

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

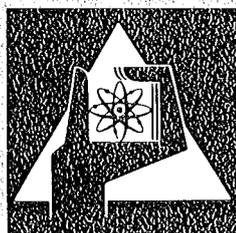
Juli 1976

KFK 2220

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Nukleare Sicherheit

**Reaktions- und Schmelzverhalten der LWR-
Corekomponenten UO_2 , Zircaloy und Stahl
während der Abschmelzperiode**

P. Hofmann



**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 2220

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Nukleare Sicherheit

Reaktions- und Schmelzverhalten der LWR-Corekomponenten

UO₂, Zircaloy und Stahl während der Abschmelzperiode

von

P. Hofmann

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Reaktions- und Schmelzverhalten der LWR-Corekomponenten UO₂, Zircaloy und Stahl während der Abschmelzperiode

Zusammenfassung

Aus Sicherheitsgründen ist die Kenntnis des chemischen und physikalischen Verhaltens von LWR-Corekomponenten bei einem hypothetischen Coreschmelzenunfall wichtig. Es wurde deshalb das Reaktionsverhalten der Corekomponenten UO₂, Zircaloy-4 und austenitischer Stahl in Abhängigkeit von der Temperatur bis zum vollständigen Aufschmelzen unter inerten und oxidierenden Bedingungen untersucht. Die Konzentration der Komponenten variierte zwischen der von Corium-A (65 Gew.% UO₂, 18% Zry, 17% Stahl) und Corium-E (35 Gew.% UO₂, 10% Zry, 55% Stahl), das Zircaloy und der rostfreie Stahl kamen ausserdem in verschiedenen Oxidationsgraden zum Einsatz.

Aufbauend auf frühere Veröffentlichungen /7,11,12/ wird in diesem Bericht die Phasenbildung während der Aufheiz- und Schmelzperiode systematisch beschrieben. Insbesondere werden die integrale chemische Zusammensetzung der Schmelzen sowie die qualitative und quantitative chemische Zusammensetzung der in erstarrten Corium-Schmelzproben vorliegenden Phasen angegeben. Zum Teil wurden deren Schmelzpunkte bestimmt.

Das Reaktions- und Schmelzverhalten der Corium-Proben hängt stark von der Konzentration und dem Oxidationsgrad der Corekomponenten ab. Erste flüssige Phasen können sich ab etwa 1350°C an der Kontaktstelle Zry-Stahl bilden. Die max. Temperaturen zum vollständigen Aufschmelzen der Corium-Proben von ca. 2500°C liegen deutlich unterhalb des UO₂-Schmelzpunktes. Je nach Stahlgehalt und/oder Oxidationsgrad des Zry und Stahles erhält man eine homogene metallische oder oxidische Schmelze oder zwei nicht mischbare Schmelzen, eine oxidische und eine metallische. Während der Schmelzexperimente unter inerten Bedingungen ändern sich i.a. die chemischen Zusammensetzungen der Schmelzproben durch Abdampfverluste einzelner Elemente, speziell von Uran, Zirkon und Sauerstoff. Die Gewichtsverluste betragen bis zu 30%; unter oxidierenden Versuchsbedingungen sind sie aufgrund anderer Phasenbildungen erheblich kleiner.

Bei den Experimenten in Luft bzw. Wasserdampf hängen die Phasenbildung und das Schmelzverhalten der Corekomponenten entscheidend von der Oxidationsgeschwindigkeit der Komponenten bzw. von der Sauerstoffzufuhr zur Schmelz-

oberfläche ab. Bei einem hypothetischen Coreschmelzenunfall ist nach der Abschmelzphase die Bildung einer heterogenen Schmelze (metallisch, oxidisch) der wahrscheinlichste Fall.

Reaction- and Melting Behavior of LWR-Core Components
UO₂, Zircaloy and Steel during the Meltdown Period

Summary

For safety studies it is important to know the chemical and physical behavior of LWR core components in a hypothetical core meltdown accident. Therefore, the reaction behavior of the UO₂, Zircaloy-4 and austenitic steel core components was investigated as a function of temperature (till melting temperatures) under inert and oxidizing conditions. Component concentrations varied between that of Corium-A (65 wt.% UO₂, 18% Zry, 17% steel) and that of Corium-E (35 wt.% UO₂, 10% Zry, 55% steel). In addition, Zircaloy and stainless steel were used with different degrees of oxidation.

On the basis of previous reports /7,11,12/ the paper describes systematically the phases that arise during heating and melting. The integral composition of the melts and the qualitative as well as quantitative analysis of the phases present in solidified Corium are given. In some cases melting points have been determined.

The reaction and melting behavior of the corium specimens strongly depends on the concentration and on the degree of oxidation of the core components. First liquid phases are formed at the Zry-steel interface at about 1350°C. The maximum temperatures of about 2500°C for the complete melting of the Corium-specimens are well below the UO₂ melting point. Depending on the steel content and/or degree of oxidation of Zry and steel, a homogeneous metallic or oxide melt or two immiscible melts - one oxide and the other metallic - are obtained. During the melting experiments performed under inert gas conditions the chemical composition of the molten specimens generally change by evaporation losses of single elements, especially of uranium, zirconium and oxygen. The total weight losses go up to 30%; under oxidizing conditions they are substantially smaller due to the occurrence of different phases.

In air or water vapor, the occurrence of the phases and the melting behavior of the core components are strongly influenced by the oxidation rate and the oxygen supply to the surface of the melt. In the case of the hypothetical core melting accident, a heterogeneous melt (oxide and metallic) is probable after the meltdown period.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand und bisherige Ergebnisse	2
3. Eigene Untersuchungen	4
4. Versuchsdurchführung	5
4.1 Ausgangssubstanzen	
4.2 Versuchsdurchführung, Versuchsauswertung	8
4.3 Tiegelmaterialien	9
4.4 Temperaturmessung	10
5. Versuchsergebnisse	11
5.1 Experimente mit Corium unter inerten Versuchsbedingungen	12
5.1.1 Reaktionsverhalten von Corium-A1	13
5.1.2 Reaktionsverhalten von Corium-E1	19
5.1.2.1 Änderung der Corium-E1-Zusammensetzung beim Schmelzen unter Schutzgas	36
5.1.3 Reaktionsverhalten von teilweise oxidiertem Corium-E (Corium-E2)	37
5.1.4 Reaktionsverhalten von vollständig oxidiertem Corium-E (Corium-E3)	43
5.2 Experimente mit Corium unter oxidierenden Versuchsbedingungen	49
5.2.1 Reaktionsverhalten von Corium-E1	49
5.2.2 Oxidationsgeschwindigkeit der Corium-Proben	51
5.3 Corium-Schmelztemperaturen	56
6. Diskussion und Zusammenfassung	60
7. Literatur	64

1. Einleitung

Der ständig steigende Energiebedarf in der ganzen Welt, speziell jedoch in den Industrieländern, kann langfristig nur mit Hilfe der Kernenergie gedeckt werden. Das hat zur Folge, dass auch in dicht besiedelten Wohngebieten Kernkraftwerke erstellt werden müssen. Daraus resultiert jedoch die Notwendigkeit, sich selbst mit hypothetischen Reaktorunfällen, wie dem "Coreschmelzen" zu beschäftigen. Einerseits sollen Aussagen über deren Wahrscheinlichkeit und Voraussagen über mögliche radiologische Belastungen der Umwelt gemacht werden, andererseits sollen - trotz der grossen Unwahrscheinlichkeit solcher Unfälle - Massnahmen zur weiteren Verbesserung der bereits vorhandenen Sicherheitseinrichtungen bzw. Vorkehrungen zur Beherrschung eines "Coreschmelzenunfalls" getroffen werden.

Auch nach dem Abschalten eines Kernreaktors, d.h. nach dem Erlöschen der Kettenreaktion, erfolgt eine Wärmeproduktion im Brennstoff durch den radioaktiven Zerfall der Spaltprodukte und der Transurane. Bei einem Ausfall der Kühlung eines Kernreaktors muss daher sichergestellt sein, dass diese Nachwärme und die im Brennstoff gespeicherte Wärmemenge ausreichend schnell aus dem Reaktorcore abgeführt werden, ohne dass es zum Versagen der Brennelemente infolge hoher Temperaturen kommt. Die heutigen Leichtwasser-Reaktoren besitzen daher mehrere voneinander unabhängige Notkühlsysteme, die die Wärmeabfuhr garantieren sollen. Sollte trotzdem der äusserst unwahrscheinliche Fall eintreten, dass neben dem Hauptkühlsystem gleichzeitig auch alle Notkühlsysteme versagen, so kommt es, durch die starke Wärmeproduktion im Brennstoff und bei höheren Temperaturen auch durch die exotherme Zry/Wasserdampf-Reaktion, zum teilweisen bzw. vollständigen Niederschmelzen der Brennelemente und der Reaktorcoreeinbauten.

Während eines "Coreschmelzenunfalls" sind zunächst die chemischen Wechselwirkungen zwischen dem Oxidbrennstoff und Hüllmaterial sowie zwischen den Abstandshaltern und Brennelement-Hüllrohren bzw. Regelstabführungs-

rohren und deren Reaktionsgeschwindigkeiten von Interesse. Die dabei entstehenden flüssigen Phasen werden an den Brennstäben herabfliessen und an kälteren Stellen des Reaktorcores oder durch Änderung ihrer chemischen Zusammensetzung infolge chemischer Wechselwirkungen wieder erstarren /7,11,12/. Die Wahrscheinlichkeit, dass zu Beginn eines Coreschmelzenunfalles flüssige Phasen auf die Brennelement-Trageplatte (Stahl) gelangen oder dort entstehen, ist relativ gering. Vielmehr ist zu erwarten, dass die Kühlkanäle der Brennelemente durch erstarrende Schmelzen verschlossen werden. Es ist daher zunächst die Bildung eines lokalen Schmelzbereiches im Zentrum des Reaktorcores zu erwarten, der sich infolge Temperaturanstieg, durch weiteres Aufschmelzen von Brennstäben, vergrössert. Das Verhalten der Schmelzen zu diesem Zeitpunkt wird vorwiegend durch die Phasenverhältnisse in dem System U-Zr-O bestimmt /9,12/. Der Stahlanteil in der Schmelze ist durch die Abstandhalter oder Regelstabführungsrohre vergleichsweise gering und wird daher das Schmelzverhalten nicht wesentlich beeinflussen. Erreicht die aufgeschmolzene Zone eine bestimmte kritische Grösse (nach Rasmussen /1/ wird angenommen, dass etwa 80% des Cores flüssig sind), so kommt es zum Versagen der Brennelement-Trageplatte und damit zum Zusammenbrechen des Reaktorcores. Erst zu diesem Zeitpunkt kann es dann auch zu stärkeren chemischen Wechselwirkungen der festen und flüssigen UO_2/Zr -Phasen und dem Stahl kommen.

Für den weiteren Ablauf des Coreschmelzenunfalls ist dann von Bedeutung, ob sich eine homogene oder heterogene Schmelze (Schichtenbildung) im Reaktordruckbehälter bildet. Die Thermohydraulik der "Coreschmelze" und das Abdampfverhalten einzelner Komponenten - speziell der Spaltprodukte (Wärmequellen), werden entscheidend von deren chemischen und physikalischen Eigenschaften abhängen.

Aus Sicherheitsgründen ist es deshalb wichtig, zu wissen, welches chemische und physikalische Verhalten die hauptsächlichen LWR-Corekomponenten UO_2 , Zircaloy und Stahl während der Aufheiz- und Abschmelzperiode^{+) 2} in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit, der Konzentration der Komponenten und des Sauerstoffangebots der Atmosphäre zeigen. Im Rahmen

+) Die Abschmelzperiode umfasst dabei das vollständige Aufschmelzen der Reaktorcoreeinbauten (nicht nur der Brennelemente) vor dem Versagen des Reaktordruckbehälters.

des Forschungsprogramms des BMFT zur Sicherheit von Leichtwasserreaktoren werden daher auch hypothetische Reaktorunfälle, wie das "Coreschmelzen", untersucht. Ziel dieser umfangreichen theoretischen und experimentellen Untersuchungen ist es, den gesamten Verlauf eines Coreschmelzenunfalles mit Hilfe eines Rechencodes abschätzen zu können. Die Voraussagen hängen aber entscheidend von den Daten (Materialverhalten, Reaktionsgeschwindigkeit, Stoffwerte) ab, die in den Code eingehen.

Dieser Bericht hat daher primär zum Ziel, den Stoffaufbau eines niedergeschmolzenen LWR-Cores systematisch zu beschreiben, und zwar anhand von Schmelzversuchen mit Corium-Proben, die das Reaktorcore bezüglich der chemischen Zusammensetzung modellmässig wiedergeben sollen. Die Experimente erstreckten sich über einen Zeitraum von etwa zwei Jahren. Erste Versuchsergebnisse des Reaktions- und Schmelzverhaltens von LWR-Corekomponenten wurden bereits in früheren Veröffentlichungen /7,11,12/ dargestellt. In diesem Bericht wird neben dem Schmelzverhalten auch das Reaktionsverhalten von UO_2 , Zry und Stahl bei verschiedenen Temperaturen detailliert beschrieben. Darüber hinaus wird die integrale chemische Zusammensetzung der Schmelzen sowie die qualitative und quantitative chemische Zusammensetzung der in erstarrten Corium-Schmelzproben vorliegenden Phasen erstmals systematisch dargestellt. Diese Daten sind u.a. die notwendige Voraussetzung, die Stoffwerte im Reaktordruckbehälter entstehenden Schmelzen abschätzen zu können /7/.

2. Kenntnisstand und bisherige Ergebnisse

Erste Abschätzungen des Materialverhaltens bei einem Coreschmelzenunfall wurden von J.F.White /2/ und D.L.Morrison et al. /3/ durchgeführt. Die für die Entwicklung eines Computerprogramms erforderlichen Materialdaten beschränken sich aber zum überwiegenden Teil auf Ergebnisse von binären Systemen, die darüber hinaus auch noch unvollständig bekannt waren oder sind.

Die bisher umfassendste und den letzten Stand wiedergebende Sammlung von Daten über das chemische und physikalische Verhalten von LWR-Materialien wurde von D.A.Powers /4/ erstellt. Sowohl in dieser als auch in den oben

genannten Arbeiten wurden ausschliesslich die in der Literatur vorhandenen Phasendiagramme und thermodynamische Daten ausgewertet und für die Abschätzungen des Materialverhaltens benutzt. Es wurden jedoch keine gezielten Experimente auf diesem Gebiet durchgeführt.

Erste Experimente zum Studium der chemischen Wechselwirkungen und der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen UO_2 und Zr bei Temperaturen bis ca. 1100°C erfolgten von M.W.Mallett et al./22/. Neuere, systematische Untersuchungen in dem System U-Zr-O wurden von C.Politis durchgeführt /9/. In dieser Arbeit wurde speziell der Konzentrationsschnitt UO_2 -Zr untersucht, der dem Kontakt Brennstoff-Hüllmaterial bei LWR-Brennstäben entspricht. UO_2 und sauerstoffreies Zr stehen nicht miteinander im Gleichgewicht. Bei tieferen Temperaturen treten als Gleichgewichtsphasen UO_2 , α -Zr(O) und ein (γ -U, β -Zr)-Mischkristall, bei höheren Temperaturen $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$ und Schmelze auf. Zr, das etwa 30 At.% Sauerstoff gelöst enthält, steht dagegen mit dem UO_2 im Gleichgewicht.

Das Reaktionsverhalten der LWR-Corekomponenten Zircaloy, UO_2 und Stahl bei hohen Temperaturen unter Schutzgas wurde erstmals von M.Peehs /5/ und R.Skoutajan /6/ untersucht. Für diese Schmelzexperimente wurden Tiegel aus TaC, NbC, C und ZrC - beschichtetem Graphit verwendet.

Als Temperaturen werden für das erste vollständige Aufschmelzen von Corium-E ca. 2400°C und für das Wiederaufschmelzen etwa $1900 - 2000^\circ\text{C}$ angegeben /5/. Von M.Peehs werden z.T. auch Angaben über die chemische Zusammensetzung der entstehenden Phasen gemacht. Es liegen allerdings keine Analysendaten des Gesamtsystems und insbesondere des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehaltes der Reaktionsprodukte vor. Das von Peehs angegebene Verhalten des Sauerstoffs während der Schmelzexperimente wird daher nicht richtig gedeutet. Eigene Experimente mit Tantalcarbid- und Graphittiegeln haben ergeben, dass es zu starken chemischen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des Coriums und den Tiegelmaterialien kommt (s. Abschn. 4.3). Sowohl die Anzahl der Phasen als auch deren chemischen Zusammensetzungen sind daher als nicht repräsentativ zu betrachten, da in den Corium-Schmelzproben bis zu 55 Gew.% Tantal und bis zu 2,7 Gew.% Kohlenstoff analysiert wurden /21/.

3. Eigene Untersuchungen

Im Rahmen des Projektes Nukleare Sicherheit (PNS) des Kernforschungszentrums Karlsruhe werden seit 1974 umfangreiche Abschmelzexperimente mit LWR-Brennstabsimulatoren, sowie Reaktions- und Konstitutionsuntersuchungen mit den Corekomponenten UO_2 , Zircaloy und Stahl durchgeführt.

Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, den Abschmelzvorgang metallurgisch zu beschreiben und die dabei entstehenden Phasen, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Schmelzpunkte, Abdampfraten und physikalischen Eigenschaften, charakterisieren zu können.

Die Gliederung der Versuche ist in Abb. 1 dargestellt.

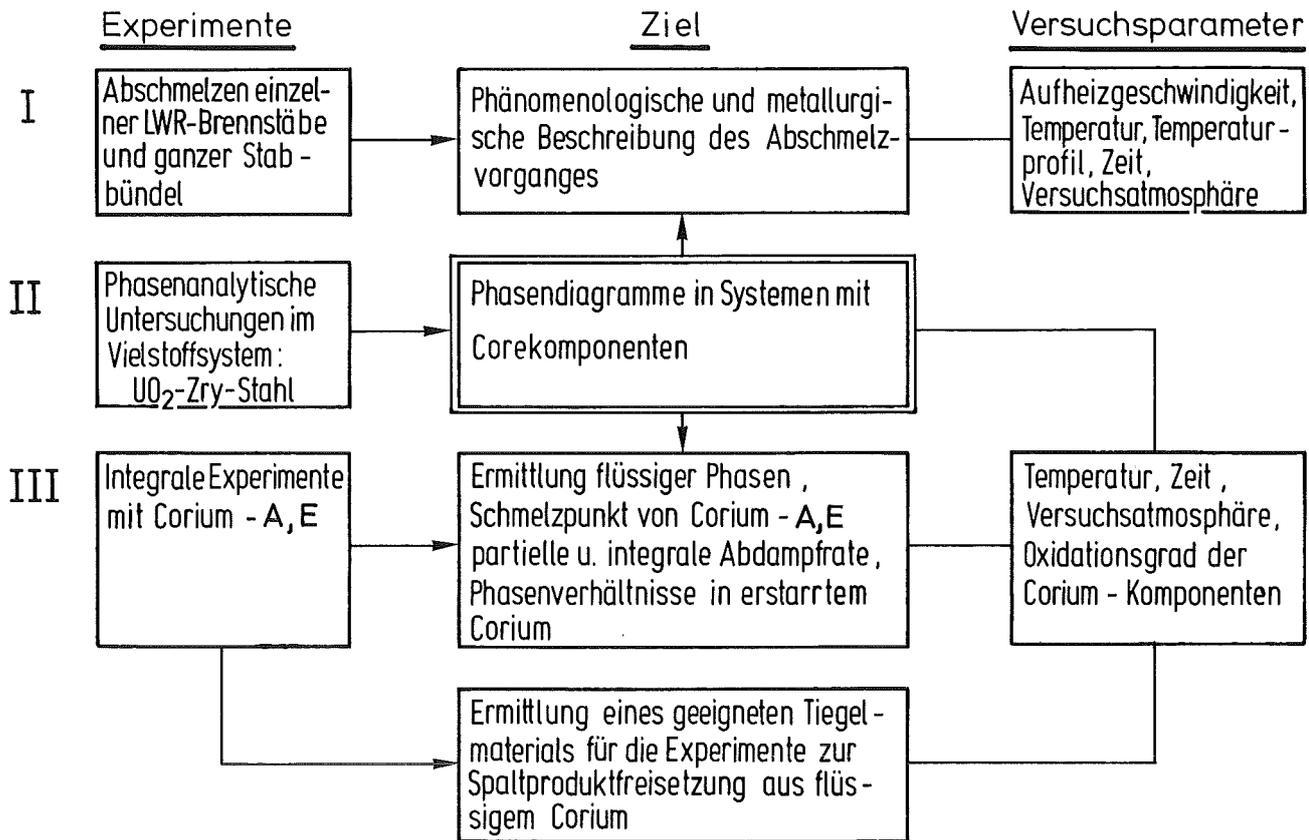


Abb. 1: Experimentelle Untersuchungen zum Studium des Reaktionsverhaltens der LWR-Corekomponenten UO_2 , Zry und Stahl bei hohen Temperaturen.

- Zunächst werden Abschmelzexperimente mit einzelnen simulierten LWR-Brennstäben und Stabbündeln unter Schutzgas, Luft und Wasserdampf durchgeführt, mit dem Ziel, den Abschmelzvorgang phänomenologisch und metallurgisch zu beschreiben /7,8/.

- Parallel dazu erfolgen integrale Experimente mit "Corium". Diese Versuche sollen einen Überblick über die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten UO_2 , Zry und Stahl hinsichtlich Schmelzverhalten, Abdampfverhalten und Mischungsverhalten geben. Besonders interessiert dabei, bei welchen Temperaturen flüssige Phasen entstehen und ob es zu Entmischungsercheinungen in der Schmelze kommt /7,10,11,12,13/.
- Um die während der Abschmelzversuche von Brennstabsimulatoren und Coriumproben ablaufenden Reaktionen metallurgisch beschreiben und die entstehenden Phasen identifizieren zu können, sind phasenanalytische Grundlagenuntersuchungen, d.h. Konstitutionsuntersuchungen in dem Vielstoffsystem UO_2 -Zr-Stahl sowie kinetische Untersuchungen erforderlich /7,9,11,12,13,14,15/.
- Darüber hinaus werden Abschätzungen der physikalischen Eigenschaften (Grenzflächenenergie, Schmelzwärme, spezifische Wärme, Leitfähigkeit, Viskosität, Emmissionsgrad) der beim Abschmelzen von LWR-Brennstäben und beim Coreschmelzen entstehenden Phasen durchgeführt /16/. Die Stoffwertuntersuchungen stellen das notwendige Bindeglied zwischen den Materialuntersuchungen und den Codes dar.

Erste zusammenfassende Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen sind in /12/ und/16/ dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit soll jedoch ausschliesslich über Versuchsergebnisse der integralen Experimente mit Corium berichtet werden.

4. Versuchsdurchführung

4.1 Ausgangssubstanzen

Die Untersuchungen des Reaktionsverhaltens erfolgten mit den drei hauptsächlichen LWR-Corekomponenten UO_2 , Zry und Stahl; Spaltprodukte und Absorbiermaterialien wurden zunächst nicht berücksichtigt. Die Komponenten des Coriums waren bei diesen Experimenten ringförmig angeordnet (Abb. 2). Um den UO_2 -Kern herum befand sich ein Zry-Ring, der von einem äusseren Stahlring umgeben war. Zum Vergleich wurden auch Versuche mit pulverförmigem Corium durchgeführt. Die Konzentration der Komponenten variierte in der Zusammensetzung zwischen der von Corium-A und Corium-E Tabelle 1.

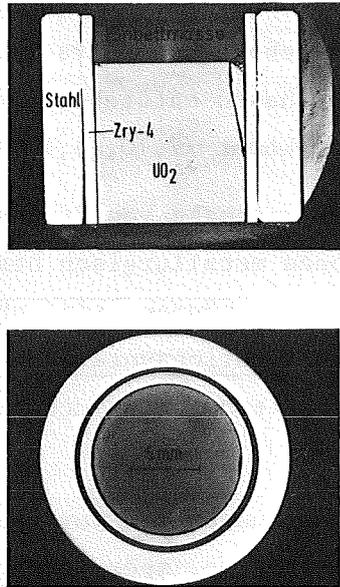


Abb. 2: Anordnung der LWR-Corekomponenten UO_2 , Zry und Stahl bei den integralen Schmelzexperimenten mit Corium

Bezeichnung	UO_2	Zry-4	Stahl
Corium-A	65	18	17
Corium-E	35	10	55

Stahl: Austenitischer Stahl 1.4550 (X 10 CrNiNb 189)

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

Die Definition von Corium-A und Corium-E erfolgte auf der Basis von theoretischen Abschätzungen über die möglichen Zusammensetzungen von LWR-Core-schmelzen zu Beginn (Cor.-A, A = Anfang) und Ende (Cor.-E, E = Ende) eines Coreschmelzenunfalles, unter der Voraussetzung, dass der Reaktordruckbehälter intakt bleibt /5/.

Cor.-A besteht aus den Brennelementen, Abstandshaltern und der Brennelement-Trageplatte. Bei Cor.-E kommen noch alle im RDB⁺ befindlichen Core-einbauten aus Stahl hinzu. Cor.-A und -E stellen die Konzentrationsver-

⁺ Reaktordruckbehälter

hältnisse zeitlich nacheinander auftretender Schmelzen dar. Sie unterscheiden sich lediglich in der Stahlkonzentration, das UO_2/Zry -Verhältnis bleibt konstant.

Das Reaktionsverhalten der Corekomponenten wurde sowohl unter oxidierender als auch inerte Versuchsatmosphäre untersucht. Experimente mit Corium in sauerstofffreier Atmosphäre erweisen sich als notwendig, da theoretische Abschätzungen ergeben, dass der Wasserdampf beim Durchströmen durch das Reaktorcore bereits im unteren Teil durch das Zry vollständig reduziert wird und daher im oberen Teil des Cores keine Oxidationsreaktionen mehr möglich sind /17/.

Übersichtshalber wurde für die verschiedenen Corium-Zusammensetzungen vor und nach dem Schmelzen, sowie für verschiedene Oxidationszustände der Corium-Komponenten, folgende Nomenklatur gewählt (Tabelle 2):

Corium-Bezeichnung	Chemischer Zustand der Corium-Komponenten vor dem Schmelzen					Corium-Bezeichnung vor nach dem Schmelzen	
	UO_{2+x}	Zry metallisch	Zry oxidiert (1)	Stahl metallisch	Stahl oxidiert (2)	CORIUM-A	CORIUM-AX
Ausgangszustand	x	x		x		Corium-A1	Corium-AX1
teilw.oxidiert	x		x	x		Corium-A2	Corium-AX2
vollst.oxidiert	x		x		x	Corium-A3	Corium-AX3
CORIUM-E						CORIUM-E	CORIUM-EX
Ausgangszustand	x	x		x		Corium-E1	Corium-EX1
teilw.oxidiert	x		x	x		Corium-E2	Corium-EX2
vollst.oxidiert	x		x		x	Corium-E3	Corium-EX3

1) Zry wird durch ZrO_2 ersetzt

2) Stahl wird durch Fe_3O_4 , Cr_2O_3 und NiO ersetzt

Tabelle 2: Corium-Bezeichnungen vor und nach dem Schmelzen für verschiedene Oxidationsgrade der Komponenten Zircaloy und Stahl

Die Ziffern 1, 2 und 3 kennzeichnen den chemischen Zustand der Komponenten Stahl und Zry (metallisch-oxidisch) vor dem Schmelzen. Ein großes X kennzeichnet den Zustand der verschiedenen Corium-Zusammensetzungen nach dem Schmelzen. Es sind natürlich auch Kombinationen zwischen Cor.-A und Cor.-E sowie ein partieller Austausch des Zry bzw. des Stahles durch entsprechende Oxide möglich.

