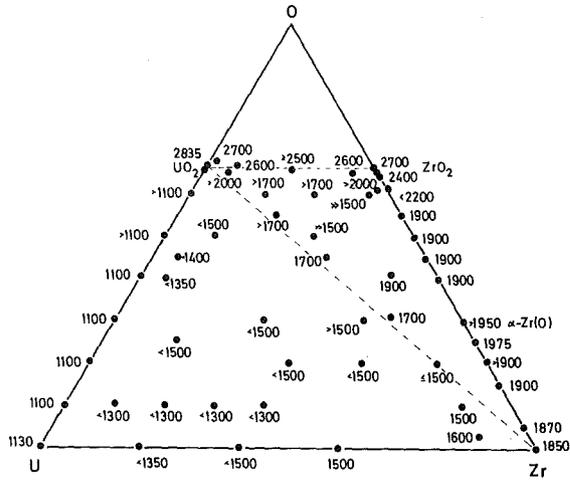


Abb.3: Schmelztemperaturen im System U-Zr-O

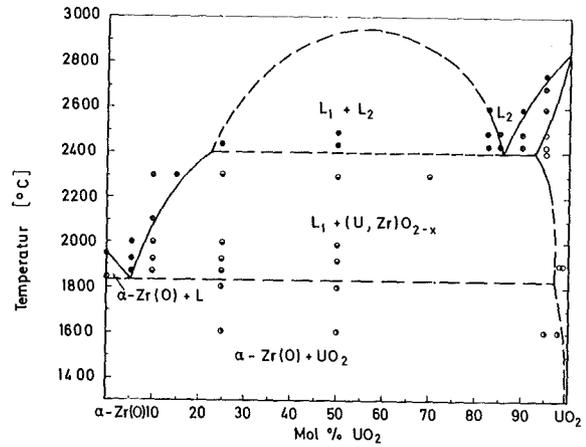


Abb.4: Konzentrationsschnitt α -Zr(O)-UO₂ im System U-Zr-O

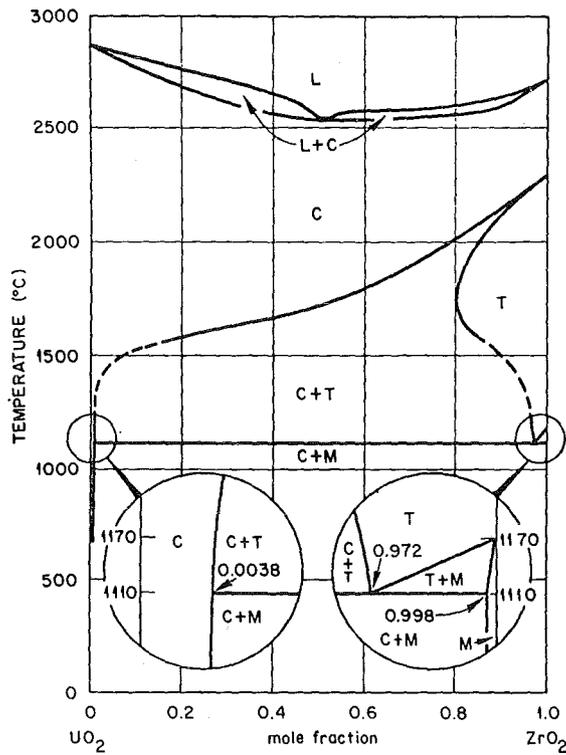


Abb.5: Konzentrationsschnitt UO₂-ZrO₂ im System U-Zr-O

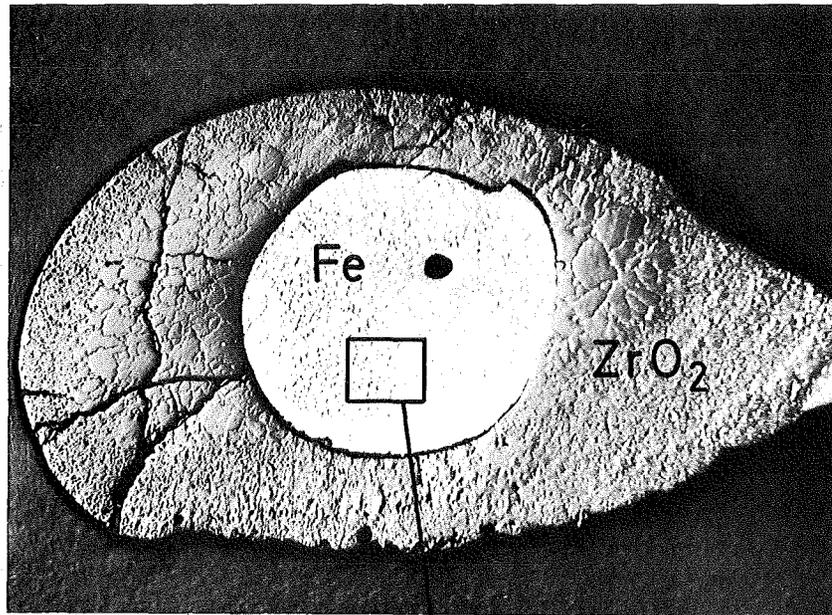
Ti₂Ni-Typ (η -Phase, 5-10 At.% O) beobachtet, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Nevitt u.a. /27/. Diese η -Phase stellt eine Art Bindeglied zwischen den metallischen Phasen und den keramischen Oxidphasen dar; sie gehört zur Verbindungsgruppe der sogenannten Nichtmetall-stabilisierten Phasen. Sie steht neben anderen Zr-Fe-Verbindungen (Fe_2Zr , Fe_3Zr) und Fe sowie drei Fe-Oxiden mit ZrO_2 , dem stabilsten Oxid in diesem System, im Gleichgewicht. Ein enger Bereich metallischer Schmelze existiert bereits bei 1000°C . Bei 1500°C vergrößert sich dieses Schmelzenfeld; es überdeckt dabei das Stabilitätsgebiet der η -Phase und dringt bis zu Sauerstoffgehalten von ~ 20 At.% vor. Ein oxidisches Schmelzenfeld tritt hinzu. Bei 2000°C existiert ein durchgehender Bereich metallischer Schmelze, der sich auch in das ternäre Gebiet ausweitet und auf der zirkonreichen Seite bis etwa 40 At.% Sauerstoff reicht.

Von besonderer Bedeutung sind die Konzentrationsschnitte Oxid-Metall in allen drei Systemen. Sie spielen eine wichtige Rolle bei Entmischungserscheinungen in der Schmelze. Die Abb.6 und 7 zeigen Schliffbilder von Lichtbogen-Schmelzproben aus den Systemen ZrO_2 -Fe und UO_2 -Fe. Nach Aussage dieser Schliffbilder sind die Schmelzen sowohl makroskopisch (oberes Bild: Fe-Einschluß im Oxid) als auch mikroskopisch (unteres Bild: tropfenförmige Oxideinschlüsse in Fe) heterogen. Aufgrund dieser Befunde kann man für beide Oxid-Metall-Systeme eine Mischungslücke im flüssigen Phasenfeld annehmen, wie sie auch der Konzentrationschnitt UO_2 -Zr(O) aufweist (vgl. Abb.4). Diese Entmischung in zwei Schmelzen ist für viele Oxid-Metall-Systeme charakteristisch.

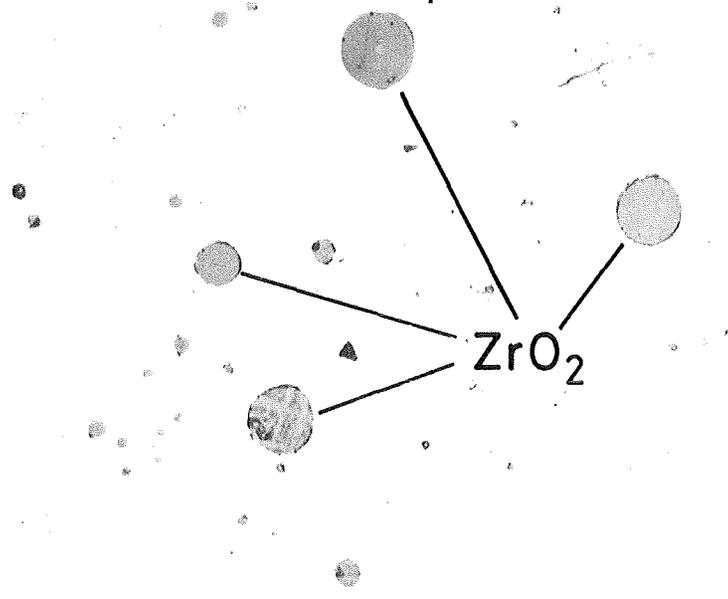
3.2 Reaktionsuntersuchungen an Corekomponenten (ausführlicher dargestellt in Ref. /33/)

3.2.1 Durchführung der Experimente

Die Experimente wurden mit sogenanntem "Corium-A" und "Corium-E" durchgeführt, das sich aus den Corekomponenten UO_2 , Zircaloy-4 und Stahl (1.4550) zusammensetzt (Tab.1). Die Anordnung der Corekomponenten bei diesen Reaktions- bzw. Schmelzversuchen ist ringförmig. Sie ist in Abb.11a zu erkennen. Um einen UO_2 -Kern herum befindet sich ein Zircaloy-Rohr, das von einem äußeren Stahlring umgeben ist. Die Experimente wurden im Induktions- und im Lichtbogenofen unter Schutzgas, Luft und Wasserdampf durchgeführt (offenes

