

Börne Rensing

**Untersuchungen zum Wechselwirkungsverhalten
keramischer Schutzschichten und Betonen
mit Hochtemperatur-Metallschmelzen**

Untersuchungen zum Wechselwirkungsverhalten keramischer Schutzschichten und Betonen mit Hochtemperatur-Metallschmelzen

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen
Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen
Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Börne Rensing

aus

Gummersbach

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kurt Kugeler
Univ. Prof. Dr.-Ing. Hermann Unger

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2004

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek
online verfügbar.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik der Fakultät für Maschinenwesen an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Kugeler danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und die freundliche Übernahme des Referats sowie für seine Unterstützung und Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Unger gilt mein Dank für die nette und äußerst hilfreiche Übernahme des Korreferats und Herrn Prof. Dr.-Ing. El-Magd für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Herrn Dr. Alkan danke ich insbesondere für die zahlreichen Diskussionen, fachlichen und vertrauensvollen Dialoge und die kontinuierliche Unterstützung meiner Arbeit.

Weiterer Dank gebührt neben der Lehrstuhlleitung den damals am LRST beschäftigten Kolleginnen und Kollegen, den studentischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sowie allen, die im Rahmen ihrer Examens-, Diplom- und Studienarbeiten am Lehrstuhl tätig waren und mit zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Mit diesen Personen verband mich weit mehr als nur eine Zeit sehr konstruktiver Zusammenarbeit und außerordentlich guter Arbeitsatmosphäre, die wir pflegten. Zu vielen dieser Menschen hält der freundschaftliche Umgang weiterhin an.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Anja und meinem Bruder Eike für Ihre tatkräftige und konstruktive Unterstützung und Aufmunterungen, besonders in der Phase des Zusammenschreibens. Ebenso danke ich meinen Eltern, die mir das Studium des Maschinenbaus ermöglichten und mir jederzeit zur Seite standen.

Aachen im Februar 2005

Börne Rensing

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	V
1 EINLEITUNG	1
2 ANALYSE VON KERNSCHMELZUNFÄLLEN	5
2.1 SICHERHEITSKONZEPT DEUTSCHER DRUCKWASSERREAKTOREN	5
2.2 PROBLEMATIK DER NACHZERFALLSWÄRMEPRODUKTION	8
2.3 ABLÄUFE VON KERNSCHMELZUNFÄLLEN	11
3 INNOVATIVE, NUKLEARE KRAFTWERKS KONZEPTE	23
3.1 UNTERSCHIEDLICHE REAKTORKONZEPTE	24
3.2 EUROPÄISCHER DRUCKWASSERREAKTOR – EPR	28
4 KONSTITUTION VON KERNSCHMELZEN	35
4.1 ERWARTETE CHARAKTERISTIKA VON REALEN KERNSCHMELZEN	35
4.2 VERWENDETE REFERENZSCHMELZEN IM RAHMEN DER VERSUCHE	38
5 AUFGABENSTELLUNG - VERSUCHE UND NACHUNTERSUCHUNGEN	45
5.1 VORÜBERLEGUNGEN UND AUFGABENSTELLUNG	45
5.1.1 ANMERKUNGEN ZU WERKSTOFFTECHNISCHEN ZUSAMMENHÄNGEN	46
5.1.2 ANMERKUNGEN ZU WÄRMETECHNISCHEN ZUSAMMENHÄNGEN	49
5.2 VERSUCHSÜBERSICHT UND VERSUCHSPARAMETER	52
5.2.1 UNTERSUCHUNGEN ZUM VERHALTEN VON ZrO_2 -SCHUTZSCHICHTEN IN WECHSELWIRKUNG MIT METALLISCHER KERNSCHMELZE	53
5.2.2 UNTERSUCHUNGEN ZUM OPFERSCHICHTVERHALTEN (BETONE) IN WECHSELWIRKUNG MIT METALLISCHER KERNSCHMELZE	56

5.3	DAS NACHUNTERSUCHUNGSPROGRAMM	57
5.3.1	MAKROSKOPISCHE ANALYSEN	59
5.3.2	PROBENNAHME UND PROBENPRÄPARATION	59
5.3.3	MIKROSKOPISCHE ANALYSEN	60
6	UNTERSUCHUNGEN ZUM VERHALTEN VON ZrO_2-SCHUTZSCHICHTEN	61
6.1	GRUNDLAGEN ZU DEN VERSUCHSANALYSEN	61
6.1.1	RELEVANTE SINTERMECHANISMEN	61
6.1.2	STABILITÄT VON ZIRKONIUMDIOXID GEGENÜBER METALLSCHMELZEN	63
6.2	ANALYSEN ZUR EIGNUNG UNGESINTERTER ZrO_2 -STAMPFMASSE	67
6.2.1	DURCHGEFÜHRTE UNTERSUCHUNGEN	68
6.2.2	ERGEBNISSE DER ANALYSEN UND BEOBACHTUNGEN	78
6.3	ANALYSE DER LANGZEIT-STABILITÄT DIVERSE ZrO_2 -KERAMIKEN	79
6.3.1	DURCHGEFÜHRTE UNTERSUCHUNGEN	80
6.3.2	ERGEBNISSE DER ANALYSEN UND BEOBACHTUNGEN	93
6.4	ANALYSE DER SCHUTZSCHICHTSTABILITÄT UNTER EXTREMEN BEDINGUNGEN	94
6.4.1	DURCHGEFÜHRTE UNTERSUCHUNGEN	94
6.4.2	ERGEBNISSE DER ANALYSEN UND BEOBACHTUNGEN	98
6.5	GESAMTBEWERTUNG DER ANALYSEN UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	102
7	UNTERSUCHUNGEN ZUM OPFERSCHICHTVERHALTEN (BETONE)	107
7.1	GRUNDLAGEN ZU DEN VERSUCHSANALYSEN	107
7.1.1	VORÜBERLEGUNGEN ZUR BETONEROSION	107
7.1.2	VERSUCHSABLAUF UND UNTERSUCHTE BETONE	108
7.2	ANALYSEN ZUM EROSIONSVRHALTEN VON KONSTRUKTIONSBETONEN	111
7.2.1	ANALYSE DER ERSTARRTEN METALLSCHMELZE	111
7.2.2	ANALYSE DER BETONEROSION UND -EIGENSCHAFTEN	112
7.2.3	ANALYSE DER FEUERFESTSTEINE UND SEKUNDÄRMATERIALIEN	116
7.3	ANALYSEN ZUM EROSIONSVRHALTEN VON BORSILIKAT-GLAS-BETONEN	117
7.3.1	ANALYSE DER ERSTARRTEN METALLSCHMELZE	117
7.3.2	ANALYSE DER BETONEROSION UND -EIGENSCHAFTEN	118
7.3.3	ANALYSE DER FEUERFESTSTEINE UND SEKUNDÄRMATERIALIEN	120

7.4	ANALYSEN ZUM EROSIONSV ERHALTEN VON EISENOXID-BETONEN	121
7.4.1	ANALYSE DER ERSTARRTEN METALLSCHMELZE	121
7.4.2	ANALYSE DER BETONEROSION UND -EIGENSCHAFTEN	122
7.4.3	ANALYSE DER FEUERFESTSTEINE UND SEKUNDÄRMATERIALIEN	125
7.5	GESAMTBEWERTUNG DER ANALYSEN UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	125
8	ZUSAMMENFASSUNG	131
9	LITERATURVERZEICHNIS	135
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	147
	TABELLENVERZEICHNIS	151
	ANHANG	153

Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
BMWA	Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit
BSG	Borsilikatglasreicher Opferbeton
CARLA	Centrale Anlage zum Rezyklieren leichtradioaktiver Abfälle
COMAS	Corium on Material Surfaces
CORESA	Corium Interactions with Refractory and Sacrificial Materials
EPR	European Pressurized Water Reactor
EO	Eisenoxidreicher Opferbeton
GERTA	Großtechnische Einrichtung zum Rezyklieren toxischer Abfälle
HTSC	High Temperature Simulant Corium
LCS	Limestone Common Sand
MCCI	Molten Corium Concrete Interaction
PZ	Portlandzement
RDB	Reaktordruckbehälter
REF	Referenz-Konstruktionsbeton
RSK	Reaktor-Sicherheits-Kommission
TZ	Tonerdezement

1 Einleitung

Die gesicherte, weltweite Energieversorgung unter Berücksichtigung ökonomischer Interessen sowie ökologischer Aspekte gehört zu den größten Herausforderungen unserer Zeit. Im Hinblick auf die global diskutierte CO₂ Problematik (Treibhauseffekt) spielt die Kernenergie im Bereich der elektrischen Energieerzeugung in Zukunft weiterhin eine große Rolle. Wenn auch in einigen westeuropäischen Ländern ein Ausstieg aus der Kernenergienutzung diskutiert wird und in der Bundesrepublik Deutschland bereits beschlossen wurde, wird künftig vor allem im asiatischen und afrikanischen Raum mit einem Zuwachs gerechnet. Aber auch in Europa stehen Entscheidungen zum Ersatz alter Kraftwerke an. So fiel beispielsweise in Finnland 2002 die Entscheidung, ein fünftes Kernkraftwerk zur Sicherungen der Grundlast bei steigendem Strombedarf zu bauen.

Das Problem der CO₂-Emissionen bei Nutzung fossiler Energieträger, die hohen Kosten bei der regenerativen Energieerzeugung sowie die viel diskutierten Sicherheitsaspekte bei der Kernenergienutzung zeigen, dass keine der Energieversorgungsoptionen eine optimale Lösung anbietet.

Bezüglich der Verbesserung der Sicherheit bei der nuklearen Energiebereitstellung wird weltweit eine Reihe von Lösungsmöglichkeiten vorgeschlagen und untersucht. Diese zielen auf Anlagen ab, bei denen es keinesfalls zu einer Freisetzung von Spaltprodukten kommen kann und auch im Falle hypothetischer Störfälle die Folgen auf die Anlage selbst beschränkt bleiben [70].

Generell werden bei der globalen Entwicklung von nuklearen Kraftwerken zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zum einen wird die Idee von inhärent schmelzsicheren Reaktoren untersucht, die aufgrund ihrer Auslegung eine Kernschmelze unmöglich machen (z.B. der Hochtemperatur-Reaktor, HTR). Zum anderen werden alternativ innovative Reaktorkonzepte erforscht, die auf Basis vertrauter, bestehender Anlagen entwickelt werden. Hierzu gehört unter anderem die Neuentwicklung des Druckwasserreaktors EPR (European Pressurized Water Reactor). Neben der Optimierung der jetzt schon extrem niedrigen Eintrittswahrscheinlichkeit einer Kernschmelze soll hier die Beherrschbarkeit schwerer Kernschmelzunfälle sichergestellt werden.

Bei Reaktoren, die gemäß dem zweiten Ansatz entwickelt werden, ist eine Kernschmelze nicht mit absoluter Sicherheit auszuschließen. Somit muss dieser Fall durch entsprechende Maßnahmen abgesichert werden. Nach einem postulierten Kernschmelzunfall mit Versagen des Reaktordruckbehälters (RDB) im LWR (Leichtwasserreaktor) kommt es zwangsläufig zu Wechselwirkungen der Kernschmelze mit Strukturmaterialien in und unterhalb der Reaktorgrube. Für existierende Anlagen sind Wechselwirkungen mit dem Konstruktionsbeton in der Reaktorgrube zu erwarten. Bei dem oben benannten EPR-Konzept mit Kernrückhaltevorrichtungen (Corecatchern) wird die Kernschmelze dagegen in Kontakt mit speziellen Opfer- und Schutzmaterialien kommen.

Zur Verbesserung des entsprechenden Kenntnisstandes über die möglichen Wechselwirkungen mit Kernschmelzen sind Versuche unter möglichst realistischen Bedingungen notwendig. Im Rahmen des bisherigen vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) geförderten CORESA-Projektes (CORium on REfractory and SAcrificial materials) wurden dazu Versuche im Labor- und Großmaßstab durchgeführt.

Das CORESA-Versuchsprogramm umfasst einerseits großmaßstäbliche Experimente unter repräsentativen Bedingungen mit Schmelzemassen von mehreren Tonnen und andererseits Laborversuche mit Simulaten und realen Coriumschmelzen. In Letzteren werden vor allem Materialaspekte sowie grundlegende Phänomene untersucht.

Die vorliegende Arbeit ist Teil der Aktivitäten des Forschungsprojektes CORESA. Ziel und Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Dokumentation und Bewertung der werkstoffkundlichen Untersuchungsergebnisse der CORESA Versuche. Die materialwissenschaftlichen Aspekte von Schutz- und Opferschichten in Kontakt mit Metallschmelzen, die bei einem Kernschmelzunfall auftreten könnten, werden ausführlich beschrieben und daraus Empfehlungen abgeleitet.

Zunächst wird das Sicherheitskonzept bestehender, deutscher Druckwasserreaktoren als Vertreter von Leichtwasserreaktoren erläutert, um im Anschluss daran über das Problem der Nachzerfallswärmeproduktion auf die Ursachen und möglichen Unfallabläufe, die zur Kernschmelze führen können, einzugehen (Kapitel 2).

Danach werden verschiedene, innovative Kernkraftwerkskonzepte vorgestellt. Am Beispiel des European Pressurized Water Reactor (EPR) werden die Anforderungen zur Beherrschung von Kernschmelzen aufgezeigt und ein Lösungsansatz zur Schmelzerückhaltung beschrieben (Kapitel 3).

Die grundlegende Basis für die Bewertung der zu untersuchenden Wechselwirkungen mit Schutz- und Opfermaterialien sind die Eigenschaften und mögliche Zusammensetzung von Kernschmelzen. Aus diesem Grund werden dazu sowohl theoretische Überlegungen als auch Erfahrungen aus der Praxis diskutiert. Daraus abgeleitet werden Generierung und Zusammensetzung der im Rahmen der Versuche verwendeten Schmelzetypen erörtert (Kapitel 4).

Explizit werden die Anforderungen an Schutz- und Opfermaterialien aufgezeigt und ein Überblick über das durchgeführte Versuchsprogramm sowie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Nachuntersuchungen erläutert (Kapitel 5).

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die ausführliche Beschreibung der werkstoffkundlichen Nachuntersuchung zu den experimentellen Versuchen im Labor- und Großmaßstab. Unterschieden werden die Versuche zum Wechselwirkungsverhalten von Metallschmelzen mit Schutzschichten (Kapitel 6) und die zum Verhalten mit Opferschichten (Kapitel 7). Ziel ist die qualitative und quantitative Erfassung der physikalisch-chemischen Phänomene bei der Wechselwirkung der metallischen Phase von Kernschmelze mit Struktur-, Schutz- und Opfermaterialien. Die Erkenntnisse zur Eignung der untersuchten Schutzschichten werden bewertet und die Auswirkungen auf die Opferschichten verdeutlicht.

Die zusammenfassende Gesamtbewertung bildet den Abschluss dieser Arbeit und stellt die Eignung der untersuchten Schutz- und Opferschichten dar (Kapitel 8).

2 Analyse von Kernschmelzunfällen

Für die Analyse von Kernschmelzunfällen ist die Wahl eines Druckwasserreaktors sinnvoll, da die meisten Betrachtungen zum Kernschmelzen für Druckwasserreaktoren durchgeführt wurden und hierzu eine belastbare Datenbasis vorliegt. Bevor die Nachzerfallswärmeproduktion als zentrales Problem der Kerntechnik beschrieben wird und mögliche Unfallabläufe am Beispiel von TMI (Three-Mile-Island) diskutiert werden, soll zunächst kurz das Sicherheitskonzept heutiger, deutscher Druckwasserreaktoren als Vertreter von Leichtwasserreaktoren behandelt werden.

2.1 Sicherheitskonzept deutscher Druckwasserreaktoren

Das eigentliche Gefährdungspotential eines Kernkraftwerkes stellt das Aktivitätsinventar im Kern und im Brennelemente-Lagerbecken dar. Daher sind der Primärkreis und das BE-Lagerbecken von einem halbkugelförmigen Stahlsicherheitsbehälter umgeben, der auch bei Störfällen eine unzulässige Aktivitätsfreisetzung verhindern soll. Eine weitere Schutteinrichtung ist eine bis zu 2 m dicke Stahlbetonhülle, die die Anlage gegen Einwirkungen von außen schützt.

In den 70er Jahren wurde eine Sicherheitsstrategie („defense-in-depth“, [27]) entwickelt, die heute aus vier Sicherheitsebenen besteht (Abb. 2.1). Diese dient als Vorgabe für das übergeordnete Ziel der Reaktorsicherheit, die Anlagenumgebung vor der Freisetzung radioaktiver Stoffe zu schützen.

Die **erste Sicherheitsebene** umfasst Maßnahmen des Qualitätsstandards und der Qualitätssicherung. Hierbei sind insbesondere die Anforderungen an die hohe Qualität der nuklearen Anlagenteile und die hohe Qualifikation des Betriebspersonals zu nennen. Hierdurch soll vor allem ein störungsfreier Normalbetrieb gewährleistet werden.

Ziel der **zweiten Sicherheitsebene** ist die Begrenzung von Betriebsstörungen und die Rückführung der Anlage in den bestimmungsgemäßen Betrieb. Inhärente Sicherheitseigenschaften beziehungsweise spezielle Regel- und

Schutzeinrichtungen begrenzen Betriebsstörungen unmittelbar. Die Auslegung erfolgt derart, dass alle Betriebszustände einen negativen Temperatur- und Dampfblasenkoeffizienten aufweisen. Somit können Leistungsexkursionen, wie sie 1986 in Tschernobyl stattgefunden haben, physikalisch ausgeschlossen werden. Wichtigste Schutzeinrichtung ist das Reaktorschutzsystem, das alle wichtigen Anlagenparameter wie Leistung, Primärkreisdruck und Drehzahl der Hauptkühlmittelpumpen überwacht und bei Betriebsstörungen automatisch Schutzmaßnahmen, wie zum Beispiel die Abschaltung des Reaktors, auslöst.

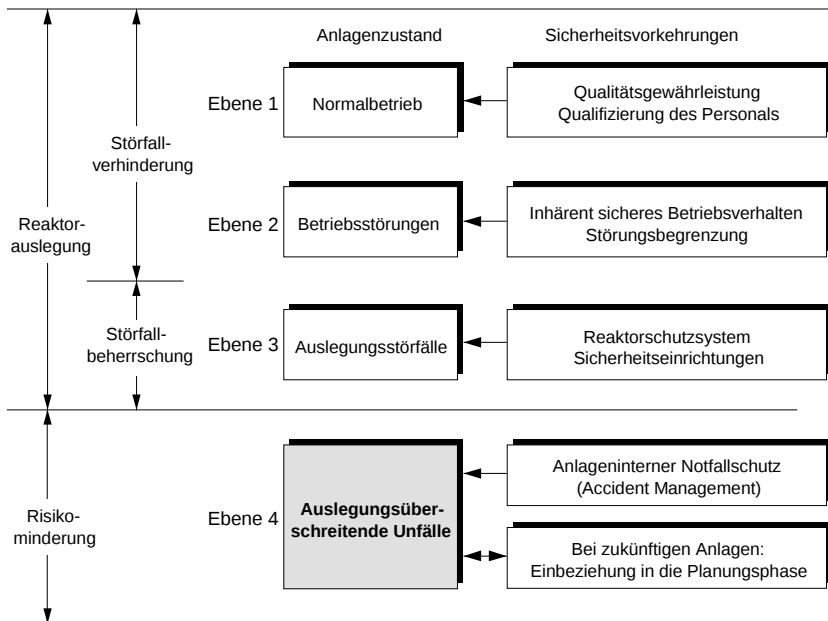


Abb. 2.1 Mehrstufenkonzept zur Sicherheitsvorsorge in Kernkraftwerken [27]

In der **dritten Sicherheitsebene** sind umfangreiche passiv und aktiv wirkende Einrichtungen (Abb. 2.2) zur Beherrschung eines Störfalls vorhanden. Sie werden durch das Reaktorschutzsystem ausgelöst und greifen weitgehend automatisch ein, um den Spaltprodukteinschluss aufrechtzuerhalten und die mit einem Störfall verbundenen Folgen zu begrenzen. Dabei werden determinierte Störfälle (Auslegungsstörfälle) aufgrund von Einwirkungen von außen (Erdbeben, Flugzeugabsturz, Explosionsdruckwelle) und von innen (Kühlmittelverlust-

störfall, Speisewasserverluststörfall, Bruch der Frischdampfleitung, Reaktivitätsstörungen) zugrunde gelegt.

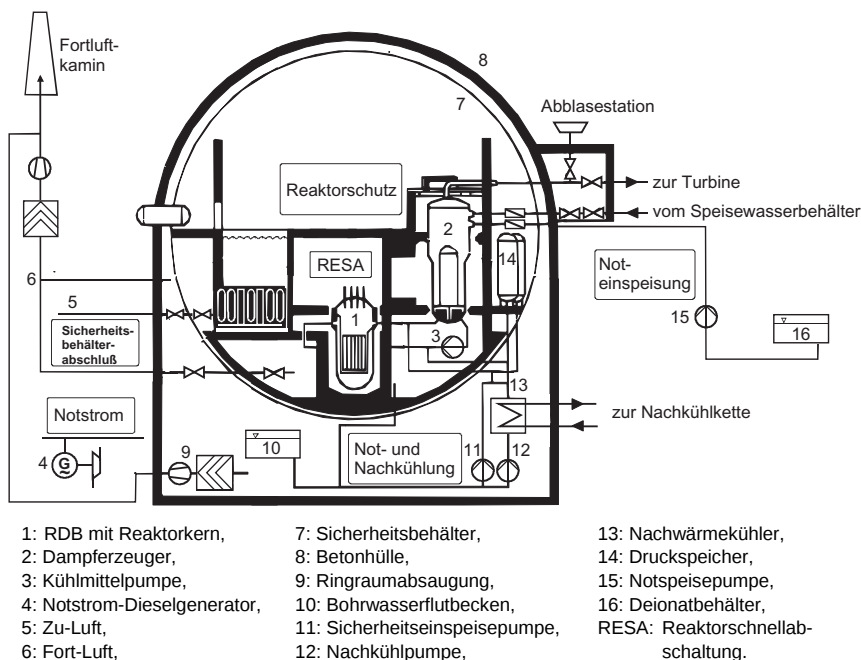


Abb. 2.2 Sicherheitstechnische Einrichtungen des Druckwasserreaktors [82]

Der ursprünglich auf einer „klassischen Sicherheitsanalyse“ basierenden, sicherheitstechnischen Auslegung eines Reaktors nach drei Sicherheitsebenen wurde eine **vierte Sicherheitsebene** hinzugefügt. Sie umfasst die Beherrschung auslegungsüberschreitender Abläufe. So ist es nach der Deutschen Risikostudie Phase B [73] aufgrund sicherheitstechnischer Reserven auch nach Überschreiten der Auslegungsgrenzen mit anlageninternen Notfallmaßnahmen noch möglich, ein Kernschmelzen zu verhindern beziehungsweise die Folgen eines Kernschmelzunfalls zu begrenzen. Diese Maßnahmen umfassen dabei den flexiblen Einsatz von Sicherheits- und Betriebssystemen, die im Notfall ausgefallene Sicherheitsfunktionen übernehmen. Die Wiederbespeisung und Druckentlastung des Primär- und Sekundärkreislaufes sowie die kontrollierte Druckentlastung des Sicherheitsbehälters bei Kühlmittelverluststörfällen gehören heute zu den wichtigsten, anlageninternen Notfallmaßnahmen. Kann die Anlage durch diese Maßnahmen nicht in einen sicheren Zustand zurückgeführt

werden, so entwickelt sich der nicht beherrschte Störfall zu einem Kernschmelzunfall mit der Freisetzung großer Spaltproduktmengen an die Umgebung [73].

Eine weitere, wesentliche Verbesserung der Sicherheitseigenschaften erhofft man sich daher nicht nur von einer Erhöhung der Redundanzen, sondern von Maßnahmen zur Beherrschung von Kernschmelzunfällen. Für zukünftige, evolutionäre Leichtwasserreaktoren wird diskutiert, schon in der Planungsphase konstruktive Elemente zur Beherrschung von Kernschmelzunfällen zu berücksichtigen. Das heißt Spaltproduktfreisetzungen in die Umgebung auch nach dem Zusammenschmelzen des Kerns zu vermeiden. Einzelheiten zu diesem Vorgehen sind in Kapitel 3 erläutert.

Da eine Kernschmelze bei Reaktoren mit großer Leistungsdichte nicht ausgeschlossen werden kann, werden im Folgenden der Unfallablauf und typische Mechanismen bei der Zerstörung des RDB-Inventars dargestellt, um auf die Konstitution einer möglichen Kernschmelze einzugehen.

2.2 Problematik der Nachzerfallswärmeproduktion

Damit ein sicherer Zustand eines Leichtwasserreaktor-Kerns nach einer planmäßigen Abschaltung, einer Schnellabschaltung oder auch im Fall eines Störfalls gewährleistet werden kann, ist die Abfuhr der Restwärmeerzeugung und somit eine kontrollierte Abkühlung des Reaktors entscheidend. Auch nach dem Abschalten der nuklearen Kettenreaktion durch aktive Abschaltssysteme oder passive Selbstregelmechanismen (beispielsweise negativer Temperaturkoeffizient) wird einerseits aufgrund der schnell abklingenden Spaltungsleistung durch verzögerte Neutronen und andererseits durch den β - und γ -Zerfall der während des Betriebes entstandenen Radionuklide Wärme freigesetzt.

Direkt nach dem Abschalten eines Leichtwasserreaktors kann Nachzerfallswärme etwa 15% der thermischen Reaktorleistung ausmachen. Innerhalb der ersten Minute sinkt diese aber bereits auf circa 6% ab und erreicht nach wenigen Stunden ein nunmehr immer langsamer abfallendes Niveau von rund 1% [104], [60] (Abb. 2.3). Diese Nachzerfallswärme ist im Wesentlichen vom Spaltproduktinventar und damit von der Reaktorleistung (P_{th}) und der Betriebszeit (t_0) beziehungsweise der Historie der eingesetzten Brennelemente abhängig [103].

Aufgrund des exponentiellen Zerfallsgesetzes nimmt sie nach längerer Zeit nur noch sehr langsam ab.

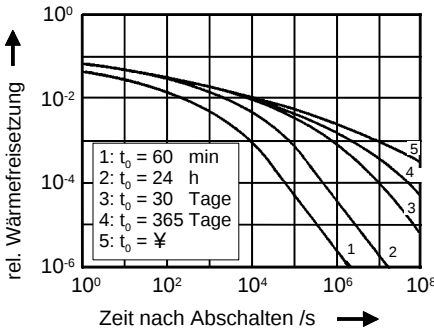


Abb. 2.3 Nachzerfallswärme bezogen auf die thermische Reaktorleistung nach Way-Wigner [101]

Kernbereich dient hierzu als Basis (Abb. 2.4). Berücksichtigt man zunächst alle ein- und austretenden Energieströme, so lässt sich für das Reaktorvolumen V_R

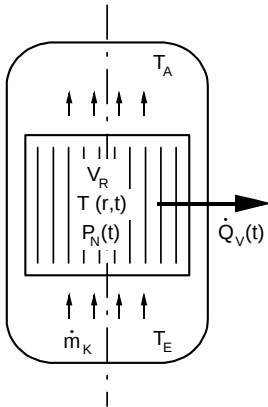


Abb. 2.4 Vereinfachtes Modell zur Bilanzierung des Kernbereiches [64]

Gelingt eine ausreichende Kernkühlung nicht, kommt es infolge der Nachzerfallswärmeproduktion nach dem Verdampfen des Kühlmittels zur unzulässigen Aufheizung der Kernstrukturen und zum Zusammenbrechen des Reaktorkerns.