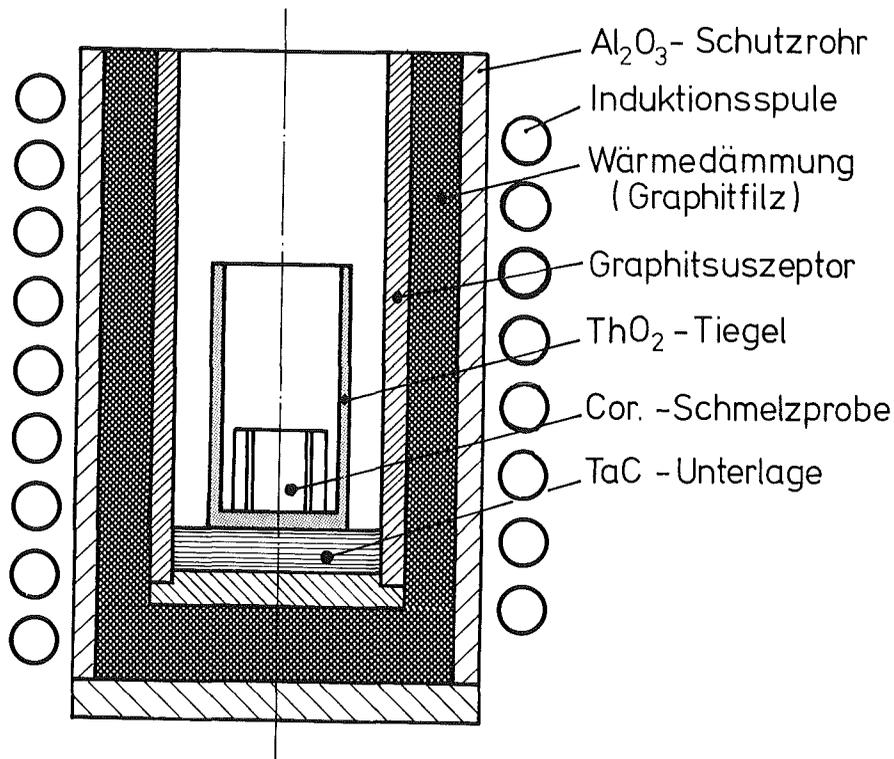


Abb.3: Schema der Tiegelanordnung bei den Corium-Schmelzversuchen im Induktionsofen (Mittelfrequenzanlage: 4000 Hz, 40 kW) unter Schutzgas

4.2 Versuchsdurchführung, Versuchsauswertung

Die Glüh- und Schmelzexperimente wurden in einem Induktions- und Lichtbogenofen durchgeführt. Die Versuchsanordnung der Untersuchungen im Induktionsofen unter Schutzgas (600 Torr Argon) ist in Abb.3 dargestellt. Als Suszeptor diente Graphit, das an die Induktionsspule ankoppelte und die erzeugte Wärme mittels Strahlung an den Tiegel und das Schmelzgut übertrug. Die Aufheizgeschwindigkeiten variierten zwischen 0,5 und 2,5^oC/s.

Bei den Schmelzversuchen unter Luft bzw. Wasserdampf koppelte das Corium - aufgrund einer anderen Versuchsanordnung (kein Suszeptor) - selbst an die Induktionsspule an, d.h. die Wärme wurde direkt im Schmelz- gut erzeugt. Dadurch konnten u.a. auch größere Aufheizgeschwindigkeiten realisiert werden. Da sich jedoch unter oxidierenden Versuchsbedingungen die physikalischen Eigenschaften der Schmelze stetig ändern (Oxidation des Zry und Stahles) ändert sich auch die Ankoppelung der Schmelze an die Induktionsspule. Durch diesen Umstand konnten nicht beliebig lange Haltezeiten der Schmelzen erreicht werden. Die Experimente unter Luft und Wasserdampf werden im Rahmen des PNS-Vorhabens 4243 (Versuche zur Erfassung und Begrenzung von Spalt- und Aktivierungsprodukten beim Core- schmelzen) in der eigens dafür entwickelten Schmelzanlage "SASCHA" durch- geführt /18,19,20/.

Die Experimente im Lichtbogenofen erfolgten unter Argon bei einem Druck von 5 bar. Als Elektrode wurde Wolfram verwendet.

Die Untersuchung der Coriumschmelzproben erfolgte metallographisch, rönt- genographisch, mit Hilfe der Mikrosonde und durch quantitative chemische Analysen. Die sehr umfangreichen chemischen Analysen erfolgten durch H.Schneider und Ch.Gosgnach /21/. Die angewandten Analysemethoden u. ein Teil der Analyseergebnisse sind in einem getrennten Bericht dargestellt /21/.

4.3 Tiegelmaterialien

Als Tiegelmateriale wurde ThO_2 (Fa.Zircoa) verwendet, das bei Vorversuchen gegenüber flüssigem Corium sowohl unter oxidierender als auch inerte Versuchsatmosphäre das beste Verträglichkeitsverhalten zeigte. Tiegel am MgO , ZrO_2 und Al_2O_3 erweisen sich für Corium-Schmelzversuche als nicht geeignet, da es zu starken chemischen Wechselwirkungen zwischen dem UO_2 und dem Tiegelmateriale kommt. UO_2 bildet mit MgO und Al_2O_3 ein Eutektikum mit Schmelztemperaturen von ca. 1900°C /25/.

Bei Verwendung von chemisch reinen und hochdichten ThO_2 -Tiegeln (90% TD) konnten unter inerten Versuchsbedingungen Schmelz-Haltzeiten bis zu 40 min erreicht werden, bevor es zum Versagen der Tiegel kam. Der maximale Th-Ge- halt in der Schmelze bei diesen langen Haltezeiten betrug etwa 2 Gew.%. Unter oxidierenden Versuchsbedingungen und bei Experimenten mit vollstän- dig oxidiertem Corium (Cor.-A3; Cor.-E3) kam es dagegen zu stärkeren

chemischen Wechselwirkungen zwischen der Oxidschmelze und dem ThO_2 , wodurch die Standzeit der Tiegel stark verkleinert wurde.

Schmelztiegel aus TaC, ZrC oder Graphit erweisen sich für die Corium-Schmelzexperimente als ungeeignet, da es zu heftigen Reaktionen der Corium-Komponenten mit den Tiegelmaterialien kommt /26/. Die in Tantalcarbidgelegungen geschmolzenen Coriumproben enthielten bereits nach Haltezeiten von ca. 3 min bei etwa 2500°C ungefähr 35 Gew.% Ta und 1,6 Gew.% C. Nach einer Haltezeit von 15 min konnten in der erstarrten Schmelzprobe ca. 55 Gew.% Ta und 2,7 Gew.% C analysiert werden /21,26/.

4.4 Temperaturmessung

Die Temperaturmessungen erfolgten bei den Schmelzexperimenten im Induktionsofen zum größten Teil mit einem Glühfaden-Mikropyrometer. Die gemessenen Temperaturen wurden, bezüglich der Linsen, der Quarzgläser im Ofen und der verwendeten Glasprismen, korrigiert. Die in diesem Bericht angegebenen Temperaturen sind oberhalb 2000°C nur als Näherungswerte zu betrachten und liegen sehr wahrscheinlich bis 200°C unter den tatsächlichen Temperaturen, wie Vergleichsmessungen mit einem Quotientenpyrometer ergeben haben. Aber auch die Temperaturmessungen mit dem Quotientenpyrometer haben große Schwankungen ergeben. Durch die extrem starke Abdampfung, speziell bei den Corium-E-Schmelzexperimenten, war eine exakte Temperaturmessung nicht möglich.

Bessere Temperaturmeßbedingungen waren bei der Schmelzpunktbestimmung von bereits einmal geschmolzenen Corium-Proben in einer speziellen Schmelzpunktbestimmungsapparatur vorhanden. Die Temperatur wurde mittels eines Zweifarben-Mikropyrometers gemessen, das vor den eigentlichen Messungen durch geeignete Testsubstanzen (Al_2O_3 , Mo) geeicht wurde /9,12/.

5. Versuchsergebnisse

Beim Hochheizen der Coriumproben ist festzustellen, daß das Reaktionsverhalten der Komponenten stark von deren Konzentration und vom Sauerstoffpotential der Versuchsatmosphäre bzw. vom Oxidationsgrad der LWR-Komponenten Zry und Stahl abhängt. Abb.4 zeigt schematisch das chemische Verhalten von Corium-A und -E für verschiedene Oxidationsgrade des Zircalloys und Stahles unter Schutzgas sowie das Reaktionsverhalten von Corium-E in Luft bzw. Wasserdampf.

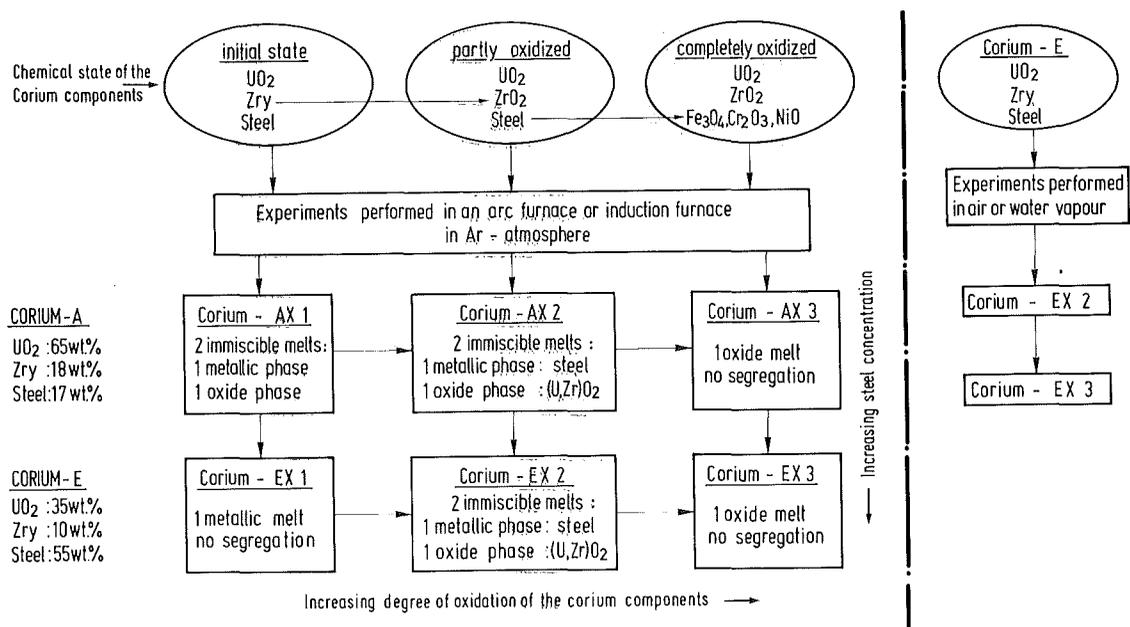


Abb.4: Schmelzverhalten von Corium-A und Corium-E für verschiedene Oxidationsgrade des Zircalloys und rostfreien Stahles

Je nach Stahlgehalt und/oder Oxidationsgrad der LWR-Corekomponenten erhält man eine homogene metallische oder oxidische Schmelze oder zwei nicht mischbare Schmelzen, eine oxidische und eine metallische. Während der Schmelzexperimente ändern sich im allgemeinen die chemischen Zusammensetzungen durch spezifische Abdampfverluste einzelner Elemente. Die geschmolzenen Corium-Proben werden deshalb mit einem "X" gekennzeichnet (Abb.4; Tabelle 2).

Was das Auftreten von Entmischungserscheinungen in der Schmelze anbelangt, so zeigt sich, daß es beim Schmelzen einer Probe, entsprechend der Ausgangszusam-

setzung von Corium-A, zur Entmischung in eine oxidische und metallische Phase kommt (Corium-AX1). Durch weiteres Auflösen von Stahlkomponenten bildet sich eine homogene metallische Schmelze (Corium-EX1). Wenn jedoch ein erheblicher Teil des Zry oxidiert in die Schmelze gelangt, ist wieder eine Entmischung festzustellen (Corium-EX2). Dagegen ist bei vollständiger Oxidation aller Komponenten eine homogene Oxidschmelze zu beobachten (Corium-EX3).

Bei den Experimenten mit Corium-E unter Wasserdampf bzw. Luft kommt es aus thermodynamischen und kinetischen Gründen bereits beim Hochheizen zur Oxidation des Zry und man erhält zwei nicht mischbare Schmelzen entsprechend Corium-EX2. Nach längeren Haltezeiten oxidiert auch der Stahl und es bildet sich eine homogene Oxidschmelze (Corium-EX3).

Solange der Reaktordruckbehälter intakt bleibt, bewegt sich die Zusammensetzung der Coriumschmelzen zwischen der von Corium-A und -E sowie zwischen nicht oxidierten (Zry und Stahl metallisch) und vollständig oxidierten Corium.

Aus praktischen Gründen ist es einfacher das Phasenverhalten von Corium in verschiedenen definierten Oxidationsgraden unter inerten Bedingungen zu untersuchen. Nachfolgend wird deshalb das Reaktionsverhalten von verschiedenen Corium-Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Temperatur zunächst unter inerten und dann unter oxidierenden Bedingungen beschrieben. Ein Teil der Corium-Proben wurde nach dem Schmelzen bei 1300°C 16 h lang unter Schutzgas homogenisiert, um festzustellen, ob sich dadurch die Anzahl der Phasen und deren chemischen Zusammensetzungen im festen Zustand ändern. Bei den im Lichtbogenofen geschmolzenen Proben ist aufgrund der schnellen Abkühlung nicht in allen Fällen zu erwarten, daß sich Gleichgewichtsverhältnisse einstellen.

5.1 Experimente mit Corium unter inerten Versuchsbedingungen

Unter diesen Versuchsbedingungen liegen das Zry und der austenitische Stahl metallisch vor. Der Brennstoff kommt in Form von UO_2 zum Einsatz.

5.1.1 Reaktionsverhalten von Corium A-1

Der Reaktionsablauf beim Hochheizen von Corium-A1 ist schematisch in Abb.5 dargestellt.

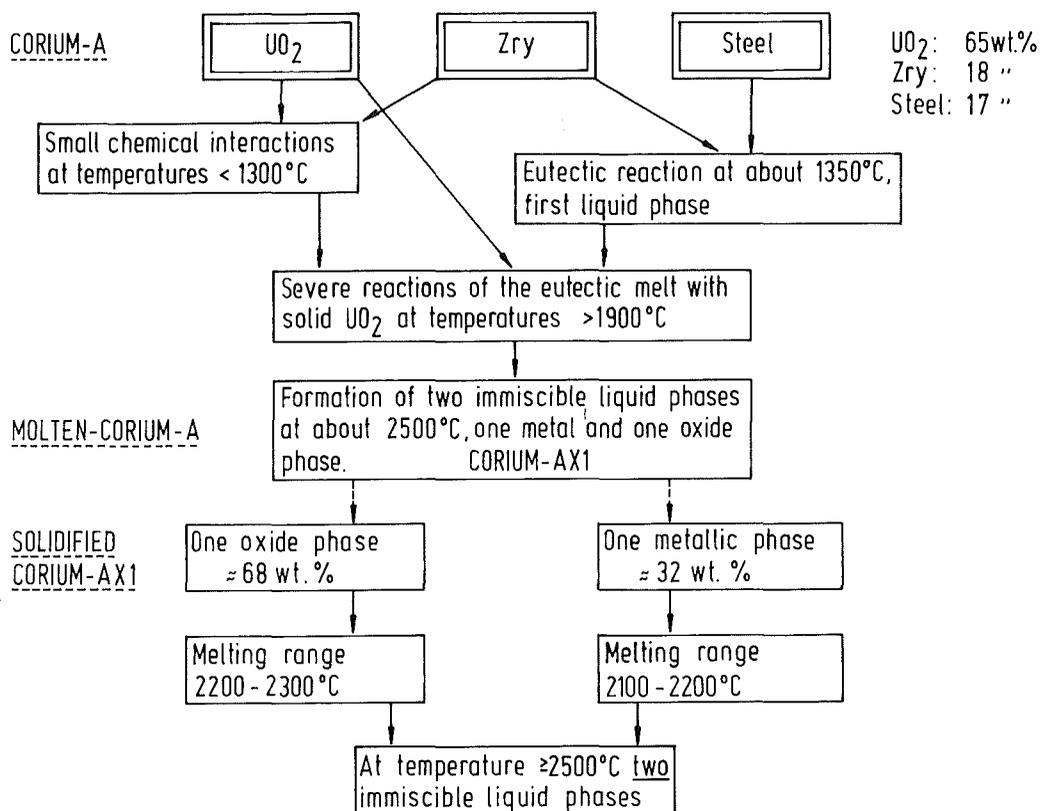


Abb.5: Reaktionsverhalten von Corium-A1 in Abhängigkeit der Temperatur. Es bildet sich eine Oxid- und Metallschmelze, die nicht mischbar sind.

Zwischen dem Stahl und Zry kommt es bei ca. 1350^oC zu einer eutektischen Reaktion, gleichzeitig reagiert ein Teil des Zry mit dem UO₂. Oberhalb etwa 1900^oC finden starke chemische Wechselwirkungen zwischen der Zry-Stahl-Schmelze mit dem UO₂ unter Bildung einer (U,Zr)-Mischoxidphase statt. Bei ca. 2500^oC bilden sich zwei nicht mischbare Schmelzen, eine oxidische und eine metallische. Abb.6 zeigt die erstarrten Schmelzen. Auch beim Schmelzen von Corium-A1 im Lichtbogenofen waren bei den dabei auftretenden hohen Temperaturen (> 3000^oC) keine Anzeichen einer homogenen Schmelzbildung vorhanden. Die metallische Schmelze dringt z.T. in die früher erstarrende oxidische Phase (ca.2250^oC) ein, teilweise sind noch Oxidpartikel in der metallischen Schmelze zu beobachten. Die integralen chemischen Zusammensetzungen der erstarrten oxidischen und metallischen Schmelzen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

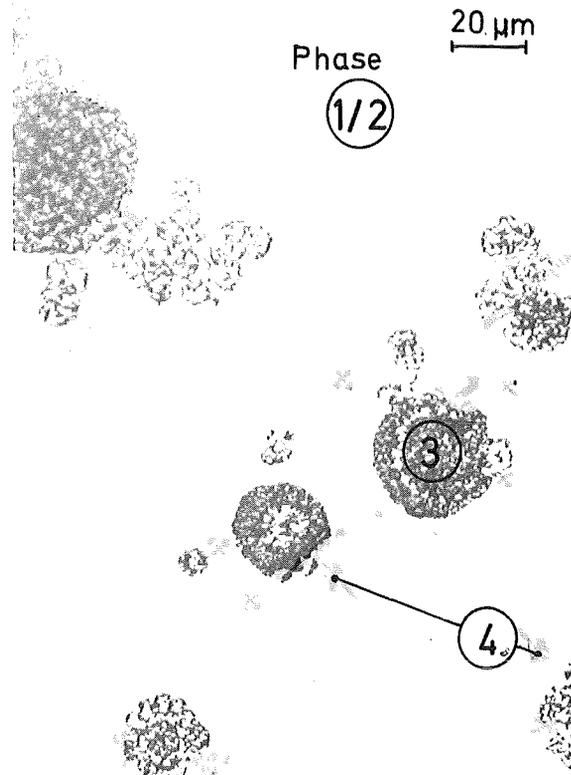
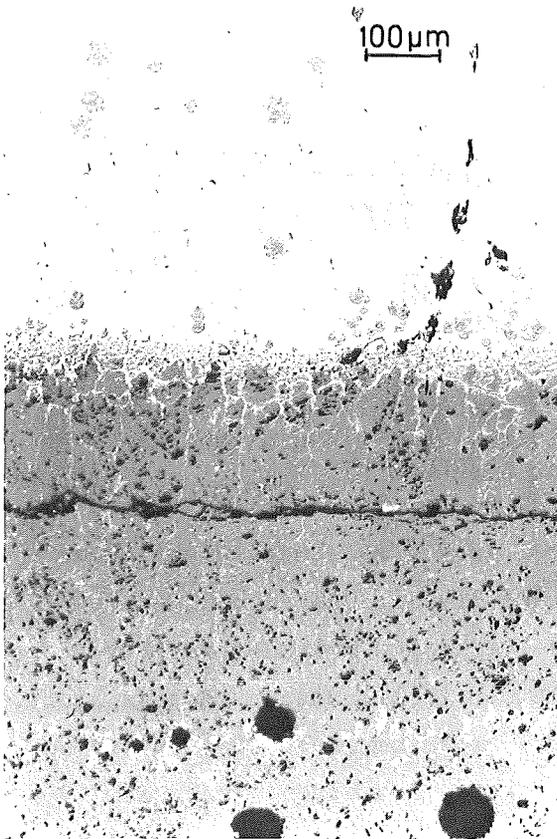
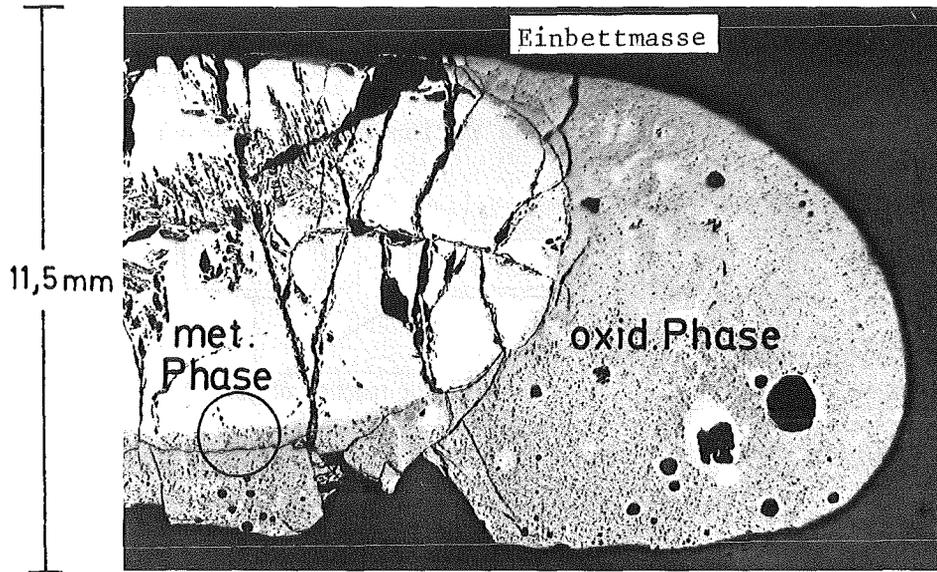


Abb.6: Corium-Al nach dem Schmelzen im Lichtbogenofen unter 5 bar Argon. Es bilden sich zwei nicht mischbare Schmelzen. Integrale chemische Zusammensetzung der Phasen siehe Tab.2 /12/

Tab.2: Integrale chemische Zusammensetzungen⁺ von Corium-Al und seinen beim Schmelzen entmischten Phasen (Mittelwerte aus zwei Schmelzproben)/12/

Element	Ausgangsmaterial Corium-Al		nach dem Schmelzen (Lichtbogen) Corium AX1					
	Gew.%	At.%	Gesamtanalyse		metall.Phase		oxid.Phase	
			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 wurden von H.Schneider et al durchgeführt und sind in Ref. /21/ ausführlicher dargestellt.

Der oxidische Phasenanteil beträgt etwa 68 Gew.% und der metallische ca. 32 Gew.%. Die Schmelzbereiche der metallischen bzw. der oxidischen Phase sind in Abb.5 und Tabelle 12 angegeben. Die Verdampfungsverluste beim Schmelzen von Corium-Al betragen i.a. kleiner 5 Gew.%.

Quantitative Untersuchungen der Corium-AX1-Schmelzproben mit der Mikrosonde ergeben, daß die erstarrte Metallschmelze im wesentlichen aus zwei Matrixphasen besteht, die noch in geringen Mengen metallische und oxidische Ausscheidungsphasen bzw. suspensierte Phasen enthält. Die chemischen Zusammensetzungen dieser Phasen sind in Tabelle 3 angegeben.

Tab.3: Chemische Zusammensetzungen der metallischen Matrixphasen und der Ausscheidungsphasen. Die Ausscheidungsphasen betragen zusammen nur einige Prozent. Angaben in Gewichtsprozent.

Phasen	Matrixphasen		Ausscheidungsphasen		
Element	1	2	3	4	5
Cr	6,7	4,7	-	-	0,1
Fe	36,6	24,9	0,2	0,3	6,9
Ni	3,5	6,9	0,1	0,1	1,6
Zr	35,8	4,0	1,4	97,7	0,5
U	13,8	53,0	73,8	0,4	75,6
O ⁺	178	270	2277	447	370

⁺Es wurden nur die Sauerstoffimpulsraten ermittelt. Sie lassen lediglich einen relativen Vergleich des Sauerstoffgehalts der verschiedenen Phasen zu.

Die erstarrte Oxidschmelze besteht hauptsächlich aus UO₂ und einem (U,Zr)-Mischoxid die in geringem Umfang bis zu 5 verschieden zusammengesetzte Einschlüsse enthält. Die metallischen Einschlüsse besitzen z.T. eine andere chemische Zusammensetzung als die metallischen Phasen der erstarrten Metallschmelze. D.h. es handelt sich sehr wahrscheinlich um Phasen, die sich während der Abkühlung an der Oxidschmelze ausscheiden bzw. in dieser bereits fein verteilt als Suspension vorhanden waren. Abb.7 zeigt die Mikrosondenaufnahmen der Phasengrenze Metall/Oxid einer Corium-AX1-Probe. Man erkennt in der erstarrten Metallschmelze neben dem UO₂, das in Form von Kugeln vorliegt, noch die anderen in Tabelle 3 angegebenen Phasen.

Verändert man die Stahlkonzentration von Corium-A1 (17 Gew.%) zu höheren Werten, so wie es in der Praxis durch Auflösen von Stahlkomponenten geschehen würde, so findet oberhalb eines Stahlgehaltes von ca. 35 Gew.% keine Entmischung im flüssigen Zustand mehr statt, sondern es bildet sich eine homogene metallische Schmelze (Tabelle 4). Die chemische Zusammensetzung der (0,5 Corium-A1 + 0,5 Corium-E1)-Mischung vor und nach dem Schmelzen ist in Tabelle 5 wiedergegeben. Zirkon, Uran und besonders Sauerstoff sind in starkem Maße abgedampft. Die Anzahl der Phasen und deren qualitative Zusammensetzung in der erstarrten 50/50 Schmelze entsprechen den Versuchsergebnissen mit Corium-E1 (Abschnitt 5.1.2).