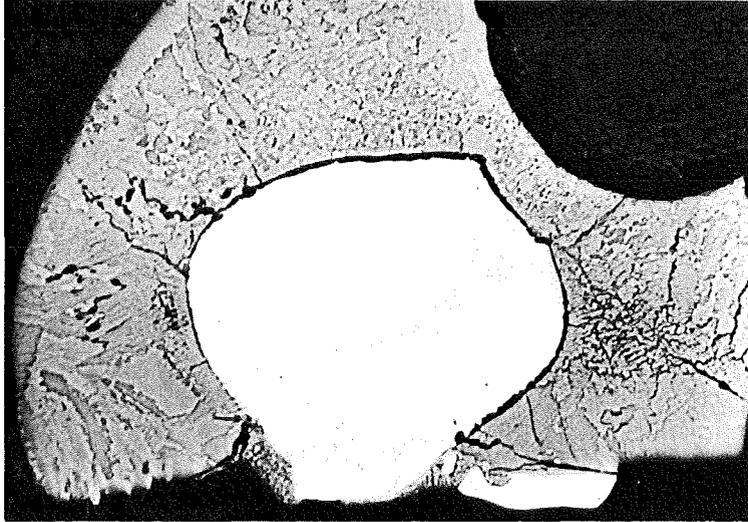


12 : 1

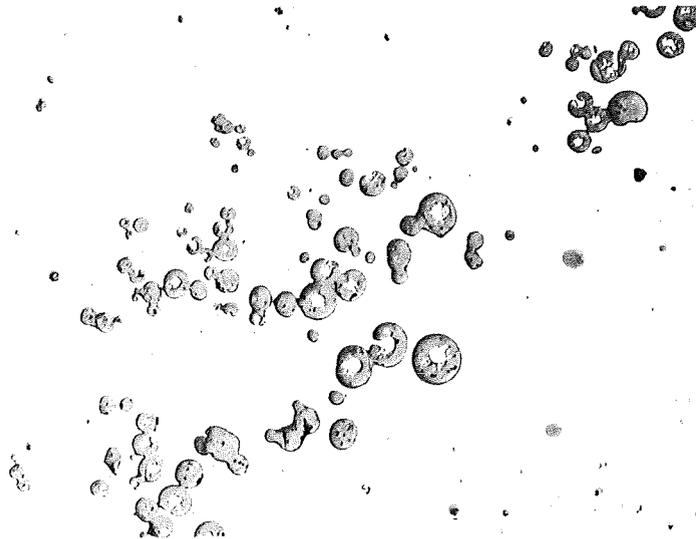


500 : 1

Abb.6: Schliffbilder von im Lichtbogen geschmolzenen Proben auf dem Schnitt ZrO₂-Fe



25 : 1



200 : 1

Abb.7: Schliffbilder von im Lichtbogen geschmolzenen Proben auf dem Schnitt UO_2 -Fe

System). Auf Grund umfangreicher Vorversuche hat sich nur hochdichtes ThO_2 als geeignetes Tiegelmateriale bewährt /33/.

Tab.1: Chemische Zusammensetzung von Corium-A und Corium-E (in Gew.%)

	UO_2	Zry-4	Stahl (1.4550)
Corium-A	65	18	17
Corium-E	35	10	55

3.2.2 Änderung der chemischen Zusammensetzung von Corium beim Schmelzen

(Das Verdampfungsverhalten der "Corium"-Schmelzen)

Das Reaktionsverhalten der Komponenten hängt stark von deren Konzentration und vom Sauerstoffpotential der Versuchsatmosphäre bzw. vom Oxidationsgrad des Zircaloy und des Stahles ab.

Bei den Schmelzexperimenten mit Corium-E unter Schutzgas waren bei allen gewählten Versuchsbedingungen Gewichtsverluste bis zu 30% zu beobachten. Durch die Abdampfung einzelner Elemente aus der Schmelze ändert sich die chemische Zusammensetzung von Corium-E und damit u.U. auch die Phasenzusammensetzung. Es ist deshalb wichtig zu wissen, welche Elemente abdampfen und in welchem Ausmaß.

Die Ergebnisse entsprechender Schmelzexperimente mit Corium-E im Induktionsofen (0.8 bar Argon) und Lichtbogenofen (5 bar Argon) zur Bestimmung der integralen und partiellen Abdampfraten sind in Abb.8 dargestellt. Der Vergleich der Gewichtsanteile der einzelnen Elemente nach dem Schmelzen mit der Ausgangskonzentration zeigt deutlich, daß die Uran-, Zirkonium- und besonders die Sauerstoffkonzentrationen in den Schmelzproben abgenommen haben, d.h. diese Elemente dampfen bevorzugt ab. Die Konzentration der Stahlkomponenten Fe, Cr und Ni nimmt dadurch relativ zu (Abb.9).

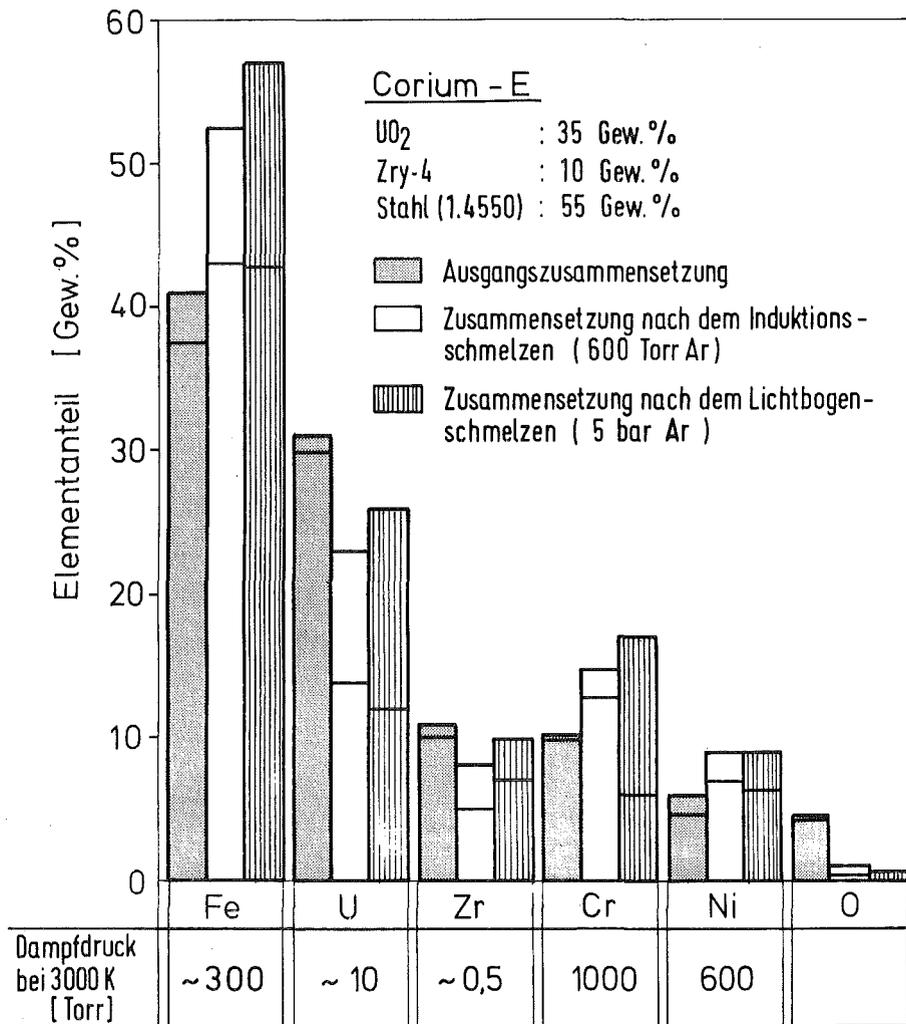


Abb.8: Änderung der chemischen Zusammensetzung von Corium E durch Schmelzen im Induktions- bzw. Lichtbogenofen unter Argon