Im Folgenden wird anhand einfacher Betrachtungen und Bilanzen das Systemverhalten, das heißt die Zustandsänderungen im Reaktor, bei Versagen der Nachzerfallswärmeabfuhr aufgezeigt [64]. Ein stark vereinfachtes wärmetechnisches Modell für den

Kernbereich dient hierzu als Basis (Abb. 2.4). Berücksichtigt man zunächst alle ein- und austretenden Energieströme, so lässt sich für das Reaktorvolumen V_R die instationäre Energiebilanz (2.1) formulieren, wobei ρc die spezifische Wärmespeicherfähigkeit und T die ortsabhängige Temperatur innerhalb des Reaktorvolumens darstellt. P_N beschreibt die im Reaktorvolumen freigesetzte Nachzerfallswärmeleistung. Neben der Wärmeabfuhr über das Kühlmedium $\dot{m}_K \cdot c_K (T_A - T_E)$ wird im allgemeinen Fall außerdem eine Wärmeabgabe durch Verdampfung $\dot{m}_w \cdot r$ des Kühlmediums (meist Wasser) und ein Wärmeverlust $\dot{Q}_V$, der über die Beran-

dungen des Systems abgegeben wird, berücksichtigt:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\int_{V_R} \rho \cdot c \cdot T(\vec{r}) \cdot dV \right) = P_N(t) - \dot{m}_K \cdot c_K (T_A - T_E) - \dot{m}_w \cdot r - \dot{Q}_V \quad (2.1)$$

Um das Problem zu vereinfachen, wird die Ortsabhängigkeit vernachlässigt. Die ortsabhängigen Größen werden durch die Größen $\bar{\rho} \cdot \bar{c}$ und $\bar{T}$ ersetzt, die über das Reaktorvolumen gemittelt werden. Eine Beschreibung der Wärmeverluste durch die Wärmedurchgangszahl k , die wärmeabgebende Oberfläche und die Temperaturdifferenz zur äußeren Wärmesenke

$$\dot{Q}_V = k \cdot A \cdot (\bar{T} - T_U) \quad (2.2)$$

sowie die Beschreibung der Nachzerfallswärmeleistung durch die mittlere Kernleistungsdichte $\bar{L}$, das Volumen und das Verhältnis zwischen Nachzerfallswärmeleistung und Reaktorleistung f_N führen schließlich auf die folgende Differentialgleichung, die die zeitliche Änderung der mittleren Kerntemperatur beschreibt:

$$\frac{d\bar{T}}{dt} = \frac{\bar{L}}{\bar{\rho} \cdot \bar{c}} \cdot f_N(t) - \frac{\dot{m}_K \cdot c_K (T_A - T_E)}{\bar{\rho} \cdot \bar{c} \cdot V} - \frac{\dot{m}_W \cdot r}{\bar{\rho} \cdot \bar{c} \cdot V} - \frac{k \cdot A \cdot (\bar{T} - T_U)}{\bar{\rho} \cdot \bar{c} \cdot V}. \quad (2.3)$$

Es können nun zwei Fälle unterschieden werden.

Fall 1:

Nach Abschalten der Kettenreaktion wird die Nachzerfallswärmeabfuhr durch aktive Kühlsysteme gewährleistet. Hieraus folgt, dass die Brennstofftemperaturen konstant gehalten werden können beziehungsweise abgesenkt werden. Es kommt zu keiner Verdampfung von Kühlwasser. Stehen produzierte und abgeführte Wärme im Gleichgewicht, so gilt:

$$\frac{d\bar{T}}{dt} = 0 \Rightarrow P_N(t) = \dot{m}_K \cdot c_K (T_A - T_E) + \dot{Q}_V. \quad (2.4)$$

Der Reaktor wird abgekühlt, wenn $P_N(t) < \dot{m}_K \cdot c_K (T_A - T_E) + \dot{Q}_V$ gilt.

Fall 2:

Es wird der Ausfall der Nachzerfallswärmeabfuhr postuliert, das heißt die hierfür vorgesehenen Systeme oder Komponenten versagen. Es gilt $\dot{m}_K = 0$ und aus (2.3) folgt:

$$\frac{d\bar{T}}{dt} = \frac{\bar{L}}{\rho \cdot c} \cdot f_N(t) - \frac{\dot{m}_w \cdot r}{\rho \cdot c \cdot V} - \frac{k \cdot A \cdot (\bar{T} - T_U)}{\rho \cdot c \cdot V} . \quad (2.5)$$

Die Kernausslegung der heutigen Leistungsreaktoren ist in der Regel nach wirtschaftlichen und neutronenphysikalischen Gesichtspunkten optimiert. Es handelt sich vorwiegend um große Leistungseinheiten mit hohen Kernleistungsdichten und relativ niedrigem Verhältnis von Kernoberfläche zu Kernvolumen, so dass durch natürliche (selbsttätige) Wärmeabfuhrmechanismen wie Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Naturkonvektion nur wenig Wärme abgeführt werden kann. Es gilt $P_N(t) \gg \dot{Q}_V$. Es kommt zur Verdampfung des Kühlwassers und anschließend zum Aufheizen der Kernstrukturen. Aus Gl. 2.3 lässt sich mit $\dot{Q}_V \approx 0$, $P_N(t) \approx P_0 \cdot 0,062 \cdot t^{-0,2}$ und dem Wasserinventar m_w der zeitliche Temperaturverlauf

$$\bar{T}(t) = \bar{T}_0 + \frac{0,062 \cdot \bar{L}}{\rho \cdot c} \cdot \frac{t^{0,8}}{0,8} - \frac{m_w}{\rho \cdot c \cdot V} \quad (2.6)$$

und bei Annahme einer maximalen Kerntemperatur $T = T_{SCH}$ eine typische Karenzzeit bis zum Einsetzen von Kernschmelzen bestimmen:

$$\tau = \left\{ \left[(T_{SCH} - T_0) + \frac{m_w \cdot r}{\rho \cdot c \cdot V} \right] \frac{0,8 \cdot \rho \cdot c}{0,062 \cdot \bar{L}} \right\}^{1,25} . \quad (2.7)$$

Je höher die mittlere Kernleistungsdichte und je geringer die Wärmespeicherefähigkeit des Kernbereichs und die zur Verfügung stehende Wassermenge, desto schneller kommt es zur Aufheizung des Kerns und damit zum Kernschmelzen. Diese einfachen Bilanzen zeigen, dass es zum Beispiel bei heutigen Druckwasserreaktoren nach Ausfall der Kühlung schon nach etwa einer Stunde zum Kernschmelzen kommen kann. Es handelt sich also um ein thermisch instabiles System.

2.3 Abläufe von Kernschmelzunfällen

Bei bestimmungsgemäßem Abschalten des Reaktors erfolgt die Nachwärmeabfuhr problemlos zunächst über den Speisewasser- und Dampfkreislauf und später nur noch über den Nachkühlkreislauf.

Schwere Störfälle bei Leichtwasserreaktoren mit Bildung ausgedehnter Kernschmelzen haben als Vorbedingung eine über einen längeren Zeitraum unzureichende Wärmeabfuhr aus dem Reaktorkern gemein. Ein Ausfall aller notwendi-

gen Kühl- und Sicherheitssysteme des Kernkraftwerks wäre dafür die Voraussetzung. Kann ein ausreichender Wärmetransport aus dem Kern erst im späteren Verlauf des Störfalls oder gar nicht wieder hergestellt werden, so sind gravierende Kernschäden gegebenenfalls bis hin zum vollständigen Kernschmelzen möglich.

Für den Übergang von Schadenszuständen zu Kernschmelzunfällen wurden unterschiedliche Szenarien zugrunde gelegt, um eine Eintrittswahrscheinlichkeit eben dieser zu ermitteln. Eine unmittelbare Vergleichbarkeit ist durch die Verschiedenheit der Szenarien nicht gegeben. Nach der Deutschen Risikostudie Phase B [73], der als Referenzanlage der Siemens KWU Druckwasserreaktor Biblis B als Basis diente, lassen sich unter dem Aspekt der einleitenden Ereignisse die ablaufenden Störfälle, die zum Kernschmelzen führen können, in zwei Kategorien einteilen [12]:

- Störfälle unter niedrigem Druck im Reaktorkühlkreislauf (z.B. durch Druckverlust des Primärkreises als Folge eines nicht beherrschten Lecks in einer Hauptkühlmittelleitung).
- Störfälle unter hohem Druck (z.B. als Folge des Ausdampfens des Reaktordruckbehälters nach Ausfall der sekundärseitigen Wärmesenke). Der dabei zu betrachtende Systemdruckbereich liegt beim DWR je nach Bruchgröße und Funktion der Druckhalterventile zwischen 0,1 bis etwa 18 MPa [95].

Laut dieser Studien machen die Störfälle bei Niederdruck einen Anteil von circa 88% aus. Sowohl Nieder- als auch Hochdrucksequenzen sollen hier nur im Hinblick auf die Mitbestimmung der Randbedingungen unter denen eine gravierende Kernschädigung mit Bildung von Schmelzeseen auftreten kann, Teil der Untersuchung sein.

Die genannten, beiden Kategorien unterscheiden sich im Wesentlichen durch das unfallauslösende Ereignis und die zeitliche Abfolge des Kernschmelzunfalls. Der Unfallablauf selbst lässt sich in die folgenden **vier Phasen** einteilen:

Durch die gestörte beziehungsweise nicht vorhandene Wärmeabfuhr aus dem Kern kommt es in der **ersten Unfallphase** zur Verdampfung des Wassers im RDB, zur Aufheizung des Kerns und schließlich zum Zusammenschmelzen des Kerns. Die Kernmaterialien stürzen in das Restwasser in der Bodenkalotte. Die zeitliche Dauer zwischen dem Ausfall der Kühlsysteme und der Freilegung des Kerns kann dabei von weniger als einer bis hin zu zehn oder mehr Stunden betragen [95]. In Abb. 2.5 sind die Isothermen der Kerntemperaturen (Kurve 1 bis 4) sowie die Schmelzfrontfortschritte (Kurven 5 bis 7) eingezeichnet. So wird z.B. bei ~34 min erstmalig eine Temperatur von 2400°C überschritten. Außer-

dem ist zu erkennen, dass das Temperaturmaximum, das zunächst noch in der Mitte der unbedeckten Kernzone zu finden ist, mit zunehmender Unfalldauer nach unten wandert. Nach ~35 min beginnt das Schmelzen des Kerns, nach ~52 min sind 80% des Kerns geschmolzen. Zu diesem Zeitpunkt sind etwa 70% des Hüllrohrmaterials oxidiert und die flüchtigen Spaltprodukte sind bereits komplett freigesetzt, so dass die Nachwärmeleistung nur noch zu 70% in der Schmelze freigesetzt wird. Nach ~52 min endet Phase 1 mit dem Absturz der Schmelze in das Restwasser der Bodenkalotte [10].

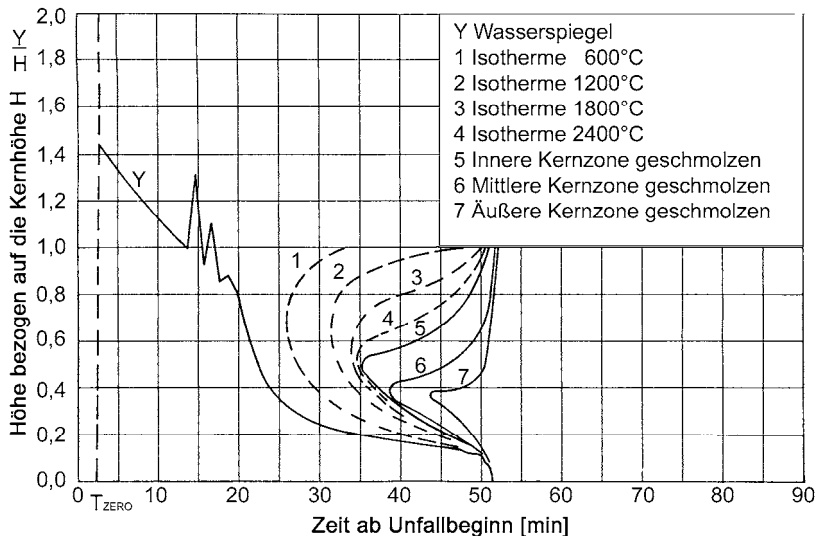


Abb. 2.5 Wasserspiegelverlauf im Reaktordruckbehälter (bezogen auf die Kernhöhe) und Isothermenverläufe im Reaktordruckbehälter [10]

Nach dem Absturz der wärmeproduzierenden Kernmaterialien in die Bodenkalotte verdampft während der **zweiten Unfallphase** das Restwasser in der Bodenkalotte. Die Restwasserverdampfung setzt ~3100 s nach Beginn des Unfalls ein. Unter Berücksichtigung der zu diesem Zeitpunkt in der Schmelze freierwerdenden Nachwärmeleistung von ~55 MW [74] ergibt sich eine Dauer von Phase von 1700 s. Etwa 80 min nach Unfallbeginn befindet sich also nur noch der Schmelzese, ohne Kühlung durch verbliebenes Restwasser, in der Bodenkalotte.

In der Bodenkalotte bildet sich ein Schmelzsee aus. Diese **dritte Phase** wird durch das thermische beziehungsweise mechanische Versagen der Bodenkalotte beendet.

Die **vierte Phase** ist die so genannte Schmelze/Beton-Wechselwirkungsphase. Nach dem Austritt der Schmelze aus dem RDB kommt es zu Wechselwirkungen mit dem Beton der Reaktorgrube und anderen Containmentstrukturen sowie zur Aufheizung des Containments und zur Wasserverdampfung.

Die Vorgänge führen zu einem Druckaufbau im Reaktorschutzgebäude. Ein Überdruckversagen des Reaktorcontainments mit erheblicher Freisetzung von Aktivität ist nach rund vier Tagen zu erwarten, wenn nicht vorher durch eine gezielte Druckentlastung des Gebäudes mit anschließender Ausfilterung von Spaltprodukten für einen Druckabbau gesorgt wird. Parallel zu diesen Vorgängen zerstört das Corium den Beton des Fundamentes weiter und kann gegebenenfalls, je nach Dicke des Fundamentes, nach circa einer Woche in die Bodenbereichsstrukturen eindringen.

Bei allen auslegungsüberschreitenden Störfällen mit einem über einen längeren Zeitraum andauernden Überschreiten der Kerntemperatur von etwa 1173 K und einer Trockenlegung von in der Regel mehr als einem Drittel des Reaktorkerns sind gravierende Kernschäden zu erwarten [95]. In Abb. 2.6 sind die Wechselwirkungen während des Abschmelzvorgangs dargestellt.

Das Materialverhalten bei hohen Temperaturen im Reaktorkern ist aufgrund umfangreicher chemischer Wechselwirkungen durch eine Vielzahl möglicher Mehrstoffsysteme mit niedrigschmelzenden Eutektika gekennzeichnet [95]. Deren Schmelztemperaturen liegen weit unterhalb der der Einzelkomponenten (z.B. UO_2 3123 K). Aus den Steuerstabmaterialien Silber, Indium und Cadmium, den Strukturmaterialien Eisen, Chrom und Nickel (als Inconel-Legierung) sowie den Materialien der Brennstäbe, Uranoxid und Zirkonium, bilden sich Mehrstoffsysteme.

Es ergeben sich drei charakteristische Temperaturbereiche für die Beschreibung der fortschreitenden Kernzerstörung, vgl. Abb. 2.6. Hierbei kennzeichnet die Schattierung auf der Temperaturskala den Bereich zunehmender Wahrscheinlichkeit für die Entwicklung von Kernschmelzeseen.

Mit dem Erreichen der Schmelztemperatur des (Ag, In, Cd)-Absorbermaterials bei etwa 1073 K beginnt die Bildung erster flüssiger Phasen [46]. Dieses flüssige Absorbermaterial reagiert praktisch nicht mit dem Edelstahl des Hüllrohres, da eine chemisch verträgliche Materialpaarung vorliegt (Abb. 2.7) [48]. Aus diesem Grund wird die Schmelze zunächst in den noch intakten Edelstahlhüllrohren zurückgehalten.

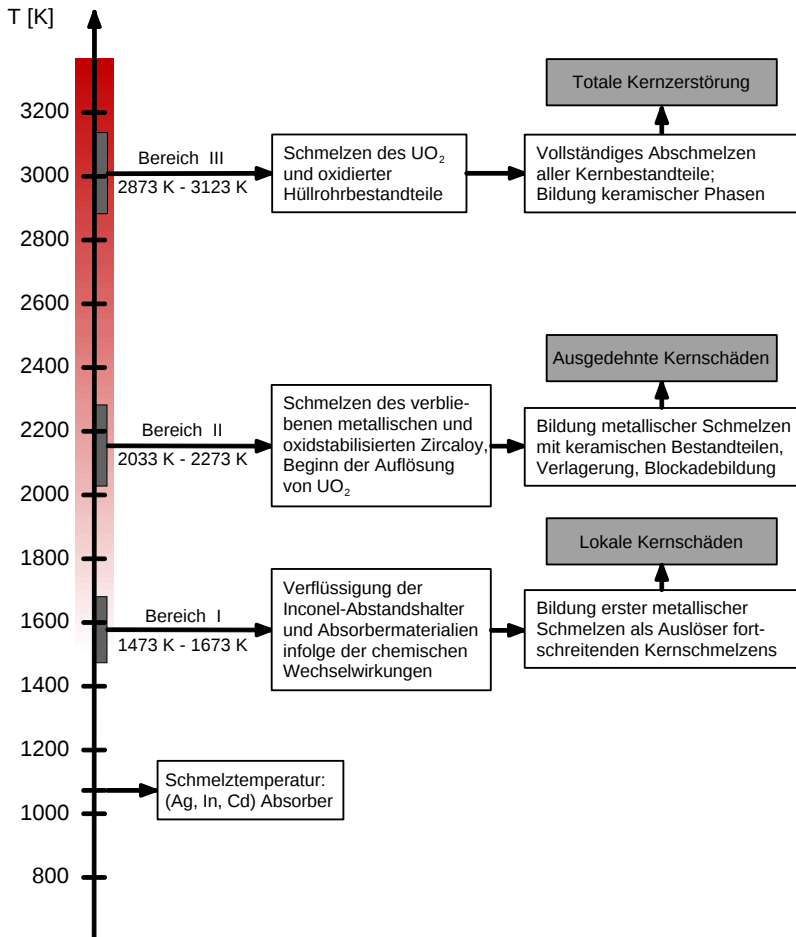


Abb. 2.6 Wechselwirkungen während des Abschmelzvorganges [20], [46], [47]

Bei Temperaturen zwischen 1473 K und 1673 K (vgl. Abb. 2.6, Bereich I) initiieren eutektische Wechselwirkungen zwischen Inconel-Abstandshalter, Edelstahlhüllrohr und Zircaloy-Führungsrohr nun auch eine Zerstörung der Edelstahlhüllen und der Führungsrohre.

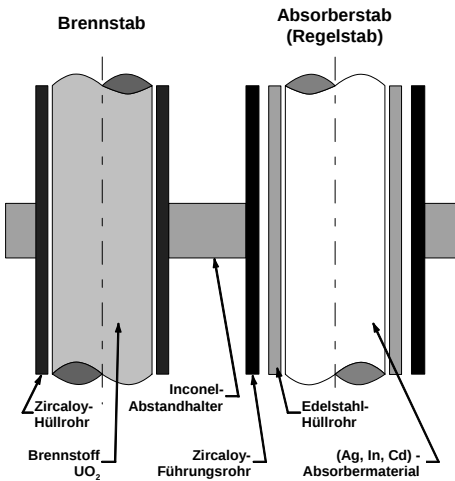


Abb. 2.7 Anordnung der Bündelmateriale beim DWR, Brenn- und Regelstabaufbau

Thermochemische Wechselwirkungen mit den benachbarten Zircaloy-Hüllrohren der Brennstäbe werden durch die folgende Ausbreitung der flüssigen Steuerstabsmaterialien im Bündel angeregt und verursachen somit erste, lokale Kernschäden. Brennstoff kann bereits hier zu einem geringen Teil aufgelöst werden [48]. Dies führt zu einer ersten Aufnahme von Radionukliden in der flüssigen Schmelze. Mit Erreichen des ersten Temperaturbereichs setzt neben der Bildung flüssiger Phasen die stark exotherme Reaktion (2.8) des Wasserdampfes mit dem Zirkonium der Brennstabhüllrohre unter Bildung von Zirkoniumdioxid und Wasserstoff

ein [12]. Letztlich führt dieses zu einem signifikanten, zusätzlichen Wärmeeintrag in den Reaktorkern.



Pro kg oxidierten Zirkoniums werden hierbei 6343 kJ Wärme und 0,0442 kg Wasserstoff freigesetzt. Die Temperatur der Brennstäbe steigt dabei auf etwa 2000°C an. Die freiwerdende Reaktionsenergie bei der Oxidation des gesamten Zirkoniuminventars eines DWR-Kerns würde ausreichen, um diesen vollständig aufzuschmelzen, wodurch die Größenordnung dieser Wärmequelle, die im Maximum etwa 80 MW produziert, veranschaulicht wird [95].

Die verstärkte Auflösung des Urandioxids durch geschmolzenes Zirkaloy beginnt bei Temperaturen oberhalb 2033 K (Bereich II). Der Anteil an keramischer Schmelze steigt mit zunehmender Temperatur weiter an. Werden schließlich Temperaturen von 2873 K bis etwa 3123 K (Bereich III) erreicht, schmelzen mit den keramischen Bestandteilen Urandioxid und Zirkoniumdioxid alle noch verbliebenen Kernmaterialien ab. Mit der Verflüssigung des Brennstoffes werden hierbei nun auch die darin enthaltenen Radionuklide in die flüssige Kernschmelze aufgenommen.

In Abhängigkeit von der nun vorliegenden Zusammensetzung der Kernschmelze und dem Ausmaß der Oxidation der verschiedenen Substanzen können sich nichtmischbare metallische und oxidische Phasen in der Schmelze ausbilden [46]. Die Verteilung der Radionuklide zwischen den Phasen beeinflusst dabei deren spezifische Wärmeerzeugung und somit auch das zu erwartende Temperaturprofil in der Schmelze.

Mit Materialverlagerungen im RDB und der Entstehung größerer Schmelzeansammlungen ist bereits mit dem Auftreten erster, lokaler Schäden während der Aufheizphase des Reaktorkerns zu rechnen. Das Ausmaß der Kernschäden ist von deren Zusammensetzung und Umfang abhängig. Aus der Nachanalyse des geschmolzenen Reaktorkerns des TMI-2-Druckwasserreaktors konnten beispielsweise wesentliche Erkenntnisse über potentielle Pfade der Materialverlagerung und dabei möglicherweise auftretende Schmelzeseen innerhalb des Reaktordruckbehälters gewonnen werden [13]. Abb. 2.8 zeigt den Endzustand im Reaktordruckbehälter von TMI-2 etwa 4 Stunden nach Beginn des Störfalls. Im Folgenden sollen nun zunächst charakteristische, auch unter anderen Randbedingungen mögliche Vorgänge während der Kernzerstörung diskutiert werden. Zusätzlich sind in Abb. 2.8 auch die bei TMI-2 von der Kernzerstörung betroffenen Massen aufgelistet.

In der frühen Phase der Kernzerstörung bilden sich flüssige, metallische Phasen in den Brenn- und Absorberstäben, die zu dem Versagen der Hüllrohre führen. Teile der Schmelze beginnen als Tropfen, Strähne oder zusammenhängender Schmelzefilm an der Hüllrohroberfläche in die unteren Kernbereiche abzulaufen. Die innere Kernzone schmilzt aufgrund der Leistungsverteilung im Kern bevorzugt auf. Die Brennstäbe in der Randzone des Kerns haben jedoch unter Umständen die Versagenstemperatur noch nicht erreicht [80].

Als Folge niedrigerer Temperaturen in den tiefer gelegenen Kernregionen oder einer Änderung der Materialeigenschaften durch die Oxidation metallischer Bestandteile während der Verlagerung kann die Schmelze wieder erstarren und lokale Blockaden innerhalb der Kerngeometrie bilden [98]. Vor allem aus den früh geschmolzenen, metallischen Hüllrohr- und Abstandshaltermaterialien bildete sich bei TMI-2 eine stabile Kruste im unteren Drittel des Reaktorkerns aus. Hingegen wies jedoch die obere, innere Fläche der Kruste auch eine Schicht aus wiedererstarrem, keramischem Material auf [45].

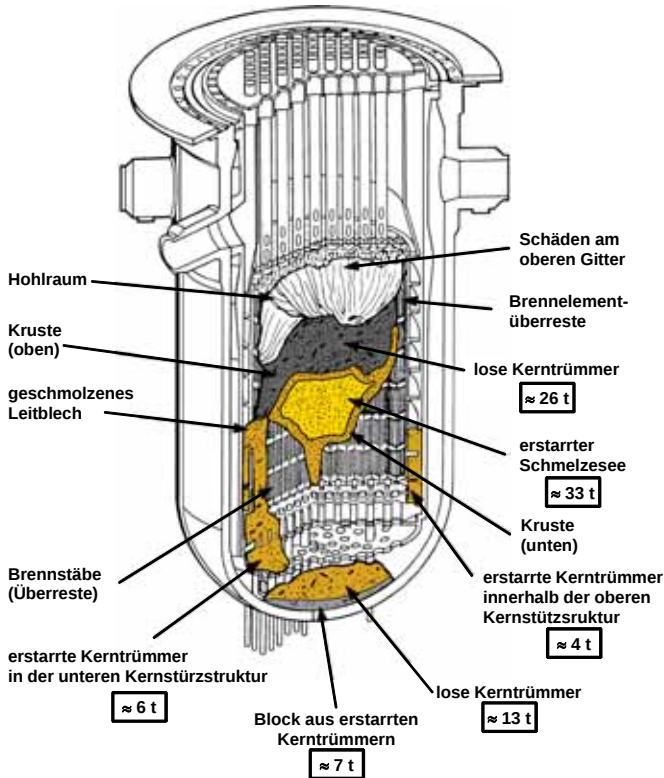


Abb. 2.8 Kern des TMI-2 Druckwasserreaktors nach dem Kernschmelzunfall [13]

Die Kruste ermöglichte im weiteren Verlauf der Kerzerstörung die Entstehung eines keramischen Schmelzesees innerhalb des Reaktorkerns, hauptsächlich bestehend aus UO_2 , ZrO_2 mit geringen Einschlüssen an metallischem Silber und Eisen [13].

Die Krustenbildung oberhalb dieses Schmelzesees in TMI-2 wurde in diesem speziellen Fall auf die intensive Kühlung im Kern nach Wiedereinschalten einer Hauptkühlmittelpumpe zurückgeführt. Im Verlauf der Hüllrohrroxidation versprödeten die Brennstäbe und heizten sich stark auf. Sie schmolzen jedoch noch nicht über dem Schmelzesees. Doch durch die starke Abkühlung und die auftretenden Drucktransienten wurden die Stäbe fragmentiert und stürzten auf die obere Kruste [95].

Basierend auf der Bildung eines Schmelzesees innerhalb der Kernstrukturen kann eine anhaltende Aufheizung zu einer fortschreitenden axialen und radialen Ausdehnung der Zerstörungszone führen. Diese Konfiguration wird mit Erreichen der Kerngrenzen instabil. Zudem kann die tragende Krustenstruktur versagen und es kommt zu einer Verlagerung des flüssigen Poolinventars aus dem zentralen Kernbereich über verschiedene Pfade in die untere Bodenkalotte des Reaktordruckbehälters [98]. Bei TMI-2 wurde ein Teil der oxidischen Bestandteile aus dem im zentralen Kernbereich gebildeten Schmelzesees über den Ringraum in die Bodenkalotte verlagert (Abb. 2.8).

Falls nun geschmolzene Kernmaterialien in Kontakt mit eventuell vorhandenem Restwasser im unteren Plenum gelangen, resultiert hieraus eine massive Verdampfung. Der Druck steigt an, da mit der Verdampfung eine starke Volumenausdehnung verbunden ist. Der Anstieg ist hier umso heftiger, je intensiver und rascher die Wärme aus der heißen Schmelze an das Wasser abgegeben wird. Im Extremfall verdampft das Wasser explosionsartig (Dampfexplosion).

Eine schnelle Verdampfung ohne Explosion dürfte nicht zur Zerstörung des Reaktordruckbehälters und damit zu einer Gefährdung der umgebenden Strukturen führen [73]. In diesem Fall wird im unteren Plenum des Reaktordruckbehälters durch die in der Schmelze gespeicherte Wärme vorhandenes Restwasser in kurzer Zeit verdampft. Anschließend heizen sich die – zwischenzeitlich erstarrten – Kernmaterialien wieder auf, so dass sich erneut ein Schmelzesees, jetzt allerdings in der unteren Kalotte des Reaktordruckbehälters ausbilden kann [80]. Dies ist etwa 2,5 bis 3 Stunden nach Störfalleintritt bei einem Niederdruck-szenario möglich [80].

Die gebildeten Schmelzeseen bei TMI-2 bestanden im Wesentlichen aus oxidischen Komponenten. Es sind aber auch Szenarien denkbar, bei denen die Schmelzeseen sowohl aus einer oxidischen als auch einer deutlicher ausgeprägten metallischen Phase bestehen. Es hängt beispielsweise vom Benetzungsverhalten, von Dichteunterschieden oder auch möglichen Schmelzeseebewegungen ab, ob diese vielfach nichtmischbaren Phasen als dispergiertes Gemenge oder in Form getrennter Schichten vorliegen [88]. Häufig wird hier eine, durch einen hohen Urananteil dichtere, unten liegende oxidische Phase für Schmelzeseen im unteren Plenum angenommen [11], [86].