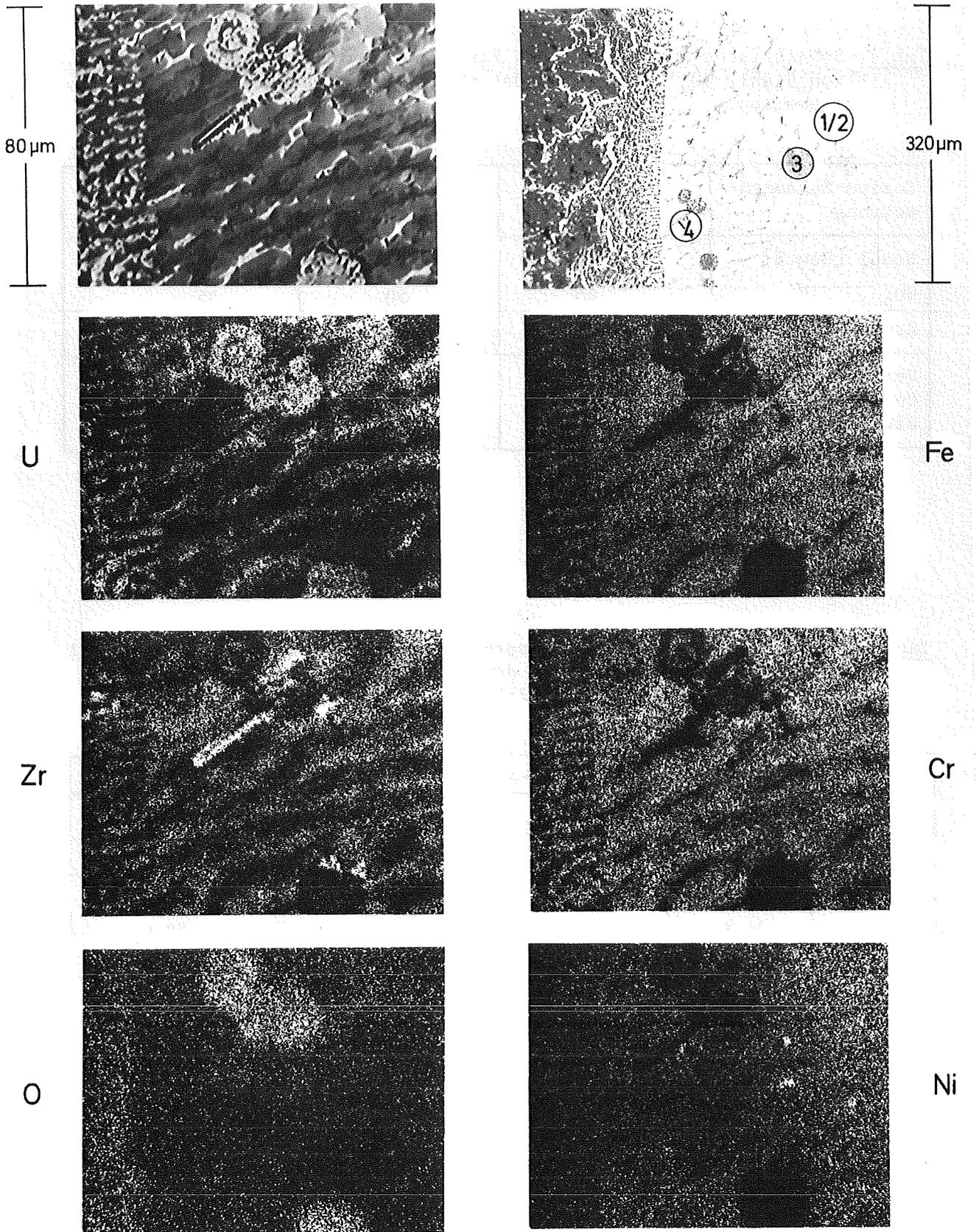


Abb. 7: Mikrosondenaufnahmen an der Phasengrenze Metall/Oxid einer Corium-AX1-Probe. Die Probe wurde im Lichtbogenofen unter 5 bar Argon geschmolzen. Chemische Zusammensetzung der Phasen siehe Tabelle 3.

Tab.4: Schematische Darstellung des Einflusses der Konzentration von Stahl, UO_2 und Zry auf das physikalische Verhalten der Schmelzen.

Corium-Zusammensetzung	Corium-Al	0,5 Cor.-Al +0,5 Cor.-E1	Corium-E1
Stahl [Gew.%]	17	36	55
UO_2 "	65	50	35
Zry-4 "	18	14	10
Verhalten von Corium im flüssigen Zustand	Entmischung	keine Entmischung	

Tab.5: Mittlere chemische Zusammensetzung einer Mischung von (0,5 Cor.-Al + 0,5 Cor.-E1) vor und nach dem Schmelzen im Induktionsofen unter 600 Torr Argon. Tiegelmaterial: ThO_2

Element	0,5 Corium-Al + 0,5 Corium-E1			
	vor dem Schmelzen		nach dem Schmelzen	
	Gew.%	At.%	Gew.%	At.%
Cr	6,9	9,7	12,8	17,3
Fe	24,9	32,5	46,9	59,6
Ni	4,0	5,0	6,5	7,8
Zr	14,5	11,6	9,5	7,4
U	43,6	13,4	22,0	6,6
O	6,1	27,8	0,09	0,4
C	-	-	0,06	0,3
Th	-	-	2,2	0,6

5.1.2 Reaktionsverhalten von Corium-E1

Im Gegensatz zu Corium-A1 findet beim vollständigen Aufschmelzen von Corium-E1 keine Entmischung statt, sondern es bildet sich eine homogene metallische Schmelze. Das Reaktionsverhalten der Corekomponenten UO_2 , Zry und Stahl ist schematisch in Abb.8 und anhand von Schliffbildaufnahmen in Abb.9 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

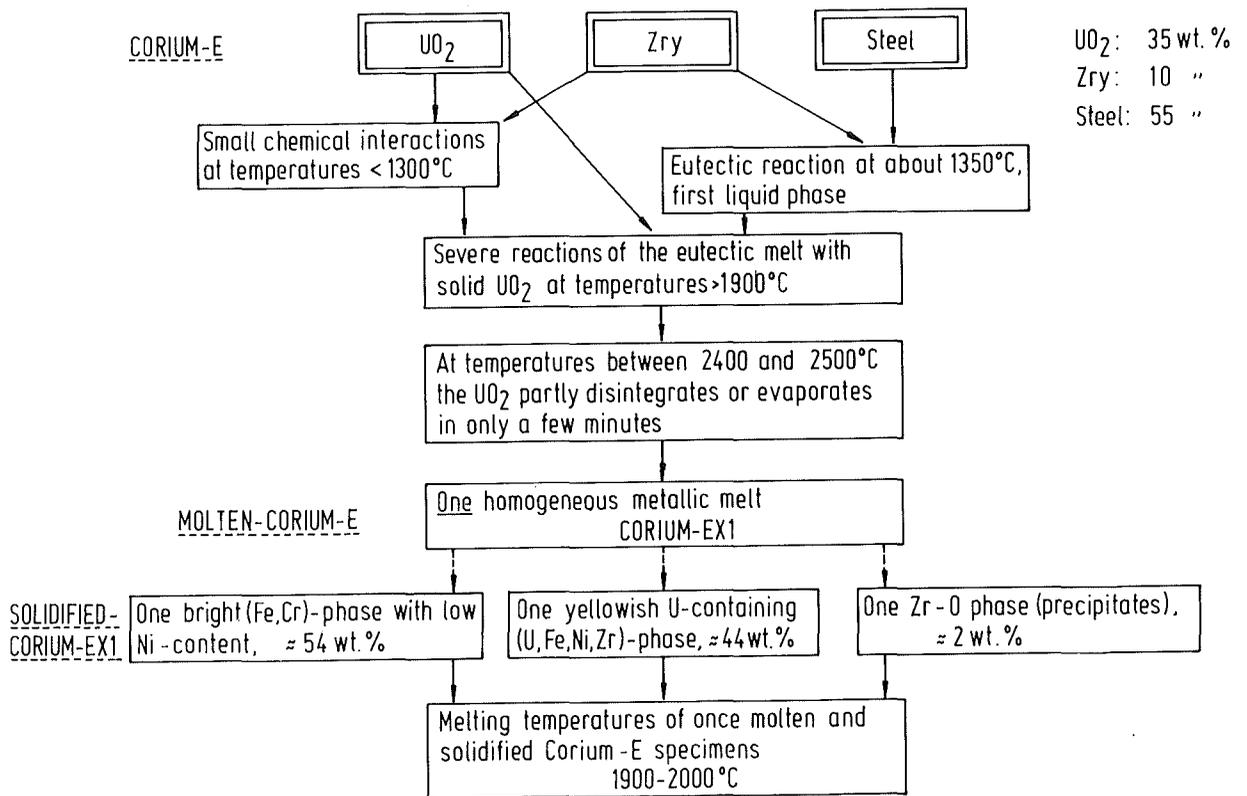
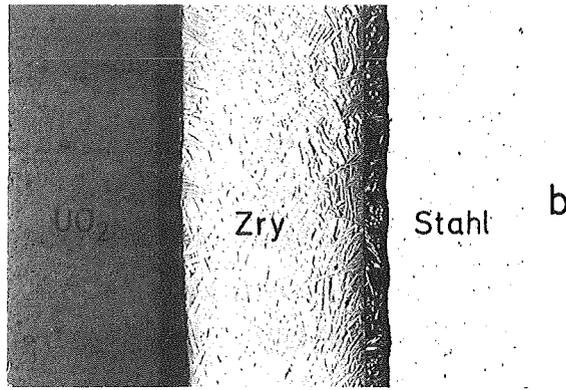
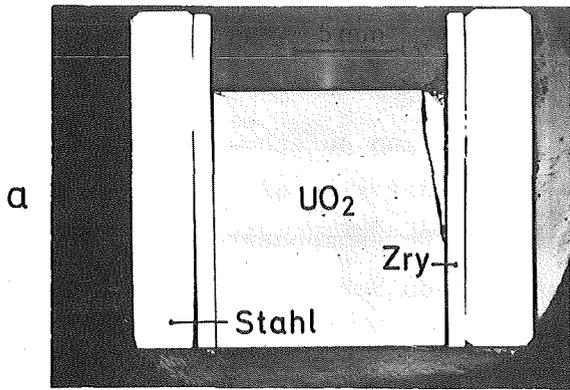


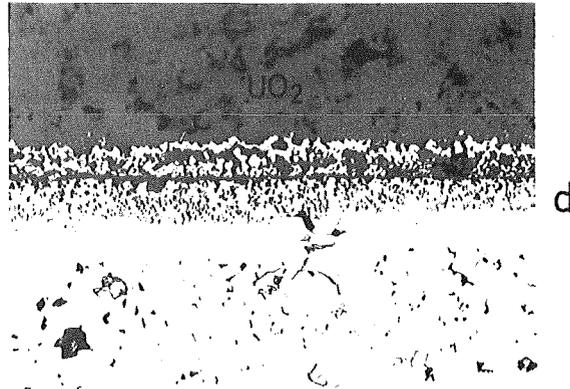
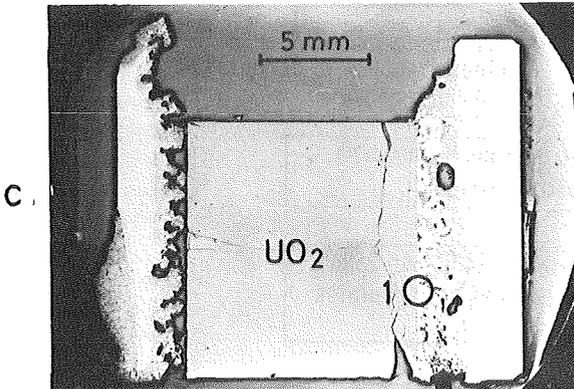
Abb.8: Reaktionsverhalten von Corium-E1 in Abhängigkeit der Temperatur. Es bildet sich eine homogene metallische Schmelze

Bei ca. $1000^\circ C$ finden erste chemische Wechselwirkungen zwischen dem Zry und Stahl statt (Abb.9b). Bei ca. $1350^\circ C$ kommt es, infolge einer eutektischen Reaktion des Zry und dem Stahl, zur Bildung flüssiger Phasen (Abb.9c), außerdem reagiert ein Teil des Zry bzw. der entstehenden Schmelzen mit dem UO_2 (Abb.9d). Oberhalb $1900^\circ C$ finden starke chemische Wechselwirkungen zwischen der Zry/Stahl-Schmelze und dem UO_2 statt (Abb.9e,f), gleichzeitig erfolgt eine starke Abdampfung einzelner Elemente bzw. Verbindungen. Bei etwa $2400^\circ C$ löst sich das UO_2 innerhalb weniger Minuten in der Schmelze auf bzw. dampft ab (Abb.9g), und es entsteht eine homogene Schmelze. Die erstarrte Schmelze besitzt metallischen Charakter und die verschiedenen Phasen sind statistisch über den Probenquerschnitt verteilt (Abb.9h). Wird die er-



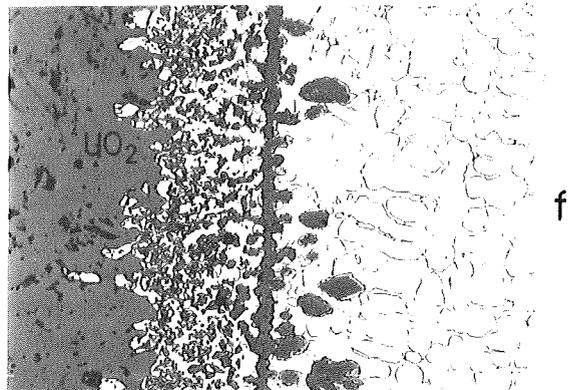
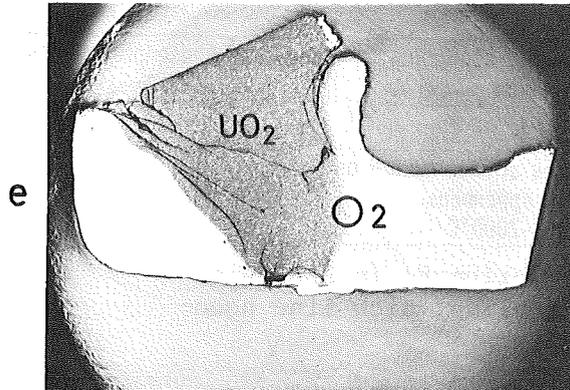
Corium - E

1050°C/10min (600 Torr Ar)



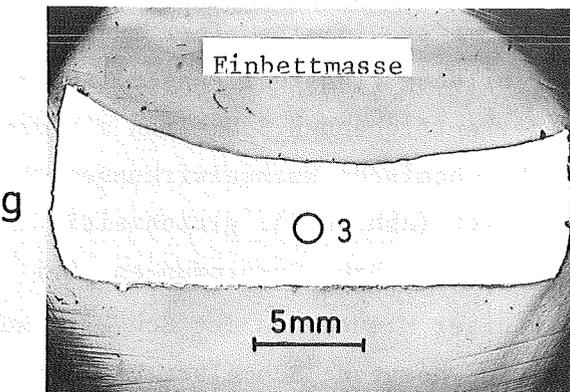
1330°C/1min (600 Torr Ar)

Position 1



2300°C/4min (600 Torr Ar)

Position 2 (geätzt)



2350°C/2min (600 Torr Ar)

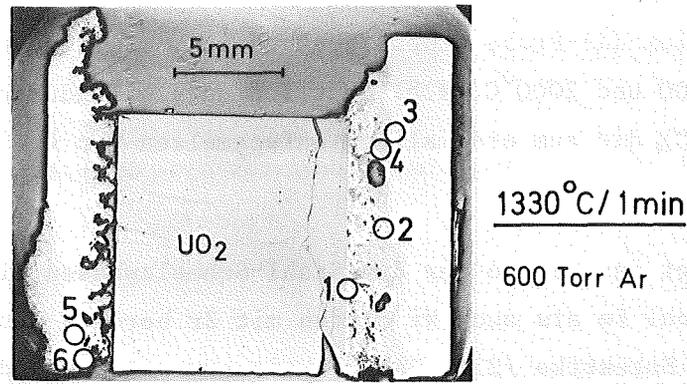
Position 3 (geätzt)

Abb.9: Reaktionsverhalten von Corium-E1 unter Schutzgas bei verschiedenen Temperaturen. Es bildet sich bei 2350°C/2 min eine homogene metallische Schmelze. Die verschiedenen Phasen sind gleichmäßig über den Probenquerschnitt verteilt (Pos.3) /12/

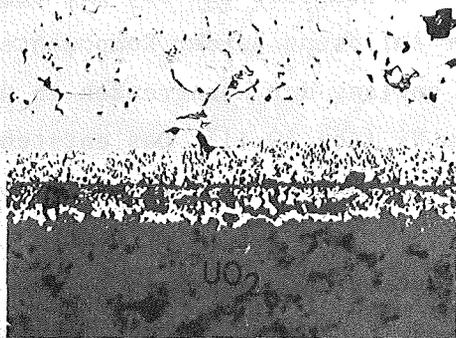
starrte Corium-EX1-Probe erneut hochgeheizt, so liegt der Schmelzbereich zwischen 1900 und 2000°C, d.h. deutlich unterhalb derjenigen Temperaturen (2400-2500°C), die zum erstmaligen Aufschmelzen von Corium-E1 erforderlich sind.

Abb.10 zeigt das Gefüge der Zry/Stahl-Schmelzphasen, die bei ca. 1350°C entstehen. Sowohl Fe als auch Ni bilden mit Zr bereits unterhalb 1000°C niedrigschmelzende Eutektika /23/. Der Reaktionsumsatz bei diesen Temperaturen ist jedoch relativ klein. Erst bei etwa 1350°C reagiert das Zry mit dem Stahl in stärkerem Maße, unter vollständiger Auflösung beider Komponenten innerhalb einiger Minuten. Zry diffundiert entlang der Korngrenzen in den Stahl unter gleichzeitiger Reaktion mit dem Ni (Abb.10,11). Das entstehende Reaktionsprodukt (Zr/Ni-Eutektikum mit niedrigem Ni-Gehalt) ist flüssig und löst daher das Stahlgefüge in sehr kurzer Zeit auf. Z.T. reagiert das Zry auch mit dem Fe; Fe liegt jedoch hauptsächlich zusammen mit dem Cr vor. Wie die Mikrosondenuntersuchungen zeigen, besteht der metallische Anteil bei 1350 - 1400°C im wesentlichen aus einem eutektischen Gefüge, d.h. einer (Zr,Ni)-Phase, die auch noch etwas Fe und Sn enthält und einer (Fe, Cr)-Phase (Abb.11). Die Reaktionen zwischen dem Zry und Stahl sind offenbar exotherm, denn die Temperatur der Schmelze steigt kurzfristig stark an. Danach kommt es aber, trotz weiterer Wärmezufuhr, zunächst zum Erstarren der Schmelze. In geringem Umfang finden bei diesen Temperaturen auch chemische Wechselwirkungen zwischen dem Zry bzw. den Zry/Stahl-Reaktionsprodukten mit dem UO₂ statt.

Oberhalb 1900°C kommt es zum erneuten Aufschmelzen der metallischen Phasen und zu starken Reaktionen mit dem UO₂. Abb.12 zeigt die verschiedenen Reaktionsprodukte eines bei 2300°C "abgebrochenen" Schmelzversuchs. Die Metallschmelze dringt in das UO₂ ein und speziell Zr und Ni reagieren mit dem UO₂ bzw. lösen dieses auf (Abb.12, Pos. 1 und 2). Die Mikrosondenuntersuchungen an der Phasengrenze Metallschmelze/UO₂ zeigen, daß das Uran in die Metallschmelze unter gleichzeitigem Verlust des gesamten Sauerstoffs diffundiert (Abb.13). Das Uran in der Metallschmelze bindet keinen Sauerstoff mehr (Abb.13), d.h. der Sauerstoff gelangt überhaupt nicht in die Schmelze, sondern dampft ab. In einem bestimmten Abstand von der Phasengrenze UO₂/Metallschmelze (Abb.12b, Pos. 3,4,5) sind drei verschiedene Phasen nachzuweisen, die in ihrer qualitativen chemischen Zusammensetzung den Phasen entsprechen, die bei der vollständig auf-

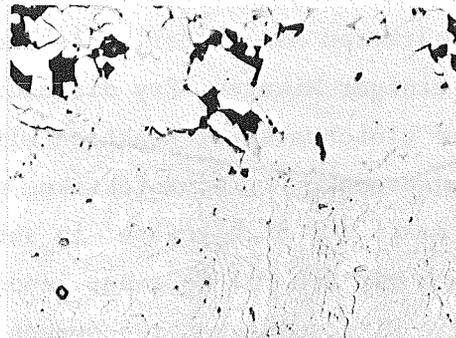


Probe geätzt



Position 1

20 µm



Pos. 2

20 µm



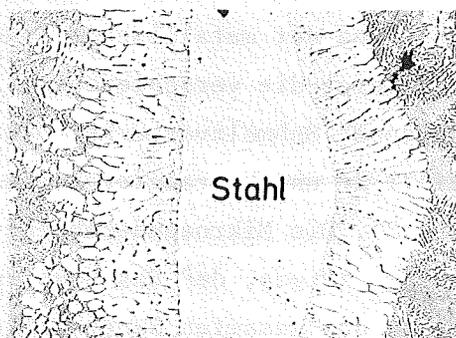
Pos. 3

50 µm



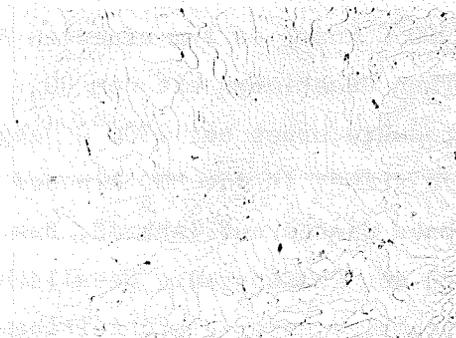
Pos. 4

20 µm



Pos. 5

100 µm



Pos. 6

20 µm

Abb.10: Reaktionsverhalten von UO₂, Zry und Stahl (Corium-E1) unter Schutzgas bei ca. 1330°C/1 min. Es kommt zur Bildung flüssiger Phasen infolge einer eutektischen Reaktion des Zry mit dem Stahl

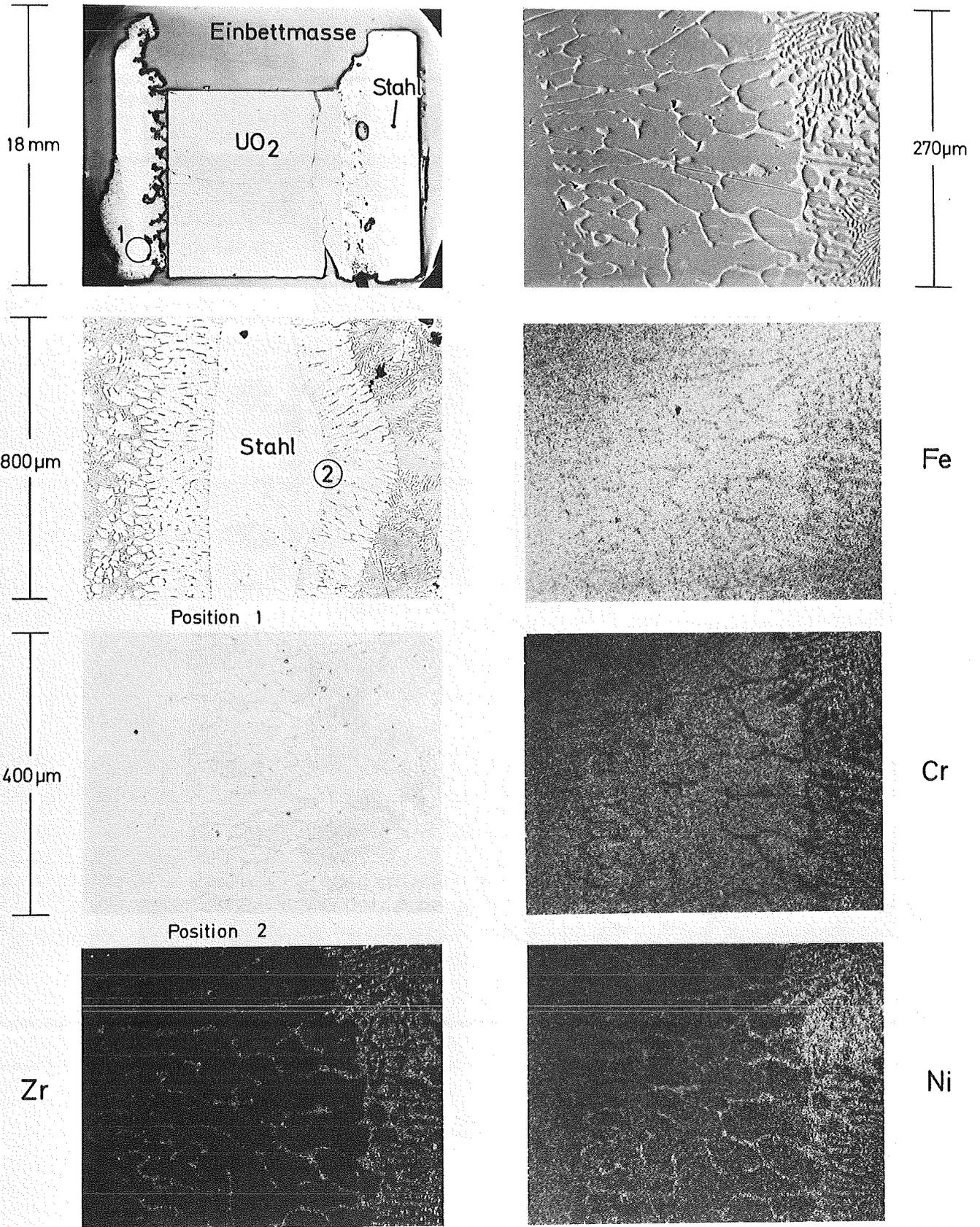


Abb.11: Mikrosondenaufnahmen einer bei 1330°C/1 min geglühten Corium-E1-Probe. Das Zr dringt unter gleichzeitiger Reaktion mit dem Ni entlang der Korngrenzen in den Stahl ein und löst diesen auf (siehe auch Abb.10, Pos.3 und 5).