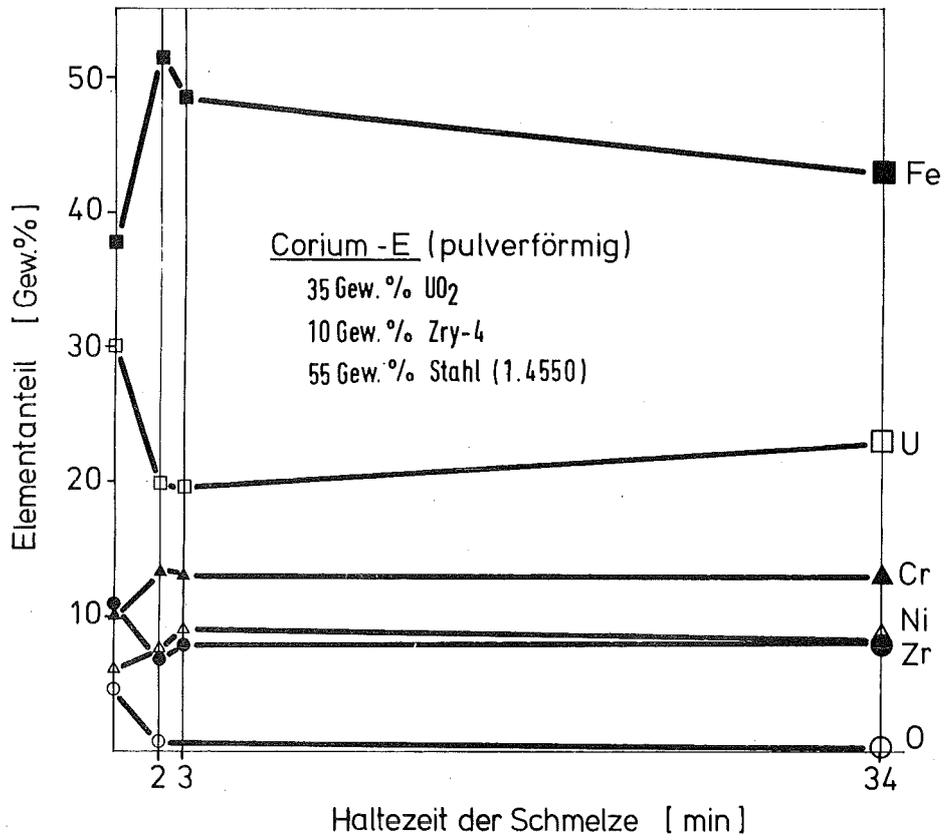


Abb.9: Zeitliche Änderung der Corium E-Zusammensetzung bei $\sim 2400^{\circ}\text{C}$ und 600 Torr Argon

Die Proben, die im Lichtbogenofen geschmolzen werden, zeigen ein ähnliches Abdampfverhalten wie die im Induktionsofen hergestellten Proben, obwohl die Temperaturen der Schmelze, die Haltezeiten im flüssigen Zustand und die Schutzgasdrücke sich bei beiden Schmelzverfahren erheblich unterscheiden. Aus Abb.9 kann man entnehmen, daß sich die endgültige Elementzusammensetzung der Schmelze nach kurzer Zeit (3 min.) einstellt. Danach sind die Konzentrationsänderungen gering. Die Versuchsergebnisse zeigen außerdem, daß nicht bevorzugt Cr, Ni und Fe abdampfen, die im reinen Zustand den größten Dampfdruck besitzen. Die partiellen Abdampfraten des komplexen Vielstoffsystems, wie es "Corium" darstellt, können daher nicht anhand der Dampfdrücke der reinen Elemente abgeschätzt werden, ohne die Verbindungsbildung zu berücksichtigen.

3.2.3 Phasen in geschmolzenem Corium

Bei Corium-A bilden sich im wesentlichen eine metallische und eine oxidische Schmelze, die nicht miteinander mischbar sind. Abb.10 zeigt die erstarrten Schmelzen. Die metallische Schmelze dringt zum Teil in die früher erstarrende (ca. 2250°C) oxidische Phase ein, teilweise sind noch Oxidpartikel in der metallischen Schmelze zu beobachten. Die chemischen Zusammensetzungen der erstarrten oxidischen und metallischen Schmelzen sind in Tab.2 wiedergegeben.

Tab.2: Integrale chemische Zusammensetzungen⁺ von Corium-A und seinen beim Schmelzen entmischten Phasen (Mittelwerte aus zwei Schmelzproben)

Element	Ausgangsmaterial		nach dem Schmelzen (Lichtbogen)					
			Gesamtanalyse		metall. Teil		oxid. Teil	
	Gew. %	At. %	Gew. %	At. %	Gew. %	At. %	Gew. %	At. %
Cr	3,3	5,1	2,2	3,4	5,9	9,8	0,5	0,8
Fe	11,8	17,1	9,7	13,9	26,6	41,2	1,8	2,5
Ni	1,9	2,6	1,5	2,1	4,1	6,0	0,3	0,4
U	57,3	19,6	60,4	20,3	45,6	16,5	67,3	21,8
Zr	18,0	16,2	17,3	15,2	16,4	15,6	17,8	15,1
O	7,7	39,4	9,0	45,0	2,0	10,8	12,3	59,3
C	-	-	<0,01	<0,1	<0,01	<0,1	<0,01	<0,1
Phasenanteil:					~ 32		~ 68	

⁺Die umfangreichen chemischen Analysen der verschiedenen Corium-Schmelzproben (vgl. auch Tab.3) sind in Ref. /34/ ausführlicher dargestellt.

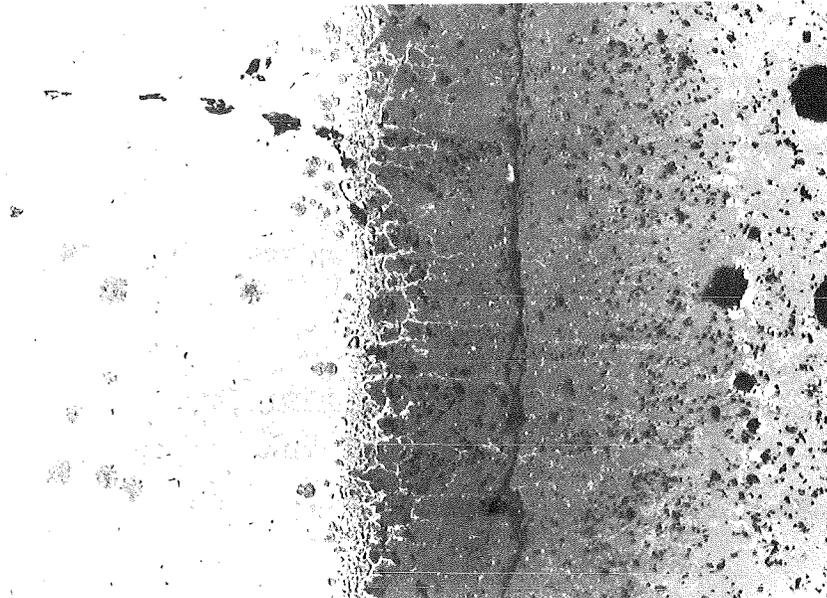
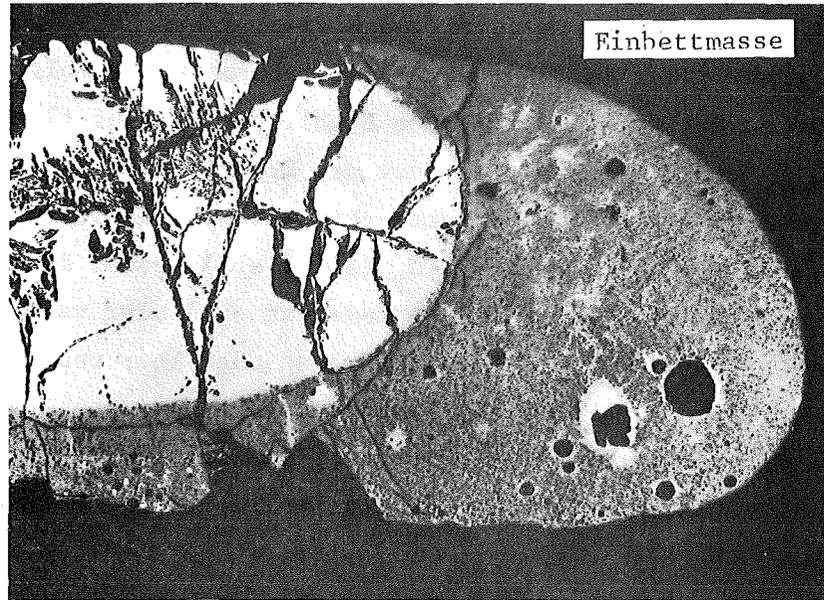


Abb.10: Schliffbilder von Corium A-Proben nach dem Aufschmelzen im Lichtbogen (5 bar Argon)

Beim Schmelzen von Corium-E unter Schutzgas findet dagegen keine Entmischung statt. Das Reaktionsverhalten der Corekomponenten UO_2 , Zry und rostfreier Stahl in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abb.11 dargestellt.

Bei ca. $1000^{\circ}C$ finden erste chemische Wechselwirkungen zwischen dem Zry und dem Stahl statt (Abb.11b). Bei etwa $1350^{\circ}C$ kommt es, infolge einer eutektischen Reaktion des Zircaloy mit dem Stahl, zur Bildung flüssiger Phasen (Abb.11c), außerdem reagiert ein Teil des Zry mit dem UO_2 (Abb.11d). Bei höheren Temperaturen kommt es zu starken chemischen Wechselwirkungen der metallischen Zry/Stahl-Schmelze mit dem UO_2 (Abb.11e,f), wobei dieses bei $2400^{\circ}C$ innerhalb einiger Minuten teilweise zersetzt wird oder verdampft (Abb.11g). Die erstarrte Schmelze besitzt metallischen Charakter und die entstandenen Phasen sind statistisch über den Probenquerschnitt verteilt (Abb.11h). Die im Lichtbogenofen geschmolzenen Proben zeigen das gleiche Reaktionsverhalten. Die Mikrosondenuntersuchungen ergeben für Corium-E im wesentlichen drei Phasen (Abb.12):

- eine helle (Fe, Cr)-Phase mit geringen Ni-Gehalten
- eine gelbliche uranhaltige (U,Cr,Fe,Ni,Zr)-Phase entsprechend der Zusammensetzung $(U,Zr)(Cr,Fe,Ni)_3$
- und eine Zirkon/Sauerstoff-Phase, die in Form von Ausscheidungen auftritt (Abb.11h und 12).