Die Integrität der Reaktordruckbehälterwand wird durch die Bildung eines Schmelzesees in der Bodenkalotte des Reaktordruckbehälters erheblich thermisch belastet. Bei ausbleibender Kühlung ist längerfristig mit einem Versagen zu rechnen, was einen Austritt der Schmelze in den Raum unterhalb des Reaktorsicherheitsbehälters zur Folge hätte (Ex-Vessel Szenario). Im Gegensatz dazu hat der Reaktordruckbehälter beim TMI-2-Störfall der Schmelze stand-

gehalten. Abhängig vom Szenario (Nieder- beziehungsweise Hochdruckpfad) kann beispielsweise mit einem Versagen des Reaktordruckbehälters in einem Zeitbereich von etwa 3 bis 3,5 beziehungsweise 4 bis 4,5 Stunden nach Störfalleintritt gerechnet werden [80].

Die konstruktive Ausführung des Reaktordruckbehälters bestimmt den jeweiligen Versagensmodus. Generell ist sowohl lokales Durchschmelzen als auch ein mechanisches Versagen der gesamten Bodenkalotte denkbar, zum Beispiel ein kompletter Rundabriss. Während bei einer Bodenkalotte ohne Durchführungen eher ein Versagen des gesamten Bodens wahrscheinlich ist, dürfte bei einem Reaktordruckbehälter mit Durchführungen im Bodenbereich eher mit lokalem Versagen zu rechnen sein. Zudem hängt der Störfallverlauf von den Druckverhältnissen im Reaktordruckbehälter zum Zeitpunkt des Versagens ab.

Bei niedrigen Drücken ist ein vergleichsweise langsames Ausfließen von Teilen oder auch der gesamten Schmelze durch die Versagensstelle zu erwarten. Diese sammelt sich dann auf dem Gebäudefundament unterhalb des Reaktordruckbehälters.

Bei hohen Drücken hingegen ist beispielsweise schon bei kleinen Leckagen ein druckgetriebener Schmelzeaustrag in Form eines Schmelzestrahls oder Tropfenschauers möglich (im Englischen auch als "High Pressure Melt Ejection (HPME)" bezeichnet) [11]. Hierbei kann unter Umständen ein Teil der Schmelze in Form fein fragmentierter Tropfen auch in entlegene Bereiche des Sicherheitsbehälters gelangen. Aufgrund dieser Feinverteilung und der damit entstehenden, großen Schmelzeoberfläche kann der Druck im Sicherheitsbehälter durch direkte Aufheizung der Atmosphäre sowie durch Wärmefreisetzung bei der Oxidation metallischer Schmelzeanteile oder auch durch Verbrennung des dabei entstehenden Wasserstoffs stark ansteigen. Diese im Begriff des "Direct Containment Heating (DCH)" zusammengefasste Aufheizung und Druckbelastung des Sicherheitsbehälters stellt dabei eine besondere Gefährdung für dessen Integrität dar [11]. Auch bei einem Hochdruckszenario wird sich ein großer Anteil der ausgetriebenen Schmelze an verschiedenen Stellen des Gebäudefundaments als Schmelzeseen ansammeln. Die Bildung solcher Seen auf dem Fundament des Reaktorgebäudes ist somit sowohl bei einem Niederdruck- als auch bei einem Hochdruckszenario nicht auszuschließen.

Die Beschaffenheit des Untergrundes bestimmt nun das weitere Verhalten der Schmelze. Wie Abb. 2.9 verdeutlicht, trifft die Schmelze bei herkömmlichen Reaktorgebäuden auf einen ungeschützten Betonuntergrund. Die heiße Schmelze geht dabei heftige Wechselwirkungen mit dem Beton ein. Dieser trocknet zunächst unter Volumenreduktion aus und seine Zersetzung bezie-

hungsweise vollständige Aufschmelzung erfolgt anschließend ab etwa 1273 K [69].

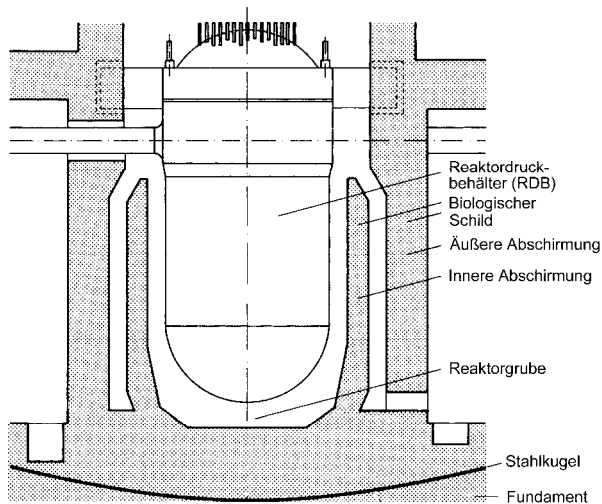


Abb. 2.9 Herkömmliche RDB-Umgebung, Fundament [74]

Mit der Betonerosion geht eine hohe Gasfreisetzung einher, deren Zusammensetzung von der Art des verwendeten Betons abhängig ist. Die in Deutschland überwiegend benutzten silikatische Betone setzen vorwiegend Wasserdampf frei. Karbonitische erzeugen zusätzlich große Mengen an Kohlendioxid, die das Dreifache der Wasserdampffreisetzung ausmachen können [4].

Die Kernschmelze wird zum Teil in Form von Blasenschwärmen von den freigesetzten Gasen durchströmt. Treten die Gase in Kontakt mit der metallischen Phase der Kernschmelze, so reagieren vor allem H_2O , aber auch CO_2 mit den Metallen unter Bildung von Oxiden (vorzugsweise mit Zirkonium, aber auch mit anderen Strukturmaterialien und metallischen Radionukliden). Wasserstoff und Kohlenmonoxid entstehen dabei als Reaktionsprodukte. Diese werden darauf in den Sicherheitsbehälter freigesetzt.

Die dominierende Phase zu diesem Zeitpunkt ist zwar die Oxidschmelze [4], vornehmlich bestehend aus UO_2 mit einigen Anteilen an ZrO_2 . Der Grad einer möglichen Schichtung der Schmelze kann derzeit jedoch noch nicht sicher beurteilt werden [4], [11]. Basierend auf der ursprünglichen Schmelzekonfiguration innerhalb des Reaktordruckbehälters wird hier vielfach von einer zunächst unten liegenden oxidischen Schmelze auf dem Betonuntergrund ausgegangen [11].

Mit fortschreitender Erosion werden zunehmend aufgeschmolzene Betonbestandteile von der oxidischen Phase der Kernschmelze aufgenommen. Die Stoffeigenschaften des geschmolzenen Kernmaterials verändern sich dabei mit steigendem Gehalt an Zersetzungsprodukten. Dies führt insbesondere zu einer Verringerung der Dichte der oxidischen Schmelzephase und kann schließlich die Umkehrung der Schichtung mit einer dann unten liegenden metallischen Phase zur Folge haben. Des Weiteren resultiert aus der Aufnahme der Betonbestandteile eine kontinuierliche Absenkung der Schmelztemperatur [87].

In Kapitel 4 wird detailliert weiter auf mögliche Zusammensetzungen von Kernschmelzen eingegangen.

3 Innovative, nukleare Kraftwerkskonzepte

Die ständige Verbesserung der Sicherheit bei der nuklearen Energieerzeugung muss zu den wichtigsten Aufgaben in der zivilen Kerntechnik gehören. Zu einem Vertrauensverlust in die Sicherheit kerntechnischer Anlagen besonders in den westlichen Industrienationen haben vor allem der Störfall im amerikanischen Kernkraftwerk TMI (Three-Mile-Island) bei Harrisburg im Jahre 1979 sowie der Unfall im ukrainischen Kernkraftwerk Tschernobyl 1986 beigetragen. Um künftig eine entsprechende Akzeptanz der Kerntechnik in der Weltbevölkerung zu erreichen, ist es notwendig, katastrophale Folgen eines Störfalles durch technische Maßnahmen grundsätzlich auszuschließen.

Aus diesem Grund besteht heute die wesentliche Aufgabe der internationalen Weiterentwicklung der Kerntechnik darin, Reaktoranlagen so zu gestalten, dass die Rückhaltung der radioaktiven Spaltprodukte in der Anlage auch bei extremen Stör- und Unfällen gewährleistet wird. Dieser Forderung entspricht die Änderung des Atomgesetzes vom Juli 1994 für die BRD [70]:

„Bei Anlagen zur Spaltung von Kernbrennstoffen, die der Erzeugung von Elektrizität dienen, gilt Abs. 2 Nr. 3 mit der Maßgabe, daß zur weiteren Vorsorge gegen Risiken für die Allgemeinheit die Genehmigung nur erteilt werden darf, wenn auf Grund der Beschaffenheit und des Betriebs der Anlage auch Ereignisse, deren Eintritt durch die zu treffende Vorsorge gegen Schäden praktisch ausgeschlossen ist, einschneidende Maßnahmen zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlen außerhalb des abgeschlossenen Geländes der Anlage nicht erforderlich machen würden;“

Demzufolge darf es bei deutschen Anlagen zu keinen Langzeitfolgen, Evakuierungen oder Landkontaminationen kommen.

Zur Erlangung des übergeordneten Zieles der Reaktorsicherheit, der Vermeidung von unzulässigen Spaltproduktfreisetzungen in die Umgebung, sind Leichtwasserreaktoren heutiger Bauart mit einem mehrstufigen Barrierekonzept ausgestattet. Umfangreiche, redundant und diversitär ausgelegte Sicherheitseinrichtungen dienen dazu, einen Ausfall der Kernkühlung und die damit bei heutigen Leichtwasserreaktoren folgenden Konsequenzen auf Basis „des

Stands der Wissenschaft und Technik“ [71] nach menschlichem Ermessen auszuschließen.

Die Verhinderung größerer Radioaktivitätsfreisetzungen in die Umgebung beziehungsweise die Begrenzung der Schadensgröße könnten entweder durch die Vermeidung von Störereignissen mit schweren Kernschäden mittels geeigneter Reaktorauslegung (inhärent sichere Reaktoren) oder durch den Ausschluss des Versagens äußerer Barrieren (gekühlte Containments, Corecatcher, etc.) erreicht werden. Anforderungen zu Sicherheitsprinzipien zukünftiger Reaktoren werden auf internationaler Ebene von der Internationalen Atomenergieorganisation (IAEO) auf der Basis bestehender Empfehlungen der INSAG (International Nuclear Safety Advisory Group), URD (Utility Requirements Document, USA) und EUR (European Utility Requirements) erarbeitet.

Im Folgenden werden verschiedene, innovative Kernkraftwerkskonzepte kurz vorgestellt bevor hier der European Pressurized Water Reactor (EPR) schwerpunktmäßig betrachtet wird.

3.1 Unterschiedliche Reaktorkonzepte

Zur Umsetzung der oben beschriebenen Anforderungen werden eine Reihe von zukünftigen Reaktorkonzepten mit verbesserten Sicherheitseigenschaften weltweit in Forschungs- und Entwicklungsprojekten untersucht. Die dabei eingeschlagenen Richtungen dieser innovativen Reaktorentwicklungen zur Erhöhung der Reaktorsicherheit sind in Abb. 3.1 dargestellt.

Die Gruppe der **evolutionär-passiven Reaktorkonzepte** als Untergruppe der nicht schmelzsicheren Reaktoren kombiniert bewährte Auslegungskriterien mit neuen Eigenschaften, die auf passiven und inhärenten Systemen zur Not- und Nachwärmeabfuhr beruhen. Das wichtigste Ziel ist, das Verhalten der Anlage unempfindlicher gegenüber Bedienungsfehlern und dem Ausfall aktiver Komponenten zu gestalten. Die Eintrittshäufigkeit für Kernschmelzen wird erheblich reduziert, wodurch Eingriffe der Betriebsmannschaft je nach Karenzzeit erst nach sehr vielen Stunden oder gar Tagen erforderlich werden sollen. Der AP 600 (Advanced Pressurized Reactor, Westinghouse) und der SWR 1000 (Siedewasserreaktor, Siemens) sind charakteristische Reaktoren für diese Gruppe [36]. Der AP 600 (DWR 600 MWel) besitzt beispielsweise die Innovation des Reaktorschutzgebäudes (RSG), über dessen Wandungen die Nachzerfallswärme passiv sicher abgeführt werden kann [14].

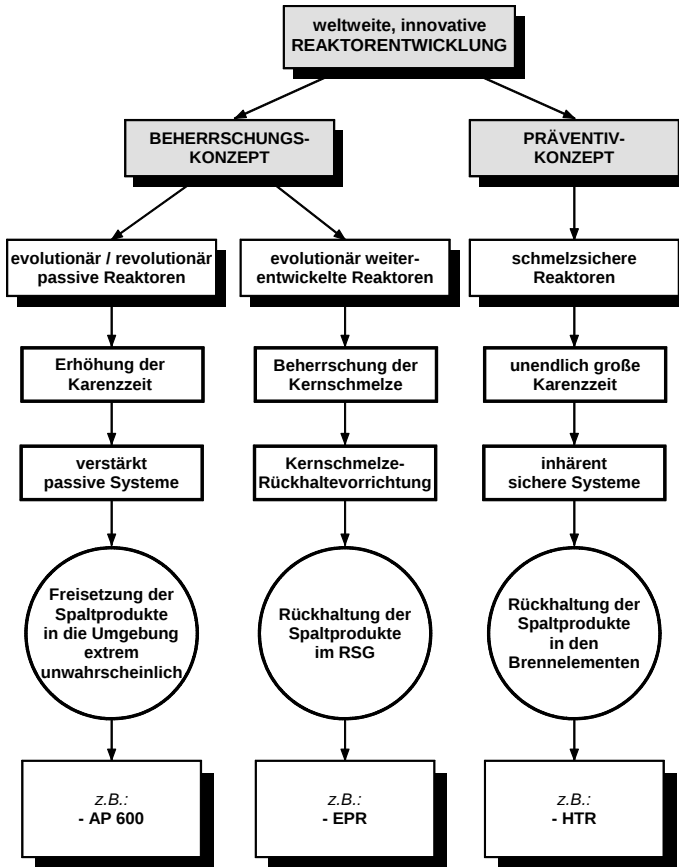


Abb. 3.1 Weltweite Entwicklungsrichtungen der innovativen Reaktoren [65]

Die **evolutionär weiterentwickelten Reaktorkonzepte** können ebenso wie die zuvor genannten Konzepte das Eintreten einer Kernschmelze infolge extremer Störfallereignisse nicht restlos ausschließen. Der wichtigste Unterschied zu den evolutionären Konzepten sind hier Maßnahmen zur Beherrschung einer Kernschmelze. Unter Berücksichtigung folgender Grundsätze soll dieses Ziel gewährleistet werden [54]:

- Weiterentwicklung der Sicherheitstechnik:
 - o Die Sicherheitssysteme sollen bezüglich ihres Systemaufbaus und ihrer Funktion vereinfacht werden.

- o Die Diversifizierung und optimierte Staffelung der Sicherheitssysteme sollen die Auswirkungen von Ausfällen gleicher Ursache verringern.
- o Die konsequente, räumliche beziehungsweise physikalische Trennung von redundanten Systemeinheiten soll die Folgen eines versagensauslösenden Ereignisses auf die betroffene Redundanz begrenzen.
- o Der Einsatz passiv wirkender Komponenten anstelle aktiver Systeme soll zu einer Verbesserung der Funktionssicherheit führen.
- o Die Karenzzeiten sollen vergrößert werden.
- o Die Mensch-Maschine-Schnittstelle soll weiter verbessert werden [16].
- Maßnahmen zur Beherrschung von Kernschmelzunfällen:
 - o Die Kernschmelze wird im Containment zurückgehalten und die langzeitige Nachwärmeabfuhr aus der Kernschmelze sichergestellt.
 - o Die Wasserstoffkonzentration wird begrenzt.
 - o Beton-Schmelze-Wechselwirkungen werden minimiert bzw. ganz vermieden.
 - o Die Nachwärmeabfuhr wird langfristig über die Containmentoberfläche sichergestellt.
 - o Eine sehr niedrige Leckrate des Containments bei gefilterter Abgabe der Abluft aus dem Ringraum ist ebenso das Ziel.

Typische Vertreter dieser Gruppe sind der EPR (European Pressurized Water Reactor, 1500 MWel), auf den im folgenden Unterkapitel näher eingegangen wird.

Der EPR ist eine europäische Gemeinschaftsentwicklung der Hersteller Siemens, Framatome sowie deren Tochtergesellschaft Nuclear Power International (NPI), die durch neun deutsche Energieversorgungsunternehmen (EVUs) und die Electricité France (EDF) im Jahre 1991 ins Leben gerufen wurde. Ein Core-catcher zur Aufnahme der Kernschmelze und ein besonders dichtes und wärmeabführendes Containment ist ein wesentliches Merkmal dieses Konzeptes [15].

Alternativ gibt es zu den bisher betrachteten, innovativen Reaktorkonzepten Kernreaktoren, die so gestaltet sind, dass ein Schmelzen des Kerns auch nach Kühlmittelverlust und Ausfall jeglicher aktiver Kühlung naturgesetzwidrig ausgeschlossen werden kann. Wesentliche Merkmale dieser **inhärent sicheren Reaktorkonzepte** sind eine niedrige Kernleistungsdichte, die selbsttätige Begren-

zung der Reaktorleistung und der Brennelementtemperaturen sowie die selbsttätige Abfuhr der Nachzerfallswärme allein aufgrund naturgesetzlicher Prinzipien. Weitergehend müssen die Spaltproduktbarrieren in allen denkbaren Störfallsituationen erhalten werden. Durch eine geeignete Kern- und Brennelementauslegung (z.B. coated particle) können diese Vorgaben erfüllt werden. Der Hochtemperaturreaktor (HTR) mit Leistungsdichten, die eine selbsttätige Wärmeabfuhr auch bei einem Ausfall der aktiven Kühlsysteme ermöglichen, ist ein Reaktortyp, der diese Prinzipien umsetzt [52], [67].

3.2 Europäischer Druckwasserreaktor – EPR

Die Erkenntnisse und Erfahrungen aus dem Betrieb deutscher und französischer Druckwasserreaktoren werden seit 1989 durch die gemeinsame Tochtergesellschaft von Framatome und Siemens, NPI, in Zusammenarbeit mit der EDF und deutschen EVU im EPR-Projekt vereinigt. Nach der Zusammenlegung der Nuklearaktivitäten von Framatome und Siemens im Januar 2001 wird diese Aufgabe jetzt von Framatome ANP fortgeführt.

Das Ergebnis, der European Pressurized Water Reactor (kurz EPR, Abb. 3.2), ist eine evolutionäre Gemeinschaftsentwicklung auf Basis existierender Anlagen vom Typ Konvoi (Siemens) und N4 (Framatome).

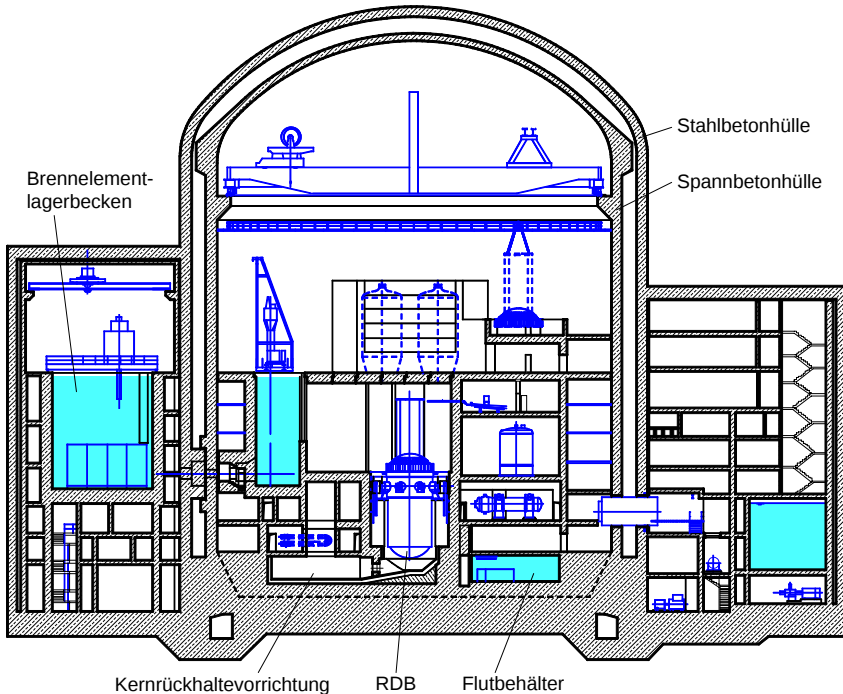


Abb. 3.2 Das EPR-Schema [99]

Die Basis der Sicherheitstechnik des EPR beruht auf der Technik der deutschen KONVOI-Reaktoren und der französischen N4-Linie. Die optimierte Kombination von hoher Redundanz mit diversitären Sicherheitsfunktionen beim EPR führt zu einer erheblichen Verminderung der jetzt schon geringen Eintrittswahrscheinlichkeit schwerer Störfälle. Zur Beherrschung eines dennoch nicht grundsätzlich auszuschließenden Kernschmelzunfalls werden zusätzliche bauliche Maßnahmen ergriffen sowie Systeme zum Wasserstoffabbau und zur Wärmeabfuhr vorgesehen.

Die Sicherstellung der Langzeitintegrität des Reaktor-Containments ist eines der wichtigen Ziele des EPR-Designs. Selbst für den Fall einer unwahrscheinlich auftretenden Kernschmelze darf diese keine radiologische Auswirkung außerhalb der Anlage verursachen. Diese Anforderung kann nur erfüllt werden, wenn die Wechselwirkung der Kernschmelze mit dem Betonfundament der Reaktoranlage und dessen Durchdringung verhindert wird. Aus diesem Grund ist zur Rückhaltung und Beherrschung der Kernschmelze ein Auffangsystem vorgesehen, der so genannte Corecatcher (siehe Abb. 3.3).

Das EPR-Konzept verfolgt eine Doppelstrategie, um auslegungsüberschreitende Ereignisse beziehungsweise deren Folgen zu beherrschen und somit den geforderten, sicherheitstechnischen Anforderungen gerecht zu werden [63].

Einerseits sollen potentielle Ereignisse, deren Kontrolle nicht möglich erscheint und die zur Beeinträchtigung der Integrität des Containments führen könnten, durch technische Vorkehrungen praktisch ausgeschlossen werden. Beispiele für diese Vorkehrung sind unter anderem:

- Dampfexplosionen im RDB, die als Folge zu einem Abheben des RDB-Deckels mit Zerstörung des Containments führen können, werden auf Basis neuerer Forschungsergebnisse praktisch ausgeschlossen [63].
- Verhinderung von ex-vessel Dampfexplosionen, da explosive Schmelze-Wasser-Wechselwirkungen im Corecatcher und Reaktor-Pit durch deren Layout vermieden werden (keine Wasseransammlung); verzögerte Flutung der (verkrusteten Oxid-) Schmelze.
- Druckherabsetzung durch eine zusätzliche, hochzuverlässige Druckentlastungseinrichtung im Primärkreis, um ein RDB-Versagen sowie Dampferzeuger-Rohrabrisse unter hohem Druck zu vermeiden; Verhinderung von Schmelzeverteilung im Versagensfall und dadurch Ausschluss direkter Containmentaufheizung.

- Detonationen im Sicherheitsbehälter als Folge von globalen Wasserstoffkonzentrationen, die durch verschiedene, chemische Reaktionen wie beispielsweise die Zirkon-Wasser-Reaktion entstehen, werden oberhalb von 10 % durch Rekombinatoren und örtliche Zünder (kontrollierter Abbrand) verhindert. Die Rekombinatoren bestehen aus Katalysatoren, an deren Oberflächen Wasserstoff und Sauerstoff unter Wärmeabgabe zu Wasser rekombiniert werden.

Andererseits sind für potentielle Ereignisabläufe, deren Auftreten nicht praktisch ausgeschlossen werden kann (z.B. eine Kernschmelzszenario bei niedrigem Druck), spezielle Vorkehrungen getroffen worden.

- Kernschmelzunfälle bei niedrigem Druck im Primärkreislauf werden durch die vorhandenen Einrichtungen wie die verstärkte RDB-Abstützung, die Kernschmelzausbreitungsfläche, das Doppelcontainment und das Containmentkühlsystem beherrscht.
- Stabilisierung der Kernschmelze, Ausbreitung, Kühlung und somit Verhinderung der Beschädigung beziehungsweise Durchdringung des Fundaments.
- Ein „Containment Heat Removal System“ (CHRS) zur Wärmeabfuhr aus dem Containment (Sprüh-Umlaufkühlung) dient zur Vermeidung eines unzulässigen Druckaufbaus im Containment.
- Maßnahmen, um die Containment-Leckage unter 1% pro Tag zu halten sowie Sicherstellung der Filterung von Freisetzungen.

Für den Fall einer Kernschmelze mit Versagen des RDBs ist vorgesehen, dass sich die ausgetretene Kernschmelze zunächst unterhalb des RDBs am Boden der Reaktorgrube sammelt und sich dort nach Durchschmelzen eines Schotts (Schmelzstopfen) über einen Auslaufkanal auf eine Ausbreitungsfläche verteilt (Abb. 3.3, Abb. 3.5).

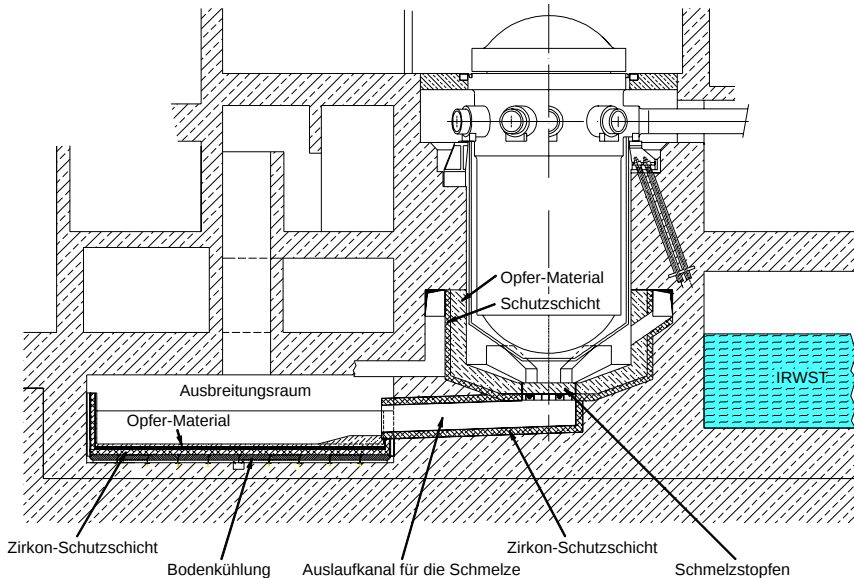


Abb. 3.3 EPR Ausbreitungskonzept - Schnitt durch den Corecatcher [31]

Mit Hilfe passiver Einrichtungen wird nach dem Ausbreiten der Kernschmelze auf der Ausbreitungsfläche das Wasser des IRWST (Internal Refueling Water Storage) zur Flutung und Kühlung der Kernschmelze freigegeben. Die Ausbreitungsfläche selbst besteht zunächst aus einer Opferschicht, die von einer gusseisernen Tragschicht gestützt wird, siehe Abb. 3.4.

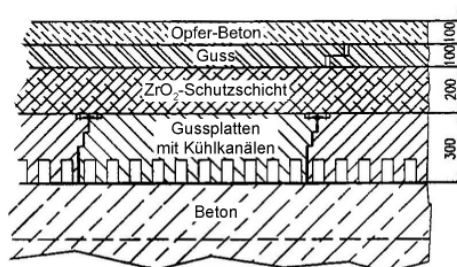


Abb. 3.4 Schichtenaufbau des EPR-Corecatchers [7]

Darunter befindet sich eine hochtemperaturfeste Auskleidung, die verhindert, dass der Strukturbeton des Reaktorgebäudes mit zu hohen Temperaturen be-

aufschlägt wird. Zum Schutz des konstruktiven Betons und des darüber angeordneten Liners ist ein spezielles Kühlsystem vorgesehen, das jedoch aufgrund der guten Isolationswirkung der Auskleidung erst nach einigen Tagen benötigt wird.

Das Konzept der EPR-Kernschmelzbeherrschung geht davon aus, dass in den ersten zwölf Stunden keine Wärmeabfuhr aus dem Sicherheitsbehälter erforderlich ist. Innerhalb dieser Zeit wird der Druck- und Temperaturentwurf durch die Speicherkapazität der Struktur begrenzt. Erst danach wird der Druck im Sicherheitsbehälter abgebaut mittels eines Sprühsystems, dem so genannten Containment Heat Removal System (CHRS), und die Wärme über außen liegende Kühler an eine Wärmesenke abgeführt. Notkühlanalysen für den EPR haben nachgewiesen, dass die Notkühlsysteme in der Lage sind, die an zukünftige Anlagen zu stellenden Anforderungen auch bei Unterstellung eines Reparaturfalles und eines Einzelfehlers zu erfüllen (kalte Einspeisung).