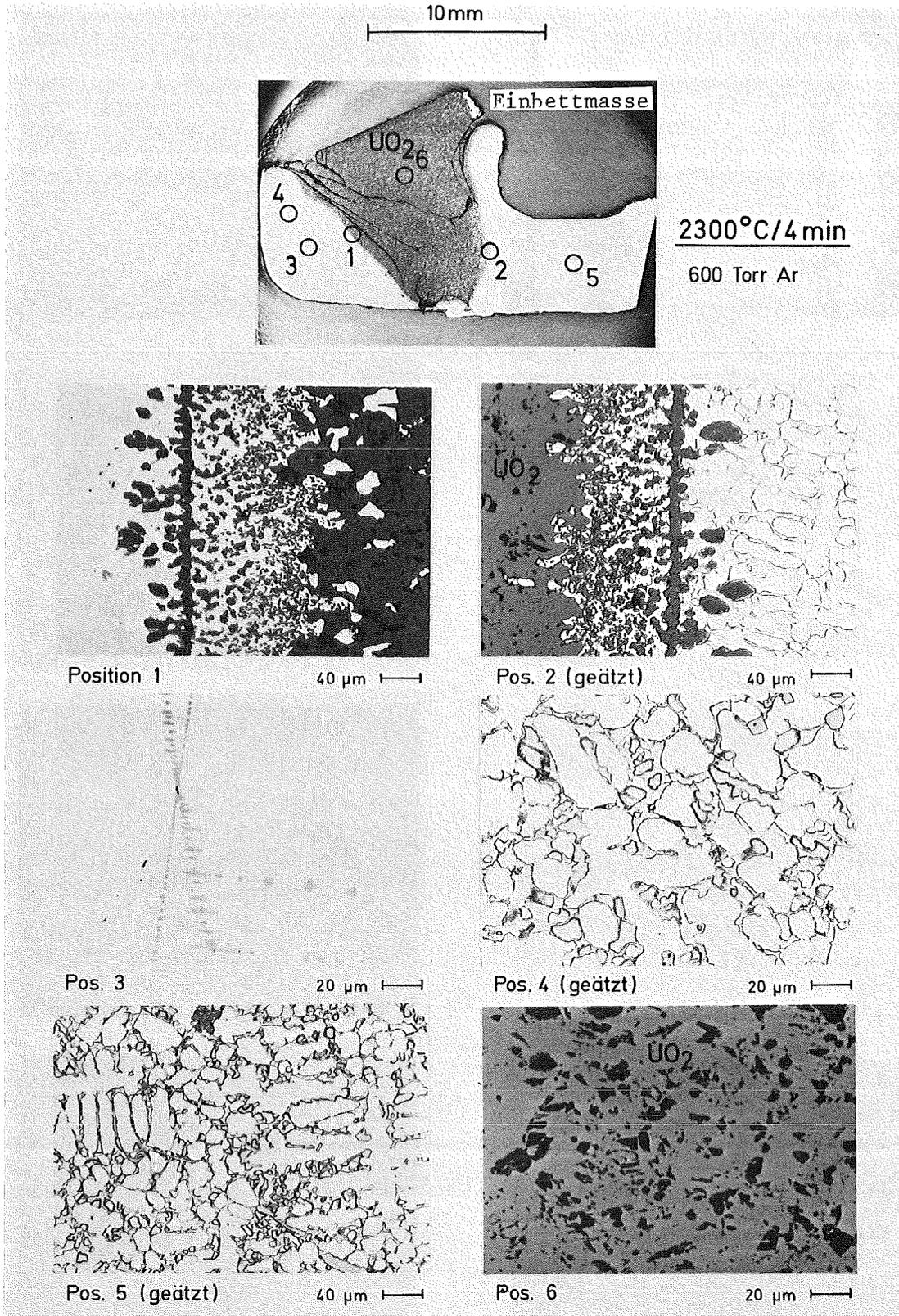


Abb.12: Reaktionsverhalten von Corium-EI bei 2300°C/4 min unter Schutzgas. Die Zry/Stahl-Schmelze reagiert mit dem UO₂ und löst dieses z.T. auf

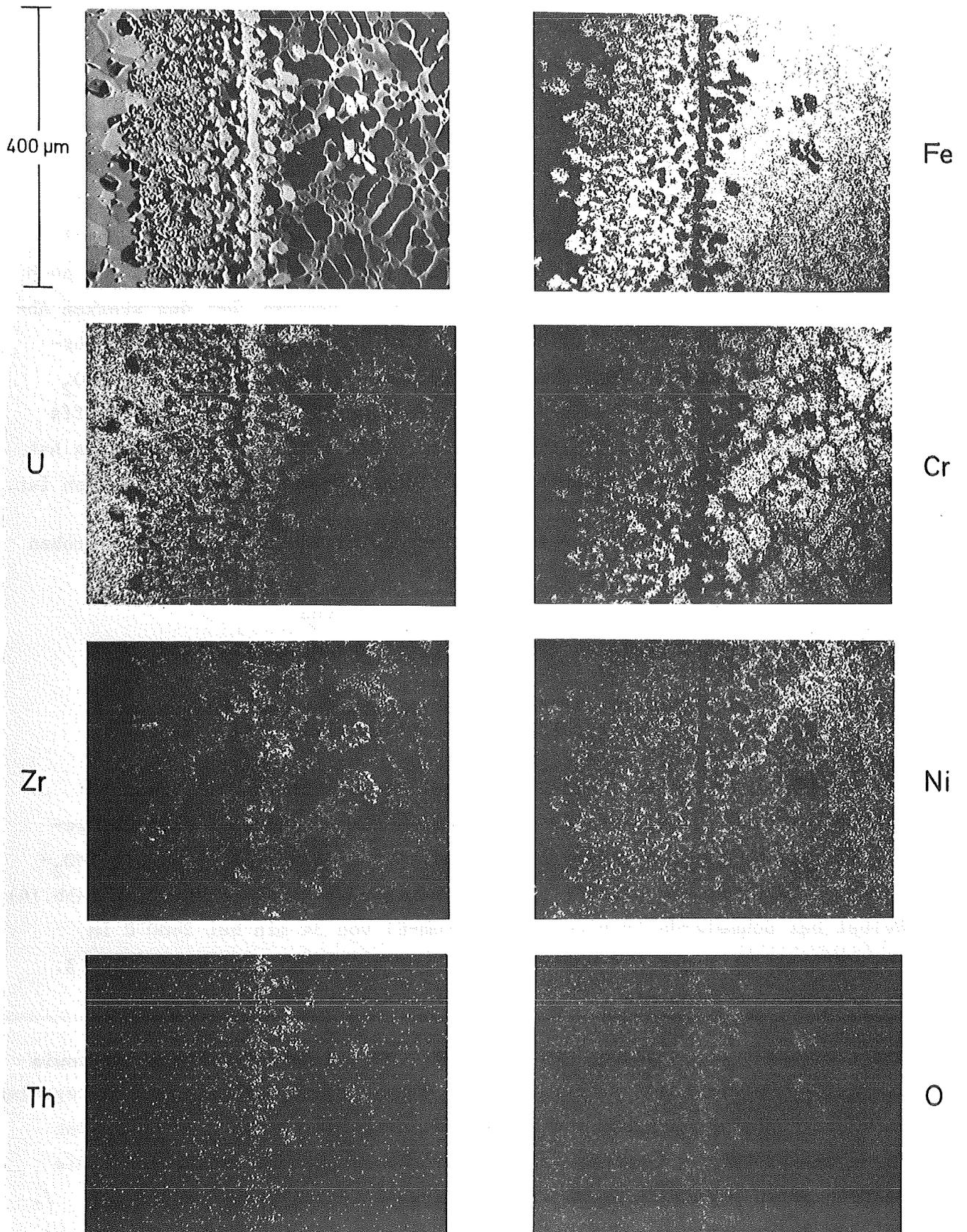


Abb.13: Mikrosondenaufnahmen an der Phasengrenze UO_2 /Schmelze einer bei $2300^{\circ}C/4$ min gechlühten Corium-E1-Probe (siehe Abb.12, Pos.2)

geschmolzenen Corium-EI-Probe identifiziert werden konnten (vergl. Abb. 14 mit Abb. 15 bzw. 16).

Bei ca. 2400°C wird das UO_2 innerhalb weniger Minuten infolge Reaktion mit der metallischen Zr/Stahl-Schmelze reduziert oder verdampft teilweise. Die Abdampfung ist bei diesen Temperaturen sehr stark. Es erfolgt regelrecht ein sogenannter "Verdampfungsstoß", der das Beobachten der Schmelzoberfläche schwierig bzw. nahezu unmöglich macht. Dementsprechend ist auch die Temperaturmessung unter diesen Bedingungen ungenau. Bei der starken Abdampfung während der UO_2 - "Auflösung" wird ein Teil des Sauerstoffs wahrscheinlich in Form von UO_3 , ein Teil wird auch elementar entweichen. UO_2 gibt ganz allgemein bei hohen Temperaturen einen Teil seines Sauerstoffs ab und liegt dann unterstöchiometrisch vor ($O/U \sim 1,7$ bei 2400°C). Das hat zur Folge, daß nach der Abkühlung metallisches Uran neben UO_2 vorhanden ist.

Die Mikrosondenuntersuchungen ergeben für die erstarrten Corium-EI-Proben im wesentlichen drei Phasen (Abb. 15, 16)

- eine helle (Fe,Cr)-Phase mit geringen Ni-Gehalten
- eine gelbliche uranhaltige (U,Cr,Fe,Ni,Zr)-Phase entsprechend der Zusammensetzung $(U,Zr)(Cr,Fe,Ni)_{\sim 3}$
- und eine Zirkon/Sauerstoff-Phase, die in Form von Ausscheidungen auftritt und deren Sauerstoffgehalt deutlich kleiner ist als von ZrO_2 (Abb. 14-16).

Die beiden Hauptphasen betragen 98 Gewichtsprozent. Die (Zr,O)-Ausscheidungsphase ist bei den in ThO_2 -Tiegeln geschmolzenen Proben oft gemeinsam mit Th zu beobachten (Abb. 15, 16). Das Zr lagert sich um die ThO_2 -Partikel herum an und enthält nur sehr wenig oder keinen Sauerstoff (Abb. 16). Selbst bei Schmelz-Haltezeiten des Corium-EI von 34 min bei 2400°C in ThO_2 -Tiegeln betragen die analysierten Th-Gehalte max. nur etwa 2 Gew.%. Im allgemeinen waren sie jedoch deutlich geringer (Tabelle 6).

Die chemischen Analysendaten von Corium-EI vor und nach dem Schmelzen sowie der beiden Matrixphasen sind in Tabelle 6 angegeben. Die Daten der integralen chemischen Zusammensetzung von Corium-EI sind Mittelwerte von insgesamt 16 Schmelzproben (Induktionsofen- und Lichtbogenofen-Schmelzproben). Die Werte weichen geringfügig von früher angegebenen Analysendaten ab /12 /. Bei der Zusammensetzung der beiden Matrixphasen des Corium-EI handelt es sich um Durchschnittswerte von Punktanalysen, die an vier verschiedenen Schmelzproben mit der Mikrosonde durchgeführt wurden. Man kann der Tabelle entnehmen, daß der Sauerstoffgehalt von Corium-EI von ca. 4,5 Gew.% durch

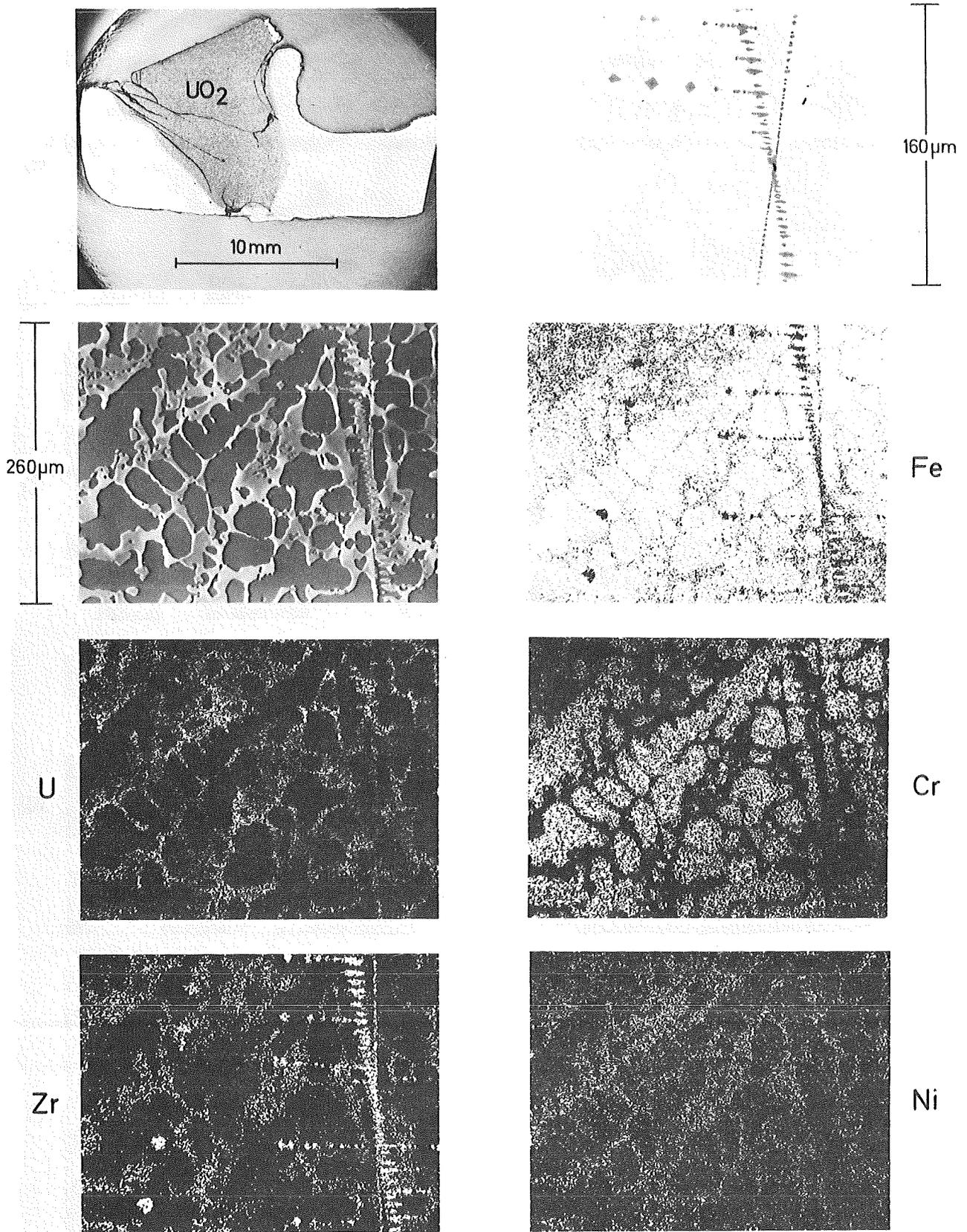


Abb.14: Mikrosondenaufnahmen einer bei 2300°C/4 min geglühten Corium-E1-Probe (siehe Abb.12, Pos.3). Es bilden sich zwei Matrixphasen und eine (Zr,O)-Ausscheidungsphase

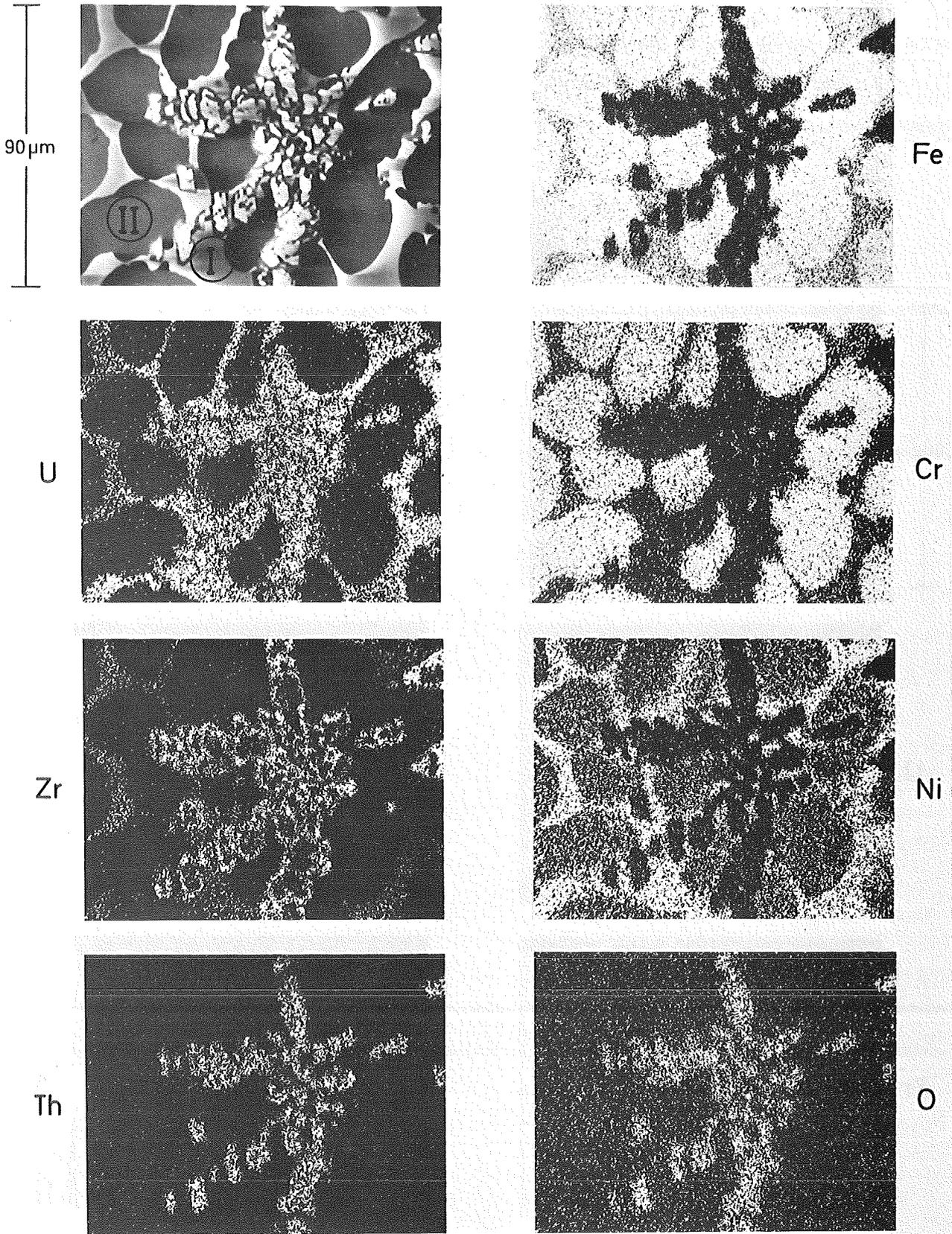


Abb.15: Mikrosondenaufnahmen einer bei ca. 2350°C/2 min in einem ThO₂-Tiegel unter Schutzgas (600 Torr Ar) geschmolzenen Corium-EX1-Probe. Es bilden sich zwei Matrixphasen (ca. 98 Gew.%) und eine Ausscheidungsphase. Chemische Zusammensetzung der Phasen siehe Tabelle 6 /12/

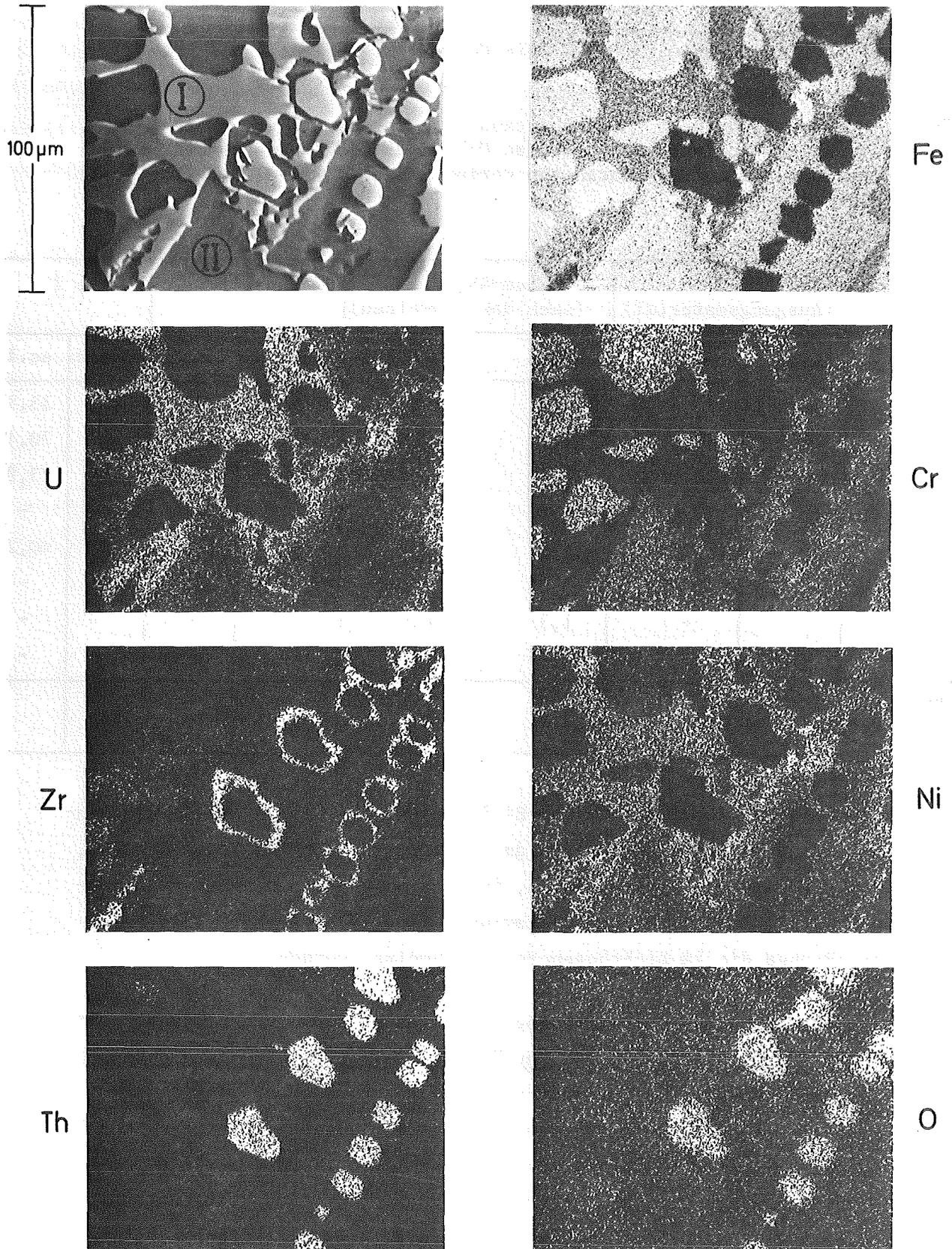


Abb. 16: Mikrosondenaufnahmen einer bei ca. 2450°C in einem ThO₂-Tiegel unter Schutzgas geschmolzenen Corium-EX1-Probe. Haltezeit der Schmelze etwa 34 Minuten. Der Th-Gehalt in der Schmelze beträgt ca. 2 Gew.%

das Schmelzen auf etwa 0,25 Gew.% beim Corium-EXI abnimmt.

Tab.6: Mittlere chemische Zusammensetzung von Corium-EI vor und nach dem Schmelzen und der im erstarrten Corium-EXI auftretenden Matrixphasen. Die Analysendaten von Corium-EXI sind Mittelwerte von 16 Schmelzproben

Element	Corium-EI (Ausgangsmaterial)		Corium-EXI (nach dem Schmelzen)		Phase I		Phase II	
	Gew.%	At.%	Gew.%	At.%	Gew.%	At.%	Gew.%	At.%
Cr	10,5	13,3	13,5	17,3	4	6,5	24	25,9
Fe	38	45,0	51,8	61,7	32	48,2	70	70,1
Ni	6	6,8	7,8	8,8	14	20,0	4	3,8
Zr	11	8,0	6,6	4,8	14	12,9	-	-
U	30	8,3	18,5	5,2	35	12,4	< 1	<0,2
O	4,5	18,6	0,25	1,0	-	-	-	-
Th	-	-	1,3	0,4	-	-	-	-
C	-	-	0,15	0,8	-	-	-	-
Phasen- anteil /16/					44		54	

Bei den Schmelzversuchen mit Corium-EI im Induktionsofen war in keinem einzigen Fall eine Schichtenbildung in der erstarrten Schmelze festzustellen, auch dann nicht, wenn versucht wurde, durch eine entsprechende Versuchsanordnung eine solche Schichtung zu erzwingen (Abb.17). Gleiches gilt für Corium-EI-Proben die im Lichtbogenofen geschmolzen wurden.

Die Corium-EI-Proben, die im Lichtbogenofen geschmolzen werden, zeigen bezüglich der Anzahl der Phasen und der Phasenzusammensetzung das gleiche Reaktionsverhalten wie die im Induktionsofen geschmolzenen Proben, unter der Voraussetzung, daß sie gut durchgeschmolzen sind. Bei zu kurzen Schmelzzeiten oder bei zu großen Schmelzchargen kommt es nicht zum vollständigen chemischen Umsatz der LWR-Corekomponenten UO_2 , Zry und Stahl untereinander, d.h. z.T. ist noch unreaktiertes UO_2 in der erstarrten Schmelzprobe festzustellen (Abb.18a). Um das UO_2 herum ist teilweise noch in geringen Mengen Zr zu beobachten, das nahezu keinen Sauerstoff enthält. Das Auftreten von metallischem Zr steht im Widerspruch zu Gleichgewichtsverhältnissen entsprechender Phasenuntersuchungen in dem System U-O-Zr-Fe (Stahl) /13/.