Die chemischen Analysendaten von Corium-E und seinen beiden Hauptphasen sind in Tab.3 angegeben.

Tab.3: Mittlere chemische Zusammensetzung von Corium-E vor und nach dem Schmelzen und der im erstarrten Corium-E auftretenden Matrixphasen

Element	Corium-E Ausgangsmaterial		Corium-E nach dem Schmelzen		Phase I (dunkel)		Phase II (hell)	
	Gew.%	At.%	Gew.%	At.%	Gew.%	At.%	Gew.%	At.%
Cr	10,5	13,4	13	17,1	4	7	24	26
Fe	38	45,0	50	61,1	32	48	70	70
Ni	6	6,7	8	9,3	14	20	4	4
Zr	11	8,0	7,3	5,5	14	13	-	-
U	30	8,3	20	5,7	35	12	<1	-
O	4,5	18,6	0,2	0,9	-	-	-	-
Th	-	-	1,5	0,4	-	-	-	-
Phasenanteil /37/					44		54	

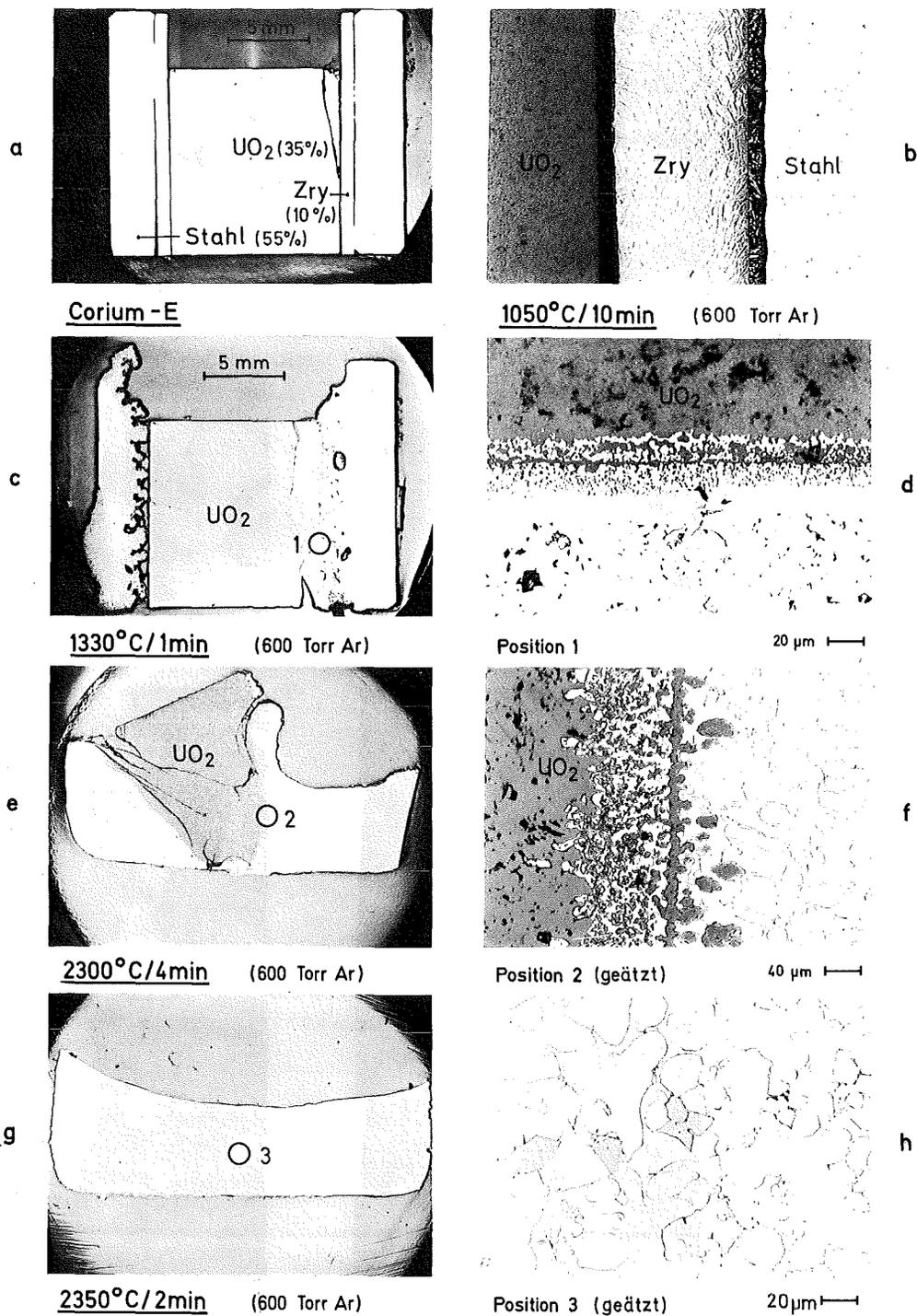


Abb.11: Reaktionsverhalten von Corekomponenten (Zusammensetzung entsprechend Corium E) in Abhängigkeit von der Temperatur

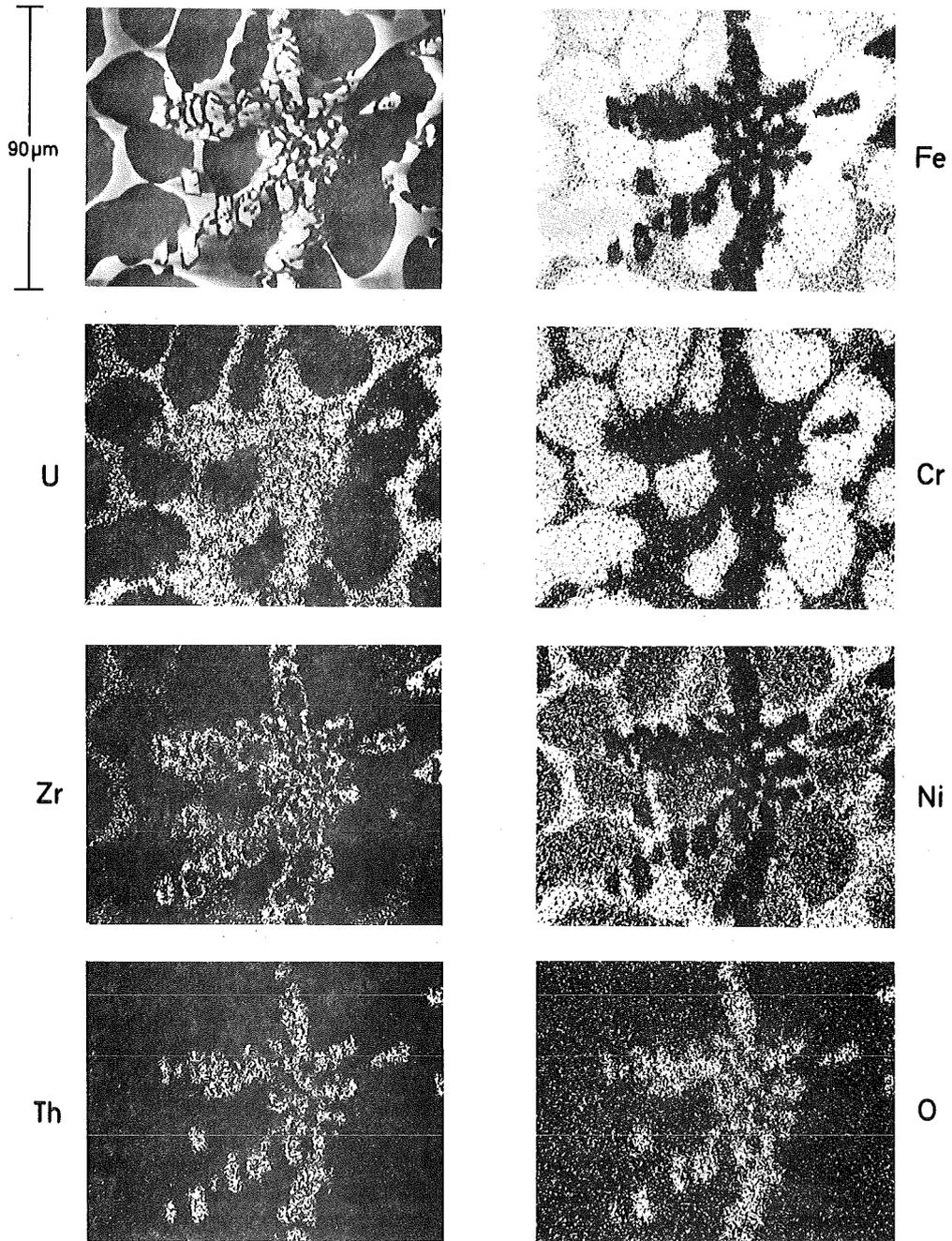


Abb.12: Mikrosondenaufnahmen einer geschmolzenen Corium E-Probe
(zwei Matrixphasen, eine Ausscheidungsphase)

Die Schmelzpunkte einmal bereits geschmolzener Corium-E-Proben liegen deutlich unterhalb der Temperatur von ca. 2400°C , die zum erstmaligen vollständigen Aufschmelzen von Corium-E erforderlich ist (vgl.Tab.4).