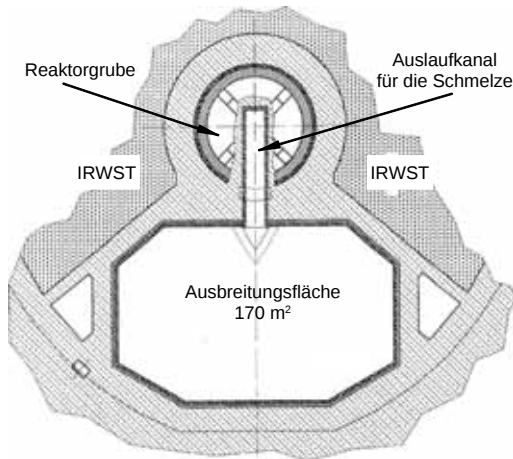


Abb. 3.5 Corecatcher Draufsicht [63]

Die Anlage ist so ausgelegt, dass sie dem Absturz eines Militärflugzeuges mit einer den deutschen RSK-Leitlinien entsprechenden Belastung widerstehen kann. Zudem ist sie erdbebensicher bis Beschleunigungen von 0,35 g. Das Reaktorgebäude ist doppelschalig aufgebaut, innen das Containment, außen das Schutzbauwerk gegen äußere Einwirkungen. Die innere Schale besteht aus einem vorgespannten Betonzylinder und einer Betonkuppel mit einer Dicke von etwa 1 m. Die Vorspannung des Behälters vermindert die Zugkräfte innerhalb des Behältermaterials im Belastungsfall und ermöglicht so Stabilität bei einem

höheren Innendruck als nicht vorgespannte Behälter. Diese ist darauf ausgelegt, den Temperatur- und Druckbeanspruchungen im Störfall zu widerstehen. Das Containment wird von einem zweiten, schlaffbewehrten Betonzylinder umgeben, der die Aufgabe hat, gegen Einwirkungen von außen zu schützen.

Die Ergebnisse aus den Analysen der Basic Design Optimization Phase (BDOP) für Leistungsbetrieb und abgeschaltete Anlage zeigen, dass die integrale Kernschmelzhäufigkeit bei $6,6 \times 10^{-7}$ /a liegt und somit das vorgegebene Ziel von $< 10^{-6}$ /a erfüllt (äußere Einwirkungen sind hier nicht berücksichtigt) [102].

Die wesentlichen technischen Eckdaten des EPR sind in Abb. 3.6 angegeben, wie sie zurzeit in der Planung vorliegen.

Thermische Leistung	4280	MW
Elektrische Leistung	ca. 1550	MW
Frischdampfdruck	78	bar abs
Reaktorkühlkreislauf		
Anzahl der Kreisläufe	4	-
Betriebsdruck	155	bar abs
Kühlmitteltemperatur (RDB-Eintritt/Austritt)	295 / 326,3	°C
Gesamtmassenstrom	22150	kg/s
Reaktorkern		
Anzahl der Brennelemente	241	-
Anzahl der Regelstäbe	89	-
Brennstabgitter	17x17-25	-
Aktive Länge	420	cm
Mittlere lineare Stableistung	155	W/cm
Sicherheitseinspeisesysteme		
Mitteldruckeinspeisung		
aktiv	4-strängig, Kalteinspeisung	
passiv	4 Druckspeicher, Kalteinspeisung	
Niederdruckeinspeisung	4-strängig , kombinierte Heiß-/Kalt-Einspeisung	
Nachwärmeabfuhrsystem	4-strängig, integriert in Niederdruckeinspeisung	
Zusatzboriersystem	2-strängig	
Borwasser-Tank	Innerhalb des Containments	

Abb. 3.6 Anlagendaten EPR [35]

4 Konstitution von Kernschmelzen

Um das Verhalten einer Kernschmelze experimentell abbilden zu können, müssen die chemischen und thermophysikalischen Eigenschaften einer Kernschmelze genau spezifiziert werden.

Zur Bewertung der Eigenschaften sowie des Ausbreitungs- und Wechselwirkungsverhaltens einer Kernschmelze ist die Kenntnis des zeitlichen Unfallablaufs und der zugehörigen Parameter notwendig. Mehrfache Untersuchungen des Aufbaus und der Struktur einer Kernschmelze haben gezeigt, dass eine Kernschmelze keineswegs eine einheitliche, homogene Phase darstellen muss, in der alle Stoffe in flüssiger Form vorliegen und sich ineinander lösen. Entscheidend sind vielmehr eine Reihe von Randbedingungen, wie zum Beispiel die Temperatur aber auch die spezielle Ausgangszusammensetzung mit der Anzahl und Art (fest, flüssig) der auftretenden Phasen [46], [58].

4.1 Erwartete Charakteristika von realen Kernschmelzen

Die in Kapitel 2.3 beschriebenen Vorgänge bestimmen Menge, Zusammensetzung sowie Konstitution des abstürzenden Kernmaterials und sind aber nicht genau vorhersehbar. Zwei Grenzfälle werden in der Literatur [49], [42], [2] betrachtet. Stürzt das Kernmaterial erst zu einem späten Zeitpunkt in die Bodenkalotte und bewirkt ein spätes Versagen des Druckbehälters, so kann es zum vollständigen Zusammenschmelzen der gesamten Einbauten im RDB kommen. In der Literatur wird dieser Grenzfall mit dem Begriff Corium E (E = Ende) bezeichnet.

Bei einem früheren Versagen des RDB ist es möglich, dass noch nicht alle Einbauten im RDB zusammengeschmolzen sind. Kommt es lediglich zum Schmelzen der Brennelemente mit den Abstandshaltern und der Brennelementeträgerplatte, so spricht die Literatur von Corium A (A = Anfang).

Die möglichen Grenzfälle und die daraus resultierenden Massen und Massenanteile der Substanzen der Kernschmelze stellt Abb. 4.1 dar. Demzufolge unterscheidet sich Corium E von Corium A im Wesentlichen durch einen höhe-

ren Stahlanteil. Hierbei sind nur die Ausgangsmaterialien enthalten. Zur genaueren Charakterisierung der Kernschmelze müssen chemische Wechselwirkungen (Oxidation) sowie das Aufschmelzen des Bodenkaltstahls ebenfalls berücksichtigt werden.

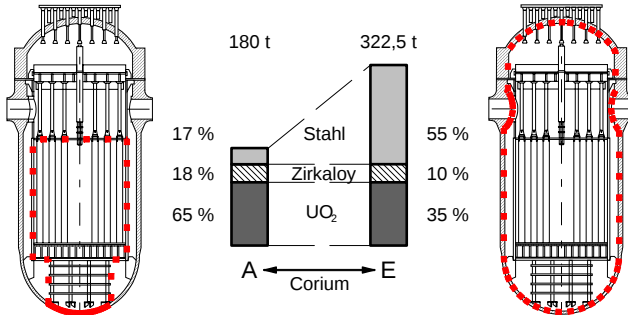


Abb. 4.1 Einteilung der Kernschmelze nach unterschiedlichen Zusammensetzungen

Die Oxidation metallischer Komponenten während des Kernschmelzunfalles und die Zumischung von aufschmelzenden Materialien verändert die chemische Zusammensetzung. Zunächst oxidiert das metallische Zirkon der Hüllrohre. Aufgrund der niedrigen freien Bildungsenthalpie des Zirkonoxids findet keine nennenswerte Oxidation der metallischen Legierungselemente im Stahl statt (Eisen, Chrom, Nickel), solange metallisches Zirkon in der Schmelze vorhanden ist (Abb. 4.2). Zum Zeitpunkt des Versagens der Bodenkaltstahl liegt der Zirkonoxi- dationsgrad zwischen 30 und 60%. Das bestätigen theoretische Untersuchungen [42] und experimentelle Erkenntnisse [41]. Zur Charakterisierung des Zu- standes der Schmelze nach Versagen des RDB, also unmittelbar nach Austritt aus dem Behälter, muss ein Stahlanteil von circa 25 t, der aus dem Aufschmelzen der Bodenkaltstahl resultiert, berücksichtigt werden. Das Durchschmelzen der RDB-Bodenkaltstahl ergibt somit eine weitere Änderung der Zusammensetzung. Tabelle 4.1 stellt die hieraus resultierenden Grenzfälle für die Coriumzusammensetzung, bezeichnet Corium A+R beziehungsweise Corium E+R, dar. Wegen ihrer geringen Gesamtmasse haben die Spaltprodukte nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf das chemische und thermophysikalische Verhalten der Schmelze. Weiterhin können ebenso die nur in geringen Anteilen vorhandenen Materialien wie das Material der Isoliertabletten, der schwarzen Steuerstäbe und der abbrennbaren Absorber vernachlässigt werden.

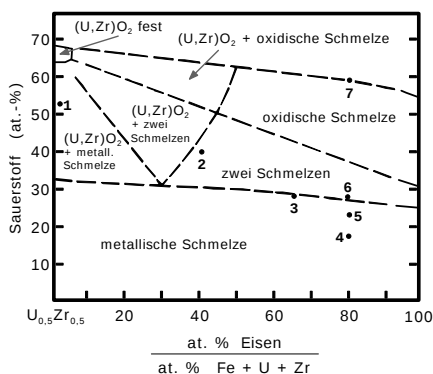
Tabelle 4.1 Zusammensetzung von Corium A+R und E+R für verschiedene Oxidationsgrade

	Corium A+R		Corium E+R	
	30 % Oxid	60% Oxid	30% Oxid	60% Oxid
UO ₂	116,24 t	116,24 t	116,24 t	116,24 t
ZrO ₂	12,30 t	24,60 t	12,30 t	24,60 t
Zr	21,20 t	12,10 t	21,20 t	12,10 t
Stahl	55,00 t	55,00 t	55,00 t	55,00 t
Gesamt	204,74 t	207,94 t	348,10 t	351,30 t

Sowohl die Temperatur des Coriums als auch seine Zusammensetzung ist von dem frühen Unfallablauf abhängig. Bei einem frühen Versagen des RDB sind geringere Temperaturen zu erwarten.

Für verschiedene Abschmelzszenarien werden in [42] Temperaturen zwischen 2250°C und 2500°C ermittelt. Dies entspricht auch in etwa den Angaben anderer Autoren und Untersuchungen im Rahmen der deutschen Risiko-studie, Phase B.

Die Kernschmelze ist ein komplexes Vielstoffsystem, das aus verschiedenen, festen und flüssigen Phasen bestehen kann und durch eine Reihe von chemischen Wechselwirkungen verändert wird. Ihre unterschiedlichen Phasen können sich in Abhängigkeit vom abgeschmolzenen Kerninventar (Corium A, Corium E), dem Un-



- | | |
|------------------------|--------------------------|
| (1) Brennstab, | 5) Corium E und teilw. |
| (2) Corium A, | ox. Corium E 1:1, |
| (3) Corium A und E 1:1 | (6) teilw. ox. Corium E, |
| (4) Corium E, | (7) vollst. ox. Corium E |

Abb. 4.2 Phasen im System (U_{0,5}Zr_{0,5})-Fe-O bei 2500 °C [47]

fallablauf und thermischen und atmosphärischen Randbedingungen ausbilden. Wesentliche Bestandteile des Systems sind UO₂, Zr, Stahl sowie ZrO₂. Abb. 4.2 zeigt die Rolle des Eisenanteils bei der Phasenbildung und in Abhängigkeit vom Eisenanteil und Oxidationsgrad die bei 2500°C auftretenden Phasen. Verschiedene, denkbare Coriumzusammensetzungen sind durch die Punkte 1-7 markiert. Abhängig vom Eisenanteil und Oxidationsgrad bilden sich entweder zwei nicht mischbare metallische und oxidische Schmelzen oder aber eine homoge-

ne Schmelze mit mehr oder weniger metallischem beziehungsweise oxidischem Charakter. Auch ein vollständig oxidiertes Corium (kein metallisches Zirkon) bei 2500°C ist komplett verflüssigt, wie Abb. 4.2 weiter zu entnehmen ist. In welcher Form sich das Corium letztendlich konstituiert, lässt sich aufgrund der Unsicherheiten bei der Beschreibung des Abschmelzverhaltens des Kerns und damit der Zusammensetzung und des Oxidationsgrades der Schmelze nicht mit letzter Sicherheit vorhersagen. Geringe Konzentrationsverschiebungen genügen oft, um bereits ein vollständig anderes physikalisches und chemisches Verhalten der Kernschmelze zu erhalten [37]. Die Bildung einer (U,Zr)O₂-Mischphase mit oxidischem Charakter und einer metallischen (Fe-Cr-Ni)-Phase ist wahrscheinlich. Generell lässt sich aber auch die Bildung einer homogenen Kernschmelze nicht ausschließen. Bei einer zweiphasigen Schmelze ist die Verteilung des Zirkons auf die beiden Phasen nicht abschließend geklärt. Einerseits löst sich Zirkon in Stahlschmelzen auf, andererseits gelangt Zirkon durch seine Affinität zum Sauerstoff während des Abschmelzvorgangs auch in eine gemeinsame Phase mit dem Brennstoff.

Wie gezeigt wurde, können bei Kernschmelzunfällen verschiedene Szenarien im Hinblick auf die Bildung der Schmelze unterschieden werden, die dann auch unterschiedlichen Charakteristika der Schmelze bedingen. Die in diesem Kapitel beschriebenen Überlegungen und Erfahrungen zu den Eigenschaften von Kernschmelzen bilden die Grundlage für die im Folgenden beschriebenen und bei den Versuchen eingesetzten prototypischen Schmelzen und Simulatschmelzen.

4.2 Verwendete Referenzschmelzen im Rahmen der Versuche

Definitionsgemäß wird in den für diese Arbeit relevanten Projekten COMAS und CORESA zwischen so genannter prototypischer Kernschmelze und den Simulatschmelzen unterschieden. Letztere grenzen sich von den prototypischen Schmelzen durch das Fehlen der radioaktiven Komponente UO₂ ab.

Die Probleme der Generierung, Handhabung sowie insbesondere der Entsorgung einer aktiven Schmelze führt zu vermehrten Einsatz von Simulatschmelzen. Hierzu wurden Simulatschmelzen definiert, die die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer echten Kernschmelze sehr gut annähern.

Bei den in dieser Arbeit betrachteten Schmelzen handelt es sich um Ex-Vessel Kernschmelzen. Eine Simulation der Nachzerfallswärmeproduktion, die bei einer realen Kernschmelze eine der größten Schwierigkeiten für die Handhabung be-

deutet, kann weder durch prototypische - noch durch Simulatschmelzen abgebildet werden. Aus diesem Grund soll beispielsweise im CORESA-Vorhaben die Nachzerfallswärme durch eine induktive Beheizung der oxidischen Schmelze nachgebildet werden.

Prototypische-Kernschmelzen

Bei Kernschmelzen werden grundsätzlich zwei Typen unterschieden. Schmelzen mit teiloxidiert Oxidschmelze, Corium S¹ genannt, und Schmelzen mit volloxidiert Oxidschmelze, Corium R².

Corium S weist eine oxidische Schmelze aus den Komponenten UO₂, ZrO₂ und Zr auf, in der das Sauerstoff / Metall-Verhältnis unterhalb von 2 liegt. Entsprechend der Vorgänge beim Schmelzen des Reaktorkerns können sich verschiedene Schmelzezusammensetzungen bilden.

Es haben sich zwei Referenzfälle herauskristallisiert, die zum einen das Phänomen der teiloxidierten Schmelzen berücksichtigen und zum anderen den Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Schmelzezusammensetzung nachkommen. Die Zusammensetzungen KS1 und KS2 dieser Corium S-Schmelzen gibt Tabelle 4.2 wieder.

Tabelle 4.2 Zusammensetzungen der prototypischen Schmelzen KS1 und KS2 [32]

Komponente		KS1		KS2	
		Gew.-%	Mol.-%	Gew.-%	Mol.-%
Oxid	UO ₂	54	23	53,6	23
	ZrO ₂	7	6,5	13,4	13
	Zr	11	14	6,4	8
Metall	Fe und restliche met. Komponenten	28	56,5	26,6	56
Oxidationsgrad		30 %		60 %	

- 1 „Corium S“ bezeichnet die aus Siemens-Analysen des Kernschmelzablaufs sich ergebende Zusammensetzung der Kernschmelze [32].
- 2 Die Bezeichnung „Corium R“ erfolgt an die Anlehnung an russischen Analysen von schweren Kernschmelzunfällen, bei denen immer von einer voll oxidierten Schmelze ausgegangen wird [32].

Den weitaus wahrscheinlicheren Fall einer zu 30% oxidierten Schmelze beschreibt KS1. KS2 charakterisiert eine bereits zu 60% oxidierte Schmelze. Kernschmelzen mit der Zusammensetzung gemäß KS2 können dann vorkommen,

wenn vor dem Aufschmelzen bereits für längere Zeit Kontakt zwischen dem überhitzten Kern und Dampf vorliegt oder ein stark überhitzter Kern in das Restwasser im unteren Plenum stürzt.

Typisch für Corium S ist, dass die Schmelze erst bei einer sehr hohen Temperatur vollständig verflüssigt ist. Bei Temperaturen um 2200°C liegt zwar der metallische Anteil der Schmelze vollständig in geschmolzener Form vor, jedoch ist der oxidische Anteil dagegen nur zu 30% flüssig. Erst bei Temperaturen oberhalb von 2400°C ist eine vollständige Verflüssigung der Corium S-

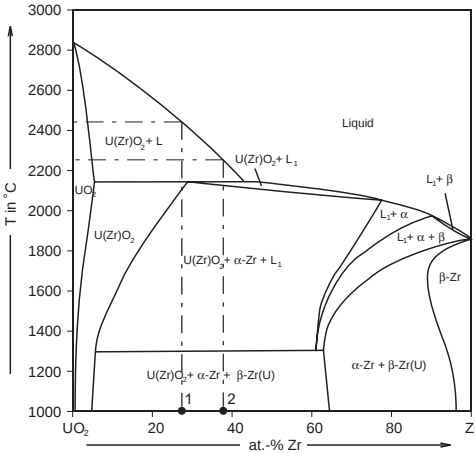


Abb. 4.3 Phasendiagramm des pseudobinären Systems $\text{UO}_2\text{-Zr}$

Schmelze zu erwarten.

Die Abb. 4.3 zeigt das pseudobinäre System $\text{UO}_2\text{-Zr}$. Eingezeichnet sind die Verhältnisse von UO_2 zu Zr von KS1 und KS2. Dem Diagramm kann man die Solidustemperatur der Schmelzen entnehmen, die in beiden Fällen bei etwa 2150°C liegt. Entsprechend der Zusammensetzung variieren die Liquidustemperaturen zwischen circa 2250 und 2450°C.

Das EPR-Konzept geht davon aus, dass eine Schmelze mit vollständiger Zirkoniumoxidation ausgebreitet wird. Die Untersuchung von Corium S, das heißt teiloxidierte Schmelzen mit Anteilen von metallischem Zr, sind aus diesem Grund zurückgestellt worden.

Aufbauend auf den Zusammensetzungen der Corium S-Schmelzen KS1, KS2 und den experimentellen Rahmenbedingungen wurde eine für die Forschungsarbeiten handhabbare Schmelze, Corium R, definiert, siehe Tabelle 4.3. Das Verhältnis von Metall- und Oxidanteil bleibt erhalten. Der oxidische Teil von Corium R besteht hauptsächlich aus $\text{UO}_{2+x}/\text{ZrO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ beziehungsweise $\text{UO}_2/\text{ZrO}_2/\text{FeO}$ bei Kontakt mit Fe-Schmelze im Hochtemperaturbereich, da es

hier zu einer Reduzierung der Eisenoxide [50] zu, bei Raumtemperatur nicht stabilen, FeO kommt:



Die Liquidustemperaturen von Corium R-Schmelzen liegen mit 1900 - 2000°C deutlich niedriger als beim Corium S.

Tabelle 4.3 Zusammensetzung von Corium R [32]

	Raumtemperatur		Hochtemperaturbereich	
	Gew.-%	Gew.-% nur Oxide	Gew.-%	Gew.-% nur Oxide
UO ₂	29,0	51,5	29,0	47,5
ZrO ₂	12,0	21,3	12,0	19,7
Fe ₂ O ₃	13,34	23,7		
FeO			18,0	29,5
Cr ₂ O ₃	2,0	3,5	2,0	3,3
Ni	1,5		1,5	
Fe	42,16		37,5	

Beim EPR-Konzept sind nach derzeitigem Planungsstand das Durchschmelzen eines Beton-Gates in der Reaktorgrube sowie die Ausbreitung der Schmelze auf silikatischem Opferbeton vorgesehen. Durch die zu erwartende Schmelze-/Beton-Wechselwirkung wird es zu einer Anreicherung des Coriums mit SiO₂ kommen, wodurch sich die Stoffeigenschaften der Schmelze und somit das Ausbreitungsverhalten wesentlich verändern kann. Zur Abbildung dieses Verhaltens ist die prototypische Schmelze-Beton-Zusammensetzung Corium R' definiert worden, die die Zugabe von 10 Gew.-% SiO₂ zum Corium R beinhaltet (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4 Zusammensetzung der Oxidphasen von Corium R und - R' im Hochtemperaturbereich (in Gew.-%) [32]

	Corium R	Corium R'
UO ₂	47,5	42,8
ZrO ₂	19,7	17,7
Cr ₂ O ₃	3,3	3,0
FeO	29,5	26,5
SiO ₂	-	10,0

Simulatschmelzen

Für die CORESA-Versuchsreihen wurde eine spezielle Simulatschmelze auf Basis der Eigenschaften von Corium R und R' Schmelzen entwickelt. Diese soll die Charakteristika und Eigenschaften einer zu erwartenden realen Kernschmelze möglichst genau abbilden, ohne die radiochemischen Nachteile einer aktiven Schmelze zu besitzen. Daher müssen unter anderen folgende Eigenschaften vergleichbar sein:

- Chemische Eigenschaften
- Liquidustemperatur, allgemeine Stoffwerte (Dichte, thermische Leitfähigkeit, spezifische Wärme)
- Erstarrungsverhalten
- Viskosität der flüssigen (Rest-)Schmelze

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeiten von UO₂ und ZrO₂ ist die Substitution von UO₂ durch ZrO₂ eine erfolgsversprechende Möglichkeit zur Herstellung einer nicht radioaktiven Schmelze auf Basis von Corium R und R'. Weiterhin spricht dafür, dass auf diese Weise keine neue Komponente zu dem bekannten chemischen System hinzukommt und die vorhandenen Phasendiagramme wieder verwendet werden können.

Nach der grundsätzlichen Auswahl einer Schmelzezusammensetzung durch chemische Ähnlichkeitsbetrachtungen werden Erstarrungsverhalten und Viskosität mit dem thermochemischen Code ChemSage unter Verwendung der TBDBCR 99/2 Datenbank analysiert. Durch ausschließliches Ersetzen von UO₂ durch ZrO₂ steigt die Liquidustemperatur der Schmelze erheblich an. Um diese auf die handhabbare Größe von Corium R' zu reduzieren, wird der FeO-Anteil

auf 46,1 Gew.-% erhöht. Die Zusammensetzung der so erhaltenen Simulatschmelze, Corium X', wird in Tabelle 4.5 wiedergegeben.

Bei einer weiteren Variante dieser Simulatschmelze wird ein Anteil des FeO durch Al_2O_3 ersetzt und der ZrO_2 Anteil leicht angehoben. Das so genannte Corium Y' besitzt ebenfalls eine gute Übereinstimmung der gewünschten Eigenschaften, Tabelle 4.5. Auch die Liquidustemperatur ist mit etwa 1970°C auf einem handhabbaren Level. Zum Vergleich ist in Tabelle 4.5 auch noch einmal die Zusammensetzung der prototypischen Schmelze Corium R' mit aufgeführt.

Tabelle 4.5 Zusammensetzung und Eigenschaften der Simulatschmelzen Corium X' und Y'; Vergleich mit der prototypischen Schmelze Corium R' [33]

Schmelze		Corium R'	Corium X'	Corium Y'
Zusammensetzung im Hochtemperaturbereich [Gew.-%]	UO_2	42,8	-	-
	ZrO_2	17,7	40,0	45,0
	FeO	26,6	46,1	26,6
	SiO_2	10,0	10,7	10,7
	Cr_2O_3	3,0	3,2	3,0
	Al_2O_3	-	-	13,0
	CaO	-	-	1,7
Dichte bei 2000°C [kg/m ³]		5560	4660	4300
Liquidus Temperatur [°C] (calc.)		1917	1960	1970
Solidus Temperatur [°C] (calc.)		~1100	~1100	~1100

5 Aufgabenstellung - Versuche und Nachuntersuchungen

In diesem Kapitel wird ein Überblick der für diese Arbeit relevanten, experimentellen Untersuchungen im Rahmen des Projektes CORESA gegeben. In den Vorhaben COMAS [90] und COMAS-EU [81], [92] wurde die großflächige Ausbreitungsfähigkeit von Kernschmelzen auf verschiedenen Materialien (Guss, Beton, Keramik) nachgewiesen. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen erfolgte im Projekt CORESA eine qualitative und quantitative Erfassung der physikalisch-chemischen Phänomene bei der Wechselwirkung von Kernschmelze mit Struktur-, Schutz- und Opfermaterialien.

Die Arbeiten zu COMAS begannen im Rahmen des Forschungsvorhabens "Untersuchungen zu innovativen Reaktoren mit neuer Sicherheitsqualität". Dieses Vorhaben wurde durch die „Arbeitsgemeinschaft Innovative Kerntechnik“ AGIK mit den folgenden Partnern bearbeitet: Siempelkamp Nuklear- und Umwelttechnik GmbH & Co (jetzt Siempelkamp Nukleartechnik, SNT), Siemens AG KWU (jetzt Framatome Advanced Nuclear Power, FANP), Battelle Ingenieurtechnik GmbH (jetzt Becker Technologies), der TU Karlsruhe, dem Forschungszentrum Karlsruhe und dem Forschungszentrum Jülich sowie der RWTH Aachen (Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik).

Im CORESA-Projekt bildeten wiederum Siempelkamp, Siemens, Battelle und die RWTH das Kernteam.

5.1 Vorüberlegungen und Aufgabenstellung

Die zentrale Bedeutung einer Kernrückhaltevorrückung innerhalb des Reaktorsicherheitskonzepts künftiger Anlagen wird im Folgenden anhand werkstoff- und wärmetechnischer Untersuchungen untermauert; dabei wird auf die Funktionsweise des Kernrückhaltekonzeptes des in Kapitel 3.2 vorgestellten EPRs näher eingegangen.

Um die sichere, langfristige Rückhaltung einer Kernschmelze gewährleisten zu können und bei einem Kernschmelzunfall radiologische Folgen für die Um-

gebung außerhalb der Anlage vermeiden zu können, sind folgende Anforderungen an eine Kernrückhaltevorrichtung zu stellen:

- Mechanische, thermische und chemische Stabilität bei allen möglichen Kernschmelzzusammensetzungen und Unfallabläufen,
- Vermeidung heftiger Dampfexplosionen im Falle von Schmelze / Wasser-Kontakt,
- sichere Abfuhr der Nachzerfallswärme,
- Ausschluss von Rekritikalitäten,
- keine Behinderung des Normalbetriebs sowie von Inspektions- und Wartungsarbeiten,
- Vermeidung zusätzlicher Risiken,
- technisch und wirtschaftlich realisierbare Bauweise.

Im Folgenden wird im Hinblick auf die Realisierung der genannten Anforderungen insbesondere auf die werkstofflichen Aspekte näher eingegangen, da diesen für die Gestaltung einer Kernrückhaltevorrichtung höchste Bedeutung zukommt.

5.1.1 Anmerkungen zu werkstofftechnischen Zusammenhängen

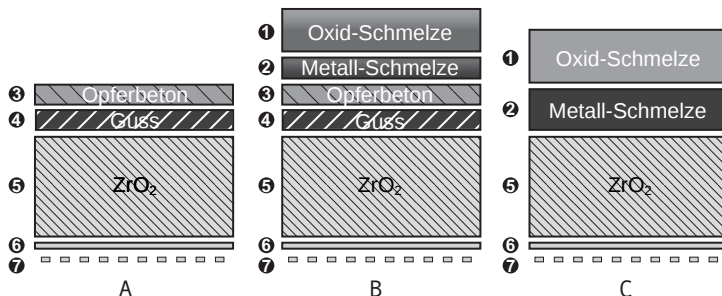
Die hohe thermische Belastung und die chemisch reaktive Schmelze stellen hohe Ansprüche an die mit der Schmelze in Kontakt stehenden Werkstoffe. Allein aufgrund der zu erwartenden Temperatur der Schmelze von bis zu 2500°C kommen nur wenige Werkstoffe in Betracht. Die wenigen hochschmelzenden Metalle, wie zum Beispiel Wolfram und Tantal, sind wegen der Bildung niedrigschmelzender Eutektika mit den Komponenten der Kernschmelze ungeeignet [49].