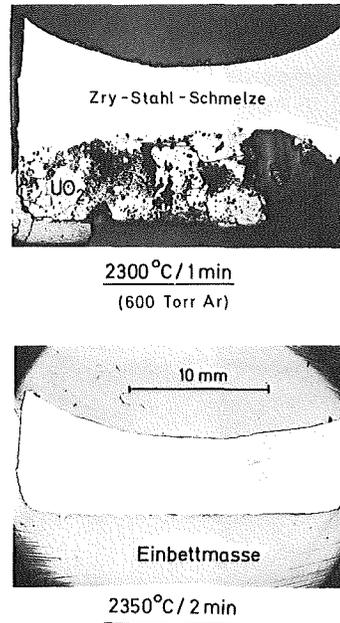


Abb.17: Reaktionsverhalten von Corium-El-Pulver. Die Pulver wurden schichtförmig im ThO₂-Tiegel angeordnet; unten: UO₂, oben: Zry, dazwischen: Stahl. Es bildet sich eine homogene metallische Schmelze /7/

Wird die im Lichtbogenofen geschmolzene Corium-EX1-Probe unter Argon bei 1300°C nochmals für 16 h homogenisiert, so ist auch dann das UO₂ teilweise noch vorhanden, gleichzeitig ist jedoch die uranhaltige Phase I in zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung zerfallen (Abb.18b, Tab.7). Die Schliffbild- und Mikrosondenaufnahmen zeigen die Phasenumwandlung sehr deutlich (Abb.18b). In Tabelle 7 sind die chemischen Zusammensetzungen der verschiedenen Phasen vor und nach dem Homogenisieren einer im Lichtbogen geschmolzenen Corium-EX1-Probe angegeben. Die Phase II stimmt in ihrer Zusammensetzung mit der Phase II von Corium-EX1-Proben, die im Induktionsofen geschmolzen wurden, relativ gut überein (vergl. Tab.6 mit Tab.7). Die Phase I zeigt dagegen stärkere Abweichungen. Eine Umwandlung der Phase I beim nachträglichen Glühen in die Phasen I₁ und I₂ konnte nur bei den im Lichtbogenofen geschmolzenen Proben festgestellt werden. Das ist ein Hinweis dafür, daß sich beim schnellen Abkühlen der Lichtbogenofenproben - wie zu erwarten - keine Gleichgewichtszustände einstellen. Beim langsamen Abkühlen der Schmelzproben im Induktionsofen ist die Zeit jedoch offenbar ausreichend lang, um Gleichgewichtszustände der Phasen

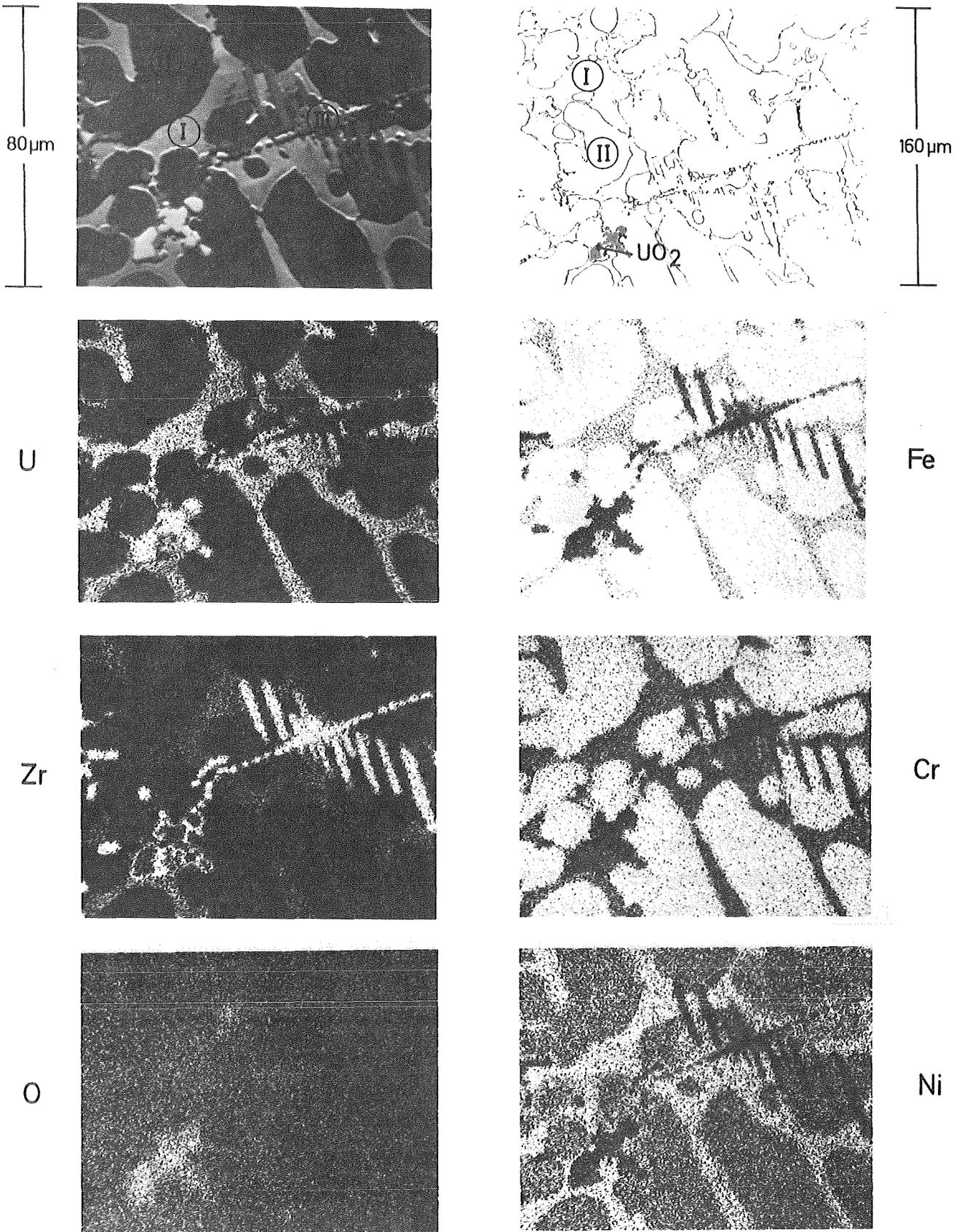


Abb.18a: Mikrosondenaufnahmen einer im Lichtbogenofen (5 bar Ar) geschmolzenen Corium-EX1-Probe. Z.T. ist noch unreaktiertes UO₂ in der erstarrten Probe vorhanden. Chemische Zusammensetzung der Phasen siehe Tabelle 7

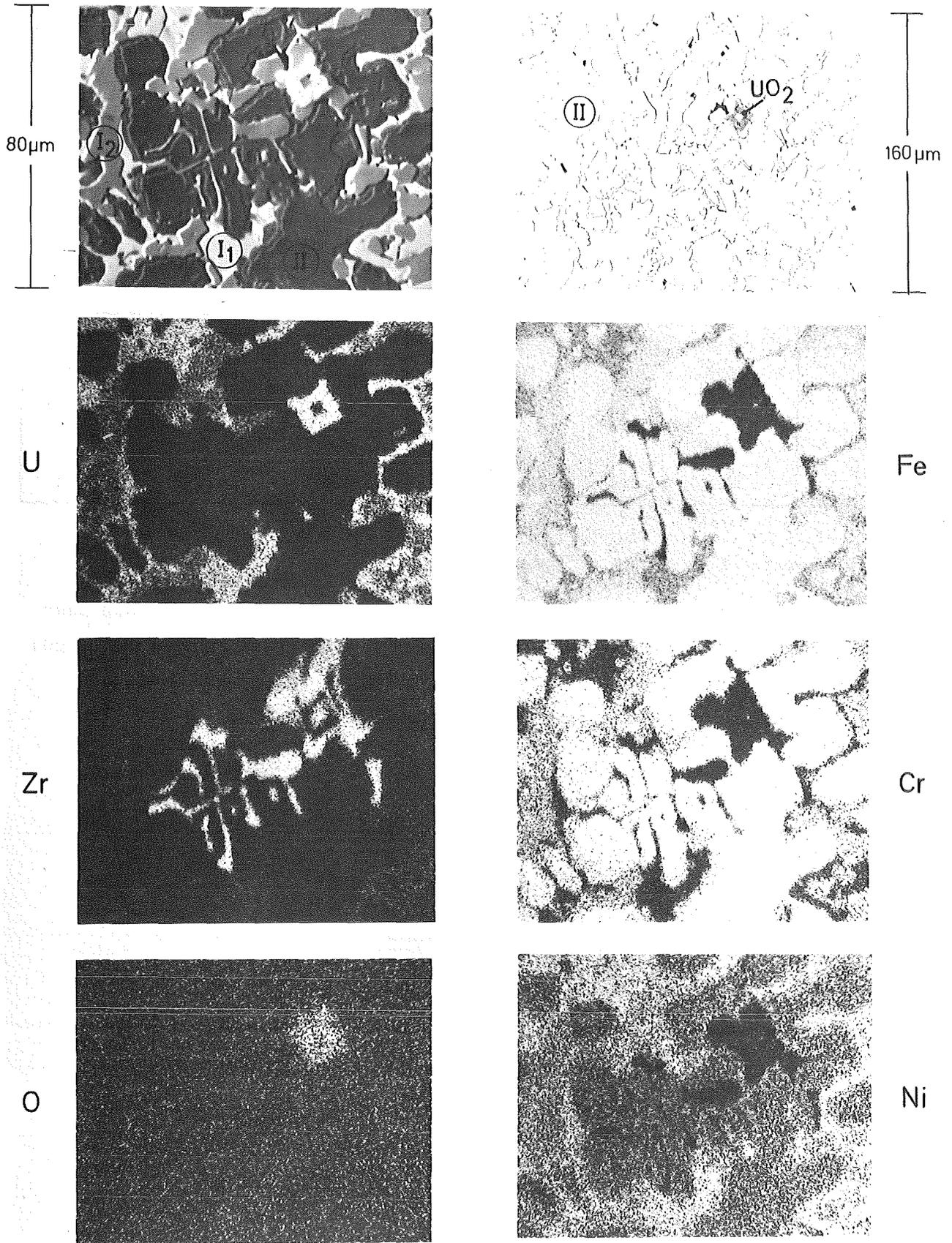


Abb.18b: Mikrosondenaufnahmen einer im Lichtbogenofen geschmolzenen Corium-EX1-Probe. Die Probe wurde nachträglich bei 1300°C/16 h unter Schutzgas homogenisiert. Die Glühbehandlung hat eine Phasenänderung zur Folge (vergleiche mit Probe der Abb.18a). Chemische Zusammensetzung der Phasen siehe Tabelle 7

Tab.7: Chemische Zusammensetzung der im erstarrten Corium-EX1 auftretenden Matrixphasen vor und nach dem Homogenisieren bei 1300°C/16 h. Die Corium-Probe wurde im Lichtbogenofen geschmolzen. Durch das Homogenisieren erhält man drei Matrixphasen (auch die Ausscheidungsphase wird geringfügig beeinflusst).

Element	Matrixphasen von Corium-EX1 nach dem Schmelzen [Gew. %]				
	vor dem Glühen		nach dem Glühen		
	Phase I	Phase II	Phase I ₁	Phase I ₂	Phase II
Cr	2,0	21,5	2,4	12,9	21,0
Fe	35,5	71,6	31,6	54,5	71,0
Ni	13,4	4,9	14,2	8,4	4,1
Zr	15,8	-	8,6	4,8	-
U	28,0	-	36,8	16,2	-

im erstarrten Corium-EX1 zu bekommen.

Während die Matrixphasen unterschiedliche Zusammensetzungen erkennen lassen, zeigen im Gegensatz dazu, die integralen chemischen Zusammensetzungen der im Induktions- bzw. Lichtbogenofen geschmolzenen Corium-EX1-Proben vernachlässigbare Unterschiede (Abb.19, Tabelle 8).

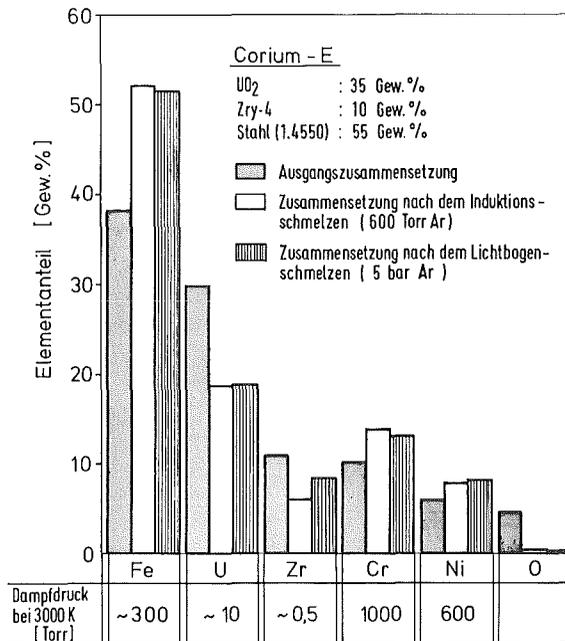


Abb.19: Änderung der integralen chemischen Zusammensetzungen von Corium-E1 durch Schmelzen im Induktions- bzw. Lichtbogenofen unter Argon

Tab.8: Chemische Zusammensetzung von Corium-EX1-Proben nach dem Schmelzen im Induktions- bzw. Lichtbogenofen. Mittelwerte von 5 Lichtbogenofen bzw. 11 Induktionsofen-Schmelzproben

Element	Corium-EX1 nach dem Schmelzen im			
	Lichtbogenofen (5 bar Ar)		Induktionsofen (0,8 bar Ar)	
	Gew.%	At.%	Gew.%	At.%
Cr	13,0	16,7	13,8	17,6
Fe	51,5	61,6	52	61,7
Ni	8,0	9,1	7,8	8,8
Zr	8,6	6,3	6,0	4,4
U	18,5	5,2	18,6	5,2
O	0,25	1,0	0,3	1,2
Th	-	-	1,3	0,4
W	0,1	0,04	-	-
C	0,02	0,1	0,15	0,8

Werden die Komponenten des Corium-El nicht massiv sondern pulverförmig eingesetzt, so ist, unabhängig vom Schmelzverfahren, kein Unterschied in der chemischen Zusammensetzung von Corium-EX1 festzustellen (Abb.20).

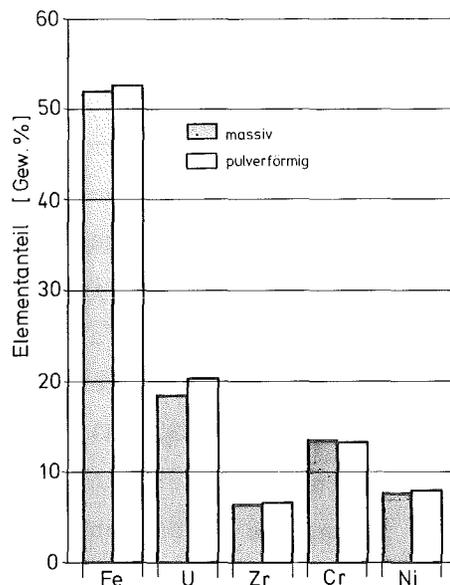


Abb.20: Integrale chemische Zusammensetzung von pulverförmigen und massiven Corium-El nach dem Schmelzen bei 2400°C/2 min unter 600 Torr Argon

Auch bezüglich der integralen Abdampfverluste waren keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den Schmelzexperimenten mit massiven Corium-Komponenten zu beobachten.

5.1.2.1 Änderung der Corium-EI-Zusammensetzung beim Schmelzen unter Schutzgas

Bei den Schmelzexperimenten mit Corium-EI 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-EI und damit u.U. auch die Phasenzusammensetzung. Es ist deshalb wichtig zu wissen, welche Elemente abdampfen und in welchem Ausmaß.

Es wurden deshalb sowohl die integralen Gewichtsverluste (durch Wägung) als auch die partiellen Abdampfraten der einzelnen Elemente (durch Röntgenfluoreszenz-Analysen der erstarrten Proben /21/) quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse entsprechender Schmelzexperimente mit Corium-EI im Induktionsofen (0,8 bar Argon) und Lichtbogenofen (5 bar Argon) zur Bestimmung der integralen und partiellen Abdampfraten sind in Abb.19 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.21).

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.21 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.

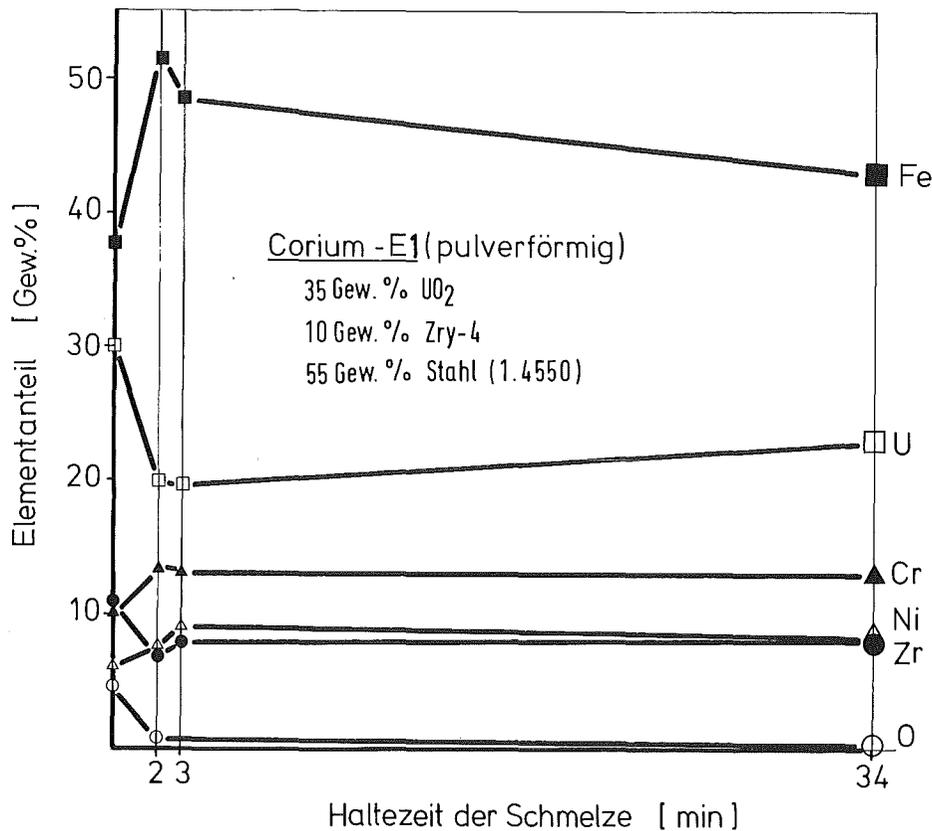


Abb.21: Zeitliche Änderung der Corium-E1-Zusammensetzung bis ca. 2400°C unter Schutzgas (600 Torr Argon) /11,12/

5.1.3 Reaktionsverhalten von teilweise oxidiertem Corium-E (Corium-E2)

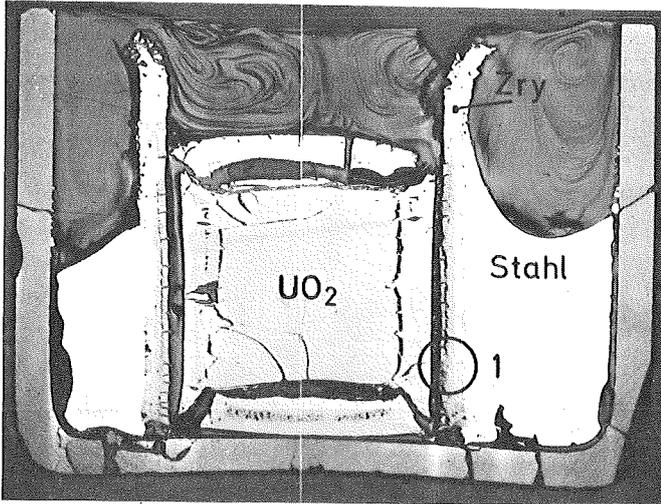
Das Zry wurde bei diesen Experimenten oxidiert in Form von ZrO₂ und der Stahl metallisch eingesetzt.

Während eines Coreschmelzenunfalles wird das Zry teilweise oder vollständig durch den Wasserdampf und/oder die Luft zu ZrO₂ oxidiert. Es wurden zunächst Experimente mit sogenanntem teilweise oxidiertem Corium-E2 durchgeführt (Abb.4), bei denen das Zry vollständig durch ZrO₂ ersetzt wurde.

Unter diesen Bedingungen bilden sich unter Schutzgas die ersten flüssigen Phasen bei ca. 1450°C, entsprechend dem Schmelzpunkt des Stahles. ZrO₂ und UO₂ sind hochschmelzende stabile Verbindungen, und es kommt daher erst oberhalb ca. 2200°C zu stärkeren chemischen Wechselwirkungen zwischen dem ZrO₂ und UO₂ unter Bildung einer Mischoxidphase (Abb.22). Die Stahlschmelze reagiert weder mit dem UO₂ noch mit dem ZrO₂. Oberhalb etwa 2500°C schmilzt

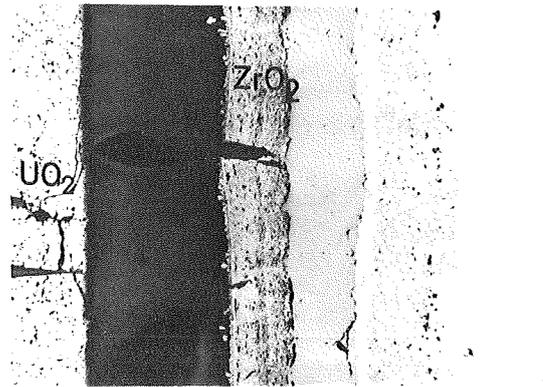
Corium - E2

teilweise oxidiert



2100°C / 5 min

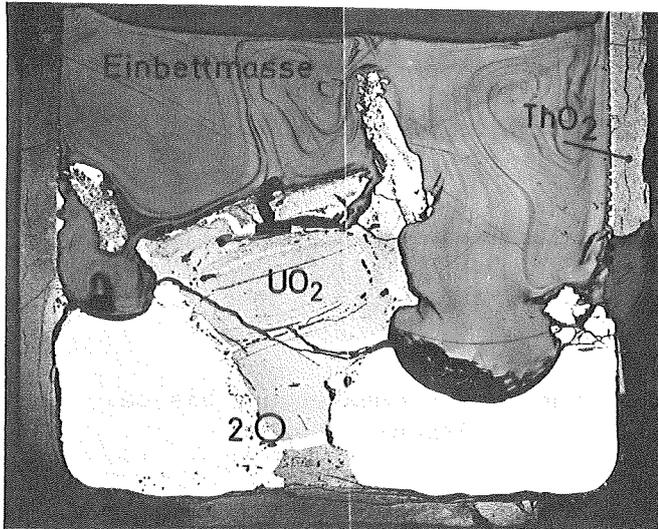
(600 Torr Ar)



Position 1

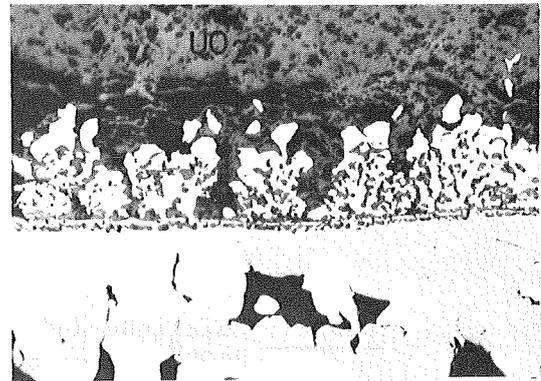
200 µm

Tiegelmaterial: ThO₂(90% TD)



2400°C / 15 min

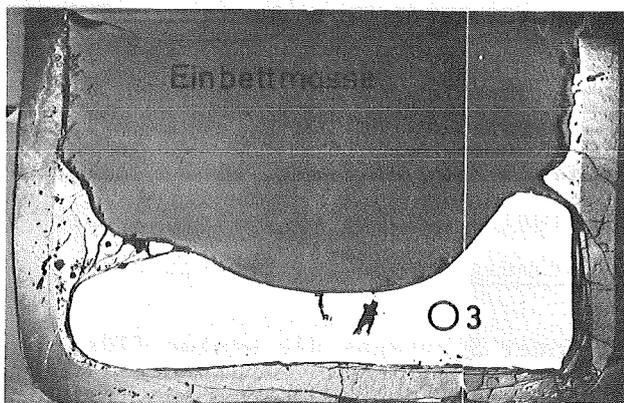
(600 Torr Ar)



Position 2

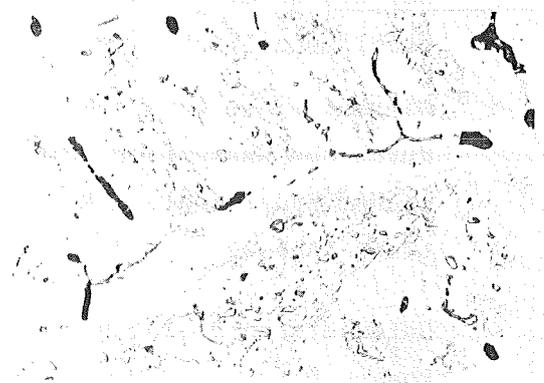
40 µm

10 mm



2500°C / 4 min

(600 Torr Ar)



Position 3 (geätzt)

20 µm

Abb.22: Reaktionsverhalten von teilweise oxidiertem Corium-E2 bei verschiedenen Temperaturen unter Schutzgas. Es kommt bei ca. 2500°C/4 min zur Bildung einer metallischen und oxidischen Schmelze, die nicht miteinander mischbar sind /7/

dann auch die Mischoxidphase, und man erhält zwei Schmelzen, eine oxidische und eine metallische. Die Oxidschmelze und die Metallschmelze sind nicht miteinander mischbar (Abb.22).

Die gleiche Entmischung ist bei den Experimenten festzustellen, die im Lichtbogenofen durchgeführt wurden. Bei diesen Experimenten ist auch deutlich zu beobachten, daß die Entmischung bis zu hohen Temperaturen im flüssigen Zustand erhalten bleibt und nicht erst beim Abkühlen erfolgt (Abb.23). Corium-A2 zeigt diesbezüglich das gleiche Reaktionsverhalten wie Corium-E2. Die Gewichtsverluste beim Schmelzen von Corium-E2 betragen maximal 10%.

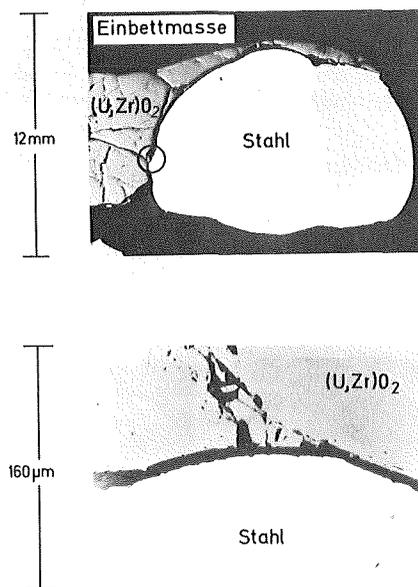


Abb.23: Teilweise oxidiertes Corium-E2 nach dem Schmelzen im Lichtbogenofen unter Argon. Das ZrO₂ wurde vollständig durch ZrO₂ ersetzt. Es kommt zu einer Entmischung in eine metallische (Stahl) und eine oxidische Schmelze ((U,Zr)O₂-Mischkristall) /12/

Mikrosondenuntersuchungen und chemische Analysen der erstarrten Corium-EX2-Proben zeigen eindeutig, daß die metallische Phase aus Fe, Cr und Ni in Konzentrationen, die dem eingesetzten Stahl entsprechen und einem (U,Zr)O₂-Mischoxid besteht (Abb.24, Tab.9). Nach längeren Haltezeiten der beiden Phasen im flüssigen Zustand kommt es auch zu geringen chemischen Wechselwirkungen zwischen der Oxid- und Metallschmelze. Es bildet sich dabei eine metallische (U,Zr,Ni)-Phase an den Korngrenzen der erstarrten Metallschmelze, die nicht homogen zusammengesetzt ist und kei-

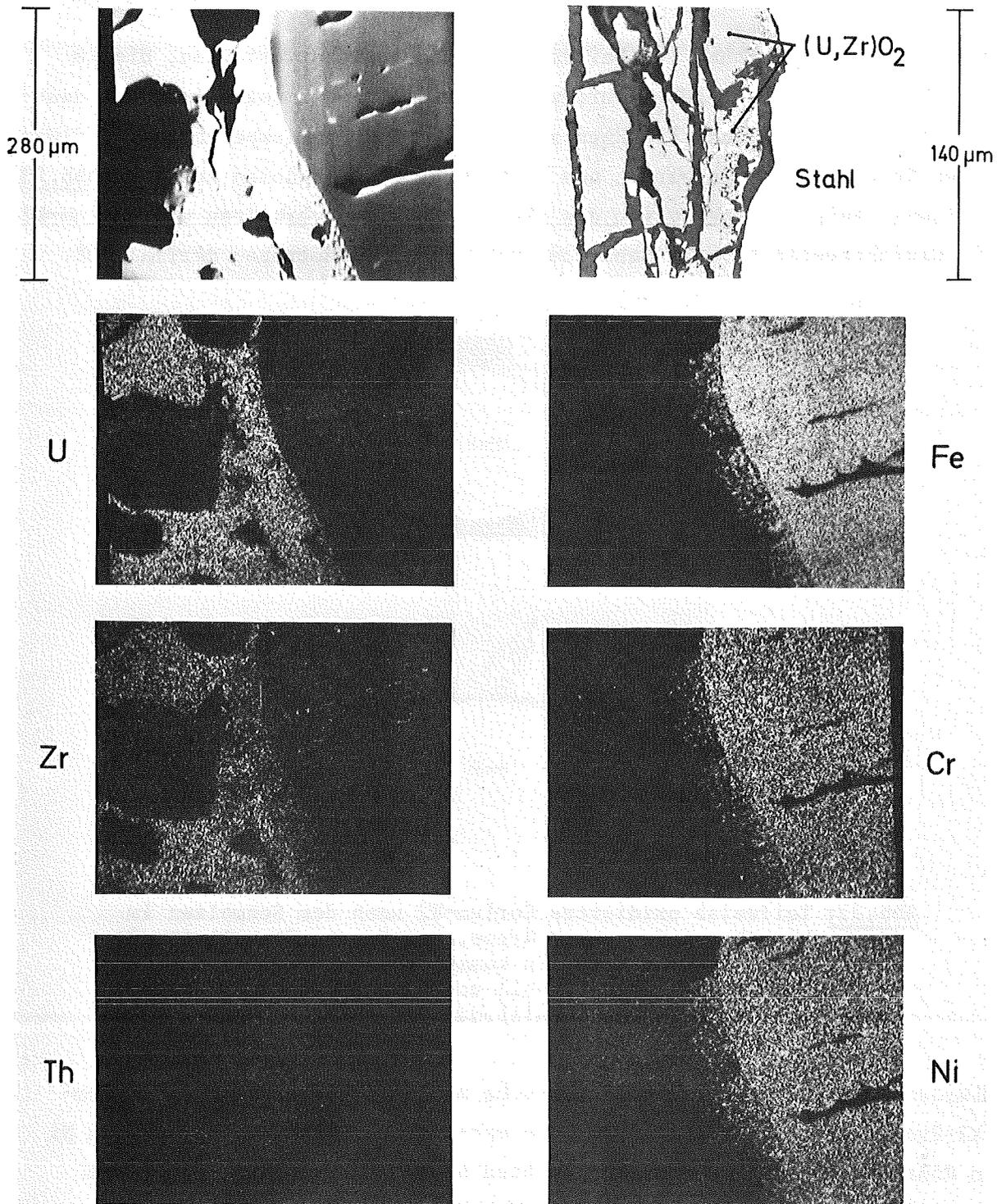


Abb.24: Mikrosondenaufnahmen von teilweise oxidiertem Corium-EX2 an der Phasengrenze Oxid/Metall. Die Probe wurde bei 2500°C/3 min unter Schutzgas geschmolzen. Die metallische Phase besteht aus Stahl, die oxidische aus einem (U,Zr)-Mischoxid; chemische Zusammensetzung siehe Tabelle 9

nen Sauerstoff enthält (Abb.25). Diese "Korngrenzenphase" hat jedoch keine Änderung des Schmelzverhaltens von Corium-E2 zur Folge.