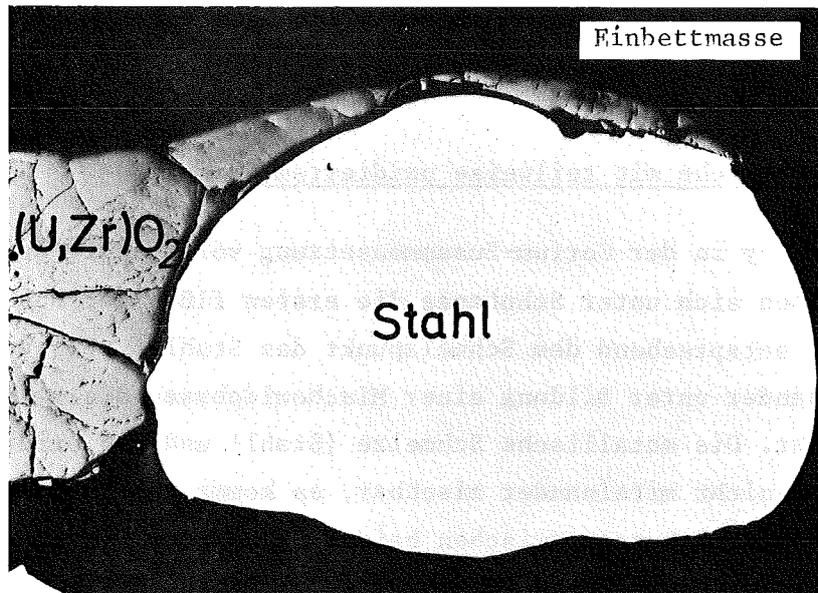
3.2.4 Schmelzversuche mit teilweise oxidiertem Corium-E

Wird das Zircaloy in der Corium-Zusammensetzung vollständig durch ZrO_2 ersetzt, so bilden sich unter Schutzgas die ersten flüssigen Phasen bereits bei $\sim 1450^{\circ}\text{C}$, entsprechend dem Schmelzpunkt des Stahles. UO_2 und ZrO_2 reagieren miteinander unter Bildung einer Mischoxidphase, die zwischen 2400 und 2500°C schmilzt. Die metallische Schmelze (Stahl) und die oxidische Schmelze $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ sind nicht miteinander mischbar, es kommt nur zu geringfügigen chemischen Wechselwirkungen zwischen beiden Schmelzen. Die entmischten Schmelzen im erstarrten Zustand sind in Abb.13 zu erkennen. Bei nur 50%igem Ersatz des Zircaloy durch ZrO_2 findet keine Entmischung mehr statt, die erstarrte Schmelze besitzt metallischen Charakter.

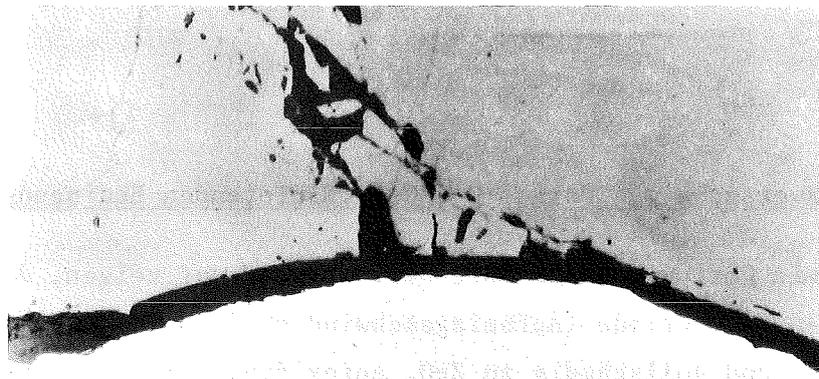
3.2.5 Schmelzversuche mit Corium-E unter oxidierenden Bedingungen

Experimente mit Corium-E unter Luft bzw. Wasserdampf zeigen, daß das Zry während der Aufheizperiode (Aufheizgeschwindigkeit $\sim 1^{\circ}/\text{sec}$) mit dem Sauerstoff reagiert und vollständig zu ZrO_2 aufoxidiert wird. Da der Ablauf der Stahloxidation im Vergleich zur Zry-Oxidation relativ langsam ist, bleibt der Stahl zunächst metallisch. Die erste flüssige Phase in diesem teiloxidierten System wird durch den Schmelzpunkt des Stahles bestimmt. UO_2 und ZrO_2 reagieren miteinander unter Bildung einer Mischoxidphase, die zwischen 2400 und 2500°C schmilzt. Die metallische Schmelze (Stahl) und die oxidische Schmelze $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ sind nicht miteinander mischbar. Die entmischten Schmelzen im erstarrten Zustand sind in Abb.14 deutlich sichtbar.

Nach längeren Haltezeiten der Schmelzen unter Luft oder Wasserdampf wird auch der Stahl oxidiert und die entstehenden Oxide lösen sich in der Schmelze. Bei vollständiger Oxidation des Stahles bildet sich eine homogene oxidische Schmelze aus.



6,5 : 1



500 : 1

Abb.13: Schliffbilder von teilweise oxidierten Corium E-Proben nach dem Aufschmelzen im Lichtbogen

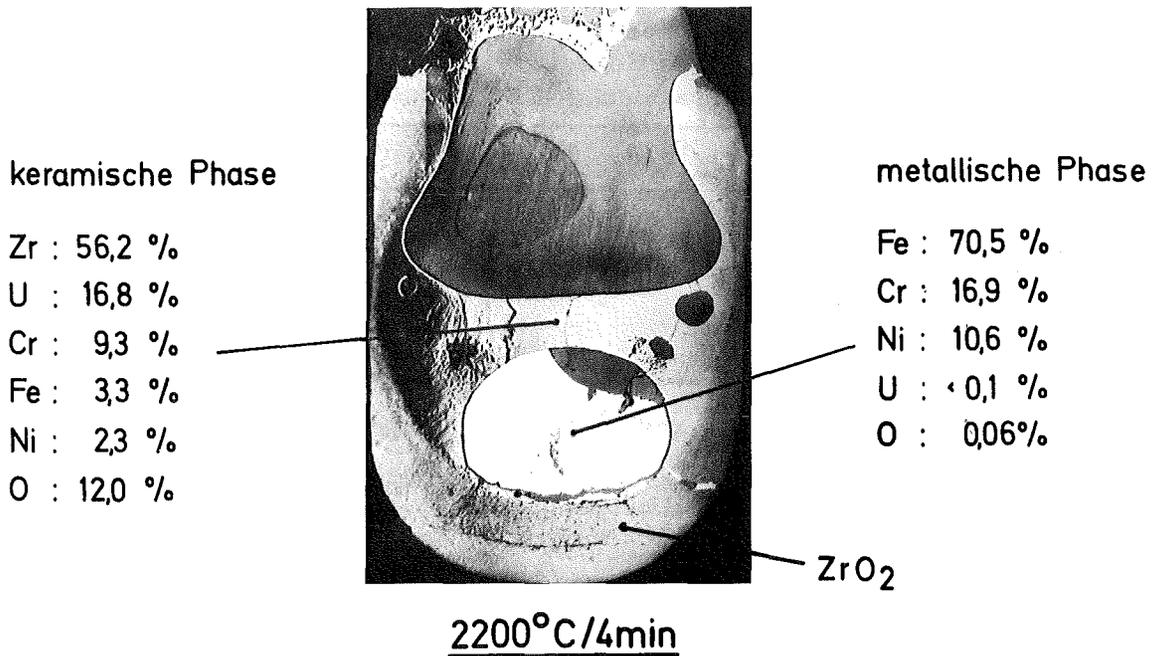


Abb.14: Schliffbild einer Corium E-Probe nach dem Schmelzen in Luft

3.2.6 Schmelztemperaturen

Tab.4 enthält die Schmelzbereiche für verschiedene, einmal bereits vollständig aufgeschmolzene Coriumproben. Diese Temperaturen liegen deutlich unterhalb denjenigen die zum erstmaligen vollständigen Aufschmelzen führen. Zur Ermittlung der Schmelzpunkte wurden kleine metallische und oxidische Teile aus großen Schmelzreguli unter 2 bar Argon auf ThO₂-Unterlagen in einem speziellen Hochtemperaturofen geschmolzen. Die Geometrie der Proben wurde so gewählt, daß sowohl der Schmelzbeginn als auch das vollständige Schmelzen beobachtet werden konnte. Die Temperatur wurde mit einem Zweifarben-Mikropyrometer (550 nm u. 650 nm) gemessen. Die Versuchsanordnung wurde durch die Schmelztemperatur von Al₂O₃ (2050°C) und Mo (2610°C) geeicht. Zum Vergleich zu diesen Schmelzpunkten sind in Tab.5 die Schmelzpunkte bzw. -bereiche der reinen Komponenten sowie der wichtigsten Teilsysteme wiedergegeben.