Bei der Bewertung unterschiedlicher Keramiken im Hinblick auf ihre Eignung als Corecatchermaterial kann auf eine Vielzahl von Experimenten sowie Erfahrungen aus der Gießereipraxis zurückgegriffen werden. Im Rahmen von Laborexperimenten wurden prototypische Schmelzen im Labormaßstab in Tiegeln unterschiedlicher Qualität erschmolzen [49], [59], [76]. Dabei erwiesen sich sowohl reines Graphit, die Carbide ZrC, TaC, SiC, TiC und HfC, die Boride TaB₂, TiB₂ und HfB₂ als auch das Nitrid TaN als ungeeignet, da es bei all diesen hochschmelzenden Keramiken im Kontakt mit den Komponenten der Kern-

schmelze im Temperaturbereich von 2000 bis 2500°C zu heftigen chemischen Wechselwirkungen und somit zu starken Materialabtragungen kommt.

Eine deutlich höhere chemische Stabilität auch bei hohen Temperaturen zeigen dagegen Urandioxid- und Zirkondioxidkeramiken auf, die in gelöster Form ohnehin Bestandteil der Kernschmelze sind. Ebenso ist hochdichtes Thoriumoxid, sowohl unter oxidierender als auch unter inerter Versuchsatmosphäre, als Werkstoff geeignet [77]. UO_2 birgt gegenüber ZrO_2 neben den Strahlenschutzvorkehrungen bei der Verarbeitung den Nachteil der wesentlich schnelleren chemischen Auflösung durch metallisches Zirkonium. Zirkondioxid besitzt auch im Vergleich zu Thoriumoxid den Vorteil der leichteren Verfügbarkeit und wurde bereits erfolgreich als Ofenauskleidung bei der Erzeugung prototypischer Kernschmelzen (U-Zr-Fe-O) bei Temperaturen oberhalb 2300°C im Rahmen der COMAS-Experimente eingesetzt.

Zur kontrollierten Ausbreitung und Abkühlung einer Kernschmelze ist im EPR-Konzept der so genannte Corecatcher vorgesehen, wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Dabei handelt es sich um eine etwa 170 m² große Fläche, auf die über eine Kammer im Boden des Reaktordruckbehälters und eine schiefe Ebene die bis zu circa 315 Mg umfassende Schmelze ausgebreitet wird, siehe Abb. 5.1, B.



- (1) oxidische Phase (2) metallische Phase (3) Opferbeton (4) Gusseisen
(5) Zirkonoxid-Schutzschicht (6) Stahlplatte (7) Kühlung

Abb. 5.1 Corecatcher-Aufbau und Schmelze-Schichtung
A: Corecatcher vor dem Kontakt mit Schmelze
B: Corecatcher bei Auflösung der Opferschichten und einsetzender Phasentrennung
C: Nach Auflösung der Opferschichten und Phasentrennung

Die zweiphasige Schmelze durchläuft kurz nach der Ausbreitung eine Dichtumkehr, wenn die circa 2500°C heiße Oxidphase die Opferschichten aus dem

Reaktorpit und auf dem Corecatcher auflöst und aufnimmt. Durch Aufschmelzen und Reaktion des Coriums mit dem Opferbeton kommt es einerseits zu einer Reduktion der Dichte der Oxidfraktion bis unterhalb derjenigen der metallischen Schmelze und andererseits zu einer Oxidation des chemisch reaktiven Zirkoniums in beiden Phasen. Ein weiterer Vorteil des Opfermaterials ist die Absenkung der Schmelztemperatur und die gasgetriebene Durchmischung und Homogenisierung des Oxides. Nach der vollständigen Erosion des gesamten Opferbetons besteht die Schmelze maximal aus etwa 325 Mg oxidischem und 130 Mg metallischem Anteil [43], Abb. 5.1, C.

Die danach dichtere und auf Grund ihrer nun eingestellten Zusammensetzung chemisch weniger aggressive Metallphase [43] steht dann im Kontakt mit den keramischen Schutzschichten des Corecatchers. Da die Oxidschmelze den Hauptteil an wärmeproduzierenden Radionukliden enthält, schirmt so die unten liegende Metallschmelze die Zirkondioxidschutzschicht vor thermischen und chemischen Wechselwirkungen mit der flüssigen Oxidschmelze ab. Als Versagenstemperatur der Schutzschicht ist die Schmelztemperatur des ZrO_2 oberhalb von 2500 °C anzusetzen. Die Kühlung der Kernschmelze erfolgt darauf durch die kontinuierliche Überflutung der Kernschmelze mit Wasser aus Vorratsbehältern. Zur Ausbildung eines stationären Temperaturprofils in der ZrO_2 -Schutzschicht wird der Boden des Corecatchers gekühlt.

Die spezifischen Aufgaben von Schutz- und Opfermaterialien werden in Tabelle 5.1 einander gegenübergestellt. Diese Untersuchung und Bestätigung dieser Parameter bildeten die Grundlage des CORESA Programms und dieser Arbeit.

Tabelle 5.1 Aufgaben von Schutz und Opferschichten

Schutzmaterial	Opfermaterial
- langfristige Stabilisierung der Kernschmelze in definierter Geometrie - Vermeidung der Wechselwirkung von Kernschmelze mit Betonfundament - thermo-mechanische und chemische Langzeitstabilität im Kontakt mit Stahlschmelzen von sehr hoher Temperatur - Anwendbarkeit auf große Flächen	Konditionierung der Kernschmelze zwecks: - Dichtenumkehr / Schichtumkehr - Absenkung der Schmelztemperatur - Oxidation des Zirkoniums - Rückhaltung von Spaltprodukten - Abbau inhomogener Schmelzeverteilung

In Bezug auf Schutzmaterialien konzentrierten sich die Arbeiten auf Fragen der Eignung und Auswahl unterschiedlicher technologischer Zirkoniumdioxid-

Anwendungsformen (Stampfmasse, Steine, Beton). Hingegen lagen bei den Opfermaterialien die Schwerpunkte in der Charakterisierung der Wechselwirkung von Betonen mit Kernschmelze, insbesondere hinsichtlich des Verhältnisses von axialer zu radialer Erosion.

5.1.2 Anmerkungen zu wärmetechnischen Zusammenhängen

Durch die Notwendigkeit der langfristigen Kühlung der Kernschmelze zur Verringerung der thermischen und chemischen Belastungen und zur Minimierung der Spaltproduktfreisetzungen lassen sich folgende grundlegende Anforderungen an Kernrückhaltevorrichtungen definieren:

- kurze Wärmetransportwege in der wärmeproduzierenden Schmelze,
- ein großes Verhältnis von wärmeabgebender Oberfläche zu Coriumvolumen (A/V),
- effektive Wärmeabfuhrmechanismen.

Diesen Anforderungen muss vor allem durch die geometrische Gestaltung der Kernrückhaltevorrichtung Rechnung getragen werden.

Die Aufteilung der gesamten Nachzerfallswärmeproduktion auf die Anteile der im Containment sowie der in der metallischen und oxidischen Phase der Schmelze produzierten Nachzerfallswärme kann mit Hilfe der Rechencodes ORIGEN [8] und DEHDIS [79] vorgenommen werden. Bei einem Zirkonium-Oxidationsgrad von 30% ergibt sich für einen Siemens KWU-3750 MW_{th} Druckwasserreaktor die in Abb. 5.2 dargestellte Verteilung der Nachzerfallswärmequellen als Funktion der Zeit nach Störfalleintritt.

Bei dem zuvor diskutierten ND-Kernschmelzszenario zum Beispiel kommt es etwa zwei Stunden nach Störfalleintritt zum Durchschmelzen der RDB-Bodenkalotte. Bei der konservativen Annahme einer Corium (A+R)-Zusammensetzung ergibt sich mit Abb. 5.2 eine volumetrische Wärmeleistungsdichte von 1,1 MW/m³ für die oxidische beziehungsweise 0,61 MW/m³ für die metallische Phase.

Unter der konservativen Annahme, dass es zu einer vollständigen Entmischung der Kernschmelze kommt, ist auf Grund der hohen Wärmeleistungsdichte und der geringen Wärmeleitfähigkeit die oxidische Kernschmelze nur schwer kühlbar.

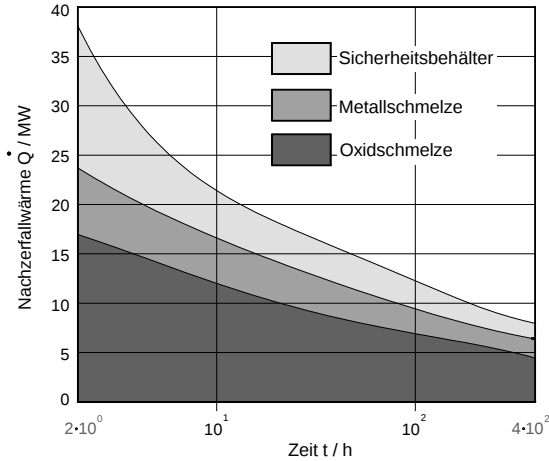


Abb. 5.2 Aufteilung der Nachzerfallwärmeproduktion auf die Coriumphasen sowie auf die in den Sicherheitsbehälter freigesetzten Spaltprodukte [79]

Oberhalb eines maximalen Wärmetransportweges, der so genannten kritischen Schichtdicke, ist der Wärmetransportwiderstand des oxidischen Coriums so groß, dass es zu keiner vollständigen Erstarrung kommen kann; die mit dem Corium in Kontakt stehende Oberfläche wäre hohen thermischen und durch den Kontakt mit flüssigem Corium auch thermophysikalischen und thermochemischen Belastungen ausgesetzt.

Die Lösung der eindimensionalen, stationären Wärmeleitungsgleichung für ein Volumen mit konstanter Wärmequellendichte ergibt die für ebene Geometrien der Schichtdicke δ bei einseitiger Kühlung, wie beispielsweise beim EPR-Konzept vorgesehen, die Temperaturdifferenz im erstarrten Corium zu:

$$\Delta T = T_{\max} - T_{\min} = \frac{\dot{q}''' \cdot \delta^2}{\lambda} \quad (5.1)$$

Zur Erfüllung der Forderung nach einer vollständigen Erstarrung der Schmelze (d.h. für die maximale Coriumtemperatur an der Kontaktfläche zur Schutzschicht gilt: $T_{\max} \leq T_{\text{liq}}$. Eine Wasserkühlung der freien Oberfläche vorausgesetzt ($T_{\min} = T_{\text{Siede, Wasser}}$) lässt sich aus Gleichung (5.1) direkt die kritische Schichtdicke ableiten, bis zu der eine Kühlbarkeit, das heißt eine Erstarrung der Schmelze, realisiert werden kann:

$$\delta_{\text{krit}} = \sqrt{\frac{(T_{\text{liq}} - T_{\text{Siede,Wasser}}) \cdot \lambda_{\text{Corium,Oxid}}}{\dot{q}'''}} \quad (5.2)$$

Aber nicht nur die kritische Schichtdicke ist für die Auslegung des Corecatchers relevant. Auch der Aufbau des Corecatchers bestimmt, welche Kühlmechanismen und Wege die Wärmeabfuhr ermöglichen müssen.

Bei Annahme der Nachwärmeproduktion drei Stunden nach Eintreten der Unterkritikalität für die Leistungsdaten des EPR ergibt sich nach dem Ansatz von Way/Wigner [65]

$$P_{\text{Nachwärme}} = 6,22 \cdot 10^{-2} \cdot \left(t^{-0,2} - (t_0 + t)^{-0,2} \right) \cdot P_{\text{Reaktor}} \quad (5.3)$$

eine errechnete Wärmeleistung von etwa 42 MW.

Vorausgesetzt, dass diese Wärmeleistung zu gleichen Teilen nach unten und oben abgeführt werden muss (Abb. 5.3), zeigen die folgenden, einfachen Abschätzungen, dass eine ZrO_2 -Schutzschicht unter wärmetechnischen Aspekten nicht sinnvoll erscheint, sofern eine Kühlung der Schmelze von unten über den Corecatcherboden angestrebt wird.

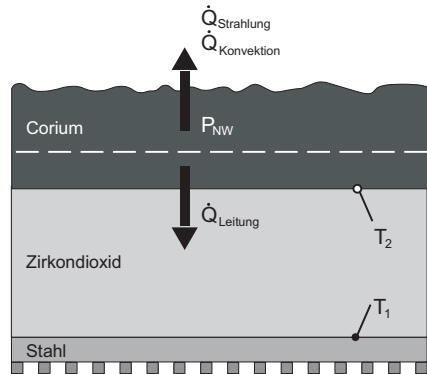


Abb. 5.3 Wärmetransport aus einer homogenen Schmelze

Auf die Fläche von 170 m^2 umgerechnet ergibt sich eine abzuführende Wärmestromdichte von

$$\dot{q}'' = \frac{42 \text{ MW}}{170 \text{ m}^2} \approx 250 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2} \quad (5.4)$$

Zur Abfuhr der Hälfte der Wärmestromdichte also 125 kW und unter Annahme einer Wärmeleitfähigkeit von 2 W/mK für die ZrO_2 -Schutzschicht und einer Dicke von $0,2 \text{ m}$ müsste die Temperaturdifferenz zwischen Kontaktstelle Schutzschicht/Schmelze und Stahl/Schutzschicht auf 12.500 K eingestellt werden, siehe Gleichung (5.5):

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{\dot{q}''_{\text{S}}}{\lambda} = \frac{125.000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot 0,2 \text{ m}}{2 \frac{\text{W}}{\text{mK}}} = 12.500 \text{ K} . \quad (5.5)$$

Diese Werte sind physikalisch keinesfalls sinnvoll und auch in der Praxis nicht umsetzbar.

Für eine noch realistische Temperaturdifferenz von circa 2000 K ergibt sich unter gleichen Annahmen eine möglich abführbare Wärmestromdichte von 20 kW/m^2 , die über den Corecatcherboden abgegeben werden könnte. Das bedeutet, dass bei Ausführung des Corecatchers mit einer 20 cm dicken ZrO_2 -Schutzschicht über 90% der entstehenden Nachzerfallswärme über die Schmelzeoberfläche abgeführt werden muss. Eine Bodenkühlung bietet hier keine Vorteile und kann im Versagensfall der Schutzschicht nur als eine weitere Barriere dienen.

Die wärmetechnischen Herausforderungen bei der Auslegung eines Corecatchers sollten hier nur einmal kurz angerissen werden. Eine genaue Betrachtung und Diskussion der Kühlmöglichkeiten der Kernschmelze im Corecatcher sind zum Beispiel in [5] wiedergegeben, aber nicht weiterer Betrachtungsgegenstand dieser Arbeit.

5.2 Versuchsübersicht und Versuchsparameter

Das CORESA-Vorhaben beinhaltet ein abgestuftes, experimentelles Untersuchungsprogramm, in dem die Wechselwirkung von Kernschmelzen mit den Strukturmaterialien sowohl im Labor- als auch im Großmaßstab im Sinne von Parameterstudien untersucht wurde. Grundlage für die Planung und Auslegung der großmaßstäblichen Versuche bildeten die Ergebnisse von theoretischen Arbeiten und der Laborversuche zu den Eigenschaften der Kernschmelze sowie zu ihrer Wechselwirkung mit (Opfer-)Beton und Schutzmaterial.

Die aus den beschriebenen Überlegungen und Laborversuchen aufbauenden Großversuche gliederten sich in die thematischen Schwerpunkte, wie sie in den nächsten beiden Unterkapiteln beschrieben werden.

5.2.1 Untersuchungen zum Verhalten von ZrO_2 -Schutzschichten in Wechselwirkung mit metallischer Kernschmelze

Aus den diversen in Kapitel 5.1 und [33] gemachten Vorüberlegungen zu verschiedenen in Frage kommenden Materialien erscheint Zirkondioxid das aussichtsreichste und wirtschaftlich sinnvollste Schutzmaterial für eine Kernschmelzerückhaltung zu sein. Neben dem Vorteil einer breiten, technologischen Anwendung und vielfältigen Erfahrungen mit verschiedenen Anwendungsformen (Steine, Betone, Massen) besitzt ZrO_2 auch eine sehr hohe Wasser- und Feuchtebeständigkeit. Die im Rahmen der CORESA-Experimente durchgeführten Grundlagenuntersuchungen im Labormaßstab, die in [33] sowie deren werkstoffkundlichen Nachuntersuchungen in [3] detailliert beschrieben sind, bestätigen diese Aussage.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Stahlschmelzen (entsprechend der metallischen Phase einer Coriumschmelze) mit so genannten Schutzschichtmaterialien wurden insgesamt drei Großversuche durchgeführt, siehe auch Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2 Großversuche zur Bestimmung der Langzeitstabilität von Schutzmaterialien in Kontakt mit Metallschmelzen

Bezeichnung	Einflussparameter	Versuchsziel	Bewertungskriterien
CORESA 1.2a	Verhalten im Großmaßstab, ZrO_2 -Stampfmasse	Bestimmung der Langzeitstabilität verschiedener ZrO_2 basierter Schutzmaterialien in Kontakt mit Metallschmelzen	Infiltration der Metallschmelze in das Schutzmaterial, Bildung einer Sinterscherbe beim Schutzmaterial, Schmelzen beziehungsweise Auflösung des Schutzmaterials, Rissbildung
CORESA 1.2.b/c / 2.3 / 3.2	Verschiedene Schutzmaterialien, Stabilisatoren, Verhalten im Großmaßstab		
CORESA 3.2	Verhalten im Großmaßstab, Konvektion der Metallschmelze im Induktionsofen		

Die Experimente dienten vor allem als:

- Nachweis der thermochemischen Beständigkeit sowie der mechanischen Stabilität verschiedener, auf ZrO_2 -basierende Schutzmaterialien beim großflächigen Kontakt mit metallischen Hochtemperaturschmelzen,

- Untersuchung der Eignung unterschiedlicher technologischer Anwendungsformen (Stampfmasse, Stein, Beton) als Schutzmaterial.

Für die ersten beiden Versuche kam ein von der Fa. Siempelkamp entwickelter und mit Feuerfestmaterial ausgekleideter Versuchsstand (zylindrischer Rundbehälter) zum Einsatz (Abb. 5.4). Die zu untersuchende Schutzschicht bestand aus ungesinterter ZrO_2 -Stampfmasse mit einer Dicke von 100 mm und befand sich auf dem Boden des Versuchsbehälters, siehe Abb. 5.5.

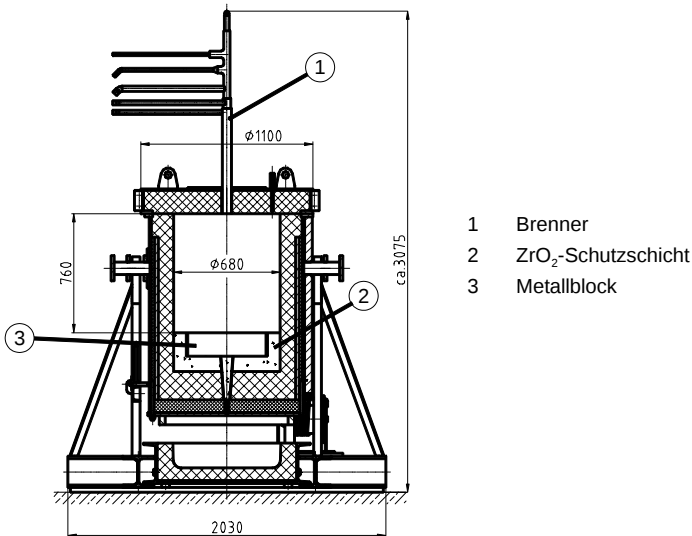


Abb. 5.4 CORESA-Versuchsstand, CORESA 1.2a, 1.2b/c, 2.3, 3.2 [26]

Ausgehend von der für den EPR-Fall berechneten Aufheizkurve der Schutzschicht durch die Kernschmelze (Abb. 5.6) wurde eine Metallschmelze aus Fe, Ni und Cr für einen Zeitraum von mehreren Stunden mit der zu prüfenden Schutzschicht in Kontakt gebracht. Hierbei entsprach die Zusammensetzung des Metalls der zu erwartenden Zusammensetzung der metallischen Phasen einer zweiphasigen Kernschmelze.

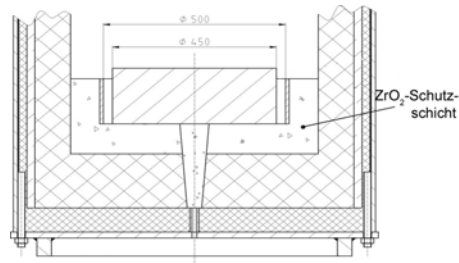


Abb. 5.5 Versuchsanordnung Schutzschichtversuche CORESA 1.2a und CORESA 1.2b/c / 2.3 / 3.2 [26]

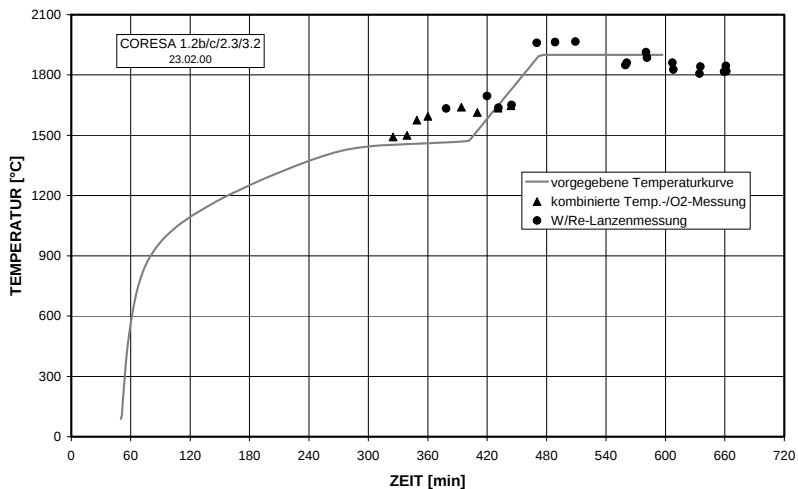


Abb. 5.6 Aufheizkurve, CORESA 1.2a, 1.2b/c, 2.3, 3.2

Im Gegensatz zu den beiden ersten Versuchen wurde im dritten Versuch CORESA 3.2 die ZrO_2 -Schutzschicht als Auskleidung in einem Netzfrequenz-Induktionsofen im Kontakt mit Metallschmelze untersucht.

Durch materialkundliche Nachuntersuchungen wurde dann die Reaktion der Schutzschicht auf die thermische, mechanische und vor allem physikochemische Belastung analysiert.

5.2.2 Untersuchungen zum Opferschichtverhalten (Betone) in Wechselwirkung mit metallischer Kernschmelze

Zur Untersuchung der Opferschichten wurde in einem Versuch die Wechselwirkung einer überhitzten metallischen Schmelze mit verschiedenen Betonarten analysiert. Wiederum entsprach die Zusammensetzung des Metalls der zu erwartenden Zusammensetzung der metallischen Phasen einer zweiphasigen Kernschmelze. Konstruktionsbetone wurden gleichermaßen getestet wie borsilikatreiche und eisenoxidreiche Betone (Tabelle 5.3).

Das Hauptaugenmerk dieser Versuche lag in der

- Messung von Erosionsgeschwindigkeit und 2D-Erosionsprofil,
- Ermittlung unterschiedlicher Charakteristiken von Opferbeton und Standard-Konstruktionsbeton.

Tabelle 5.3 Großversuche zur Bestimmung des Wechselwirkungsverhaltens verschiedener Betone in Kontakt mit Metallschmelzen

Bezeichnung	Einflussparameter	Versuchsziel	Bewertungskriterien
CORESA 1.1/2.1	Verschiedene Opfer- und Konstruktionsbetonsorten	Bestimmung des Erosionsverhaltens verschiedener Opfer- und Konstruktionsbetone in Kontakt mit Metallschmelzen	Erosionsprofil, Nachweis der Phasentrennung; Struktur der Grenzschicht, Einfluss des Einbettmaterials auf Erosionsfortschritt

Durch die Formauswahl des zu untersuchenden Betonkörpers als L - Winkel konnte eine zweidimensionale Erosionsuntersuchung (Boden und Wand) durchgeführt werden. Die Erosionstiefen und -geschwindigkeiten der einzelnen Betone wurden analysiert. Die Ergebnisse erleichtern die Wahl des Opfermaterials für die zukünftige Reaktorgeneration und ermöglichen eine Aussage zum Verhalten des Konstruktionsbetons in bestehenden Anlagen.

Abb. 5.7 zeigt den Aufbau des Versuchsstandes in dem jeweils immer zwei Betonsorten gleichzeitig untersucht wurden. Der Versuchsstand war derart konzipiert, dass in jeder der beiden Reaktionskammern ein Betonprofil mit repräsentativen geometrischen Abmessungen unter exakt gleichen Startbedingungen (Temperatur, Masse, Zusammensetzung, etc.) in Wechselwirkung mit jeweils 900 – 1000 kg Schmelze gebracht wurde.

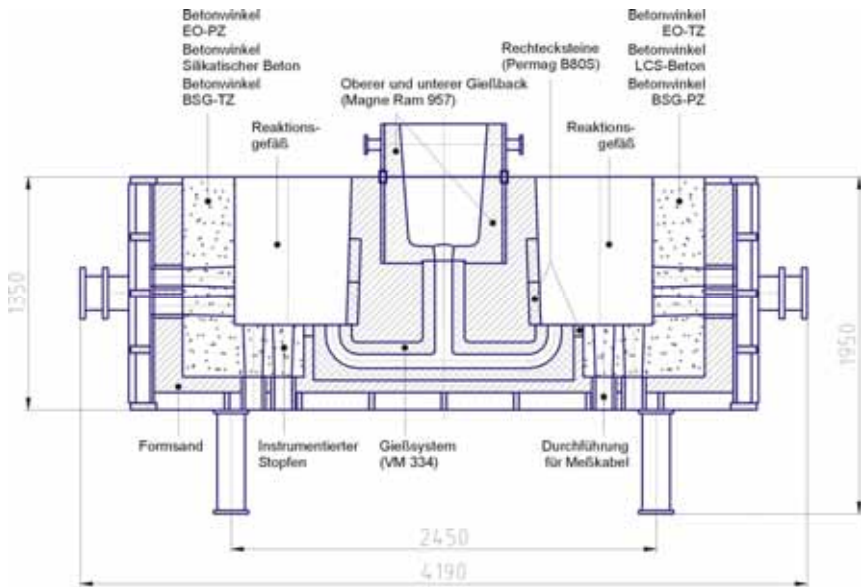


Abb. 5.7 Versuchsaufbau Betonerosionsversuche CORESA 1.1/2.1 [21][22][23]

Die Temperaturen der Schmelze in beiden Reaktionsgefäßen wurden kontinuierlich über den Versuchszeitraum mittels IR-System sowie punktuell über Thermoelementen (Tauchlanzen) überwacht. Die Messung des 2D-Erosionsfortschrittes erfolgte fein aufgelöst mit jeweils 128 gestaffelt angeordneten Messaufnehmern an verschiedenen Positionen (horizontal, vertikal) im Betonwinkel.

5.3 Das Nachuntersuchungsprogramm

Die Kernaufgabe im Rahmen dieser Arbeit lag bei der Durchführung der materialkundlichen Nachuntersuchungen zu den oben genannten Labor- und Großversuchen. Schwerpunkte dieser Untersuchungen waren insbesondere die

- Spezifizierung der Nachuntersuchungsprogramme,
- Durchführung von makroskopischen Analysen unmittelbar nach dem Versuch,

- Probennahme und Probenpräparation,
- Charakterisierung und Beurteilung der generierten Schmelze und gebildeten Phasen,
- Untersuchungen zur Beurteilung des Wechselwirkungsverhaltens von generierten Schmelzen mit Substratmaterialien (Opferschicht, Schutzschicht),
- Untersuchungen zur Struktur der entnommenen Proben aus erstarter Schmelze und Substratmaterialien, insbesondere im Hinblick auf Porosität, Scherbenbildung, Phasensegregation und Infiltration fremder Materialien.

Abb. 5.8 verdeutlicht den Ablauf und die Reihenfolge der materialkundlichen Nachuntersuchungen. Bei der Auswertung der verschiedenen Versuche wurde auf eine Reihe von Untersuchungsverfahren zurückgegriffen.