Tab.9: Mittlere integrale chemische Zusammensetzung von teilweise oxidiertem Corium-E2 und seinen beim Schmelzen entmischten Phasen. Das Zry wurde vollständig durch ZrO_2 ersetzt; der Stahl kam metallisch zum Einsatz
(Mittelwerte aus vier Schmelzproben)

Element	Corium-E2 Ausgangsmaterial		Corium-EX2 nach dem Schmelzen			
	Gew. %	At. %	metall. Phase		oxidische Phase	
			Gew. %	At. %	Gew. %	At. %
Fe	37,9	41,2	70,0	69,7	1,2	1,4
Cr	9,3	10,9	16,2	17,3	2,2	2,8
Ni	5,4	5,6	12,0	11,4	<0,2	<0,3
U	30,0	7,6	<0,6	<0,14	61,0	17,2
Zr	9,3	6,2	<0,4	<0,24	19,8	14,6
O	7,5	28,4	<0,2	<0,72	15,1	63,4
C	0,04	0,2	<0,07	<0,32	<0,01	<0,05
Th	-	-	<0,6	<0,14	<0,6	<0,17
Phasenanteil			~ 50		~ 50	

Wird das Zry von Corium-E1 nicht vollständig, sondern nur teilweise durch ZrO_2 ersetzt (der Stahl bleibt metallisch), so erhält man je nach Oxidationsgrad des Zry - entweder eine homogene metallische Schmelze oder zwei nicht mischbare Schmelzen, eine oxidische und eine metallische. Der Wechsel im Schmelzverhalten vollzieht sich bei einem Zry-Oxidationsgrad von etwa 50%. Das Verhalten der Schmelze im RDB (homogene oder heterogene Schmelze) hängt daher entscheidend davon ab, wie stark das Zry-Hüllrohr oxidiert wird bevor es zum Zusammenbrechen des Reaktorcores kommt.

Das ist ein erneuter Beweis dafür, daß die Phasenbildung und damit das Verhalten der Schmelze, d.h. ob eine Entmischung stattfindet oder nicht, stark von der Konzentration bzw. dem Oxidationsgrad der LWR-Corekomponenten abhängt. Oft genügen bereits geringe Konzentrationsverschiebungen, um ein vollständig anderes physikalisches und chemisches Verhalten der Corium-Schmelzen zu erhalten.

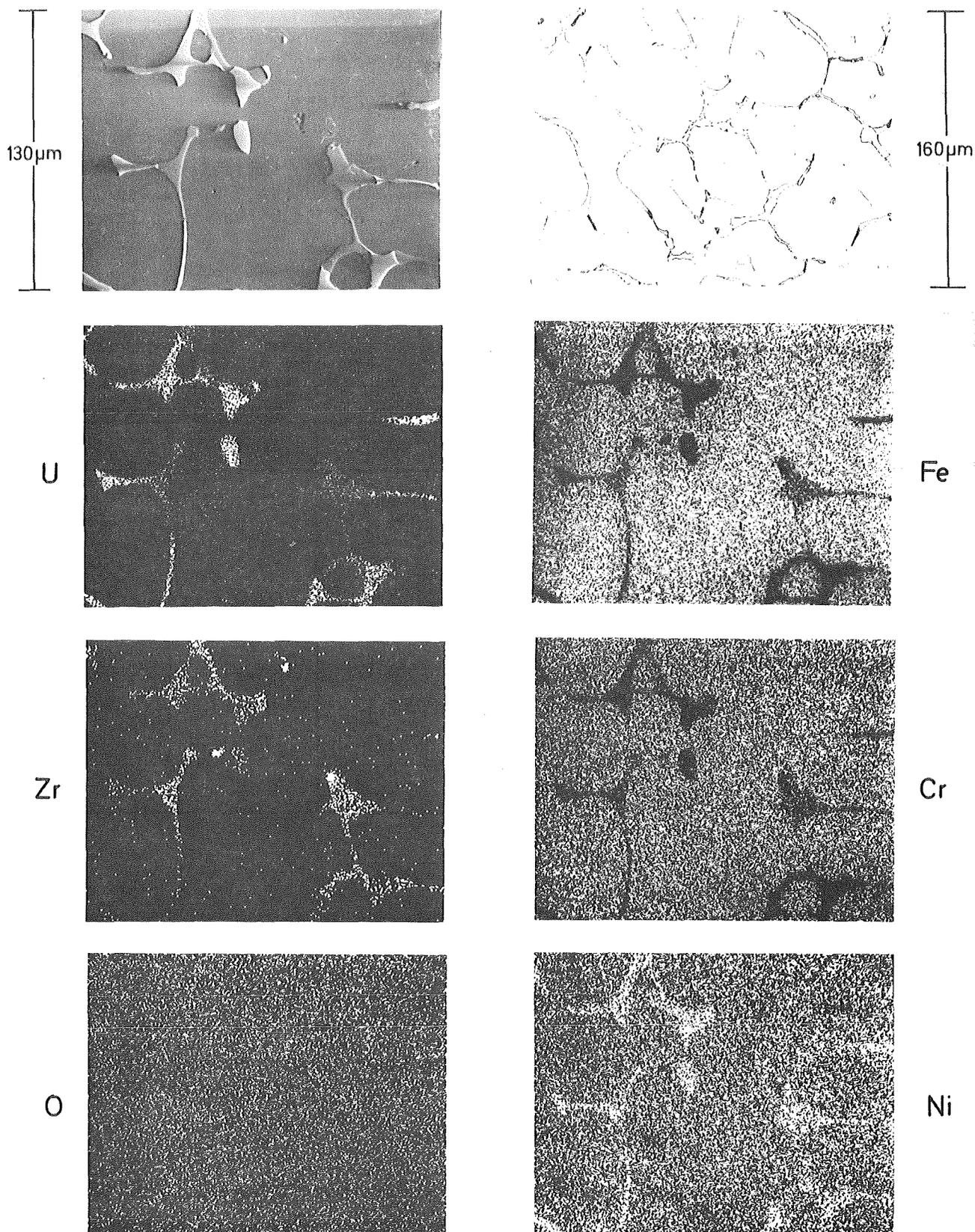


Abb.25: Mikrosondenaufnahmen von teilweise oxidiertem Corium-EX2 (2400°C/11 min). Nach längeren Haltezeiten der Schmelze ist in der erstarrten Probe eine 2. metallische (Korngrenzen) Phase festzustellen, die nicht homogen zusammengesetzt ist.

5.1.4 Reaktionsverhalten von vollständig oxidiertem Corium-E (Corium-E3)

Bei diesen Experimenten wurden alle Komponenten des Corium in oxidierter Form eingesetzt (Abb.4).

Bei etwa 1400°C kann man erste flüssige Phasen beobachten. Oberhalb ca. 1900°C sind nur flüssige Phasen festzustellen. Es bildet sich eine homogene Oxidschmelze. In der erstarrten Corium-EX3-Probe sind die verschiedenen Phasen statistisch über den Probenquerschnitt verteilt, es ist keine Entmischung zu beobachten (Abb.26).

Mikrosondenuntersuchungen von Corium-EX3-Proben, die im Induktionsofen geschmolzen wurden, lassen im wesentlichen 3 Phasen erkennen (Abb.27);

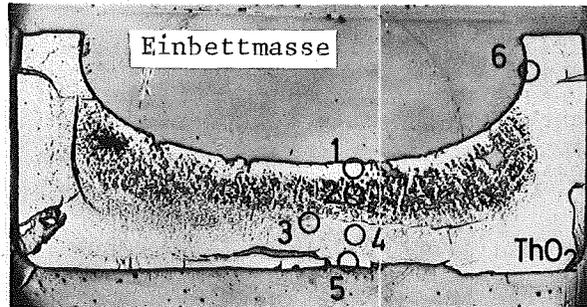
- zwei (Fe,Ni)-Mischoxidphasen mit unterschiedlichen Chromoxidanteilen
- eine (U,Zr,O)-Phase, die in ihrer Zusammensetzung starke Inhomogenitäten aufweist.

Die im Lichtbogenofen unter 5 bar Argon geschmolzenen Corium-E3-Proben zeigen im erstarrten Zustand in geringen Mengen noch eine metallische Phase (Abb.28). Ansonsten sind die verschiedenen Oxidphasen gleichmäßig über den Querschnitt verteilt, d.h. es findet auch hier keine Entmischung im flüssigen Zustand statt. Nach dem Homogenisieren der Corium-EX3-Lichtbogenofenprobe bei 1300°C / 16 h unter Argon tritt die metallische Phase in Form von größeren Ausscheidungen auf (Abb.29). Während der Glühung agglomerieren die fein verteilten metallischen Partikel, gleichzeitig verringert sich der Sauerstoffgehalt der Probe wie die chemischen Analysen zeigten (Tabelle 10).

Die integralen chemischen Zusammensetzungen der Corium-EX3-Proben, die im Induktionsofen bzw. Lichtbogenofen unter Schutzgas geschmolzen wurden, sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Im Cr-, U- und Zr-Gehalt treten stärkere Abweichungen zwischen den verschiedenen Proben auf. Der Sauerstoffverlust ist beim Schmelzen von Corium-E3 im Lichtbogenofen, infolge der wesentlich höheren Temperaturen etwas größer als im Induktionsofen. Die hohen Temperaturen beim Schmelzen im Lichtbogenofen sind offenbar auch der Grund für das Auftreten von metallischen Phasen im Corium-EX3. Speziell das NiO ist bei den hohen Temperaturen wie sie im Lichtbogenofen herrschen, thermodynamisch nicht stabil (hoher Sauerstoffpartialdruck) und gibt einen Teil des Sauerstoffs ab. Außerdem gibt das UO₂ bei höheren Temperaturen einen Teil seines Sauerstoffs ab.

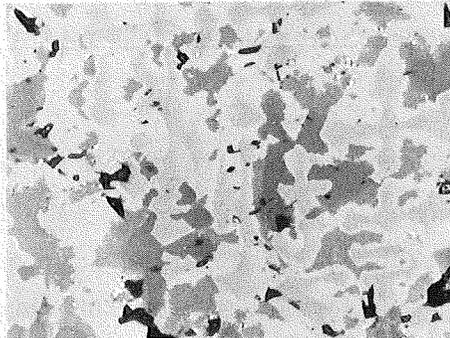
vollständig
oxidiertes
Corium - E

Zr \rightarrow ZrO_2
 $UO_2 \rightarrow UO_{2+x}$
Fe \rightarrow Fe_2O_3
Cr \rightarrow Cr_2O_3
Ni \rightarrow NiO

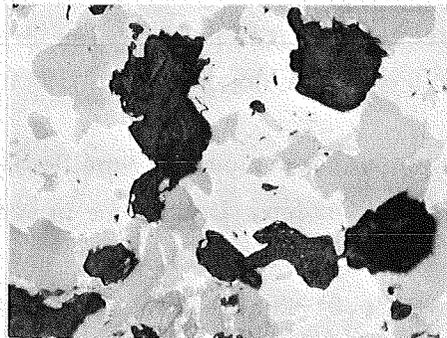


1900 °C/2 min

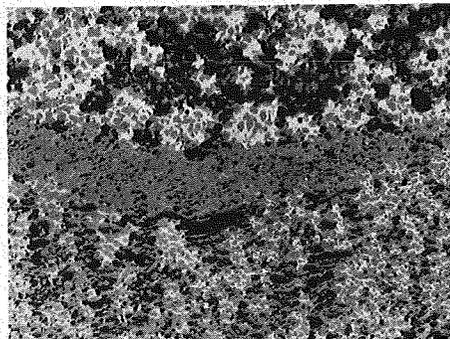
600 Torr Ar



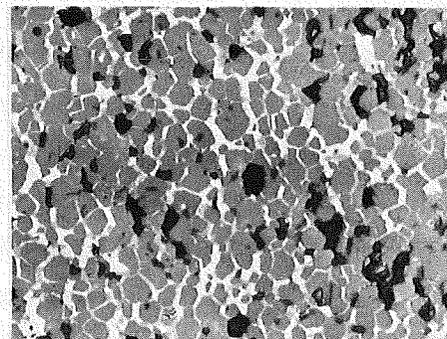
Position 1 20 μ m



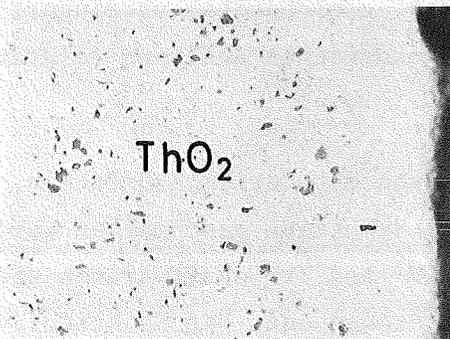
Pos. 2 20 μ m



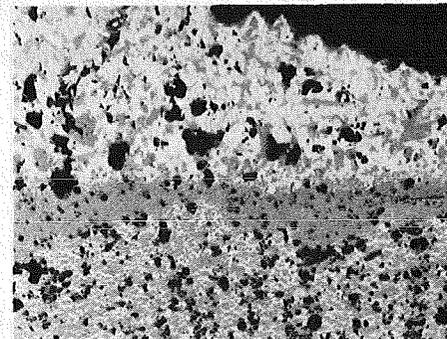
Pos. 3 100 μ m



Pos. 4 20 μ m



Pos. 5 20 μ m



Pos. 6 100 μ m

Abb. 26: Reaktionsverhalten von vollständig oxidiertem Corium-E3 bei 1900°C/2 min unter Schutzgas. Es bildet sich eine homogene oxidische Schmelze. Die Phasen sind statistisch über den Probenquerschnitt verteilt //

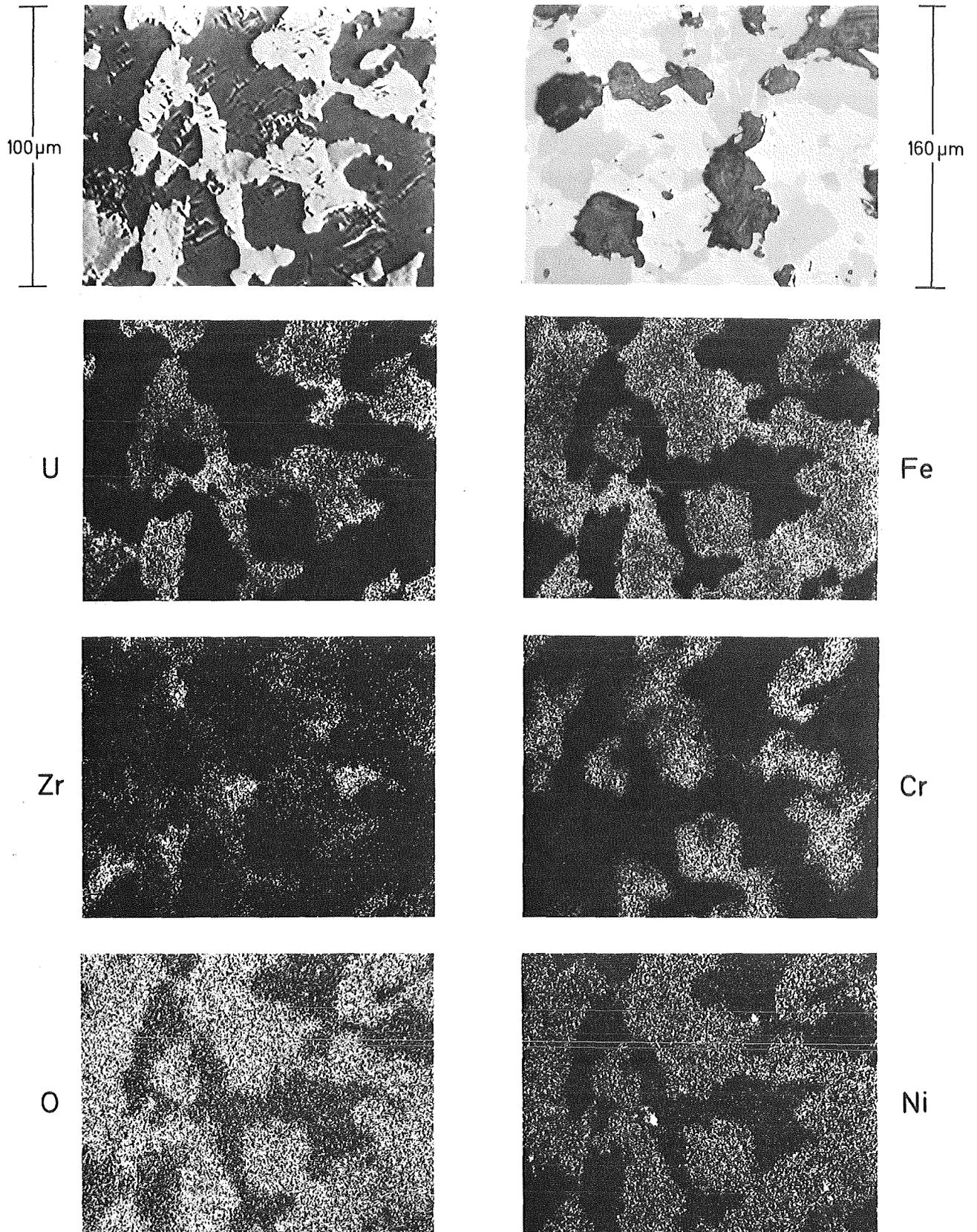


Abb.27: Mikrosondenaufnahmen einer bei 1900°C/2 min unter Ar geschmolzenen vollständig oxidierten Corium-EX3-Probe. Es bilden sich im erstarrten Zustand 3 verschiedene Oxidphasen

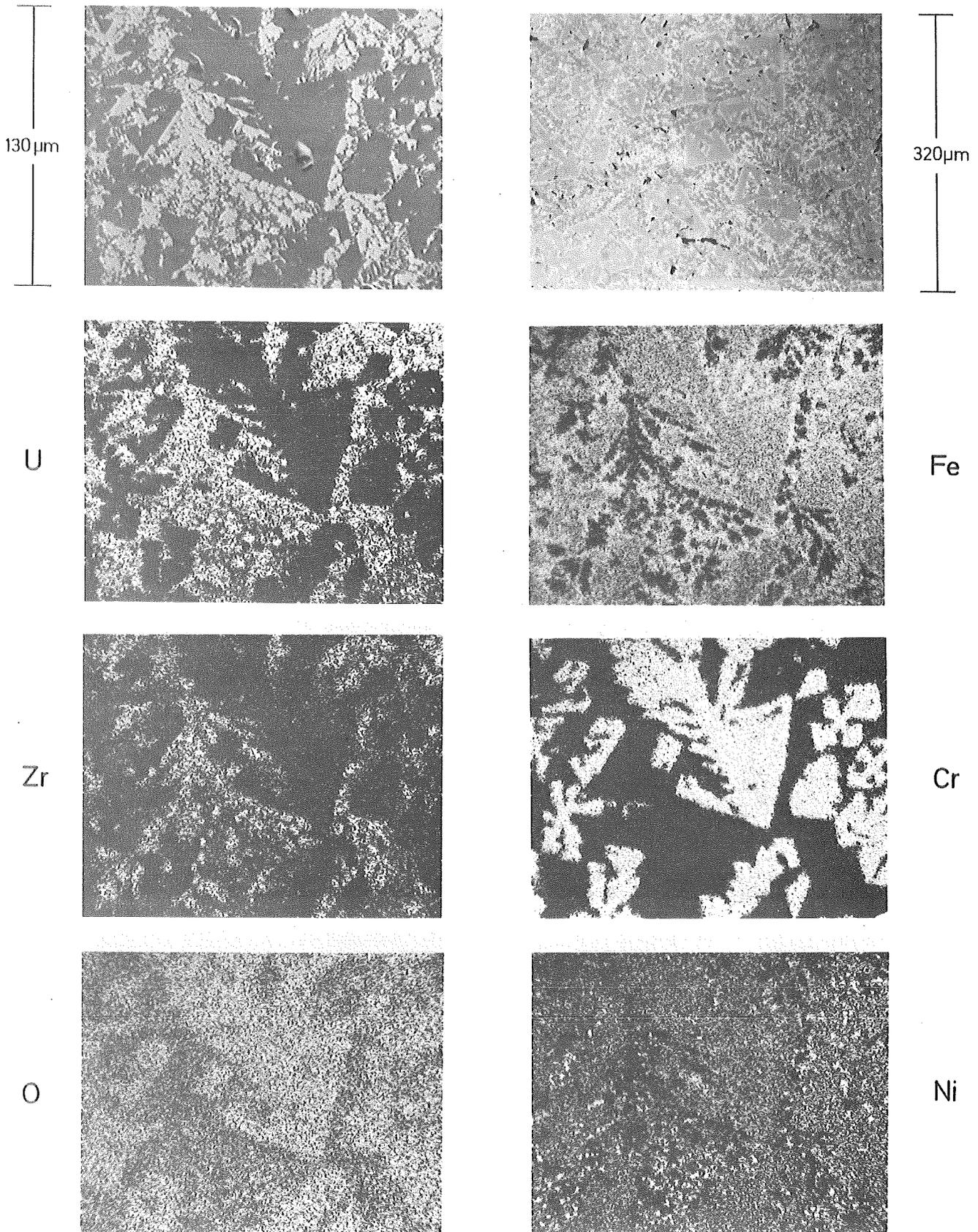


Abb.28: Mikrosondenaufnahmen einer im Lichtbogenofen geschmolzenen vollständig oxidierten Corium-EX3-Probe

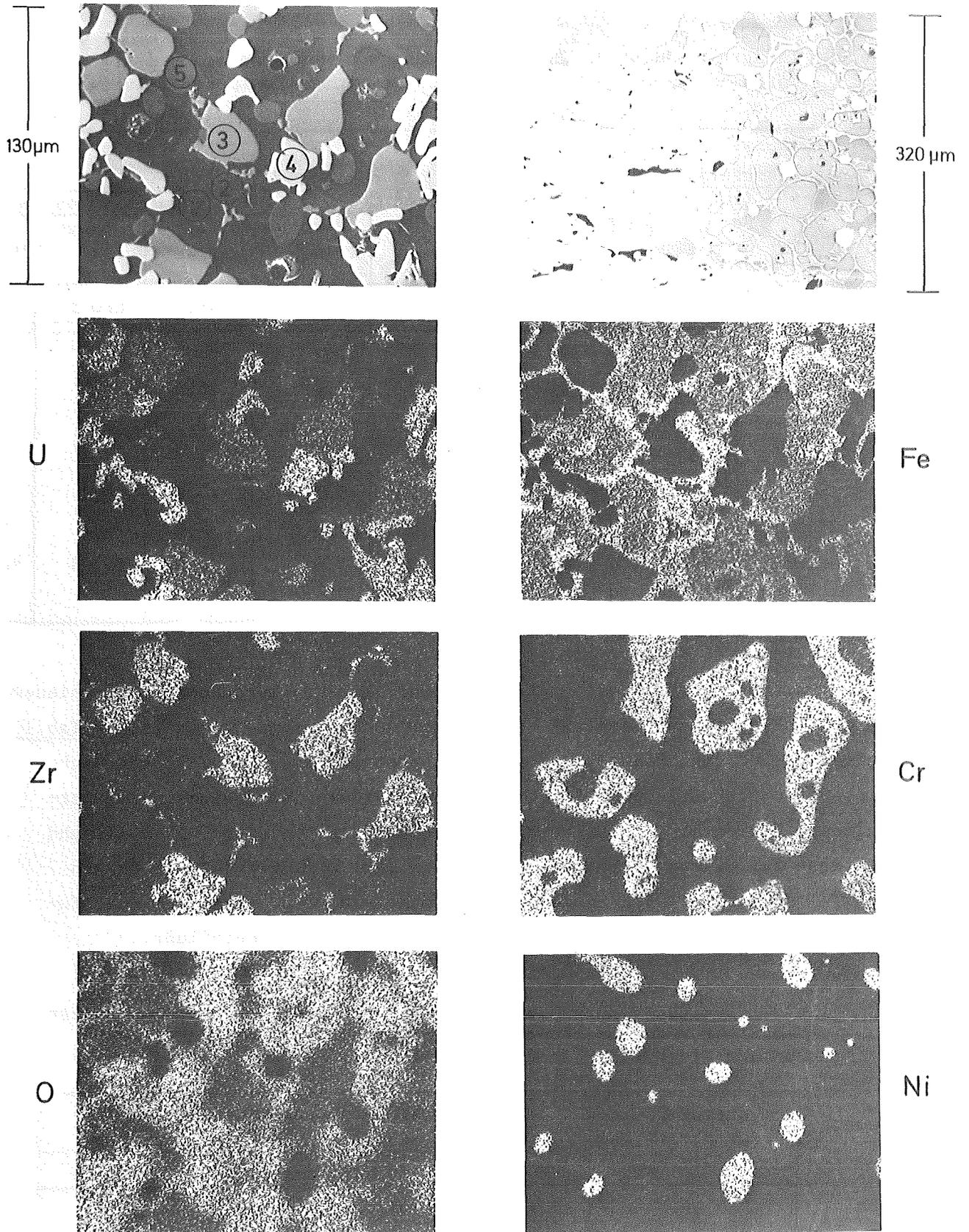


Abb.29: Mikrosondenaufnahmen der Corium-EX3-Probe (siehe Abb.28) nach dem Homogenisieren unter Schutzgas bei 1300°C/16 h. Es bilden sich 5 verschiedene Phasen; chemische Zusammensetzung siehe Tabelle 11

Tab.10: Integrale chemische Zusammensetzung von vollständig oxidiertem Corium-E (Corium-E3) vor und nach dem Schmelzen unter Schutzgas

Element	Corium-E3 Ausgangsmaterial		Corium-EX3 nach dem Schmelzen im					
	Zry → ZrO ₂ Fe → Fe ₃ O ₄ Cr → CrO ₃ Ni → NiO		Induktionsofen (0,8 bar Ar)		Lichtbogenofen (5 bar Ar)			
					nicht homogenisiert		homogenisiert 1300°C/16 h	
	Gew.%	At.%	Gew.%	At.%	Gew.%	At.%	Gew.%	At.%
Fe	30,6	22,2	34,1	24,8	33,7	25,5	34,5	27,4
Cr	7,7	6,0	12,2	9,5	7,9	6,4	7,7	6,6
Ni	4,3	3,0	5,0	3,4	4,0	2,9	3,8	2,9
U	25,1	4,3	19,6	3,3	24,7	4,4	26,4	4,9
Zr	8,3	3,7	6,3	2,8	8,1	3,8	8,0	3,9
O	23,9	60,6	22,1	56,0	21,6	57,0	19,6	54,3
C	0,08	0,3	0,02	0,05	0,01	<0,03	<0,01	<0,03
Th		-	<0,7	<0,1	-	-	-	-

In den homogenisierten Corium-EX3-Schmelzproben sind insgesamt 5 verschiedene Phasen festzustellen (Abb.29), deren chemischen Zusammensetzungen in Tab.11 angegeben sind. Die Phase V ist eine rein metallische Phase. In der nicht homogenisierten Corium-EX3-Probe (Lichtbogenofen) sind dagegen nur 4 verschiedene Phasen mit der Mikrosonde zu identifizieren; die Phasen III und IV liegen bei diesen Proben als eine Phase vor. Die drei anderen Phasen (I,II,V) sind bei beiden Schmelzproben identisch, d.h. ihre chemische Zusammensetzungen werden durch das Homogenisieren nicht beeinflusst.