Tab.4: Schmelztemperaturen wiederaufgeschmolzener Corium-Proben

Corium-Probe	Temperatur des Schmelzbeginns [°C]	Temperatur des vollständigen Schmelzens [°C]	Chemische Analysen der Phasen
Corium-E (vgl.3.2.3)	1870 \pm 30	1950 \pm 50	Tabelle 3
Corium-E (teilweise oxidiert) (vgl.3.2.4) metall.Phase	-	1660 \pm 20	-
oxid.Phase	-	2420 \pm 50	-
Corium-A, metall.Phase (vgl.3.2.3) oxid.Phase	1750 \pm 20 -	2180 \pm 30 2240 \pm 30	Tabelle 2
Corium-E (vollständig oxidiert) (vgl.3.2.5)	-	1910 \pm 20	-

Tab.5: Schmelzpunkte bzw. Schmelzbereiche von Komponenten bzw. Systemen eines LWR-Cores

Phase System	Schmelzpunkt [°C] Schmelzbereich
Fe	1535
U	1130
Zr	1850
FeO	~ 1400
Fe ₃ O ₄	1590
UO ₂	2865
α -Zr(O)	~ 1900
ZrO ₂	2700
Fe-U	720 - 1535
Fe-Zr	935 - 1850
U-Zr	1130 - 1840
Fe-UO ₂	~ 1500 - 2865
Fe-ZrO ₂	~ 1500 - 2700
Zr-UO ₂	~ 1500 - 2865
UO ₂ - α Zr(O)	1840
UO ₂ -ZrO ₂	2550
Fe ₃ O ₄ -UO ₂	1350 - 2865

4. Phasenanalytische Untersuchungen an niedergeschmolzenen simulierten LWR-Brennstäben

Ziel der Untersuchungen zum Abschmelzverhalten ist es, Aussagen zu erhalten über die zeitliche Folge der Entstehung flüssiger Phasen, deren Ausmaß und Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur, vom Ort der Entstehung und von der Zeit, nach welcher das System betrachtet wird. Bisher wurden etwa 15 Stäbe, die in inerter oder oxidierender Atmosphäre niedergeschmolzen wurden oder bei denen der Aufheizvorgang bei einer bestimmten Temperatur abgebrochen wurde, nachuntersucht. Die Abschmelzexperimente wurden an anderer Stelle durchgeführt und ausführlicher beschrieben /35,36/.

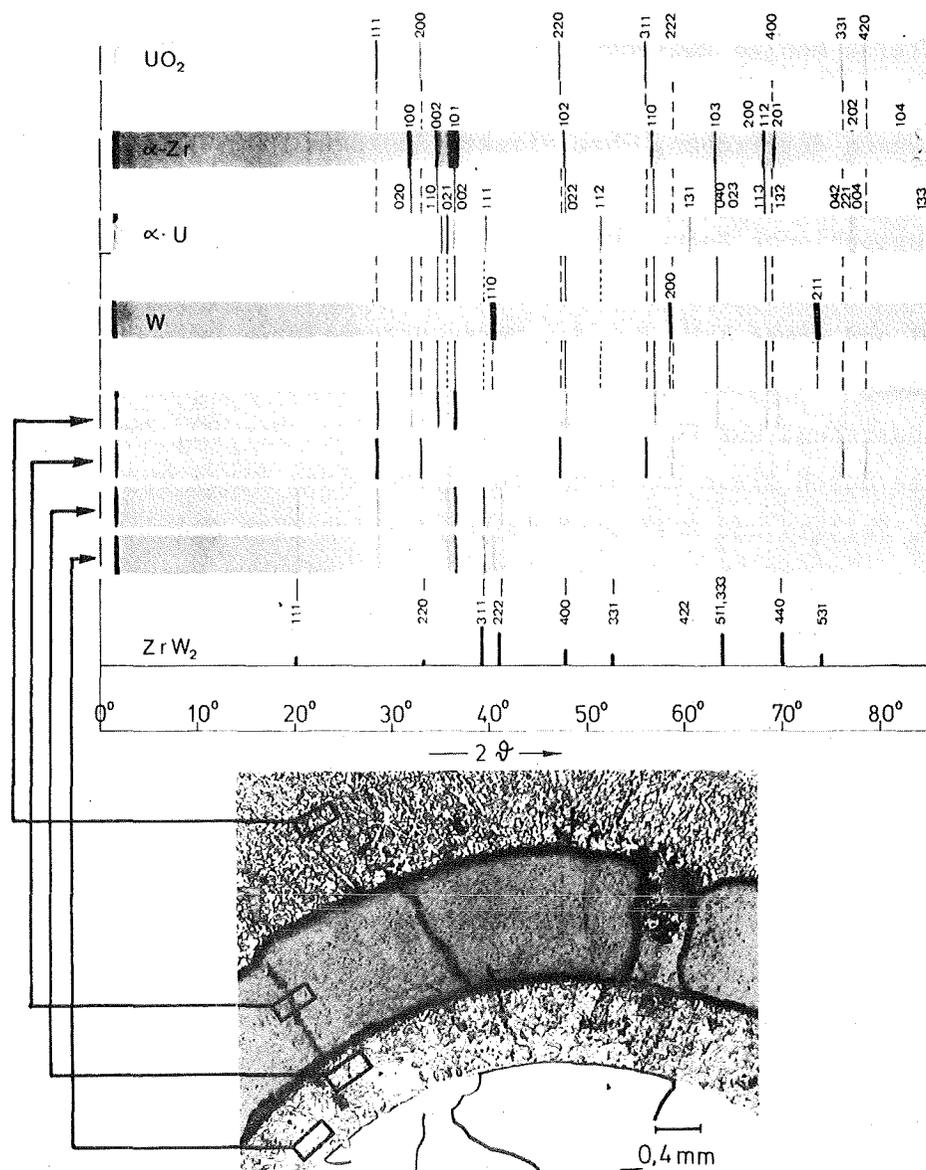


Abb.15: Metallographische und röntgenographische Phasenanalyse (Guinier, $CuK\alpha_1$) von Proben aus einem abgeschmolzenen Stab

Die LWR-Simulationsstäbe bestehen aus ringförmigen UO_2 -Pellets, welche auf einen 6 mm dicken W-Stab aufgefädelt und mit Zircaloy umhüllt sind. Sie wurden in direktem Stromdurchgang unter inerten oder oxidierenden Bedingungen erhitzt. Von solchen simulierten LWR-Brennstäben wurden an repräsentativen Stellen im unteren, mittleren und oberen Teil des Stabes Scheiben herausgeschnitten. An diesen Scheiben wurden metallographische und röntgenographische Untersuchungen durchgeführt, um die einzelnen beim Niederschmelzen gebildeten Phasen zu identifizieren.

Die Feinstrukturuntersuchungen erfolgten mit Guinier-Aufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung). Dazu war es erforderlich, aus den einzelnen Schmelzbereichen des Stabquerschnittes Proben zu entnehmen. Es wurden deshalb sorgfältig unter dem Mikroskop kleine Mengen zwischen 1 und 10 mg Substanz aus verschiedenen Stellen herauspräpariert und röntgenographisch analysiert. Abb.15 zeigt die Röntgenaufnahmen der Proben, ihre direkte Zuordnung zu den einzelnen Probeentnahmestellen und die Referenzaufnahmen von UO_2 , $\alpha\text{-Zr(O)}$, $\alpha\text{-U}$ und Wolfram. Der röntgenographische Befund wird auch durch mikroskopische (Abb.16) und mikroanalytische Aufnahmen bestätigt. Die äußere Schmelzzone besteht aus UO_2 , $\alpha\text{-Zr(O)}$ und etwas $\alpha\text{-U}$. Bei der Versuchstemperatur befindet sich die Zusammensetzung des Stabes gemäß dem ternären System U-Zr-O in einem Dreiphasenfeld bestehend aus $\text{UO}_2 + \alpha\text{-Zr(O)} + \text{Schmelze}$. Die UO_2 -Zone ist an mehreren Stellen durch Risse unterbrochen. Durch diese Risse wurde der Raum zwischen UO_2 -Pellets und Wolfram-Heizstab mit Schmelze gefüllt. Dabei bildet sich eine intermetallische Phase ZrW_2 durch direkte Reaktion von α -Zirkon aus der Schmelze mit dem Wolfram aus dem Heizstab.