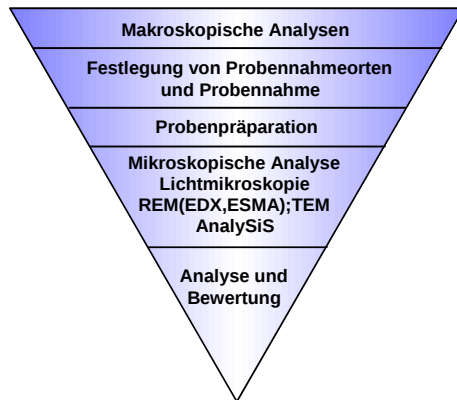


Abb. 5.8 Vorgehensweise – Nachuntersuchungsprogramm

Außer den herkömmlichen Verfahren wie beispielsweise der Auflichtmikroskopie wurden unter anderem Rasterelektronenmikroskopie, Elektronenstrahl-Mikroanalyse, energiedispersive Spektrometrie sowie wellenlängendispersive Spektrometrie eingesetzt. Die Mehrzahl der Analysen basiert jedoch auf einer Kombination aus Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX). Ein grundlegendes Verständnis dieser Untersuchungsmethode ist notwendig, um die Ergebnisse der Analysen richtig deuten zu können. Aus diesem Grunde wird dieses Verfahren im Folgenden kurz erläutert.

Daneben waren die Mitarbeit bei der Definition der Versuchsrandbedingungen zu den Großversuchen sowie die Unterstützung bei den theoretischen Analysen vor beziehungsweise nach den Versuchen Bestandteil der Aufgaben.

5.3.1 Makroskopische Analysen

Unmittelbar nach den erfolgreich durchgeführten Großversuchen wurden zunächst makroskopische Analysen bezüglich

- Materialstruktur,
- Materialbeschaffenheit /-qualität,
- Erosionsprofil,
- Erosionstiefe,
- Struktur der Wechselwirkungsbereiche und
- Beschaffenheit und Qualität der Wechselwirkungsbereiche

erstellt. Zur Vervollständigung der später durchgeführten mikroskopischen Analysen wurden nach den Versuchen darüber hinaus spezielle Merkmale / Eigenschaften aufgenommen und dokumentiert.

5.3.2 Probennahme und Probenpräparation

Nach der Durchführung der makroskopischen Voruntersuchungen wurden die Probennahmeorte markiert und katalogisiert. Hierbei handelt es sich um charakteristische Proben aus allen relevanten Bereichen der Versuchskörper, des Versuchsaufbaus sowie der Schmelzegenerierung. Die Probennahme erfolgte je nach Materialeigenschaften mittels verschiedener Werkzeuge wie zum Beispiel Hartmetallhohlbohrer, Diamanthohlbohrer, rotierende Schleif- beziehungsweise Trennscheiben, Hammer und Meißel oder Presslufthammer. Die während der Probennahme beobachteten Besonderheiten wurden im Rahmen der makroskopischen Untersuchungen dokumentiert und konnten in einigen Fällen wertvolle Hinweise für die Gesamtbewertung liefern.

Die aus den verschiedenen Stellen der Versuchseinrichtungen entnommenen Proben wurden mittels einer Diamanttrennscheibe in die für weitere mikroskopische Untersuchungen geeigneten Größen und Formen zerlegt und in Epoxydharz eingebettet. Die so vorbereiteten Proben wurden freigelegt, geschliffen und

anschließend in mehreren Arbeitsschritten mit bis zu 1 µm körniger Diamant-suspension poliert, wodurch Schliffe mit einer hohen Oberflächengüte erzielt werden konnten. Diese waren die optimale Vorraussetzung für die folgenden mikroskopischen Analysen und garantierten eine hohe Genauigkeit bei der quantitativen Analyse der Proben mittels EDX.

5.3.3 Mikroskopische Analysen

Die mikroskopischen Nachuntersuchungen erfolgten mit den Methoden der

- Auflichtmikroskopie,
- Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiven Röntgen-analyse (EDX),
- Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) und wellenlängendispersiven Spektrometrie WDX,
- Automatische Bildanalyse (Analysis).

Bei Bedarf konnten als Ersatz auch andere Untersuchungsmethoden (z.B. chemische Verfahren) eingesetzt werden. Die verwendeten Methoden werden im Anhang unter „Analysemethoden“ kurz näher beschrieben.

Hinweis zu den Werten der EDX-Analysen in den aufgeführten Tabellen:

Bei der Darstellung der Messergebnisse in den folgenden Kapiteln sind die Werte der Elementmessungen, die mengenmäßig unterhalb der Nachweisgrenze liegen, in den meisten Tabellen zu den EDX-Analysen grau bzw. gelb unterlegt.

6 Untersuchungen zum Verhalten von ZrO_2 -Schutzschichten

Die Nachuntersuchungen zu den CORESA-Versuchen zur Wechselwirkung von Metallschmelzen mit Schutzschichten sollten zeigen, ob die gewählte Schutzschicht dicht genug gegen eine Metallschmelze unter den gegebenen Randbedingungen ist. Außerdem stellt sich die Frage nach der Dauerbeständigkeit der Schutzschicht gegen chemische und thermische Belastung durch die Schmelze. Die Beurteilung der Erosionsbeständigkeit der Schutzschichtmaterialien liegt somit ebenfalls im Aufgabenbereich der werkstoffkundlichen Nachuntersuchungen.

Im Verlauf der Nachuntersuchungen wurde unter anderem die Kornstruktur der Schutzschicht nach ihrer Belastung durch hohe Temperaturen analysiert. Für ein Verständnis der Analyseergebnisse sind einige grundlegende Kenntnisse über Sintermechanismen notwendig. Daher werden in den folgenden Abschnitten die für die CORESA-Versuche relevanten Mechanismen und danach die einzelnen Versuchskampagnen mit ihren Ergebnissen beschrieben.

6.1 Grundlagen zu den Versuchsanalysen

6.1.1 Relevante Sintermechanismen

Unter Sintern versteht man die Herstellung eines festen und dichten Körpers durch Erhitzen eines pulverförmigen oder zumindest grobkörnigen – meist oxidischen – Materials. Treibende Kraft des Sinterprozesses ist dabei das Streben jedes Systems nach dem Zustand der geringsten freien Enthalpie. Da bei Pulvern oder grobkörnigen Mischungen, wie dem vorliegenden ZrO_2 , die Oberflächenenergie wegen der großen Oberflächen hoch ist, streben die Partikel einen Zusammenschluss an, um ein energetisch günstigeres System zu erreichen.

Der Prozess des Sinterns wird in drei Abschnitte unterteilt: das Anfangs-, das Zwischen- und das Endstadium. Ein Rohling aus Pulver mit einer Porosität von circa 30% verliert im ersten Stadium bis zu 5% Porosität. Im Zwischenstadium wird der Großteil der Poren geschlossen, hier schließen sich weitere 20%. Das

Endstadium beginnt, wenn die durchgehenden Kanalporen in geschlossene Poren übergehen. Dies ist bei circa 5% Porosität der Fall.

Bei starker Abnahme der Porosität eines Stoffes schwindet der Körper. Dies äußert sich in einer Verringerung der Abmaße. Aber nicht jeder Sinterprozess weist diese Schwindung auf. Allgemein wird zwischen Sinterung mit und ohne Schwindung unterschieden. Die Sinterprozesse, in denen die Poren durch einen Zusatzstoff oder durch eine chemische Reaktion ausgefüllt werden, fallen hierbei in eine Sonderrolle. Werden die Poren einer Schutzschicht nämlich durch Infiltration oder andere Transportmechanismen gefüllt, so ändern sich seine Dichte und seine Porosität; auch Stoffeigenschaften wie die Festigkeit werden beeinflusst. Dennoch bedeutet dies nicht notwendigerweise, dass die Poren durch Transport des Ursprungsmaterials geschlossen wurden oder dass eine Schwindung vorliegt.

Bei Sinterung ohne flüssige Phase herrschen die zwei Transportmechanismen der Verdampfung - Kondensation und der Diffusion vor. In Abb. 8.3 sind einige der möglichen Transportwege von Materie zwischen sich berührenden Teilchen dargestellt. Dabei tritt bei den ersten drei Wegen eine Sinterung ohne Schwindung auf, während die letzten Beiden eine Schwindung des Körpers implizieren.

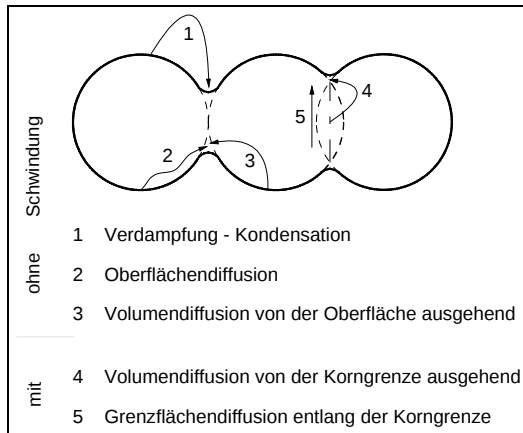


Abb. 6.1 Transportwege verschiedener Sintermechanismen [83]

Die Diffusion ist bei Sinterung der Keramik in der Regel der vorherrschende Mechanismus. Diese ist von der Anzahl an Leerstellen im Gitter abhängig [83]. Durch die konkave Krümmung von Oberflächen entsteht an diesen eine Erhöhung der Konzentration von Leerstellen, die durch Diffusion mit Stellen geringe-

rer Konzentration ausgeglichen wird. Entgegen diesem Strom von Leerstellen wandert Materie. Diese Phänomene werden dann mit den Begriffen Oberflächen-, Grenzflächen- oder Volumendiffusion beschrieben. Die Diffusion wird durch steigende Temperaturen verstärkt.

Der Mechanismus der Verdampfung - Kondensation basiert auf der Änderung der Dampfdrücke an gekrümmten Oberflächen. So weisen konvexe Oberflächen einen höheren und konkave Oberflächen einen geringeren Dampfdruck auf. Dieses Phänomen kann durch die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten erklärt und durch Kapillarenexperimente bewiesen werden [83]. Bei der Sinterung bedeutet dies einen Transport von Material, das im konvexen Bereich der Körner an der Oberfläche verdampft und sich im konkaven Bereich, also bevorzugt im Halsbereich am Kontaktpunkt zweier Körner, wieder niederschlägt.

Es ist in der Regel nicht möglich, Sinterprozesse nur einem einzelnen Transportmechanismus zuzuweisen. In der Realität handelt es sich immer um eine Kombination mehrerer Transportvorgänge, wie beispielsweise Diffusion, Verdampfung - Kondensation und Kornwachstum. Auf das Kornwachstum, welches besonders im späteren Verlauf der Sinterung auftritt, soll hier nicht näher eingegangen werden, da es für das Verständnis der vorliegenden Versuchsergebnisse weniger relevant ist.

Anzumerken ist auch, dass nicht nur die Belastung durch hohe Temperaturen eine Möglichkeit ist, eine treibende Kraft auszuüben. Auch durch hohen Druck wie beim Drucksintern sowie durch eine flüssige Phase oder durch chemische Reaktionen kann eine Sinterung erfolgen. Besonders erfolgreich sind dabei die Kombinationen mehrerer Kräfte wie zum Beispiel Temperatur und Druck beim Heißpressen.

6.1.2 Stabilität von Zirkoniumdioxid gegenüber Metallschmelzen

Die Temperatur und die Zusammensetzung der Metallschmelze, hier besonders der Sauerstoffgehalt, bestimmt im Wesentlichen die chemische Beständigkeit von ZrO_2 -Schutzmaterial. Ein chemisches System bilden die für den EPR Fall angenommene Stahl- und die aufliegende, leichtere Oxidschmelze. Der Sauerstoffgehalt in der Stahlschmelze hängt beispielsweise von der Zusammensetzung der Oxidschmelze ab und wird maßgeblich durch die FeO_x -Konzentration bestimmt. Aus diesen Gründen wird sinnvollerweise bei der Klassifizierung der Schmelze zwischen folgenden Bedingungen unterschieden:

- reduzierend (sauerstofffreie Fe -, Cr -, Ni-Schmelze),
- schwach oxidierend,

- stark oxidierend (mit Sauerstoff gesättigte Eisenschmelze).

Basierend auf der chemischen Thermodynamik ist die Stabilität von ZrO₂ gegenüber sauerstoffhaltigen Eisen- und Stahlschmelzen zu beurteilen [33]. ZrO₂ kann im Prinzip durch stark sauerstoffhaltige Eisenschmelzen Fe[O] unter Bildung von ZrO₂-FeO Schmelzphasen chemisch gelöst werden. Hierfür ist eine Sauerstoffkonzentration in der Metallschmelze oberhalb eines kritischen Wertes erforderlich. Die so genannte "virtuelle Aktivität von FeO", a_{FeO} , in der Metallschmelze, ein Parameter der sich aus der physikalischen Chemie von Mischungen ableiten lässt, hängt mit der Sauerstoffkonzentration zusammen:

$$a_{\text{FeO}} = \frac{a_{\text{O}}}{[\text{O}]_{\text{max}}} \approx \frac{[\text{O}]}{[\text{O}]_{\text{max}}}, \text{ mit} \quad (6.1)$$

a_{O} Sauerstoffaktivität in der Metallschmelze (Gew.-%),

$[\text{O}]$ tatsächliche Sauerstoffkonzentration in der Metallschmelze und

$[\text{O}]_{\text{max}}$ maximale oder Sauerstoff-Sättigungskonzentration in der Metallschmelze (Gew.-%), das heißt, die Fe-Schmelze ist mit einer reinen FeO-Schlacke bedeckt.

a_{FeO} muss größer sein als der Molenbruch x_{FeO} im System FeO-ZrO₂ bei der Liquiduszusammensetzung (vgl. Abb. 6.2), um ZrO₂ auflösen zu können. Dies erfolgt jedoch nur, wenn a_{FeO} größer als x_{FeO} wird, und ist beendet, wenn die FeO-Aktivität im System bis auf diesen kritischen Wert abgesunken ist, zum Beispiel durch Auflösung von ZrO₂ in der Oxidschmelze. Folgende Bedingung muss daher erfüllt sein, um die chemische Stabilität zu garantieren.

$$a_{\text{FeO (Metallschmelze)}} < x_{\text{FeO (am FeO-ZrO}_2 \text{ Liquiduspunkt)}} \quad (6.2)$$

Maßgeblich hierfür ist eine ausreichend niedrige Sauerstoffkonzentration in der Metallschmelze beziehungsweise eine niedrige FeO-Konzentration in der Oxidschmelze.

Um den Sauerstoffgehalt effektiv zu verringern, sind O-Getter wie Al, Si und B unbedingt notwendig. Sie werden jedoch bei ausreichendem Sauerstoffzutritt quantitativ oxidiert [u. a. [78], [84]] und damit unwirksam. Aus diesem Grund wird Cr eingesetzt. Der Sauerstoffgehalt lässt sich durch das milde Desoxidationsmittel Chrom genügend stark absenken. Zwar wird Chrom bei Sauerstoffzufuhr oxidiert, aber nicht quantitativ. Ein bestimmter Cr-Gehalt verbleibt aufgrund der Gleichgewichtseinstellung $\text{Fe/Cr-FeO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ in der Schmelze [62]

und führt zu einer erniedrigten Sauerstoffkonzentration. Die Fe, Cr, Ni-Schmelze enthält unter EPR-Bedingungen bei 1800-1900°C 3-7% Cr [43]. Daher wird in allen nachfolgenden Betrachtungen konservativ ein Cr-Gehalt von lediglich 3% unterstellt.

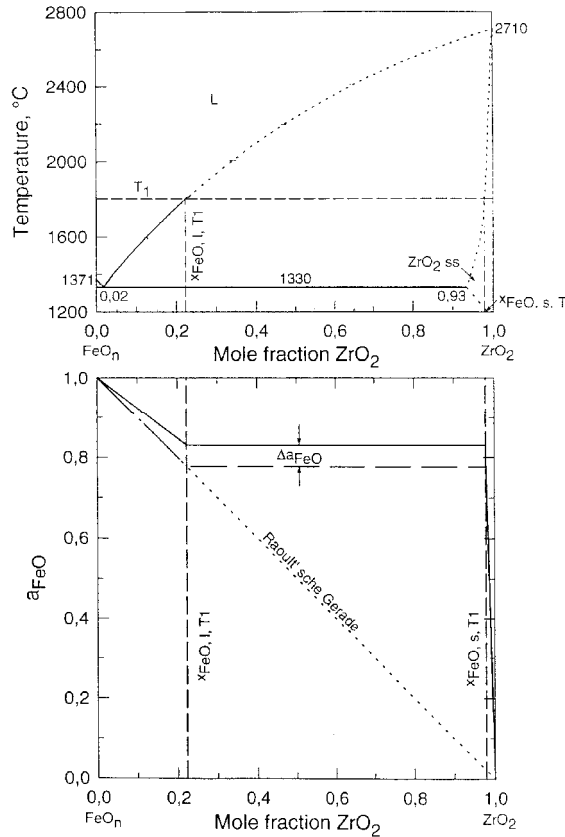


Abb. 6.2 Phasendiagramm des Systems FeO-ZrO_2 (oben); abgeleitete, virtuelle FeO -Aktivität in Eisenschmelze bei 1800°C (unten) [43]

Die Oxidation von Cr führt zu Cr_2O_3 , welches mit FeO das Doppeloxid FeCrO_4 bildet (Schmelzpunkt 2150°C). Die Sauerstoffaktivität der Metallschmelze wird nach [61] gemäß Gleichung (6.3) berechnet:

$$\log K = \log \left([\%Cr]^{0,5} a_o \right) = -\frac{12690}{T} + 5,41, \text{ mit} \quad (6.3)$$

K Gleichgewichtskonstante (dimensionslos),

[%Cr] Cr-Konzentration (Gew.-%),

a_o Sauerstoffaktivität (Gew.-%) und

T Temperatur (K).

Die maximale Sauerstoffkonzentration in einer Eisenschmelze bei Bedeckung mit FeO-Schlacke, ergibt sich nach [51] zu

$$\log [\%O]_{\max} = -\frac{6320}{T} + 2,734, \text{ mit} \quad (6.4)$$

[%O]_{max} Sauerstoff-Sättigungskonzentration (Gew.-%).

Die Sauerstoff-Sättigungskonzentrationen nach Gleichung (6.4) und die Sauerstoffaktivität a_o einer Fe/3% Cr-Schmelze nach Gleichung (6.3) sind Tabelle 6.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.1 Sauerstoff-Sättigungskonzentration [O]_{max} nach Gl. (6.4) und Sauerstoff-Aktivität in einer Fe/3% Cr-Schmelze nach Gl. (6.3)

Temperatur [°C]	[O] _{max} in einer Eisenschmelze, bedeckt mit reiner FeO-Schlacke [Gew.-%]	a _o in einer Fe/3% Cr-Schmelze [Gew.-%]
1600	0,23	0,025
1700	0,34	0,05
1800	0,49	0,11
1900	0,67	0,21
2000	0,9	0,39
2100	1,18	0,67

Hieraus lässt sich mit Gleichung (6.1) die "virtuelle FeO-Aktivität" berechnen und somit die chemische Stabilität von ZrO₂ beurteilen. Die virtuellen FeO-Aktivitäten einer Fe/3% Cr-Schmelze, verglichen mit der kritischen FeO-Aktivität für die ZrO₂-Auflösung sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Bei T=2100°C nähert sich die virtuelle FeO-Aktivität dem kritischen Wert, was bedeutet, dass Cr ab dieser Temperatur seine sauerstoffsenkende Wirkung verliert. Daraus lässt sich schließen, dass ZrO₂ bis 2100°C chemisch nicht gelöst wird. Es treten keine

flüssigen Phasen FeO-ZrO₂ auf, sondern nur eine "Festkörperlösung" (solid solution) von FeO in ZrO₂.

Dieser Sachverhalt ist in Abb. 6.2 beschrieben. Die virtuelle FeO-Aktivität in der Fe/3% Cr-Schmelze bei 1800°C ($a_{\text{FeO}} = 0,22$) liegt um mehr als einen Faktor 3 unter dem Schwellenwert $x_{\text{FeO}} = 0,77$ zur Bildung flüssiger FeO-ZrO₂ Phasen.

Tabelle 6.2 Vergleich der virtuellen FeO-Aktivität a_{FeO} in einer Fe/3% Cr-Schmelze nach Gl. (6.1) mit der für die chemischen Auflösung nach Gl. (6.2) erforderlichen, kritischen FeO-Aktivität

Temperatur [°C]	Virtuelle FeO-Aktivität a_{FeO} in einer Fe/3% Cr-Schmelze	Kritische FeO-Aktivität zur chemischen Auflösung von ZrO ₂
1600	0,11	0,87
1700	0,16	0,84
1800	0,22	0,77
1900	0,31	0,72
2000	0,43	0,65
2100	0,57	0,59

6.2 Analysen zur Eignung ungesinterter ZrO₂-Stampfmasse

Die großmaßstäbliche Untersuchung der Phänomene „Scherbenbildung in ungesinterter Stampfmasse“ und „Infiltration von Metallschmelze in das Schutzmaterial“ unter thermischen Bedingungen, wie sie bei einem schweren Störfall im EPR erwartet werden, war das Ziel des Versuches CORESA 1.2a. Das Experiment war der erste großtechnische Versuch zur Untersuchung der Wechselwirkung von Stahlschmelzen (entsprechend der metallischen Phase einer Coriumschmelze) mit Schutzschichtmaterialien.

Analog zu den zu erwartenden thermischen Verhältnissen im EPR Fall wurde eine auf dem ZrO₂-Boden liegende Metallplatte (87 Gew.-% Fe, 7 Gew.-% Ni, 5 Gew.-% Cr, 1 Gew.-% Si) mittels eines stufenlos regelbaren Erdgas-/Sauerstoffbrenners aufgeheizt. Hierbei entsprach die Zusammensetzung des Metalls der zu erwartenden Zusammensetzung der metallischen Phasen einer angenommenen, zweiphasigen Kernschmelze.

Die Temperatur der Schmelze wurde durch den Gasbrenner so gesteuert, dass diese weitgehend dem zeitlichen Temperaturverlauf bei der Aufheizung der Corecatcher-Schutzschicht, wie sie im EPR-Fall erwartet wird, entspricht. Der Versuch wurde nach einer Versuchszeit von sieben Stunden beendet. Circa

drei Stunden wurden hierbei bis zum völligen Aufschmelzen der Metallplatte benötigt.

Für die materialkundlichen Analysen wurden eine Vielzahl von Proben vor, während und nach dem Versuch genommen und analysiert. Nach dem Versuch CORESA 1.2.a wurde der zu untersuchende ZrO_2 -Boden von dem Rest des Versuchstiegels getrennt. Die makroskopischen Beobachtungen wurden aufgenommen. Aus dem Boden und von der während des Versuches abgeschöpften Schlacke wurden verschiedene Proben entnommen. In Abb. 6.3 ist der Boden mit den Probenentnahmeorten dargestellt. Ausschnitte aus dem Profil der Bodenplatte der nach dem Versuch angesinterten ZrO_2 -Stampfmasse zeigen Abb. 6.5 und Abb. 6.6.

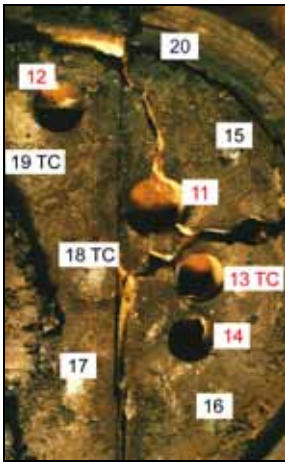


Abb. 6.3 Boden mit teilweise entnommenen Proben
- Foto

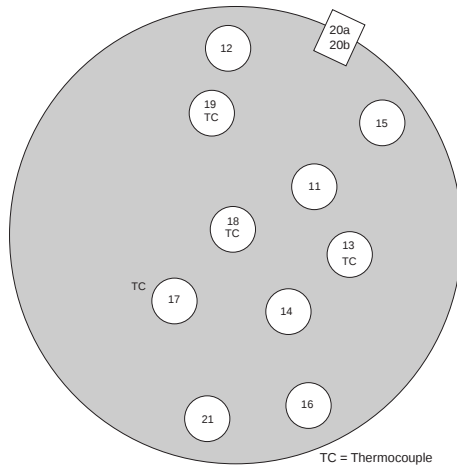


Abb. 6.4 Proben aus dem Boden - Zeichnung

6.2.1 Durchgeführte Untersuchungen

Die makroskopischen Untersuchungen der gesamten Bodenplatte ergaben eine Reihe interessanter Beobachtungen hinsichtlich der Verfestigung. Die wichtigsten sind im Folgenden erwähnt.

Die Nachuntersuchung des ZrO_2 -Schutzmaterials zeigte, dass sich eine deutlich verfestigte Schicht mit Dicken von etwa 1 - 4 cm über den gesamten

Durchmesser der Bodenplatte gebildet hat. Das verfestigte Material wies eine schwarze Verfärbung über dem gesamten Querschnitt auf, vgl. Abb. 6.5 und Abb. 6.6.

Die Infiltration von Schmelze in das Zirkonoxid wurde verhindert. Metallzungen im Material waren ebenfalls nicht vorhanden. Die Oberfläche des Bodens war nach dem Versuch eben und nicht offensichtlich und messbar erodiert.

Die Sinterung ist im Randbereich der Bodenplatte stärker ausgeprägt als in der Mitte. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das Temperaturniveau an den Randbereichen schon zu Beginn des Versuchs deutlich höher lag als in der Mitte der Bodenplatte. Hier war die Bodenplatte vollständig durch das eingesetzte Metall, welches zuerst aufgeschmolzen werden musste, von der Brennerflamme abgeschirmt.



Abb. 6.5 Profil 1 – Draufsicht auf die Schnittkante im Randbereich



Abb. 6.6 Profil 2 – Draufsicht auf die Schnittkante im Mittelteil

Nach den makroskopischen Beobachtungen wurde eine Reihe von Proben wie in Kapitel 5.3 beschrieben für die weiteren Untersuchungen vorbereitet und

mittels REM und EDX-Analysen untersucht. Aus den Ergebnissen lassen sich Aussagen zur Sinterung, Porosität und Phasenzusammensetzung treffen. Aufgrund der nur geringfügigen Unterschiede zwischen den zu untersuchenden Proben werden im Folgenden die repräsentativen Analyseergebnisse der Proben 11 und 12 (siehe Abb. 6.4) detailliert betrachtet und diskutiert.

Abb. 6.7 stellt das REM-Bild des Schiffs der Probe 11 mit den entdeckten Phasen dar. Die Zusammensetzung dieser Phasen gibt Tabelle 6.3 wieder.

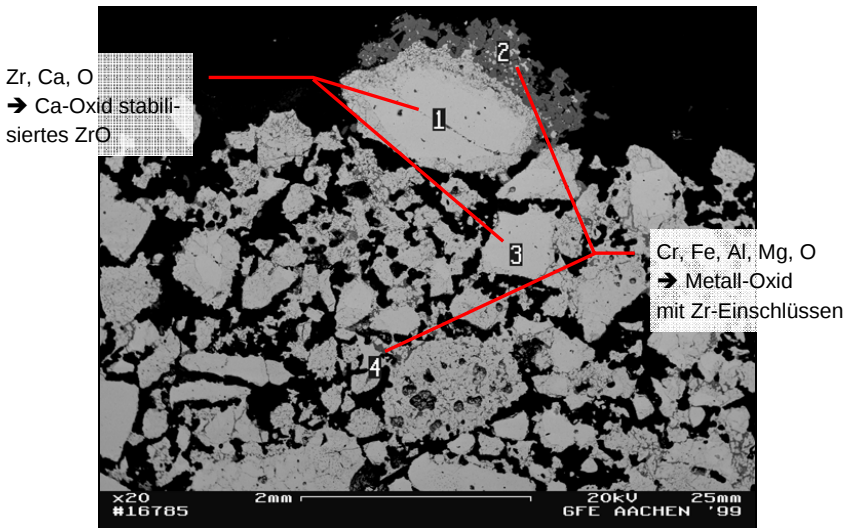


Abb. 6.7 Mikrostruktur im oberen Bereich der Probe 11, ermittelte Phasen 1 bis 4

Tabelle 6.3 Zusammensetzung der einzelnen Phasen der Probe 11

Analyse-Nummer: C1.2a/11-F1			Bemerkungen:					
aus Versuch: CORESA1.2a								
EDX-Analyse vom: 21.09.99								
Phase	Phase 1		Phase 2		Phase 3		Phase 4	
Element	Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%
O	28,79	68,56	31,21	58,46	30,81	70,62	32,50	59,60
Mg	0,13	0,21	2,33	2,87	0,04	0,06	2,03	2,45
Al	-0,10	-0,13	2,41	2,68	0,06	0,08	3,85	4,19
Ca	3,02	2,87	0,07	0,05	2,81	2,57	0,03	0,02
Cr	-	-	41,75	24,07	-0,02	-0,01	38,44	21,69
Fe	0,11	0,08	21,93	11,77	0,13	0,08	22,56	11,85
Zr	68,03	28,41	0,29	0,10	66,17	26,60	0,58	0,19

In Abb. 6.8 sind die Phasen der Probe 12 und in Tabelle 6.4 deren Zusammensetzungen dargelegt.