Tab.11: Chemische Zusammensetzungen der im Corium-EX3 auftretenden Phasen. Die Probe wurde im Lichtbogenofen geschmolzen und anschließend homogenisiert (1300°C/16 h).

Element	Corium-E3 Ausgangsmaterial [Gew.%]	Phasen im Corium-EX3 nach dem Schmelzen und Homogenisieren				
		I	II	III	IV	V
Fe	30,6	42,7	71,6	5,2	1,6	39,5
Cr	7,7	22,5	2,4	0,2	0,2	0,8
Ni	4,3	0,2	0,2	0,2	0,1	57,6
U	25,1	-	-	28,5	77,1	-
Zr	8,3	1,7	0,3	43,0	4,6	-
O	23,9	Rest	Rest	Rest	Rest	-

5.2 Experimente mit Corium unter oxidierenden Versuchsbedingungen

Um Verhältnisse zu simulieren, wie sie sehr wahrscheinlich in der Praxis vorliegen, wurden Experimente mit Corium-E1 unter Luft durchgeführt. Das Zry und der Stahl kamen dabei metallisch zum Einsatz. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in den vorangegangenen Experimenten.

5.2.1 Reaktionsverhalten von Corium-E1

Während der Aufheizperiode (Aufheizgeschwindigkeit ca. $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$) reagiert das Zry mit dem Sauerstoff und wird vollständig zu ZrO_2 aufoxidiert. Da die Kinetik der Stahloxidation im Vergleich zur Zry-Oxidation relativ langsam ist, auch bei hohen Temperaturen, bleibt der Stahl zunächst metallisch. Die erste flüssige Phase in diesem "teiloxidierten" System wird daher durch den Schmelzpunkt des Stahles bestimmt (ca. 1450°C). UO_2 und ZrO_2 reagieren miteinander unter Bildung einer Mischoxidphase, die bei ca. 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.30 deutlich sichtbar. Zu diesem Zeitpunkt ist die erstarrte Corium-E-Probe analog zu der Cor-EX2-Probe zusammengesetzt (Abschnitt 5.1.3).

Die chemischen Analysen der beiden Phasen ergeben, daß die metallische Phase nur die Komponenten des Stahles enthält, in Konzentrationen, die dem Ausgangszustand entsprechen (Abb.30). Die keramische Phase enthält einen relativ hohen Zr-Anteil, der durch das Tiegelmateriale verursacht wurde (dieser Schmelzversuch wurde in einem ZrO_2 -Tiegel durchgeführt).

Nach längeren Haltezeiten der beiden Schmelzen unter Luft oder Wasserdampf oxidiert auch der Stahl, bevorzugt Cr und Fe. Die entstehenden Oxide lösen sich in der Schmelze (Abb.31). Bei vollständiger Oxidation des Stahles bildet sich eine homogene oxidische Schmelze, d.h. die Entmischung verschwindet. Da bei den Experimenten unter oxidierenden Versuchsbedingungen das Schmelzgut selbst an die Induktionsspule ankoppelt, nimmt die Ankoppelung mit zunehmender Oxidation ab oder ist oberhalb eines bestimmten Oxidationsgrades des Stahles nicht mehr möglich. Die Schmelze kann daher unter diesen Versuchsbedingungen nicht vollständig oxidiert werden.

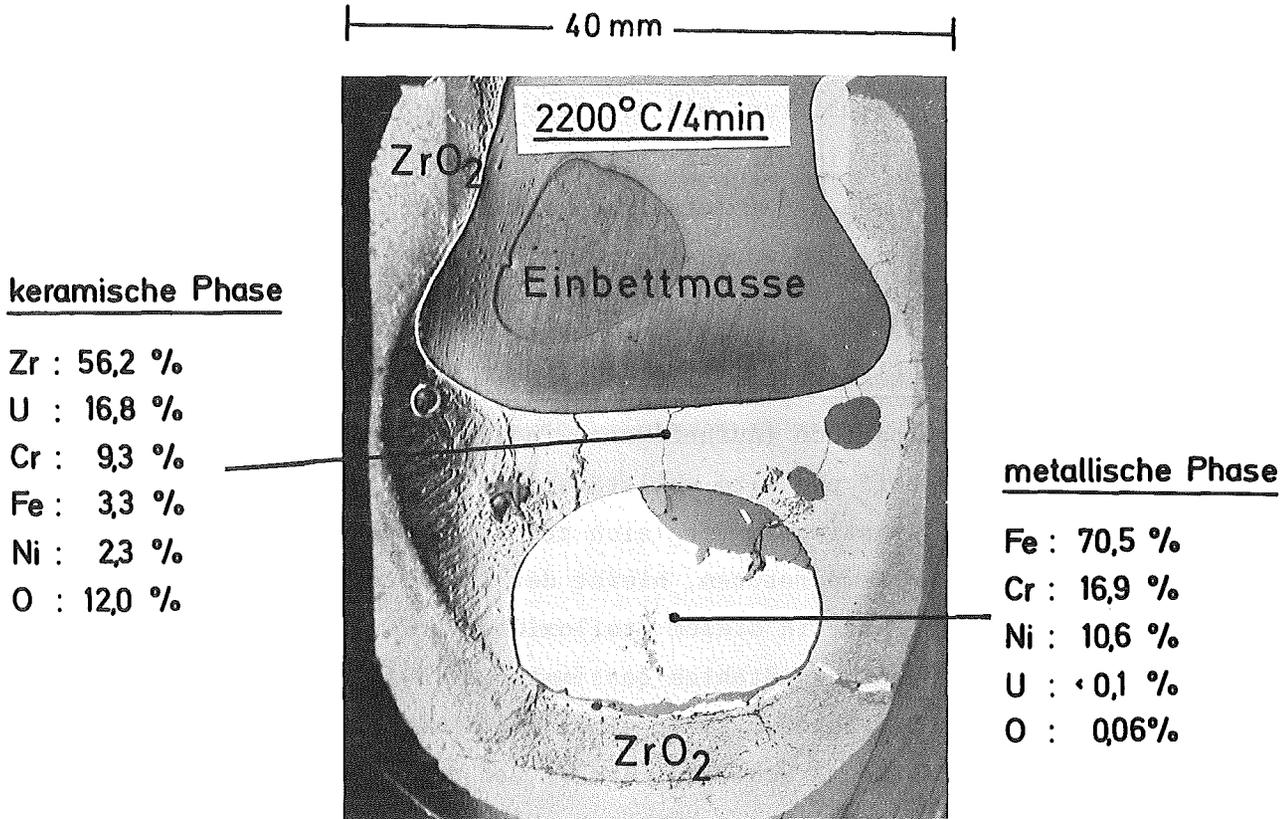


Abb.30: Corium-E1 nach dem Schmelzen unter Luft. Das Zr₂Y₃ oxidiert während der Aufheizperiode zu ZrO₂. Ähnlich wie bei Abb. 23 findet eine Entmischung im flüssigen Zustand statt /11,12/

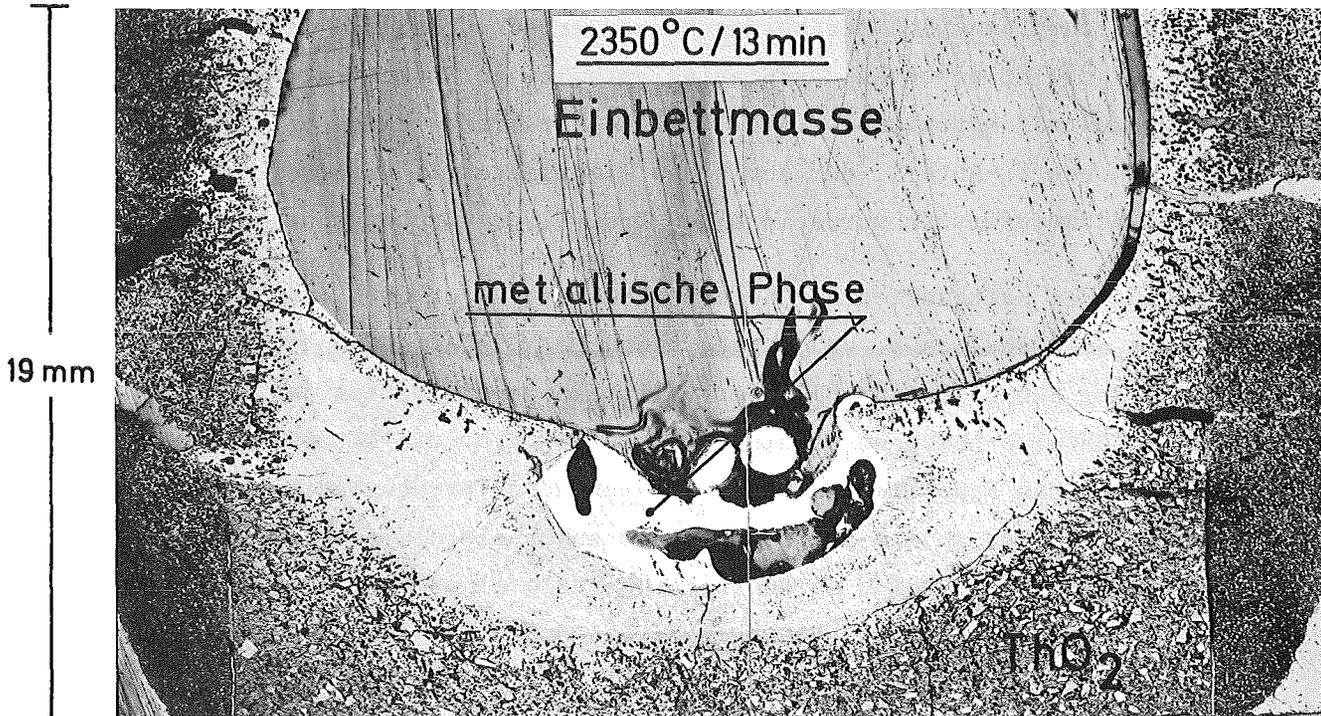


Abb.31: Corium-E1 nach dem Schmelzen unter Luft. Nach längeren Haltezeiten der Schmelze oxidiert auch ein Teil des Stahles. Die entstehenden Oxide lösen sich in der Schmelze

5.2.2 Oxidationsgeschwindigkeit der Corium-Proben

Das Reaktions- und Schmelzverhalten von Corium unter oxidierenden Versuchsbedingungen wird stark von der Oxidationskinetik des Zry und Stahles bestimmt. Erfolgt die Aufheizung von Corium relativ schnell, so oxidiert nur ein Teil des Zry zu ZrO_2 , der restliche metallische Teil kann dann mit dem Stahl unter Bildung niedrighschmelzender eutektischer Phasen und/oder mit dem UO_2 reagieren. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß sich an der Phasengrenze Stahl/Zry keine reaktionshemmende ZrO_2 -Schicht bildet, die den direkten Kontakt der Metalle verhindert /24/.

Für das Ausmaß der Corium-Oxidation ist aber neben der Oxidationskinetik wichtig, daß überhaupt ausreichend Sauerstoff an die Schmelzproben gelangt. Da bei der Oxidation durch Wasserdampf Wasserstoff entsteht, der beim Entweichen unter bestimmten Umständen die Oxidation beeinflussen kann, ist der "Sauerstoffnachschub" bei Experimenten unter Wasserdampf problematischer als unter Luft. Unabhängig davon, hängt das Sauerstoffangebot und damit die "Oxidationskinetik" von der Geometrie der Glüh- bzw. Schmelzanordnung ab. Bei Oxidationsversuchen mit Corium-E1 in Luft bei $1600^\circ C$ war das Ausmaß der Zry- und Stahl-Oxidation, bei gleicher Glühzeit, vom Tiegeldurchmesser und der Tiegelhöhe abhängig. Abb.32 und 33 zeigen Corium-E1-Proben nach verschiedenen Glühzeiten in Luft. Während bei den Experimenten in Al_2O_3 -Tiegeln (Innendurchmesser: 30 mm; Höhe: 50 mm) nach 15 min bei $1600^\circ C$ erst ein Teil des Zry und der Stahl nur geringfügig oxidiert waren (Abb.32), war die Oxidation des Corium-E1 auf flachen Al_2O_3 -Scheiben deutlich stärker (Abb.33). Zur vollständigen Oxidation des Corium-E1 in Luft benötigte man bei $1600^\circ C$ in den Tiegeln ca. 3-4 h, auf den Scheiben dagegen nur etwa 1-2 h. Metallographische Untersuchungen einer unter Luft geglühten Corium-E1-Probe zeigen deutlich die verschiedenen Oxidations- bzw. Reaktionsphasen (Abb.34). Während des Hochheizens reagiert der flüssige Stahl z.T. mit dem Zry unter Bildung eines Eutektikums (Abb.34, Pos.3 und 4). Der obere Teil des Zry-Rohres war zum größten Teil oxidiert (Abb.34, Pos.1). Der Stahl war dagegen nur leicht oxidiert (Abb.34, Pos.6). Zwischen dem Zry bzw. der Zry/Stahl-Schmelze und dem UO_2 fanden keine chemischen Wechselwirkungen statt (Abb.34, Pos.5).

Auch bei Temperaturen oberhalb $1600^\circ C$ war die Oxidationsgeschwindigkeit des Zry und Stahles infolge ungenügender Sauerstoffzufuhr sehr klein (Abb.35); diese Experimente wurden in ThO_2 -Tiegeln (75% TD) mit Innendurchmessern

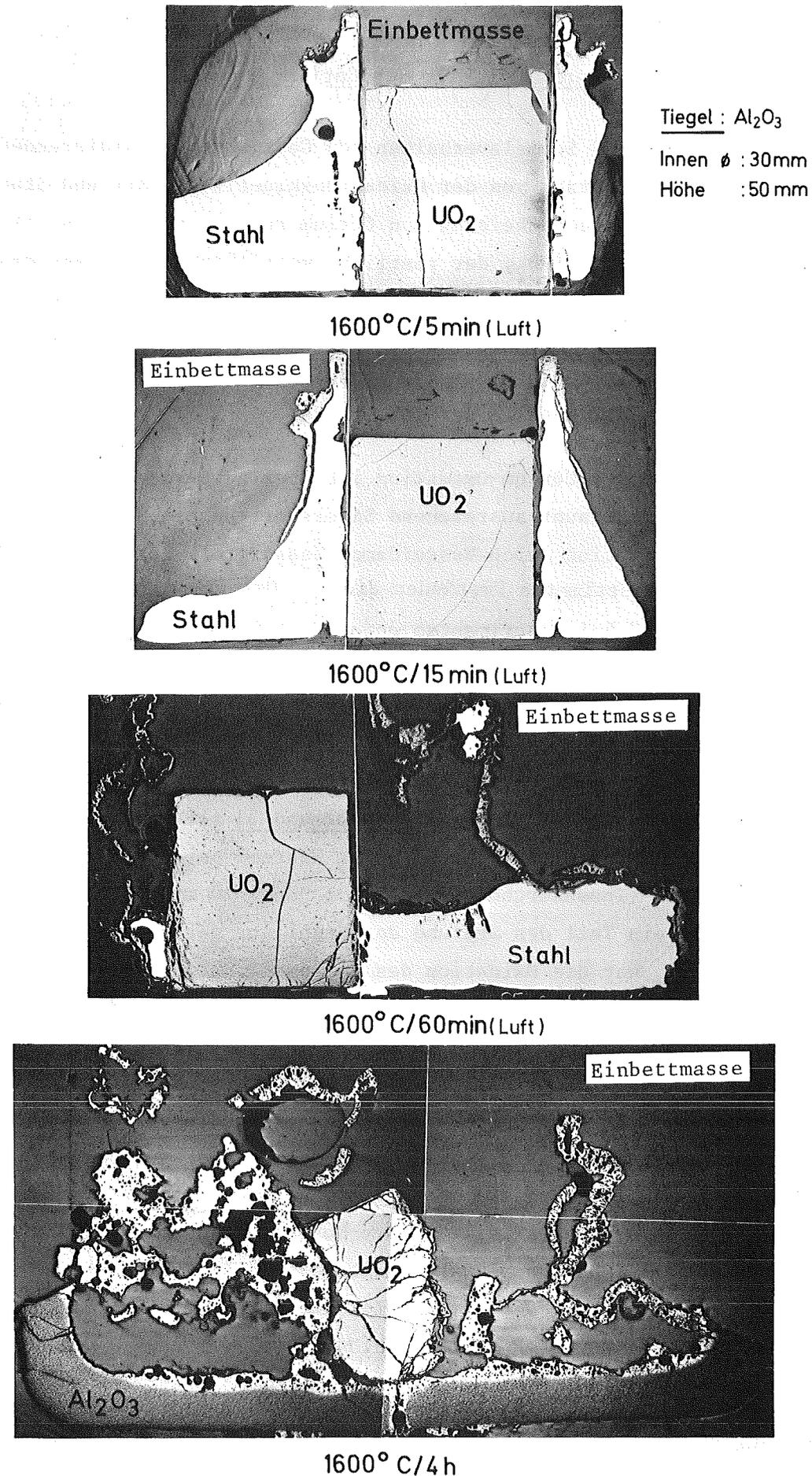


Abb.32: Reaktionsverhalten von Corium-El in Luft bei $1600^\circ C$ in Abhängigkeit der Zeit. Das Corium befand sich in einem Al_2O_3 -Tiegel. Zur vollständigen Oxidation des Stahles werden 3-4 Stunden benötigt

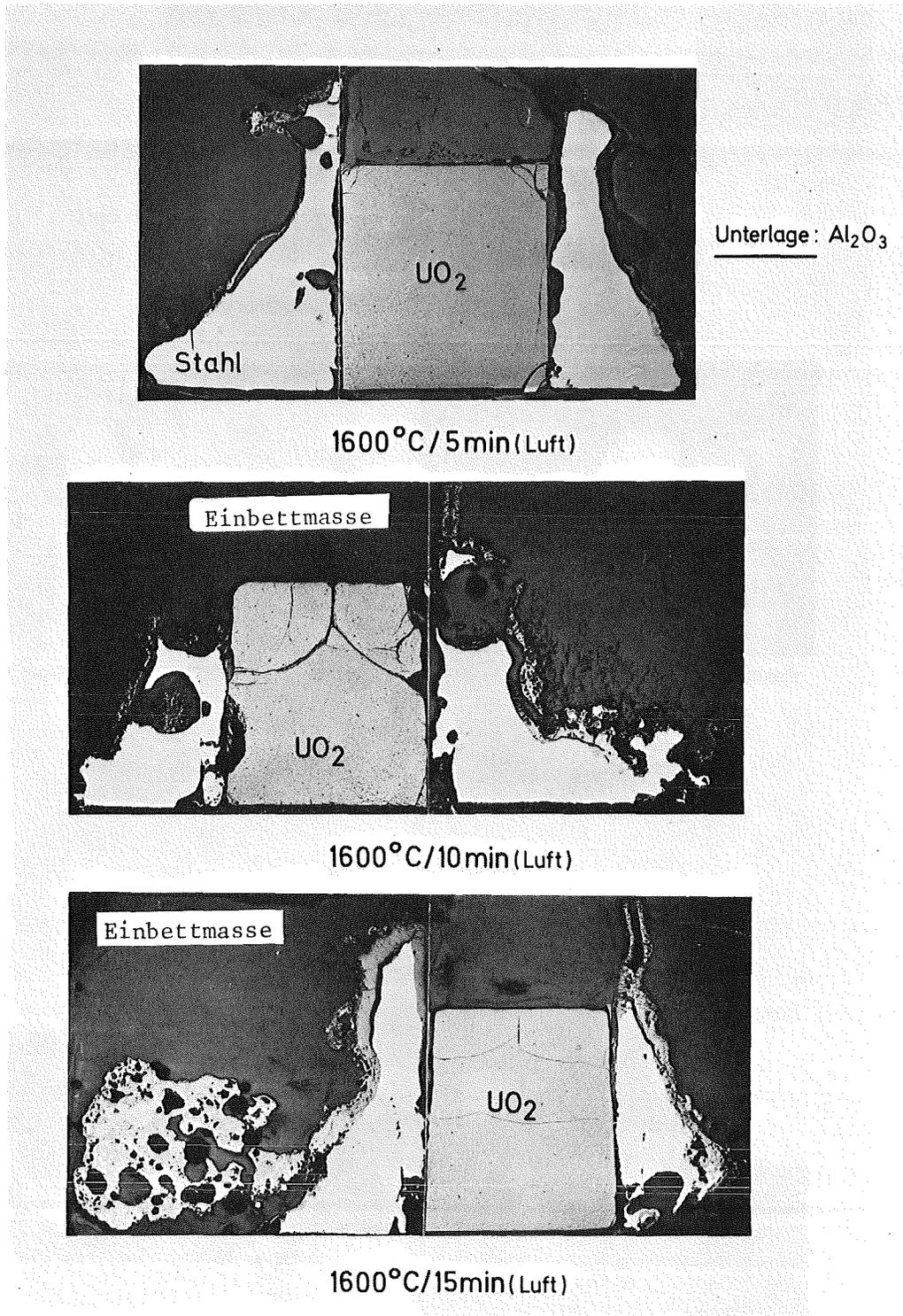


Abb.33: Reaktionsverhalten von Corium-E1 in Luft bei 1600°C in Abhängigkeit der Zeit. Das Corium befand sich auf einer ebenen Al_2O_3 -Unterlage. Die vollständige Stahloxidation erfolgt in 1 bis 2 Stunden