In Übereinstimmung mit den Phasenverhältnissen auf dem Schnitt $\text{UO}_2\text{-Zr}$ wird der Schmelzbeginn an der Innenseite des Hüllrohres, am Kontakt $\text{UO}_2\text{-Zr}$ beobachtet. Dies verdeutlicht das Schliffbild eines bis auf etwa 1700°C aufgeheizten und 1 h auf dieser Temperatur gehaltenen Stabes (Abb.17), welches die Entstehung einer Schmelze schon unterhalb der Schmelztemperatur von Zr offenkundig macht. Abb.16 zeigt Anschliffe eines Querschnittes durch einen niedergeschmolzenen Stab, zwei Übersichtsaufnahmen (a u.b) und Details aus verschiedenen Zonen (c bis f). Durch die metallographische wie auch die röntgenographische Untersuchung werden die Phasen UO_2 , $\alpha\text{-Zr(O)}$ und U(Zr) , also die Gleichgewichtsphasen des Schnittes $\text{UO}_2\text{-Zr}$ im System U-Zr-O , nachgewiesen. Die Mengenteile dieser drei Phasen in den aufgeschmolzenen Bereichen des Stabes sind unterschiedlich, je nach der Stelle der Probeentnahme. In der vom oberen Teil

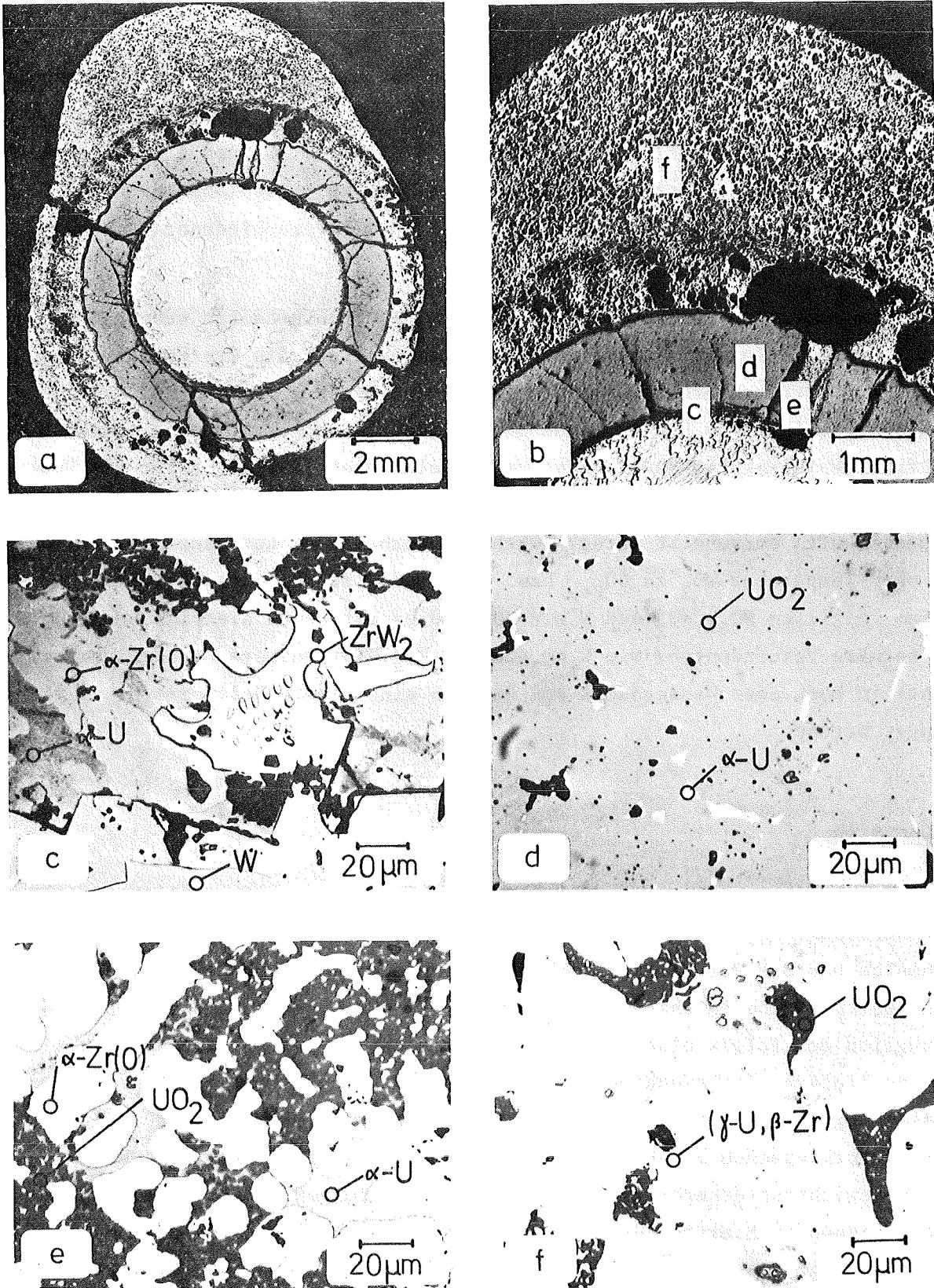


Abb.16: Schliffbilder von Proben aus dem unteren Teil eines abgeschmolzenen simulierten LWR-Brennstabes. a) Gesamtansicht, b) Teilansicht mit Zuordnung der Detailaufnahmen c, d, e und f

des Stabes entnommenen Probe findet man in der erstarrten Schmelze bevorzugt UO_2 neben α -Zr(O) und geringen Anteilen von U(Zr), in der Schmelze aus dem unteren Stabteil dagegen weniger UO_2 , mehr Zr(O) und eine Anreicherung an U(Zr). Diese Befunde verdeutlichen, daß zu verschiedenen Zeiten Schmelzen verschiedener Zusammensetzung und damit verschiedener Temperaturen den RDB-Boden erreichen werden.

Unter oxidierenden Bedingungen ändert sich das Stabverhalten wesentlich. Unter genügend langsamen Aufheizbedingungen oxidiert die Zry-Hülle vollständig. Hierdurch erhöht sich die Temperatur des Schmelzbeginns. Allerdings beteiligt sich hier, wie Nachuntersuchungen gezeigt haben, auch das Wolfram des Simulationsheizstabes am Schmelzprozess. Abb.18 zeigt die Übersichtsaufnahme eines Simulationsstabes, welcher unter oxidierenden Bedingungen (Luft) aufgeheizt wurde. Durch den vorhandenen Luftsauerstoff wird je nach Temperatur UO_2 zu UO_{2+x} bzw. U_3O_8 und W zu WO_2 oder WO_3 oxidiert. Dabei reagieren WO_3 , WO_2 und W mit UO_2 und es entstehen niedrigschmelzende ternäre Verbindungen, wie U_xWO_3 und UO_2WO_4 . Für weitere Abschmelzexperimente in Luft oder Wasserdampf muß deshalb eine andere Heizvorrichtung verwendet werden.

Diskussion

Ziel der beschriebenen und geplanten Arbeiten ist es, eine möglichst realistische Beschreibung eines Coreschmelzenunfalles zu geben, die entstehende Schmelze und das Verhalten einzelner Komponenten wie z.B. das der hochaktiven Spaltprodukte zu charakterisieren, sowie für bestehende Rechenmodelle bezüglich der Folgen eines solchen Unfalles Daten über das Materialverhalten zu liefern. Insbesondere ist die Kenntnis der auftretenden Phasen Voraussetzung für die Ermittlung und Abschätzung von Stoffwerten /37/. Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen, insbesondere aus der Korrelation der Gleichgewichtsuntersuchungen, Reaktionsuntersuchungen und Abschmelzexperimente lassen sich erste Aussagen über den Beginn des Kernschmelzens gewinnen. Flüssige Phasen treten schon unterhalb $1500^\circ C$ sowohl an der Berührungsstelle Zry-Stahl als auch an der Hüllinnenseite am Kontakt UO_2 -Zry auf. Zunehmende Oxidation des Zry verschiebt den Schmelzbeginn zu höheren Temperaturen. Weitergehende Vorstellungen über den Abschmelzverlauf werden gezielte Abschmelzversuche vor allem auch unter Wasserdampf sowie Bündelexperimente und die Ausweitung der Gleichgewichtsuntersuchungen auf komplexe Systeme

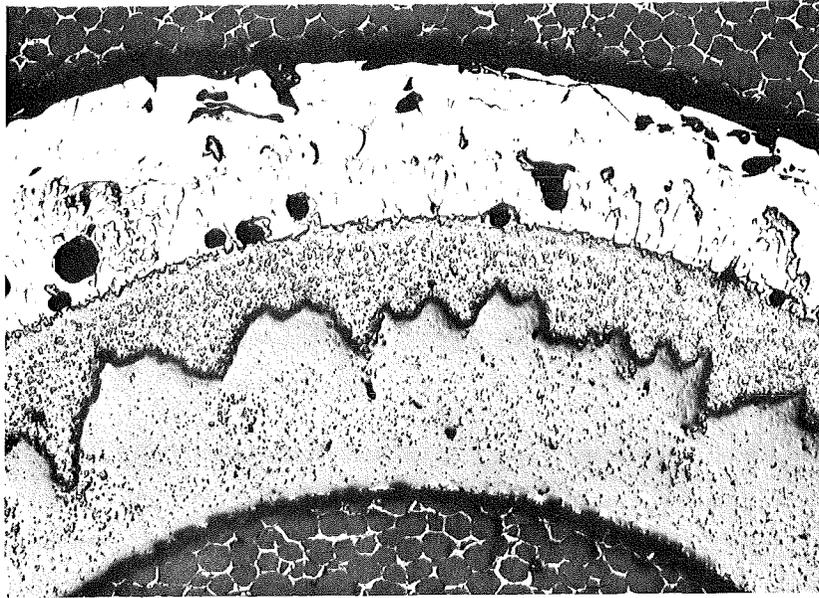


Abb.17: Schliffbild aus dem oberen Teil eines Simulationsstabes nach 1 Stunde bei ca. 1700°C in Helium (Reaktionszone aus $UO_2 + \alpha - Zr(O) +$ Schmelze am Kontakt UO_2/Zry)