Wie aus Tabelle 6.3 und Tabelle 6.4 zu entnehmen ist, wurden neben dem ursprünglichen Zirkonmaterial innerhalb der verfestigten Zonen auch Zr-Ca Phasen mit Anteilen von Fe in fester Lösung detektiert, zum Beispiel Phase 2 der Probe 12 (Solid-Solution mit Fe). Phase 1 und Phase 3 der Probe 11 sowie Phase 1 der Probe 12 entsprechen hierbei dem eingesetzten Zirkondioxid. An den Korngrenzen hat sich teilweise, voraussichtlich durch Verdampfungs- und Kondensationsprozesse, Fe und Cr niedergeschlagen. Dies spiegeln die Phasen 2 und 4 der Probe 11 sowie auch die Phasen 4a und 4c aus Probe 12 wieder.

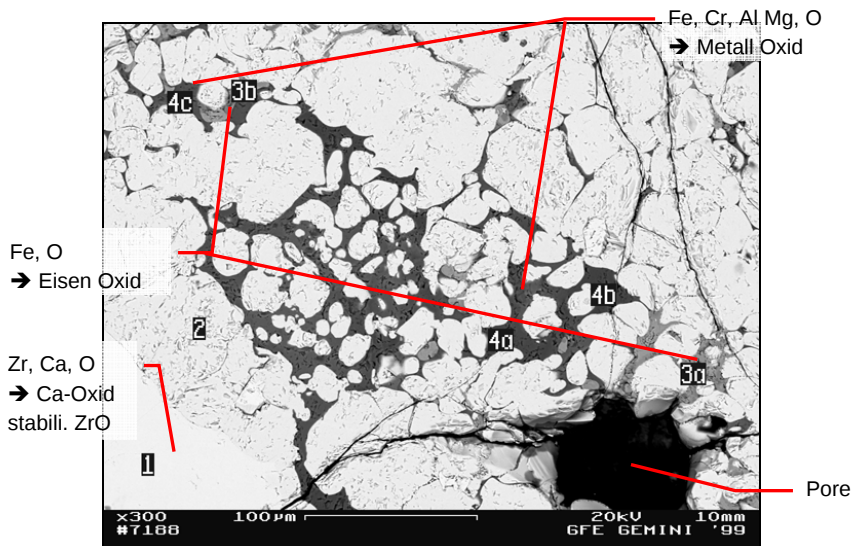


Abb. 6.8 Mikrostruktur und ermittelte Phasen in Probe 12, Phasen 1 bis 4c

Tabelle 6.4 Zusammensetzung der Phasen in der Probe CORESA1.2a/12-1

Proben-Nummer: 1.2a 12-1		Bemerkungen: zweite Untersuchung der Probe						
aus Versuch: CoreSA 1.2a								
EDX-Analyse vom: 10.11.99								
Phase	Phase 1		Phase 2		Phase 3a		Phase 3b	
Element	Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%
O	22,54	61,33	22,84	60,82	20,50	47,26	19,22	45,04
Mg	0,01	0,01	0,34	0,60	0,32	0,48	0,91	1,41
Al	-0,14	-0,23	-0,09	-0,15	-0,01	-0,01	0,06	0,09
Ca	3,11	3,38	2,74	2,91	0,10	0,10	0,27	0,25
Cr	-0,08	-0,07	0,13	0,11	0,02	0,01	0,27	0,20
Fe	0,03	0,02	3,76	2,87	78,89	52,09	78,58	52,74
Zr	74,53	35,56	70,28	32,83	0,18	0,07	0,68	0,28
Phase	Phase 4a		Phase 4b		Phase 4c			
Element	Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%		
O	29,18	50,78	33,78	59,53	29,82	50,52		
Mg	4,24	4,86	3,20	3,71	4,77	5,31		
Al	19,86	20,49	0,67	0,70	23,31	23,42		
Ca	0,06	0,04	24,74	17,41	0,14	0,09		
Cr	17,95	9,61	0,10	0,05	9,08	4,73		
Fe	28,26	14,09	35,78	18,06	32,63	15,84		
Zr	0,45	0,14	1,71	0,53	0,25	0,08		

Um eine Aussage über die Veränderungen der Zusammensetzung des ZrO₂-Ausgangsmaterials in Wechselwirkung mit der Metallschmelze über die Probenhöhe zu bekommen, wurden an Probe 12 weitere Analysen durchgeführt. Von der Oberfläche (Grenzfläche zur Metallschmelze) ins Innere des Bodens bis zur unveränderten losen Stampfmasse (Abb. 6.9) wurden die definierten Flächen 1 - 6 mittels EDX analysiert.

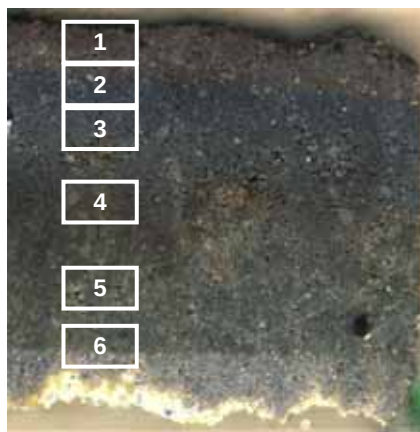
**Abb. 6.9** Überblick über die Analyse-Orte in Probe 12

Abb. 6.10 bis Abb. 6.13 geben die unterschiedlichen Mikrostrukturen der Probe 12 an diversen Positionen wieder. Dazu sind in Abb. 6.14 bis Abb. 6.15 die Analyseergebnisse für die integrale Zusammensetzung an den in Abb. 6.9 gekennzeichneten Stellen dargestellt.

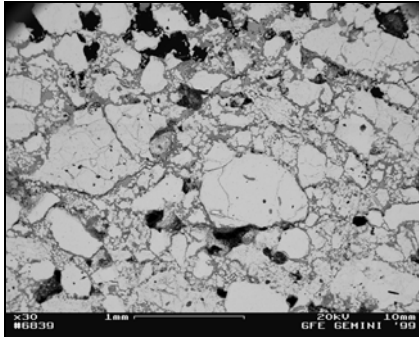


Abb. 6.10 Mikrostruktur Probe 12, Position 1 (Oberfläche)

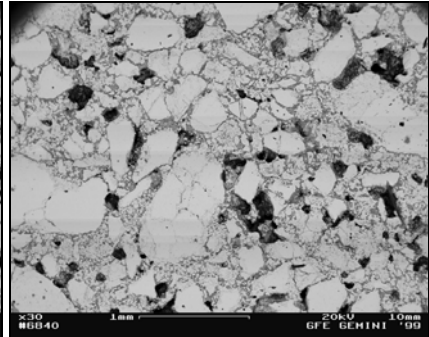


Abb. 6.11 Mikrostruktur Probe 12, Position 2

Hieraus ist ersichtlich, dass mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche der Schutzschicht ins Innere die Anteile von Fe und Cr nachweislich abnehmen. Dies bedeutet, dass eine Infiltration von Schmelze in tiefere Regionen der Schutzschicht erfolgreich verhindert werden konnte.

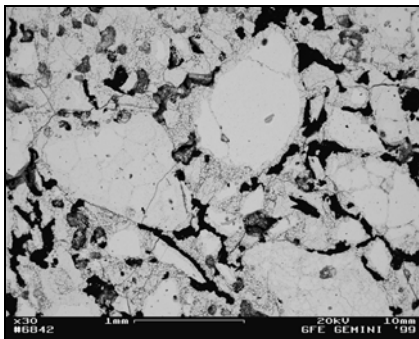


Abb. 6.12 Mikrostruktur Probe 12, Position 4

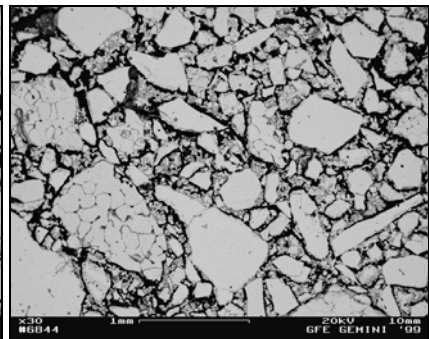


Abb. 6.13 Mikrostruktur Probe 12, Position 6

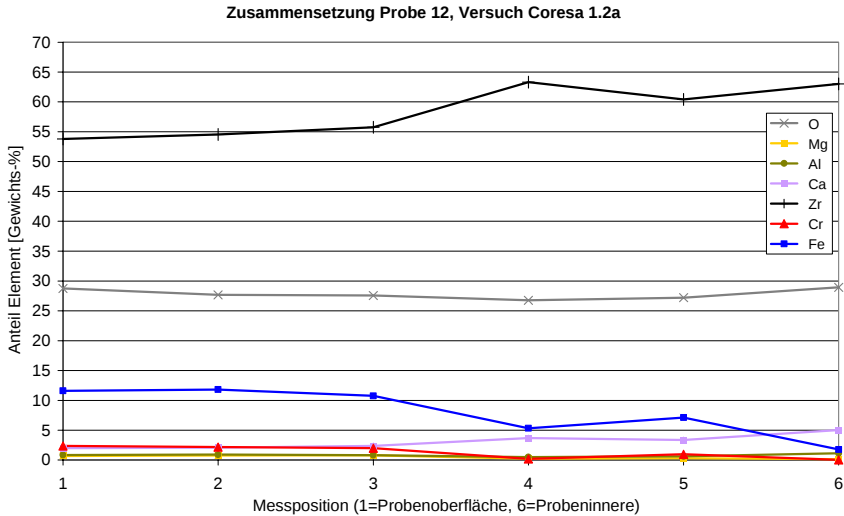


Abb. 6.14 Elementare Zusammensetzung der Probe 12 (CORESA 1.2a) über die Höhe, Elementanteile in Gew.-% (EDX-Analyse)

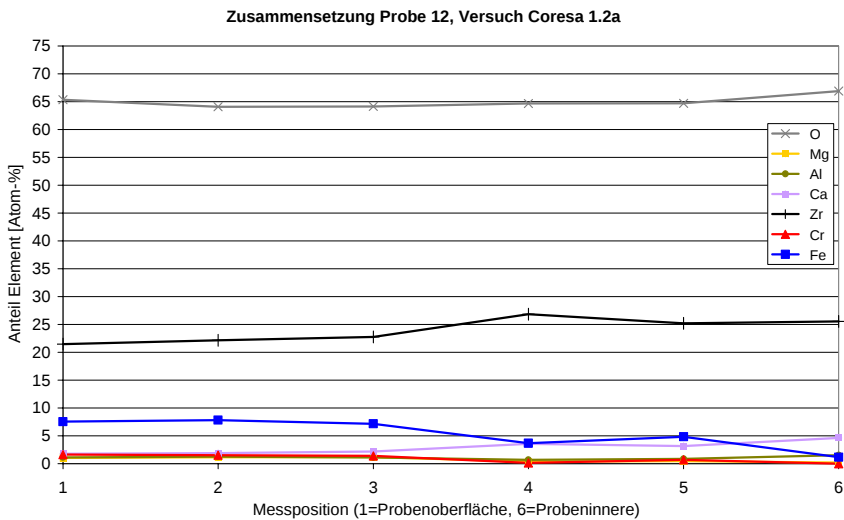


Abb. 6.15 Elementare Zusammensetzung der Probe 12 (CORESA 1.2a) über die Höhe, Elementanteile in Atom-% (EDX-Analyse)

Zusätzlich zu den vorangegangenen Untersuchungen wurden auch Porositätsmessungen über das Profil der Probe 12 durchgeführt. Diese Messungen erfolgten von der Oberfläche (Grenze zur Metallschmelze) der Probe ins Innere. Die Porosität wurde hier über die Flächenanteile (2D) der Poren aus den einzelnen Ausschnitten der präparierten Probe bestimmt. Dies erfolgte mit einem Bildanalysesystem und der Software AnalySIS über Falschfarbenbilder, siehe Beispiel Abb. 6.16. Rot eingefärbt (bzw. dunkelgrau bei SW-Druck) sind hier die Poren.

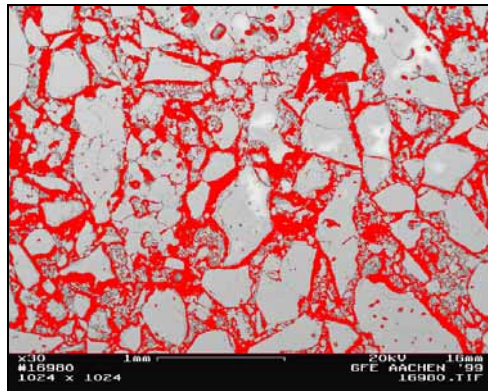


Abb. 6.16 Beispiel Porositätsmessung mit Falschfarbenbild:
Probe 12, Messungen Position 10 (rot = Poren)

Die folgende Abbildung (Abb. 6.17) zeigt die Ergebnisse für die Probe 12 an zwei verschiedenen Analyse-Orten. Aufgrund der inhomogenen Phasenverteilung treten zwischen den beiden Messungen Differenzen auf.

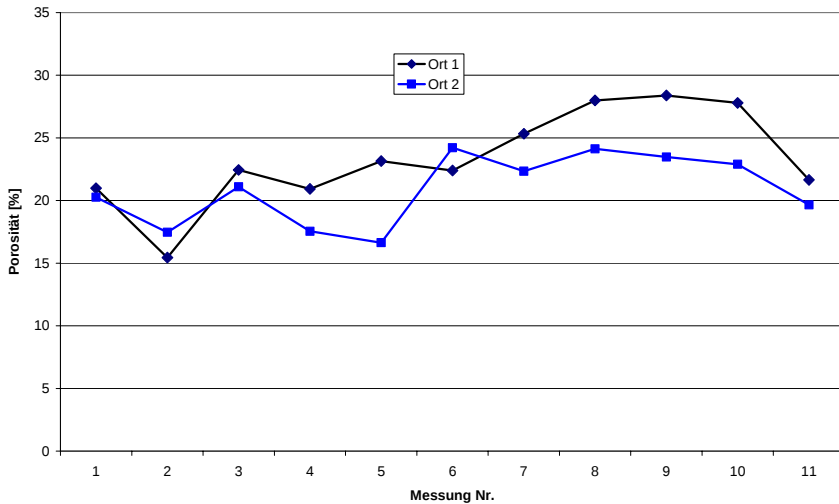


Abb. 6.17 Porositätsverteilung über die Höhe Probe 12 an zwei verschiedenen Messorten

Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, dass Anteile der Poren zwischen 10 - 40 % in den verfestigten Bereichen liegen. Die Untersuchungen geben wieder, dass die Porosität in den Randbereichen mit stärkerer Ansinterung geringer als im mittleren Teil der Bodenplatte ist.

Neben den Untersuchungen an der ZrO_2 -Schutzschicht wurden auch Analysen an der Metallschmelze nach dem Versuch sowie an der entstandenen Schlacke während und nach dem Versuch durchgeführt. Dies sollte weitere Aufschlüsse über das chemische Wechselwirkungsverhalten liefern. In Tabelle 6.5 ist die EDX-Analyse aus dem abgegossenen Metall wiedergegeben. Hier ist auffällig, dass kein Chrom mehr festgestellt werden konnte. Dieses ist auf die Oxidation des Chroms während des Versuches zurückzuführen, wie die Zusammensetzung der Schlacke in Tabelle 6.6 und Tabelle 6.7 zeigt. Darüber hinaus deuten die geringen Anteile an Zirkon und Calcium in der Schlacke auf eine Herauslösung aus der Stampfmasse hin.

Tabelle 6.5 Zusammensetzung des abgegossenen Metalls

Analyse-Nummer:		C1.2a/4
aus Versuch:		CORESA1.2a
EDX-Analyse vom:		21.09.99
Abgegossenes Metall am Versuchsende		
Phase	Flächenmessung	
	- -	
Element	Gewichts-%	Atom-%
O	2,00	6,66
Al	0,28	0,55
Si	-0,03	-0,05
Cr	0,07	0,07
Fe	88,73	84,65
Ni	8,94	8,12

Tabelle 6.6 Zusammensetzung der Schlacke während des Versuchs

Proben-Nummer: 1.2a 6				
aus Versuch: Coresa 1.2a				
EDX-Analyse vom: 10.11.99				
Schlacke - während des Versuches abgeschlackt				
Phase	1 Messung		2 Messung	
Element	Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%
O	27,35	54,12	26,33	52,56
Mg	4,51	5,88	4,62	6,07
Al	5,38	6,31	4,84	5,73
Si	-	-	1,97	2,24
Ca	0,61	0,48	0,56	0,45
Cr	18,27	11,13	16,80	10,32
Fe	31,23	17,70	31,15	17,82
Zr	12,65	4,39	13,74	4,81

Tabelle 6.7 Zusammensetzung der Schlacke aus dem Ofen nach dem Versuch

Proben-Nummer: 1.2a 1				
aus Versuch: Coresa 1.2a				
EDX-Analyse vom: 10.11.99				
Schlacke - erstarrte Schlacke aus Ofen				
Phase	1 Messung		2 Messung	
Element	Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%
O	27,62	52,68	28,65	54,08
Mg	4,19	5,26	4,12	5,12
Al	8,19	9,26	8,27	9,26
Ca	0,34	0,26	0,38	0,28
Cr	24,91	14,62	23,00	13,36
Fe	29,76	16,26	29,16	15,77
Zr	5,00	1,67	6,42	2,13

6.2.2 Ergebnisse der Analysen und Beobachtungen

Die Nachuntersuchung des ZrO₂-Schutzmaterials zeigte, dass sich eine deutlich verfestigte Schicht mit Dicken von etwa 1 - 4 cm über den gesamten Durchmesser der Bodenplatte gebildet hat. Das verfestigte Material wies eine schwarze Verfärbung über dem gesamten Querschnitt auf (Abb. 6.5 und Abb. 6.6). Eine erhebliche Infiltration von Schmelze in das Zirkonoxid wurde so verhindert. Metallungen im Material waren ebenfalls nicht vorhanden. Die Oberfläche des Bodens war nach dem Versuch eben und makroskopisch nicht nachweislich erodiert. In der Schlacke konnten aber Zr und Ca nachgewiesen werden. Dies deutet auf eine Herauslösung aus der Stampfmasse hin.

Die Verfestigung ist durch Ansinterung des Schutzmaterials entstanden. Neben dem ursprünglichen Zirkonmaterial wurden innerhalb der verfestigten Zonen mittels Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse auch Zr/Ca Phasen mit Anteilen von Fe in fester Lösung detektiert (Solid-Solution mit Fe). An den Korngrenzen hat sich teilweise, voraussichtlich durch Verdampfungs- und Kondensationsprozesse, Fe und Cr niedergeschlagen.

Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche der Schutzschicht ins Innere nahmen die Anteile von Fe und Cr nachweislich ab. In den Abb. 6.8 und Abb. 6.7 sowie in Tabelle 6.4 und Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse der EDX-Analysen für die beispielhaft gewählten Proben 11 und 12 wiedergegeben.

Neben den Untersuchungen an der ZrO₂-Schutzschicht wurden auch Analysen an der Metallschmelze nach dem Versuch sowie an der entstandenen Schlacke während und nach dem Versuch durchgeführt. In Tabelle 6.5 bis Tabelle 6.7 sind die EDX-Analysen zusammengefasst. An dem abgegossenem Metall ist auffällig, dass kein Cr mehr festgestellt werden konnte. Dieses ist anscheinend während des Versuchs oxidiert, wie die Zusammensetzung der Schlacke zeigt. Darüber hinaus deuten die geringen Anteile an Zr und Ca in der Schlacke auf eine Herauslösung aus der Stampfmasse.

Porositätsuntersuchungen ergaben Anteile der Poren zwischen 10 - 40% in den verfestigten Bereichen. Die Untersuchungen zeigen, dass die Porosität in den Randbereichen mit stärkerer Ansinterung wie oben beschrieben geringer als im mittleren Teil der Bodenplatte ist.

6.3 Analyse der Langzeit-Stabilität diverser ZrO₂-Keramiken

Mit dem Versuch CORESA 1.2b/c, 2.3, 3.2 wurde das Langzeit-Sinterverhalten und Hochtemperatur-Infiltrationsverhalten einer ZrO₂-Stampfmasse im Vergleich zu diversen ZrO₂-Anwendungsformen im Kontakt mit einer spezifischen Metallschmelze unter realistischen Temperaturbedingungen untersucht (Abb. 6.18).

Aufbauend auf dem Versuch CORESA 1.2a wurde der bestehende Versuchsbehälter auf die spezielle Versuchsführung optimiert. Zusätzlich zu der bei CORESA 1.2a verwendeten ZrO₂-Stampfmasse IO 018 wurden drei weitere ZrO₂ Materialien getestet. Eine ZrO₂-Beton-Probe und zwei vorgesinterte (gebrannte) Probekörper mit MgO beziehungsweise CaO als Stabilisatoren wurden dazu bündig mit der Oberfläche an verschiedenen Positionen in die Stampfmasse eingearbeitet, siehe auch Abb. 6.18.

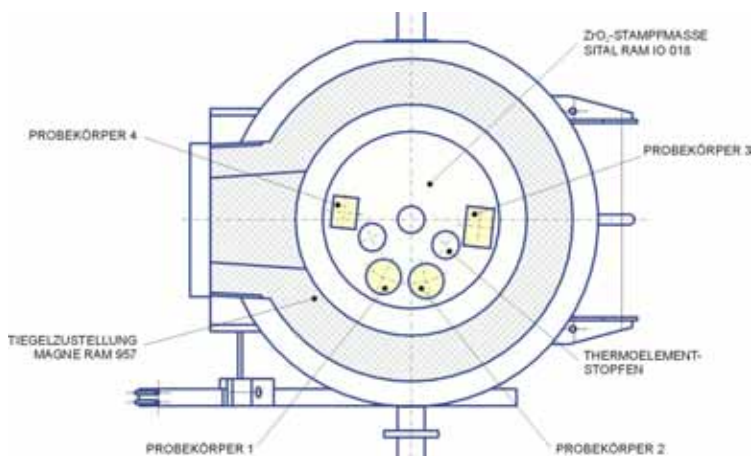


Abb. 6.18 Anordnung der Probekörper, CORESA 1.2b/c, 2.3, 3.2 [25]

- Probekörper 1: ZHC Beton temperaturbehandelt
- Probekörper 2: ZHC Beton luftgetrocknet
- Probekörper 3: MgO stabilisiertes ZrO₂ vorgesintert
- Probekörper 4: CaO stabilisiertes ZrO₂ vorgesintert

Wiederum wurde eine Ni-/Cr-Stahlschmelze unter beispielhaften EPR-typischen Aufheizbedingungen bis auf circa 2000°C überhitzt. Der Versuchszeitraum dieses Tests betrug circa 11 Stunden.

6.3.1 Durchgeführte Untersuchungen

Wie bereits im Versuch CORESA 1.2a wurde bei den makroskopischen Untersuchungen eine Schwarzfärbung der Bodenplatte festgestellt. Diese ging einher mit einer Verfestigung des Materials, welches vor dem Versuch eine lose Stampfmasse aus Zirkondioxid bildete. In dieser Stampfmasse befanden sich zwei vorgesinterte ZrO_2 - und zwei Beton-Probekörper. Die Höhe der verfärbten, schwarzen Schicht betrug zwischen 15 und 85 mm. Die Dicke des verfestigten Materials lag dabei etwas oberhalb derer des schwarz verfärbten Materials und schwankte zwischen 65 und 80 mm. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, ist dieser verfestigte, helle Bereich des Bodens nicht mit Eisen durchdrungen.

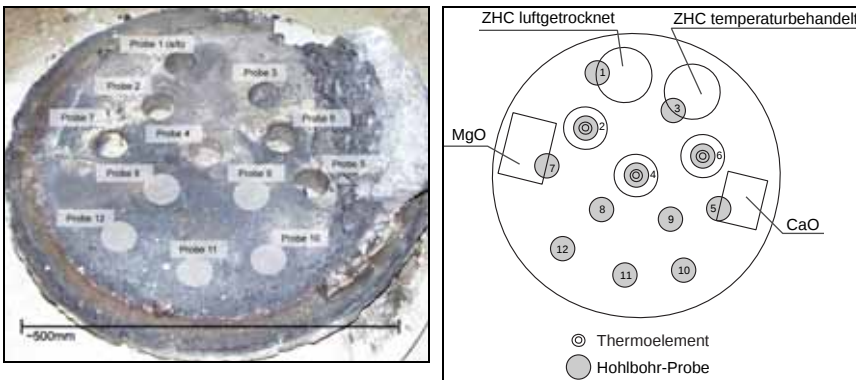


Abb. 6.19 Boden mit teilweise entnommenen Proben; a) Foto

b) Proben aus dem Boden – Zeichnung

Analog zu CORESA 1.2a wurde der interessierende ZrO_2 -Boden von dem Rest des Versuchstiegels getrennt. Die Probennahme und Präparation erfolgte wiederum auf die in Kapitel 5.3 beschriebene Art und Weise.

In Abb. 6.20 ist eine Auswahl (Fotos der Proben) der verschiedenen, für die Analysen präparierten Proben aus der ZrO₂-Schutzschicht-Bodenplatte wiedergegeben. Die Gesamtübersicht ist im Anhang einzusehen.

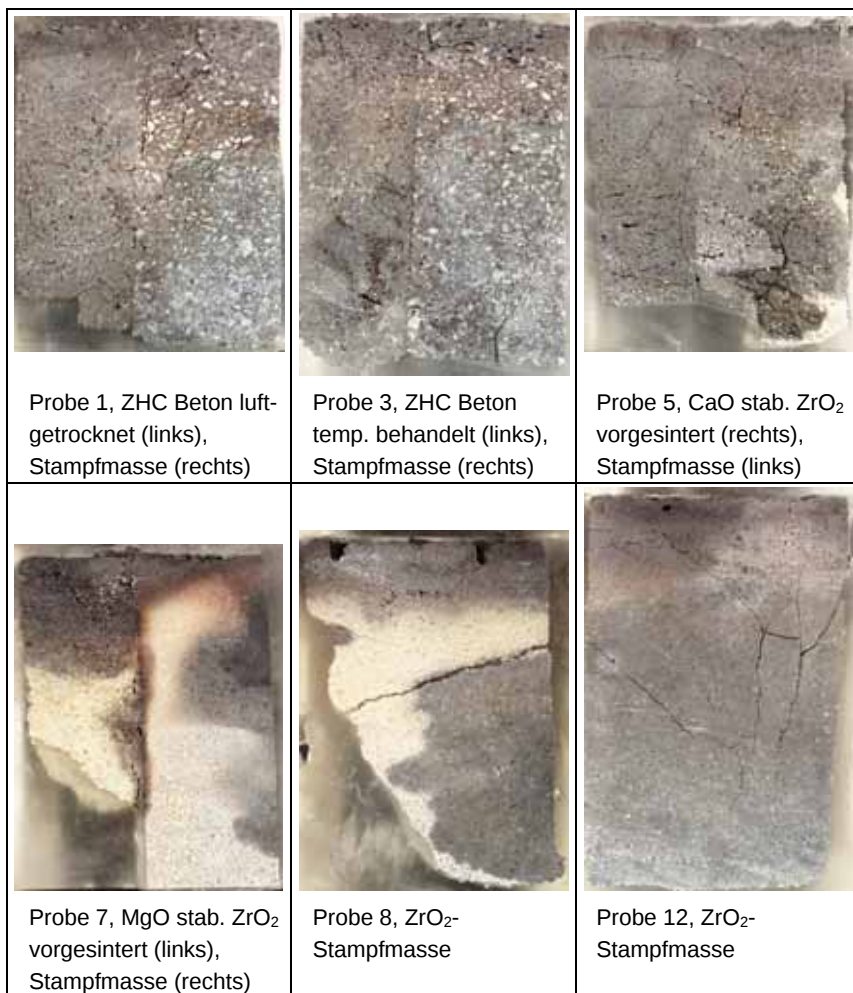


Abb. 6.20 Übersicht über verschiedene Proben aus der ZrO₂-Schutzschicht

Die Dicke der verfestigten Schicht hat an keiner Stelle des Versuchsaufbaus die Höhe der Stampfmasse (100 mm) erreicht. Dies bedeutet, dass an jeder Stelle unterhalb der Bodenplatte eine Schicht aus loser Stampfmasse vorlag.

Im Randbereich wurde wiederum eine stärkere An- beziehungsweise Durchsinterung nach außen hin festgestellt als im Boden. Das lässt vermuten, dass der Boden einer geringeren Temperaturbelastung ausgesetzt war als der Rand der Versuchseinrichtung. Die erhöhte Temperaturbelastung an den Rändern kann unter anderem auf ein Abfließen des an der Oberfläche aufgeschmolzenen Metallblocks an die Seiten zurückgeführt werden.

In der verfestigten Schicht waren Risse zu erkennen. Ihre Entstehung könnte zum einen durch die Temperaturbelastung beim Abkühlen verursacht sein. Zum anderen könnten sie sich aber auch beim Ausbruch gebildet haben. Da in den vorhandenen Rissen allerdings keine Metallzungen gefunden wurden, ist davon auszugehen, dass sie nicht während des Versuchs entstanden sind.