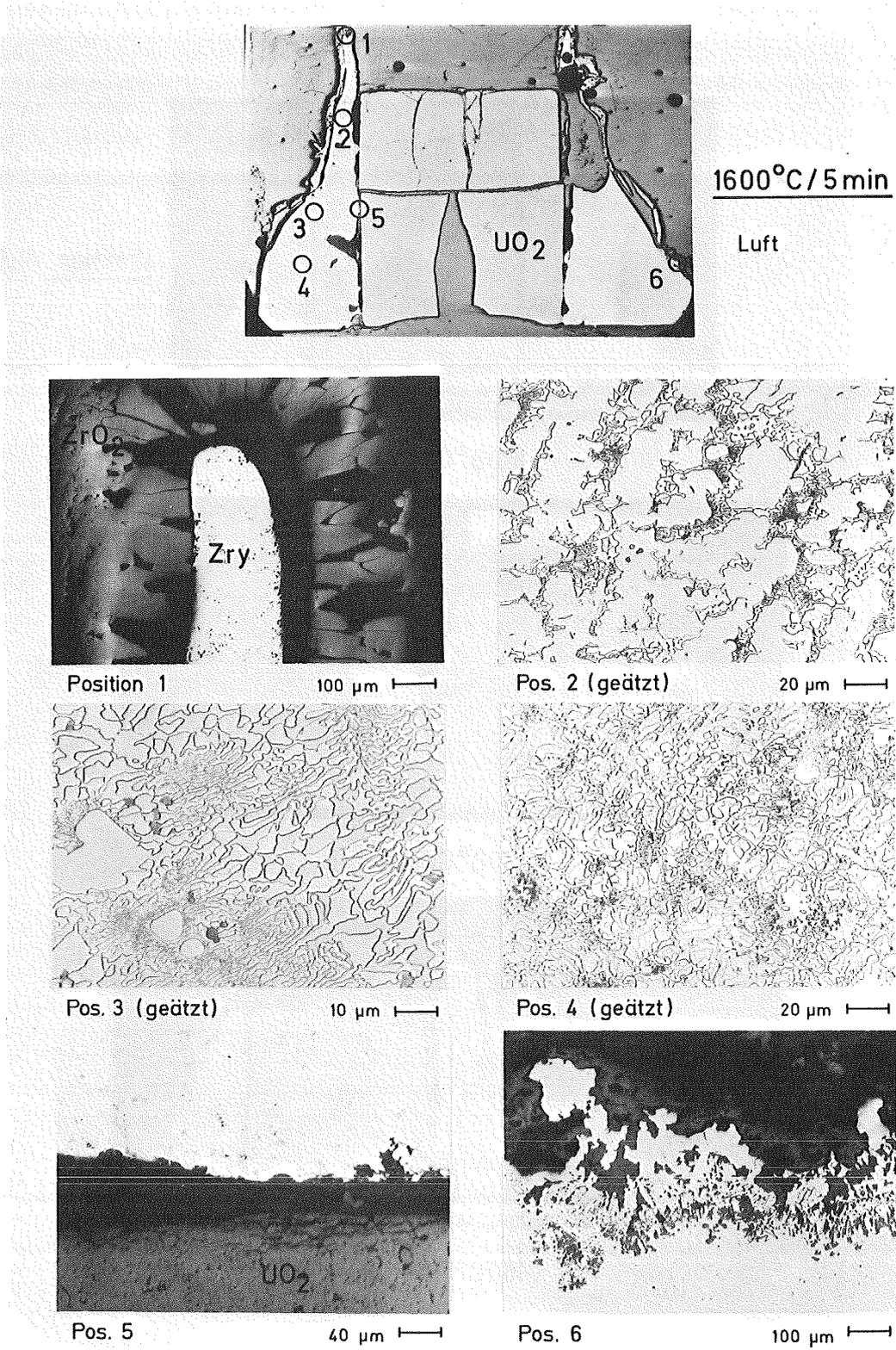
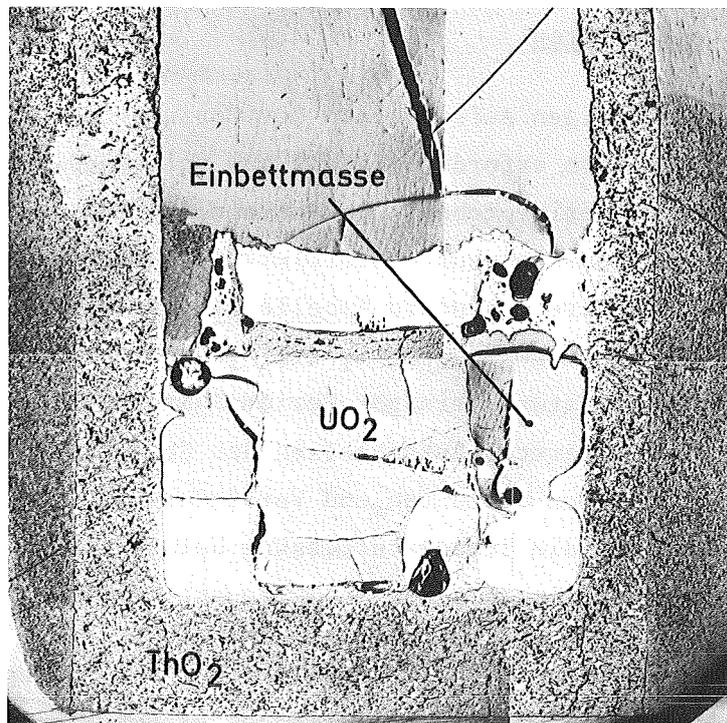
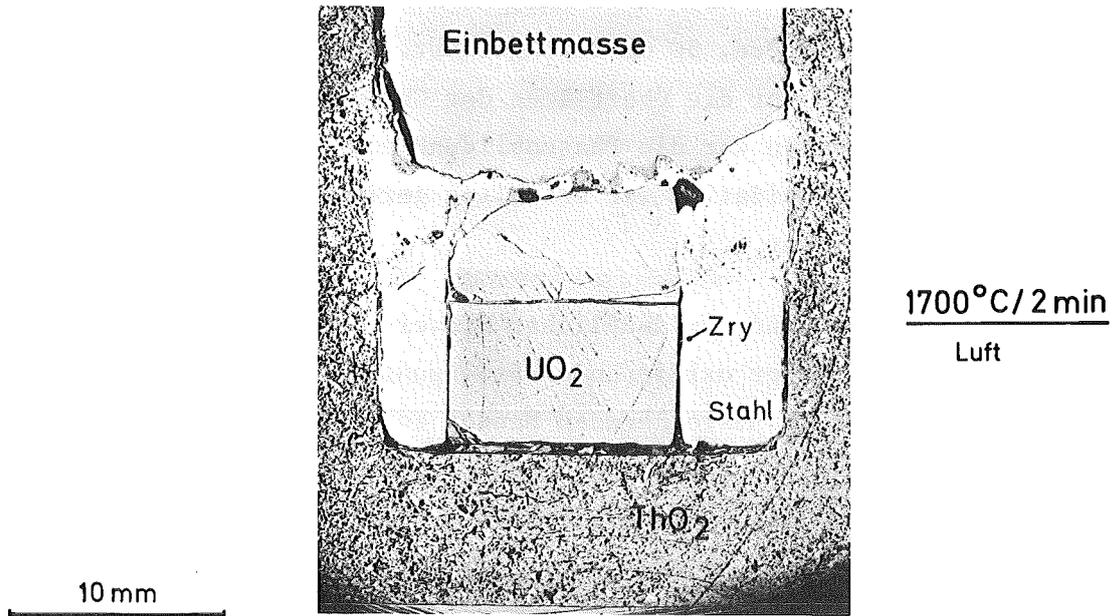


Abb.34: Schliffbildaufnahme einer unter Luft bei 1600°C/5 min geglühten Corium-E1-Probe. Es kommt zur teilweisen Oxidation des Zry und zur Bildung eines Zry/Stahl-Eutektikums



2100°C/7min
Luft

Abb. 35: Schlichtbildaufnahmen (Längsschnitt durch den ThO₂-Tiegel und die Probe) von Corium-E1-Proben die in Luft geblüht wurden. Es kommt nur zu einer geringfügigen Oxidation der Metallschmelze an der Oberfläche.

von ca. 19 mm und Höhen von ca. 50 mm durchgeführt. Selbst bei einer Glühzeit von 7 min bei 2100^oC war die Oberfläche der Corium-E1-Probe nur leicht oxidiert (Abb.35). Ansonsten war die Phasenbildung mit der von Abb.34 vergleichbar, lediglich die Oxidation war erheblich geringer, obwohl die Temperatur ca. 500^oC höher war.

Diese Versuchsergebnisse sind ein deutlicher Hinweis dafür, daß bei Schmelzexperimenten mit Corium unter oxidierenden Bedingungen auch sichergestellt sein muß, daß Sauerstoff in ausreichenden Mengen zur Probe gelangt. Die Geometrie des Tiegels und der Schmelzprobe spielen dabei eine entscheidende Rolle und sind beim Vergleich verschiedener Versuchsergebnisse mit zu berücksichtigen.

5.3 Corium-Schmelztemperaturen

Zum erstmaligen, vollständigen Aufschmelzen der Coriumproben sind z.T. deutlich höhere Temperaturen erforderlich als zum vollständigen Wiederaufschmelzen von erstarrten Coriumproben. Die Schmelzbereiche der Corium-A- und -E-Proben sowie die von sogenannten formierten Coriumproben, die bereits einmal geschmolzen waren, sind in Tabelle 12 angegeben. Die maximalen Schmelztemperaturen liegen generell, z.T. jedoch erheblich (Corium-E3) unterhalb der Schmelztemperaturen einiger Corium-Komponenten (Tabelle 13). Die Temperaturmessung beim ersten Aufschmelzen der Coriumproben ist, infolge der starken Abdampfung von Elementen und Verbindungen, teilweise problematisch. Darüberhinaus ist die Temperaturmessung beim Schmelzen im Induktionsofen ungenauer als die in einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur.

Zur Ermittlung der Schmelzpunkte von Corium-X-Proben bzw. deren Phasen 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 konnten. Die Temperatur wurde mit einem Zweifarben-Mikropyrometer (550 nm u. 650 nm) gemessen. Die Versuchsanordnung wurde durch die Schmelztemperatur von Al₂O₃ (2050^oC) und Mo (2610^oC) geeicht.

Tab.12: Schmelztemperaturen von Corium bzw. der beim Schmelzen von Corium unter Schutzgas entstehenden metallischen und oxidischen Phasen
Angaben in °C

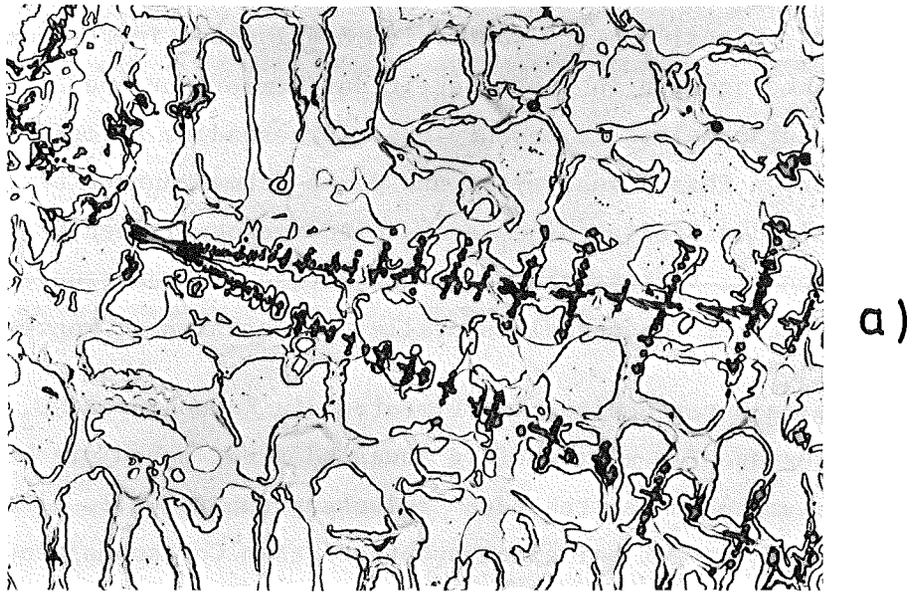
CORIUM-PROBE	maximale Temperatur zum erstmaligen Aufschmelzen der Corium-Proben	Anzahl der Schmelzen und deren Charakter	Wiederaufschmelztemperatur der erstarrten Corium-Schmelzproben		Integrale chemische Zusammensetzung der erstarrten Schmelzen
			Temperatur des Schmelzbeginns	Temperatur des vollständ. Schmelzens	
Corium-A1 (vgl. 5.1.1)	ca. 2500 + 100	1 metallische 1 oxidische	1750 \pm 20 -	2180 \pm 30 2240 \pm 30	Tabelle 2
Corium-E1 (vgl. 5.1.2)	ca. 2400 + 100	1 metallische	1870 \pm 30	1950 \pm 50	Tabelle 6
Corium-A2 teilweise oxidiert (Zry \rightarrow ZrO ₂)	ca. 2500 + 100 ⁺	1 metallische 1 oxidische	- -	1660 \pm 20 ⁺ 2420 \pm 50 ⁺	-
Corium-E2 teilweise oxidiert (vgl. 5.1.3)	ca. 2500 + 100	1 metallische 1 oxidische	- -	1660 \pm 20 2420 \pm 50	Tabelle 9
Corium-A3 vollständig oxidiert (alle Komponenten oxidiert)	nicht gemessen	1 oxidische	-	nicht gemessen	-
Corium-E3 vollständig oxidiert (vgl. 5.1.4)	ca. 1900 + 100	1 oxidische	-	1910 \pm 10	Tabelle 10

⁺ Die Schmelztemperaturen von Corium-A2 wurden von den Messungen an Corium-E2 übernommen (die Matrixphasen beider Schmelzproben besitzen die gleiche chemische Zusammensetzung, nur die Phasenanteile sind unterschiedlich)

Tab.13: Schmelzpunkte von Corium-Komponenten

Corium-Komponente	Schmelztemperatur [$^{\circ}$ C]
austenitischer Stahl (1.4550)	ca. 1450
Fe	1535
Fe ₃ O ₄	1590
Cr	1875
Cr ₂ O ₃	ca.2440
Ni	1453
NiO	1960
UO _{2,00}	2865
Zr	1850
ZrO ₂	2700

Interessant ist der hohe Schmelzbereich von metallischen Corium-EX1-Proben, da die Komponenten der beiden Matrixphasen des Corium-EX1 Schmelzpunkte haben, die z.T. deutlich unterhalb des Schmelzbereiches (1870 - 1950 $^{\circ}$ C) liegen. Auch die Phasen I und II (siehe Tabelle 6), die synthetisch hergestellt wurden, besitzen tiefere Schmelzbereiche /27/. Zum besseren Verständnis wurden deshalb vor und nach den Schmelzpunktbestimmungen metallographische Untersuchungen durchgeführt. Die Gefügebildungen lassen jedoch keine wesentlichen Unterschiede erkennen, die Anzahl der Phasen und deren chemische Zusammensetzungen sind erhalten geblieben (Abb.36). Zur Klärung des Sachverhaltes ist es deshalb notwendig, Hochtemperatur-Strukturuntersuchungen durchzuführen. Man könnte so feststellen, ob die beiden Phasen bis zum Schmelzbeginn unverändert vorliegen oder ob evtl. chemische Wechselwirkungen stattfinden, unter Bildung einer neuen hochschmelzenden Verbindung. Gleiches gilt für die metallische Phase der Corium-AX1-Proben.



20 μ m
|

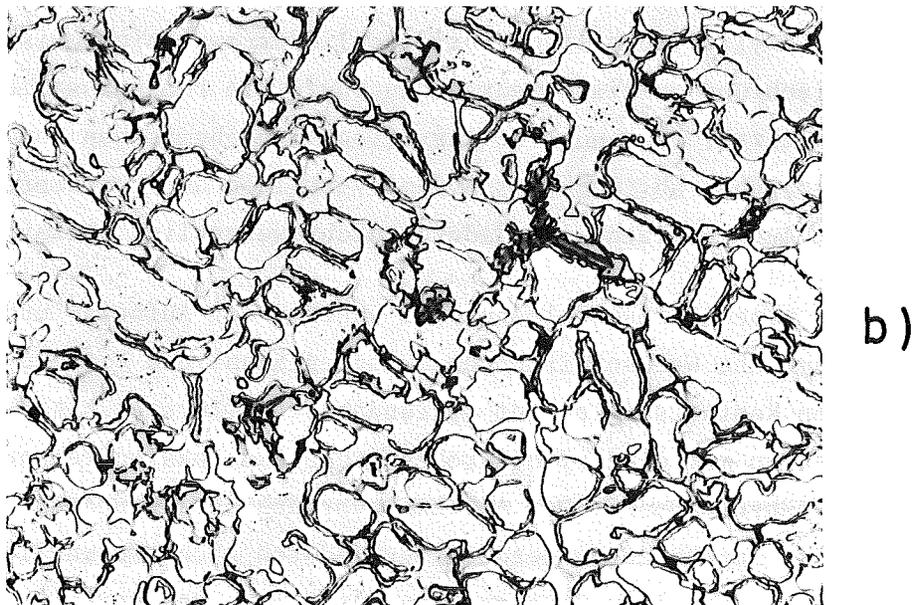


Abb.36: Gefügaufnahmen von Corium-EX1 vor (a) und nach (b) der Schmelzpunktbestimmung. Die Anzahl der Phasen und deren chemischen Zusammensetzungen bleiben erhalten

6. Diskussion und Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, das Reaktions- und Schmelzverhalten der LWR-Corekomponenten UO_2 , Zircaloy-4 und rostfreiem Stahl unter inerten und oxidierenden Versuchsbedingungen in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit, bis zum vollständigen Aufschmelzen zu beschreiben. Insbesondere sollten die beim Schmelzen entstehenden Phasen analysiert und deren Schmelzpunkte bestimmt werden. Die Kenntnis des Stoffaufbaues eines niedergeschmolzenen Reaktorcores ist die notwendige Voraussetzung, um theoretische Abschätzungen des zeitlichen Verlaufs eines Coreschmelzenunfalles durchführen zu können.

Da bei den integralen Coreschmelzen-Experimenten die Komponenten UO_2 , Zry und Stahl von Anfang an alle gleichzeitig anwesend sind, haben die beim Hochheizen von Coriumproben entstehenden "Zwischenprodukte" z.T. eine andere chemische Zusammensetzung als bei einem hypothetischen Coreschmelzenunfall bzw. entstehen in anderen Mengenverhältnissen. Wie umfangreiche Vorversuche mit UO_2 , Zry und Stahl aber gezeigt haben, wird das Reaktionsverhalten bei hohen Temperaturen und besonders das Schmelzverhalten allein durch die Konzentration und den Oxidationsgrad der Komponenten bestimmt /26/. Ob eine einzige homogene Schmelze (metallisch, oxidisch) oder zwei nicht mischbare Schmelzen (metallisch und oxidisch) entstehen sowie die Phasenzusammensetzungen der erstarrten Schmelzen, hängt nur von der integralen chemischen Zusammensetzung der Schmelzproben ab. Auch das Abdampfverhalten der Coriumproben beim vollständigen Aufschmelzen wird dadurch nicht wesentlich beeinflusst.

Es werden auch bei einem Coreschmelzenunfall während der Aufheiz- und Abschmelzperiode chemische Wechselwirkungen zwischen Stahl und Zircaloy stattfinden, z.B. an den Kontaktstellen der Abstandshalter (Inconel, Stahl) oder anderer Stahleinbauten mit den Zry-Hüllrohren, die zum lokalen Versagen einzelner Brennstäbe führen können. Der Abschmelzvorgang der Brennstäbe bzw. das Aufschmelzen des Reaktorcores werden aber dadurch nicht wesentlich beeinflusst, da der Stahlanteil im Core relativ klein ist. Das Reaktions- und Schmelzverhalten der Brennstäbe werden zu diesem Zeitpunkt eines Coreschmelzenunfalls, d.h. vor dem Zusammenbrechen des Reaktorcores, daher im wesentlichen durch die Phasenverhältnisse in dem System U-Zr-O bestimmt /9,12/, die jedoch nicht Gegenstand dieser Untersuchungen waren.

Erst nach dem Zusammenbrechen des Reaktorcores - infolge Versagens der Brennelement-Trageplatte - kommt es dann auch zu stärkeren chemischen Wechselwir-

kungen der z.T. noch festen sowie der flüssigen UO_2/Zr -Phasen mit den Core-einbauten aus Stahl. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung entspricht das zusammengebrochene Reaktorcore im wesentlichen dem des Corium-Al, das als Ausgangszusammensetzung für diese Untersuchungen dient. Das Corium-A reichert sich im weiteren Verlauf des Coreschmelzenunfalles vorwiegend aus Stahl an und verändert so seine Zusammenstzung in Richtung auf Corium-E.

Wie die Versuchsergebnisse mit Corium zeigen, hängt das Reaktions- und Schmelzverhalten der LWR-Corekomponenten UO_2 , Zry und Stahl stark von deren Konzentration und/oder dem Oxidationsgrad des Zry und Stahles ab. Erste flüssige Phasen bilden sich ab etwa $1350^{\circ}C$ an der Kontaktstelle Zry/Stahl und unterhalb $1500^{\circ}C$ auch an der Hüllrohrinnenseite durch Reaktionen mit dem Oxidbrennstoff. Bei der Oxidation des Zry-Hüllrohres, d.h. bei Anwesenheit einer ZrO_2 -Deckschicht verschiebt sich sowohl an der Innen- als auch an der Außenseite der Reaktions- und Schmelzbeginn zu höheren Temperaturen /24/. Je nach Stahlgehalt und/oder Oxidationsgrad der LWR-Corekomponenten erhält man eine homogene oder heterogene Schmelze. Bei einer Schmelze entsprechend der Ausgangszusammensetzung von Corium-Al kommt es zu einer Entmischung in eine oxidische und metallische Schmelze. Durch weiteres Auflösen von Stahl ($CoriumAl \rightarrow Corium-E1$) verschwindet die Entmischung und es bildet sich eine homogene, weitgehend metallische Schmelze. Wenn jedoch ein erheblicher Teil des Zry als ZrO_2 in die Schmelze gelangt ($ZrO_2 > 50$ Gew.%) bzw. sich das Zry unter oxidierenden Versuchsbedingungen aufoxidiert ($Corium-E1 \rightarrow Corium-E2$; teilweise oxidiertes Corium), kommt es wieder zu einer Entmischung in eine oxidische und metallische Schmelze. Bei vollständiger Oxidation des Zry und Stahles ($Corium-E2 \rightarrow Corium-E3$; vollständig oxidiertes Corium) verschwindet die Entmischung wieder unter Bildung einer homogenen oxidischen Schmelze.

Wie Experimente zur Oxidation von Corium in Luft und Wasserdampf gezeigt haben, ist die vollständige Oxidation des Zry und des Stahles bei einem hypothetischen Coreschmelzenunfall sehr unwahrscheinlich. Die Kinetik der Stahloxidation ist im Vergleich zu der Zirkoniumoxidation - auch bei hohen Temperaturen ($\geq 1600^{\circ}C$) - langsam. Es ist außerdem zu berücksichtigen, daß die "Oxidationsgeschwindigkeit", neben der Temperatur und Zeit, hauptsächlich durch das Sauerstoffangebot an der Schmelzoberfläche bestimmt wird. Eine mögliche "Schlackenbildung" auf der Schmelzoberfläche oder eine oxidische Schmelze als Deckschicht kann den Sauerstofftransport zu der Metallschmelze erheblich behindern. Darüberhinaus wird die Schmelze durch chemische

Wechselwirkungen mit dem Reaktordruckbehälter (RDB) stetig an metallischen Phasen angereichert. Außerdem ist zu beachten, daß sowohl die Oxidation als auch die Phasenbildung in der Schmelze von der Schmelzbewegung, d.h. der Thermohydraulik, beeinflusst werden kann.

Die integralen Schmelzexperimente mit Corium haben ergeben, daß oberhalb 2500°C nur flüssige Phasen auftreten, unabhängig vom Oxidationsgrad der Komponenten. Die Temperaturen, die zum erstmaligen, vollständigen Aufschmelzen von Corium benötigt werden, sind teilweise deutlich höher als zum Wiederaufschmelzen von erstarrtem Corium.

Die z.T. erheblich niedrigeren Schmelztemperaturen von Corium im Vergleich zu UO_2 und die z.T. hohen Abdampfraten mit Gewichtsverlusten bis zu 30%, speziell beim Schmelzen von Corium-El, können u.U. für die Aufstellung von Energiebilanzen im Reaktordruckbehälter von Bedeutung sein. Neben der Wärmeleitung und Wärmestrahlung kommt auch die Verdampfung und Kondensation als Wärmetransportmechanismus in Frage. Bei den Corium-Schmelzexperimenten wurden bisher keine Spaltprodukte und Absorbermaterialien berücksichtigt. Besonders die Spaltprodukte dürften aufgrund ihrer geringen Konzentration das integrale Schmelzverhalten nicht wesentlich beeinflussen. Sie können aber einen indirekten Einfluß auf den Abschmelzvorgang von einzelnen Brennstäben bzw. ganzer Stabbündel und damit eventuell auf den Verlauf eines Coreschmelzenunfalles haben. Die Spaltprodukte sind die Hauptwärmequellen und damit die Ursache für die Temperatursteigerung im Reaktorcore nach dem Ausfall sämtlicher Kühleinrichtung. Je größer der Abbrand der Brennelemente ist desto größer ist die Spaltproduktkonzentration und damit auch die Wärmeproduktion in den Brennstäben. Nach dem mechanischen und/oder chemischen Versagen der Zry-Hüllrohre wird bereits ein Teil der Spaltprodukte freigesetzt. Die Kenntnis des Reaktionsverhaltens der Spaltprodukte oder die Spaltproduktfreisetzung während der Abschmelzperiode ist deshalb für den zeitlichen Ablauf eines Coreschmelzenunfalls von großer Bedeutung.

In weiterführenden Untersuchungen sollte auch das chemische Verhalten von flüssigem Corium gegenüber Beton systematisch ermittelt werden, da es nach den bisherigen theoretischen Abschätzungen zum Versagen des RDB kommt /1/. Insbesondere sollte die "Eindringgeschwindigkeit" von flüssigem Corium in kalten Beton ermittelt werden. Durch das Auflösen von Beton wird die Spaltproduktkonzentration in der Schmelze und damit die spezifische Leistungsdichte verringert, was zum Erstarren der Schmelze bereits im Containment

führen kann. Wie erste Versuchsergebnisse mit Corium und Beton zeigen, kommt es zur Bildung einer metallischen und oxidischen Schmelze, die nicht mischbar sind. UO_2 und Zr in Form von ZrO_2 sind in der Oxidschmelze gelöst /28/.

Danksagung

Die umfangreichen Schmelzexperimente wurden von Herrn K. Kurz und die metallographischen Arbeiten von den Herren H. Metzger und B. Scheckel durchgeführt. Ein Teil der Mikrosondenuntersuchungen erfolgte durch Herrn H. Strömann. Die zahlreichen chemischen Analysen wurden von Frau Dr. H. Schneider und Mitarbeitern durchgeführt. Den genannten Personen sei hiermit für die Unterstützung gedankt.

7. Literatur

- /1/ N.C.Rasmussen et al; USAEC - Reactor Safety Study; An Assessment of Accident Risks in U.S. Commercial Nuclear Power Plants, WASH-1400 (Draft), Aug. 1974
- /2/ E.F.Juenke, J.F.White; GEMP-731 (1970)
- /3/ David L.Morrison et al.; BMI-1910 (1971)
- /4/ Core Meltdown Experimental Review, Chapter 4: Chemical and Physical Processes of Reactor Core Meltdown by D.A. Powers, SAND 74-0382 (1975)
- /5/ M.Peehs; IAEA-SM-190/10, Wien (1974)
- /6/ R.Skoutajan; unveröffentlichte Ergebnisse
- /7/ P.Hofmann et al.; in KFK 2101 (1974), Seite 113-145
- /8/ S.Hagen; KFK-Nachrichten 3/1975, Seite 45-49
- /9/ C.Politis; KFK 2167 (1975)
- /10/ P.Hofmann, C.Politis; Reaktortagung 1975, Nürnberg, Kerntechnische Gesellschaft im Deutschen Atomforum, ZAED
- /11/ P.Hofmann, H.Holleck, C.Politis, A.Skokan; KFK-Nachrichten 3/1975, Seite 50-57
- /12/ P.Hofmann, H.Holleck, C.Politis, A.Skokan; KFK 2242 (1976)
- /13/ P.Hofmann, A.Skokan; Reaktortagung 1976, Düsseldorf, Kerntechnische Gesellschaft im Deutschen Atomforum, ZAED
- /14/ A.Skokan, H.Holleck, C.Politis; Reaktortagung 1975, Nürnberg, Kerntechnische Gesellschaft im Deutschen Atomforum, ZAED
- /15/ C.Politis; Reaktortagung 1976, Düsseldorf, Kerntechnische Gesellschaft im Deutschen Atomforum, ZAED
- /16/ S.Nazaré, G.Ondracek, B.Schulz; KFK 2217 (1975)
- /17/ H.Körber, K.L.Barth, H.Unger; IKE-Bericht K-33 (1973) Universität Stuttgart
- /18/ H.Albrecht, D.Perinic; in KFK 2101 (1974) Seite 146
- /19/ H.Albrecht et al.; 2. PNS-Halbjahresbericht 1974, KFK 2130 (1975), Seite 251
- /20/ H.Albrecht et al.; 1. PNS-Halbjahresbericht 1975, KFK 2195 (1975), Seite 318

- /21/ H.Schneider, Ch.Gosgnach; KFK 2227 (1975)
- /22/ M.W.Mallet et al.; BMI-1210 (1957)
- /23/ M.Hansen; Constitution of Binary Alloys,
Mc Graw Hill, New York (1958)
- /24/ M.R.Warren et al.; Journ. of Nucl. Mat., Vol.58 (1975) No.2, S. 185
- /25/ E.M.Levin et al.; Phase Diagrams for Ceramists (1964),
Supplement (1969), The American Ceramic Society, Ohio
- /26/ P.Hofmann; unveröffentlichte Versuchsergebnisse
- /27/ S.Nazaré; persönliche Mitteilung
- /28/ A.Skokan; persönliche Mitteilung