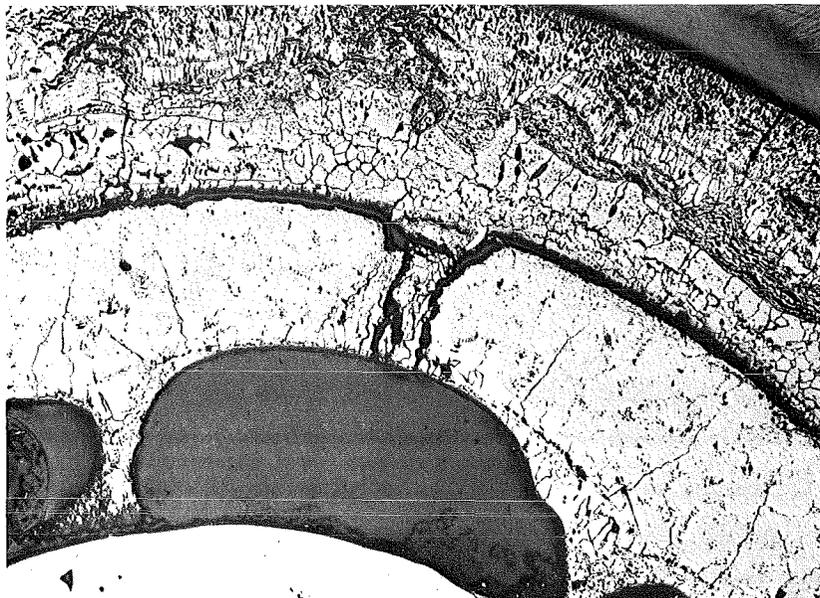


Abb.18: Anschliff des Querschnittes eines Simulationsstabes, der an Luft bis etwa 2000°C aufgeheizt wurde (Bildung von Hohlräumen durch Ausschmelzen ternärer Reaktionsprodukte)

erbringen. Viele Parameter, die den Endzustand einer Coreschmelze beeinflussen - wie z.B. Konzentration bestimmter Komponenten in der Schmelze, Temperatur der Schmelze, Oxidationskinetik der festen und flüssigen Phasen, örtliche und zeitliche Entstehung der flüssigen Phasen, Verdampfungsverhalten - werden durch den Abschmelzvorgang mitbestimmt. Solange dieser nicht bekannt ist, muß der Parametereinfluß soweit wie möglich mitberücksichtigt werden. Dies geschieht bei den Systemuntersuchungen durch hinreichende Abdeckung eines größeren Bereiches chemischer und thermodynamischer Zustände.

Orientierende Untersuchungen im quaternären System U-Zr-Fe-O lassen darauf schließen, daß die Gleichgewichte in diesem System für das komplexe System UO_2 -Zircaloy-Stahl repräsentativ sind. Die Untersuchung der Schnitte UO_2 -Zr-Fe, UO_2 -Zr(O)-Fe, UO_2 -ZrO₂-Fe und UO_2 -ZrO₂-Fe₂O₃ wird damit weiteren Einblick in das Reaktionsverhalten des komplexen Systems in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern geben. In weiteren Arbeiten müßte auch der eventuelle Einfluß des Absorbermaterials auf das Reaktionsverhalten berücksichtigt werden. Die Ergebnisse der Reaktionsuntersuchungen zeigen, daß das Niederschmelzen von einem erheblichen Verlust verschiedener Komponenten der Coreschmelze (insbesondere Uran, Zirkon und Sauerstoff) begleitet ist, was unter Umständen auch die Wärmebilanz beim Coreschmelzen wesentlich beeinflusst. Die Miteinbeziehung der Spaltprodukte in weiteren Untersuchungen wird in diesem Zusammenhang wichtige Aussagen über den Verbleib dieser Hauptwärmequellen in der Coreschmelze oder über deren Entweichen und Wiederkondensation an anderer Stelle des Reaktordruckbehälters liefern.

Was das Auftreten von Entmischungerscheinungen in der Schmelze anbelangt, so zeigt sich, daß es bei einer Schmelze entsprechend der Ausgangszusammensetzung von Corium-A zur Entmischung in eine oxidische und eine metallische Schmelze kommt. Durch weiteres Auflösen von Stahlkomponenten wird sich eine homogene, weitgehend metallische Schmelze bilden. Wenn jedoch ein erheblicher Teil des Zry oxidiert in die Schmelze gelangt, ist wieder eine Entmischung zu erwarten. Dagegen müßte bei vollständiger Oxidation aller Komponenten eine homogene Oxidschmelze auftreten. Dieses Verhalten der flüssigen Phasen in der Schmelze wird wahrscheinlich verändert, wenn nach einem Durchschmelzen des Reaktordruckbehälters auch Beton mit aufgeschmolzen wird. Diesbezügliche Versuche sind im Gange. Erste vorläufige Ergebnisse

an einer homogenen im Wolframtiegel unter Schutzgas aufgeschmolzenen Mischung Corium-E und Beton (1:1) zeigen eine Entmischung in eine metallische und eine oxidische Schmelze, wobei UO_2 in der Oxidschmelze gelöst ist.

Danksagung

Für umfangreiche chemische Analysen danken wir Frau Dr. H. Schneider, für die Unterstützung bei den Experimenten den Herren H. Janzer, K. Kurz, H. Metzger, B. Scheckel und G. Schlickeiser.

Literatur

- /1/ U.S. Atomic Energy Commission Reactor Safety Study, an Assessment of Accident Risks in U.S. Commercial Nuclear Power Plants WASH-1400 (DRAFT), Aug. 1974
- /2/ R.K. Edwards and A.E. Martin, in "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA Vienna 2 (1967) 423
- /3/ J.L. Bates, in "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA Vienna 2 (1967) 73
- /4/ M.J. Bannister, J. Nucl. Mat. 24 (1967) 340
- /5/ R.E. Fryxell, D.E. Joyce and R. Szwarc, J. Nucl. Mat. 25 (1968) 97
- /6/ P. Guinet, H. Vangayean and P.L. Blum, Compt. Rend. 257 (1963) 3401
- /7/ R.E. Latta and R.E. Fryxell, J. Nucl. Mat. 35 (1970) 195
- /8/ C. Politis, KFK 2167, Oktober 1975
- /9/ R.F. Domagala and D.J. McPherson, Trans. AIME 200 (1954) 238
- /10/ E. Gebhard, H.D. Seghezzi and W. Dürrschnabel, J. Nucl. Mat. 4 (1961) 255
- /11/ L.S. Darken and R.W. Gurry, J. Amer. Chem. Soc., 67 (1945) 1938
- /12/ B. Philips and A. Muan, J. Phys. Chem. 64 (1960) 1451
- /13/ M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, N.Y. 1958
R.P. Elliot, dto., First Supplement McGraw Hill, N.Y. 1965
F.A. Shunk, dto., Second Supplement McGraw Hill, N.Y. 1969
- /14/ L.N. Guseva and T.O. Malakhova, Akad. Nauk Ukrain. SSR, Metallofizika, 46 (1973) 111
- /15/ Yu. B. Kuzma, V. Ya. Markiv, Yu. V. Voroshilov and R. V. Skolozdra, Inorganic Materials, 2 (1966) 222
- /16/ H. Boller, Monatsh. Chemie, 104 (1973) 544
- /17/ H.A. Saller, F.A. Rough, J.M. Fackelmann, A.A. Bauer and J.R. Doig U.S. Atomic Energy Comm.-Rept. BMI-1023, Columbus, Ohio, 1955
- /18/ E.F. Juenke and J.F. White, GEMP - 731, S. 24
- /19/ W.A. Lambertson and M.H. Mueller, J. Am. Ceram. Soc., 36, 365-68 (1953)
- /20/ N.M. Voronov, E.A. Voitekhova and A.S. Danilin, Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva 1958, Vol. 6, S. 223
- /21/ G.M. Wolten, J. Am. Chem. Soc., 80, 4772-5 (1958)

- /22/ P.E.Evans, J.Am.Ceram.Soc., 43, 443-7 (1960)
- /23/ F.A.Mumpton and R.Roy, *ibid.* 234-240
- /24/ E.Gebhard and G.Elssner, Plansee Proc. 1961, S. 133-139,
Reutte/Tirol 1962
- /25/ L.Cohen and B.E.Schaner, J.Nucl.Mat. 9 (1963)
- /26/ K.A.Romberger, C.F.Baes, Jr. and H.H.Stone, J.Inorg.Nucl.
Chem., 29 1619-30 (1967)
- /27/ M.V.Nevitt, J.W.Downey and R.A.Morris, Trans. AIME, 218,
1019-23 (1960)
- /28/ W.A.Fischer and A.Hoffmann, Arch.Eisenhüttenwesen, 28, 739-43 (1957)
- /29/ T.S.Jones, Shigeyuki Kimura and A.Muan, J.Am.Ceram.Soc., 50,
137-142 (1967)
- /30/ W.D.J.Evans and J.White, Trans.Brit.Ceram.Soc., 63, 705-24 (1964)
- /31/ M.Peehs, IAEA-SM-190/10, Wien (1974)
- /32/ C.Politis and F.Thümmeler, in Vorbereitung
- /33/ P.Hofmann, KFK 2220 (in Vorbereitung)
- /34/ H.Schneider, KFK 2227 (1975)
- /35/ S.Hagen, in KFK-Nachrichten 7 (1975) Nr.3, S.45-49
- /36/ KFK 2101, (1974)S.115 ff
- /37/ S.Nazaré, G.Ondracek, B.Schulz, KFK 2217 (1975)