Es wurden keine Schlackeanhaftungen auf der Versuchsoberfläche gefunden; die Oberfläche des gesamten Bodens war eben. Weiterhin konnten keine nachweislichen Erosionen auf der gesamten Bodenfläche festgestellt werden. Dieser Schluss ist aus der Tatsache zu ziehen, dass die Sollbruchstelle, die vor dem Versuchsbeginn auf der Höhe der Bodenoberfläche lag, auch nach dem Versuch keine erkennbare Höhendifferenz zur Versuchsoberfläche aufwies.

Bei den makroskopischen Untersuchungen der präparierten Proben wurden metallische Einschlüsse in variierenden Tiefen beobachtet. Diese liegen größtenteils in horizontalen Schichten vor. Das weist darauf hin, dass ein seitliches Eindringen der Schmelze in die Stampfmasse stattgefunden hat – beispielsweise hervorgerufen durch Inhomogenitäten der Stampfmasse oder Unterbrechungen durch Versuchskörper anderer Zusammensetzung. Das Problem des Eindringens von Metallschmelze in die Stampfmasse in diesem Bereich ist also nicht eindimensional.

Die stark reflektierenden, rein metallischen Tröpfchen hatten einen Durchmesser in der Größenordnung von etwa 200 µm und bildeten teilweise im oberflächennahen Bereich zusammenhängende Gefüge. Festzustellen war, dass die feste Struktur des Bodens durch die Metalleinschlüsse nicht negativ beeinflusst wurde. Sie blieb erhalten und stabil.

Die Kontaktstellen zwischen den vorgesinterten Materialien und der Stampfmasse enthielten mehr Metall als der übrige Bereich. Dies ist auf die nicht zu vermeidende Spalte zwischen den Materialien zurückzuführen, die bei der Herstellung des Versuchsbodens entstanden war. Eine Unterbrechung des Gefüges der Stampfmasse durch Formkörper führte also zu einer inhomogenen Belastung des Bodens in diesen Bereichen.

In den vorgesinterten Materialien und den Betonen waren deutlich weniger Einschlüsse von reinem Metall zu erkennen als in den Proben aus der ZrO₂-Stampfmasse. Die ursprüngliche Form der eingesetzten, vorgesinterten Materialien wurde erhalten.

Der Außenbereich des ZrO₂ Bodens, in dem keine fremden Materialien vorhanden waren und der einen gewissen Abstand von den vorgesinterten Probekörpern hatte, wies eine einheitliche Verfärbung und eine einheitliche Dicke der verfestigten Schicht auf (siehe auch Probe 12, Abb. 6.20 und Proben 10 und 11 in Abb. 0.5 im Anhang). Im Gegensatz dazu waren in dem Bereich, in dem die Bodenplatte die vorgesinterten Körper und die Betonkörper enthielt, die Verfestigung und die Verfärbung des Materials nicht homogen.

In den Untersuchungen wurden keine Metallzungen in den Proben gefunden. Folglich ist die Oberfläche zwar für Metall bei feiner Verteilung bis zu einem gewissen Grad durchlässig. Allerdings wurde an keiner Stelle der untersuchten Proben die Matrix der Stampfmasse aufgelöst. Dies deckt sich auch mit der Beobachtung, dass die Oberfläche der Bodenplatte keine Auflösungserscheinungen zeigte.

Auch in diesem Versuch wurden nach den makroskopischen Beobachtungen eine Reihe von Proben für die weiteren Untersuchungen vorbereitet und mittels REM und EDX-Analysen untersucht. Hier werden die repräsentativen Analyseergebnisse der Proben 8 und 12 (siehe Abb. 6.20) detailliert betrachtet und diskutiert.

Zur Bestimmung des chemischen und thermischen Wechselwirkungsverhaltens wurden für die jeweiligen Proben Analysen über deren Höhe durchgeführt (von der Oberfläche, Metallkontaktseite, ins Innere der Schutzschicht, siehe Abb. 6.21). Dadurch kann ein Vergleich der Phasen in Abhängigkeit von der Probentiefe ermöglicht werden. Die Benennung der Messungen erfolgt dabei beginnend mit der Messung 1 direkt an der Oberfläche. Es folgen die weiteren Flächenmessungen in aufsteigender Reihenfolge. Die Abstände der einzelnen Messpunkte zur Flächenanalyse wurden so gewählt, dass in unmittelbarer Nähe zur Probenoberfläche in dichten Abständen Messungen durchgeführt wurden, um dort die zu erwartenden Phänomene klären zu können. Im tiefer liegenden Bereich wurden dann Abstände von mindestens 3mm zwischen den Flächenmessungen eingehalten. Die letzte Flächenmessung jeder Messreihe wurde an der am tiefsten gelegenen Position der Probe vorgenommen.

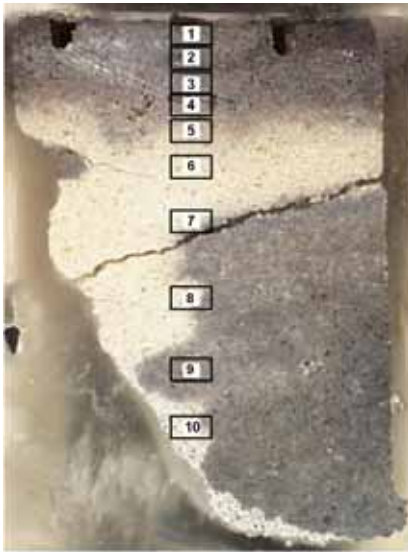


Abb. 6.21 Analyse-Orte in Probe 8

Diese Analysen werden bei 30-facher Vergrößerung durchgeführt, wobei die jeweils untersuchte Stelle eine Fläche von ca. 3,8 mm x 3,0 mm (B x H) aufweist.

Da die Proben insgesamt nicht homogen sind, können zwischen Messungen an verschiedenen Stellen der Proben leichte Unterschiede in den Ergebnissen auftreten. Somit sind auch nicht alle Phasen in der hier exemplarisch dargestellten Form bei jeder Messstelle wieder zu finden. Im Folgenden wird beispielhaft die Probe 8 genauer betrachtet.

Abb. 6.22 bis Abb. 6.25 zeigen die Raster-Aufnahmen der ausgewählten untersuchten Positionen der Probe 8 bei 30-facher Vergrößerung und geben die unterschiedlichen Mikrostrukturen an verschiedenen Positionen wieder.

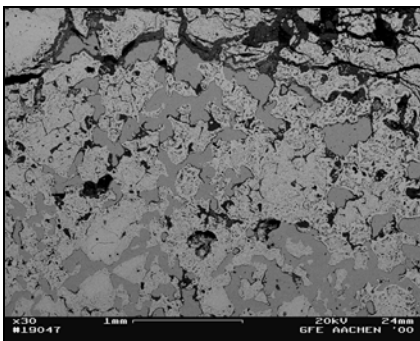


Abb. 6.22 Mikrostruktur Probe 8, Position F1 (Oberfläche)

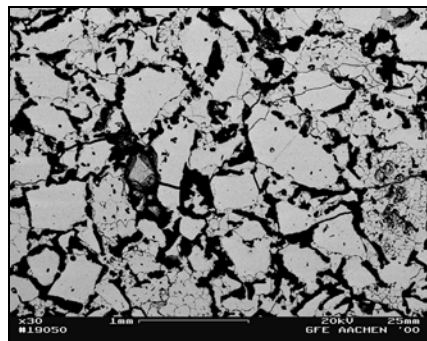


Abb. 6.23 Mikrostruktur Probe 8, Position F4

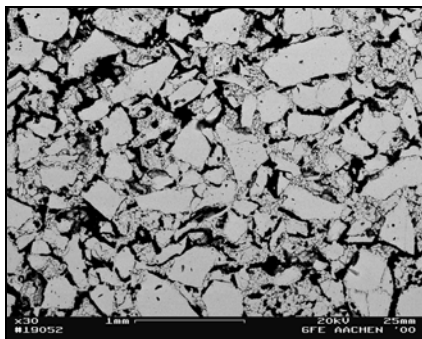


Abb. 6.24 Mikrostruktur Probe 8, Position F7

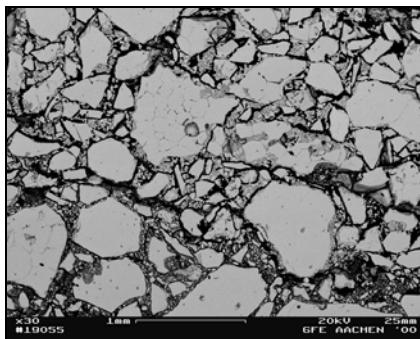


Abb. 6.25 Mikrostruktur Probe 8, Position F10

In Abb. 6.26 bis Abb. 6.27 sind die dazugehörigen integralen Flächenanalysen zusammengefasst.

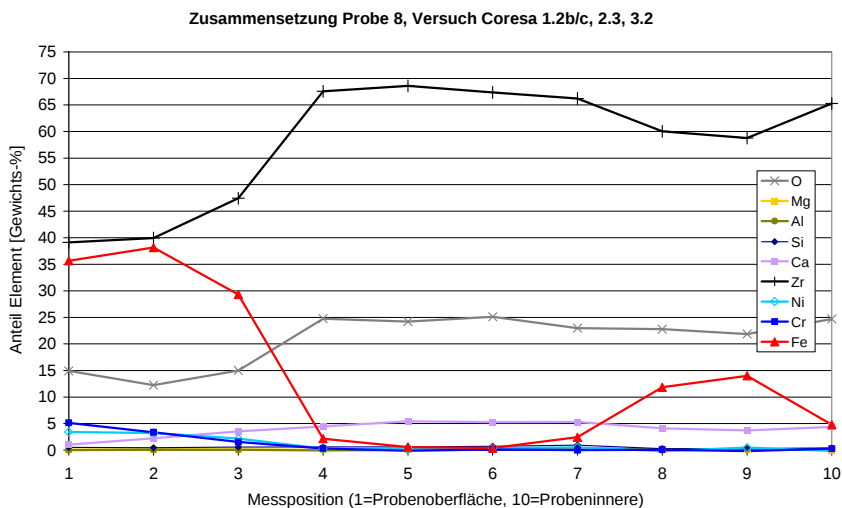


Abb. 6.26 Elementare Zusammensetzung der Probe 8 (CORESA 1.2b/c) über die Höhe, Elementanteile in Gew.-% (EDX-Analyse)

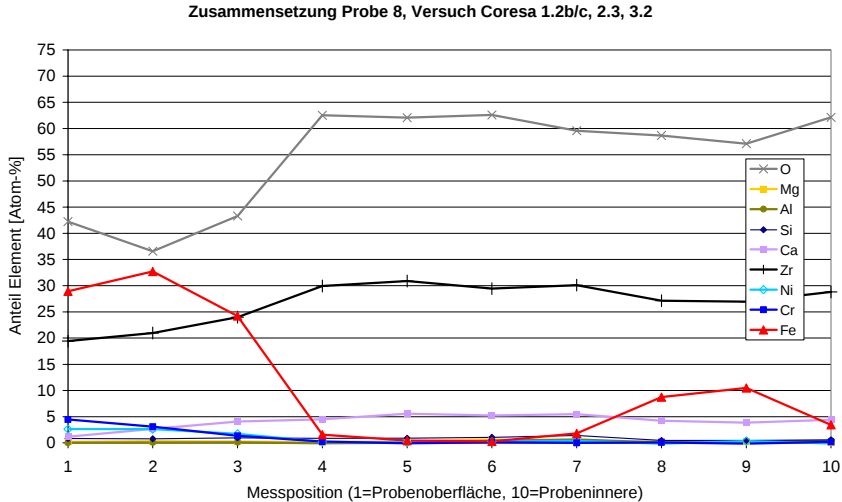


Abb. 6.27 Elementare Zusammensetzung der Probe 8 (CORESA 1.2b/c) über die Höhe, Elementanteile in Atom-% (EDX-Analyse)

Die Ergebnisse der Flächenanalysen zeigen, dass mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche in Richtung der losen Stampfmasse die Anteile von Eisen und Chrom abnehmen. Nur an bestimmten Stellen, wo Schichten von feinverteilterm reinem Eisen vorliegen, steigt der Anteil des Eisens.

Tabelle 6.8 bis Tabelle 6.10 sind die Ergebnisse der EDX-Analysen der einzelnen Phasen der Probe 8 für die Positionen 1, 7 und 10 zu entnehmen. Die Abb. 6.28 bis Abb. 6.30 stellen die zugehörigen Schlibfbilder als Rasterelektronenbild mit Kennzeichnung der Phasen bei 500-facher Vergrößerung dar. Ein Vergleich der Struktur des Matrixmaterials in Probe 8 zeigt eine deutliche Veränderung mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche.

Bemerkenswert ist auch die Größe der Körner, die in den unterschiedlichen Bereichen vorgefunden wurde. Oberflächennah herrschen große Körner vor, wohingegen mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche feinere Kornverteilungen vorhanden sind. Oberflächennah ist es möglich, dass einige Körner zusammengeschmolzen sind. Durch eine Überhitzung könnte es aber auch zu einem Kornwachstum gekommen sein.

Es ist davon auszugehen, dass die oben beschriebene Materialveränderung auf Kornwachstum und somit auf eine Sinterung des Matrixmaterials (Zirkondioxid) zurückzuführen ist.

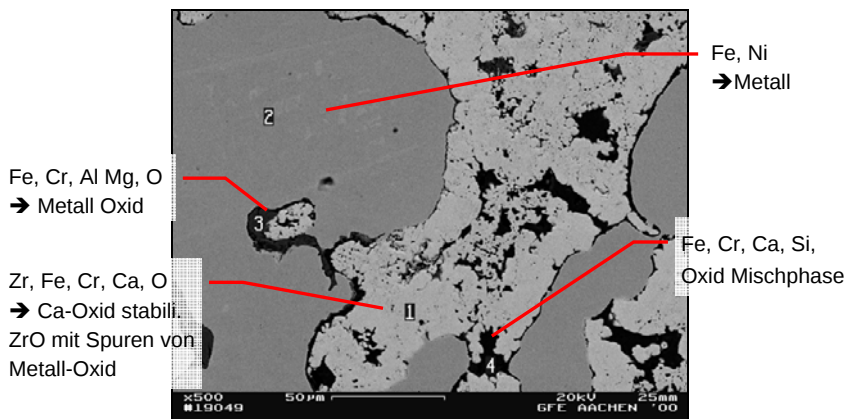


Abb. 6.28 Phasen an der Oberfläche (F1), Probe 8 (500X)

Tabelle 6.8 Phasenanalyse an der Probe 8, Position F1 (siehe Abb. 6.21)

Proben-Nummer: C1.2b/8-F1			Bemerkungen:							
aus Versuch: 1.2b/c, 2.3, 3.2			Die aufgeführten Phasen sind die am häufigsten vorkommenden							
EDX-Analyse vom: 13.04.2000			Phasen. Weitere Phasen sind möglich. D.h. die Summe der							
			Phasen ist nicht identisch mit der Flächenmessung.							
Phase	Phase 1		Phase 2		Phase 3		Phase 4		Flächenmessung	
Element	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%
O	19,54	56,78	0,65	2,22	17,63	41,48	21,15	43,34	14,91	42,22
Na	-0,03	-0,06	-0,03	-0,08	-0,04	-0,07	0,12	0,17	0,05	0,10
Mg	0,06	0,12	0,00	0,00	0,27	0,42	0,42	0,56	0,10	0,19
Al	-0,10	-0,18	0,05	0,10	0,40	0,56	0,33	0,40	0,01	0,02
Si	0,17	0,28	-0,01	-0,02	0,03	0,04	10,26	11,98	0,52	0,84
Ca	0,63	0,73	0,00	0,00	0,06	0,06	17,42	14,25	1,03	1,16
Cr	1,65	1,48	0,06	0,06	50,74	36,74	0,02	0,01	5,13	4,47
Fe	2,77	2,31	90,88	89,65	30,42	20,51	48,63	28,55	35,66	28,93
Ni	0,45	0,35	8,73	8,19	0,33	0,21	0,85	0,48	3,41	2,63
Zr	74,93	38,20	-0,04	-0,02	0,04	0,02	0,57	0,21	39,11	19,42
Ba	-0,07	-0,02	-0,29	-0,12	0,11	0,03	0,23	0,05	0,07	0,02

Während in den Bereichen 1, 4 und 7, dargestellt in Abb. 6.28 und Abb. 6.30, bei 500-facher Vergrößerung noch runde Körner zu finden sind, findet sich in Position 10, dargestellt in Abb. 6.30, eine Vielzahl feiner und scharfkantiger Körner. Dieser letzte Bereich enthält Material, welches gerade noch die nötige Festigkeit aufwies, um als Teil der Probe präpariert zu werden. Direkt unterhalb dieses Punktes befand sich lose Masse. Es ist also davon auszugehen, dass an der Position 10 Material vorliegt, das eine Struktur aufweist, die annähernd der der losen Stampfmasse entspricht.

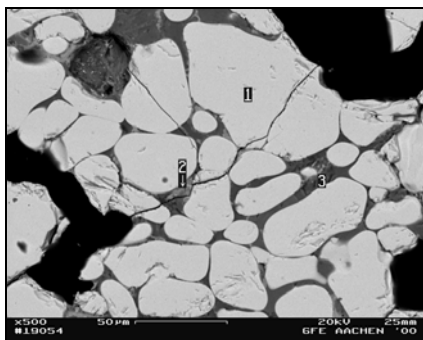


Abb. 6.29 Phasen an der Position F7, Probe 8 (500X)

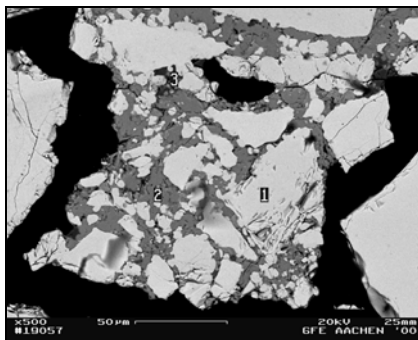


Abb. 6.30 Phasen an der Position F10, 8 (500X)

Tabelle 6.9 Phasenanalyse an der Probe 8, Position F7 (siehe Abb. 6.21)

Proben-Nummer: C1.2b/8-F7		Bemerkungen:							
aus Versuch: 1.2b/c, 2.3, 3.2		Die aufgeführten Phasen sind die am häufigsten vorkommenden Phasen. Weitere Phasen sind möglich. D.h. die Summe der Phasen ist nicht identisch mit der Flächenmessung.							
EDX-Analyse vom: 13.04.2000									
Phase	Phase 1		Phase 2		Phase 3		Flächenmessung		
Element	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%	
O	19,95	56,62	16,66	41,09	32,93	54,01	22,99	59,59	
Na	-0,20	-0,39	0,01	0,01	0,07	0,08	0,09	0,16	
Mg	0,13	0,24	0,00	0,01	0,54	0,58	0,07	0,12	
Al	0,05	0,08	6,73	9,84	7,41	7,21	0,41	0,64	
Si	0,09	0,15	12,34	17,34	10,56	9,87	0,96	1,41	
Ca	4,81	5,45	6,25	6,16	33,52	21,95	5,30	5,48	
Cr	0,40	0,35	0,12	0,09	-0,18	-0,09	0,00	0,00	
Fe	0,65	0,53	21,16	14,96	11,11	5,22	2,44	1,81	
Ni	0,34	0,26	-0,35	-0,24	0,52	0,23	0,54	0,38	
Zr	73,68	36,68	0,50	0,22	2,70	0,78	66,23	30,11	
Ba	0,11	0,04	36,58	10,51	0,82	0,16	0,97	0,29	

Tabelle 6.10 Phasenanalyse an der Probe 8, Position F10 (siehe Abb. 6.21)

Proben-Nummer: C1.2b/8-F10		Bemerkungen: Die aufgeführten Phasen sind die am häufigsten vorkommenden Phasen. Weitere Phasen sind möglich. D.h. die Summe der Phasen ist nicht identisch mit der Flächenmessung.						
aus Versuch: 1.2b/c, 2.3, 3.2								
EDX-Analyse vom: 13.04.2000								
Phase	Phase 1		Phase 2		Phase 3		Flächenmessung	
Element	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%
O	21,49	58,70	26,52	54,44	28,42	52,58	24,70	62,13
Na	-0,14	-0,26	0,03	0,04	0,06	0,08	0,04	0,06
Mg	0,05	0,09	-0,12	-0,17	0,77	0,94	0,02	0,04
Al	0,00	0,00	5,68	6,92	18,72	20,54	0,29	0,43
Si	0,02	0,03	3,97	4,64	0,02	0,02	0,40	0,57
Ca	6,26	6,83	22,12	18,13	1,22	0,90	4,38	4,40
Cr	-0,64	-0,54	-0,20	-0,13	-0,04	-0,03	0,26	0,20
Fe	0,29	0,22	4,79	2,82	41,26	21,87	4,79	3,45
Ni	0,44	0,33	0,19	0,11	-0,10	-0,05	-0,15	-0,10
Zr	72,24	34,60	35,99	12,96	9,76	3,17	65,28	28,81
Ba	-0,01	0,00	1,04	0,25	-0,08	-0,02	-0,02	0,00

Wie schon im Versuch CORESA 1.2a wurde auch hier die Porosität über die Flächenanteile (2D) der Poren aus den einzelnen Ausschnitten der präparierten Probe bestimmt.

Betrachtet man die Entwicklung der Porosität der Proben, so fällt auf, dass die Werte stark schwanken. Bei den untersuchten Proben liegt der Mittelwert der Porosität bei 20 Vol.-%; Spitzenwerte gehen bis 28 Vol.-%, siehe Abb. 6.31.

Generell müsste bei einer starken Einlagerung von Fremdstoffen in die ZrO₂-Matrix auch eine stark verringerte Porosität der Proben vorliegen. Falls der Volumenanteil des fremden Materials, zum Beispiel Eisenoxid oder auch reines Eisen, mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche abnehmen würde, so wäre ein Porositätsanstieg mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche zu erwarten. Weiterhin wäre eine Verdichtung der Probe, die sich in einer geringeren Porosität äußern würde, bei fehlender Einlagerung von Fremdstoffen ein eindeutiger Hinweis auf eine Sinterung der Stampfmasse.

Die Untersuchungen der Porosität, hier zusammengefasst für die Probe 8 und Probe 12 in der Abb. 6.31, liefern jedoch weder einen Hinweis auf eine starke Sinterung des Materials noch auf Einlagerung von großen Mengen von Fremdstoffen. Die Porosität zeigt in der Regel keine steigende Tendenz.

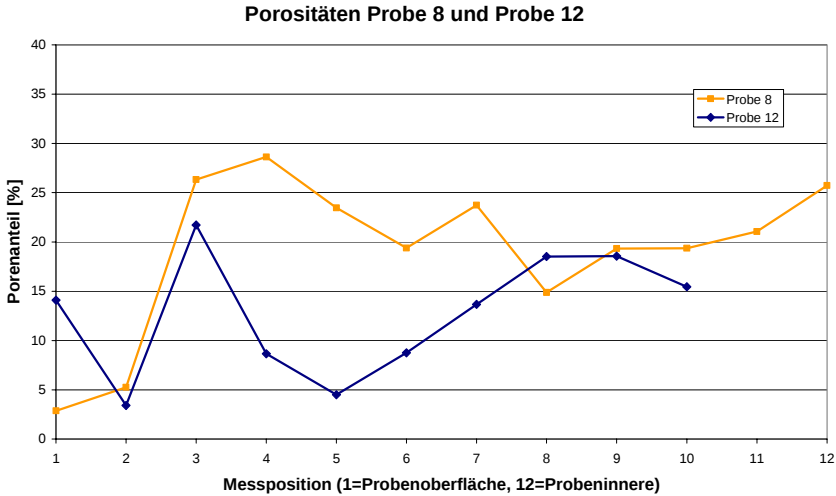


Abb. 6.31 Porositätsverteilung über die Höhe der Probe 8 und Probe 12

Lediglich in Probe 7 kann von einer leichten Zunahme der Porosität mit sich vergrößerndem Abstand von der Oberfläche gesprochen werden. Ein Vergleich mit den übrigen Messreihen zeigt jedoch, dass auch ein genau entgegengesetztes Verhalten beobachtet werden kann. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss statistischer Einflüsse auf die Messungen gibt. Mit der Durchführung von vier Messreihen und der Messung von 10 bis 12 Punkten in jeder Messreihe wurde diesem Einfluss aber begegnet.

Abb. 6.32 zeigt detailliert den Eisenanteil über die Probenhöhe für die Proben 8 und 12. Die Auswertung der Untersuchungsergebnisse ergibt einen zum Teil stark schwankenden Anteil an Eisen. Dies liegt dabei sowohl in oxidischer Form als auch teilweise in metallischer Form vor.

Probe 12 stammt aus einem Bereich, der ausschließlich aus ZrO_2 -Stampfmasse auch in der Umgebung bestand. Die eingebetteten Formkörper in der Stampfmasse hatten keinen Einfluss auf diesen Bereich. Dies konnte durch die selten vorkommenden Risse und Ungleichmäßigkeiten festgestellt werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine einheitlichere Belastung der Oberfläche durch die Schmelze erfolgte.

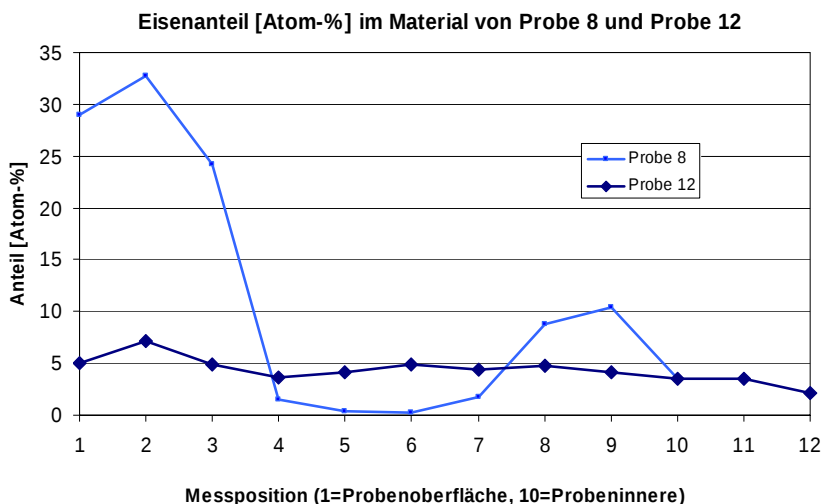


Abb. 6.32 Anteil an Fe über die Höhe in Probe 8 und Probe 12 in Atom-%

Während in der Analyse von Probe 12 noch die Tendenz zur Abnahme des Eisenanteils über dem Probenquerschnitt zu erkennen ist, so schwankt der Eisen-Anteil in Probe 8 sehr stark, von über 30 Atom-% und einem Anteil an der Nachweisgrenze. Die Betrachtung der Probe 8 in Abb. 6.21 zeigt, dass dieses Verhalten zu erwarten ist, da im obersten Bereich, direkt unter der Oberfläche, eine dunkle Schicht mit deutlich metallischem Anteil zu erkennen ist. Darunter liegt ein farblich praktisch unveränderter Bereich ohne Metall, in der genannten Abbildung als mittlerer Bereich zu erkennen. Darauf folgt in der Probe wieder ein dunkler, homogener Bereich. Die Auswertung ergibt in diesem Gebiet Eisenanteile in der Größenordnung wie in Probe 12.

Tabelle 6.11 und Tabelle 6.12 geben die Zusammensetzung der während des Versuchs entnommenen Schlacke wieder.

Tabelle 6.11 Zusammensetzung der Schlacke während des Versuchs, Probe Schlacke 1

Proben-Nummer:		Schlacke 1		
aus Versuch:		CORESA1.2b/c, 2.3, 3.2		
EDX-Analyse vom:		30.03.2000		
Phase	Messung 1		Messung 2	
Element	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%
O	34,87	57,52	37,99	59,47
Al	21,29	20,82	24,93	23,14
Si	1,80	1,69	1,50	1,34
Cr	2,84	1,44	3,12	1,50
Fe	39,20	18,53	32,46	14,55

Tabelle 6.12 Zusammensetzung der Schlacke während des Versuchs, Probe Schlacke 2

Proben-Nummer:			Schlacke 2	
aus Versuch:			CORESA1.2b/c, 2.3, 3.2	
EDX-Analyse vom:			30.03.2000	
Phase	Messung 1		Messung 2	
Element	Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%
O	31,41	61,32	30,75	60,65
Mg	0,77	0,99	0,72	0,94
Al	0,73	0,84	0,75	0,88
Si	1,91	2,12	1,83	2,06
Ca	0,38	0,29	0,59	0,46
Cr	7,74	4,65	8,19	4,97
Fe	47,24	26,42	46,87	26,48
Zr	9,84	3,37	10,29	3,56

Wie aus der Tabelle der Schlacke 1 hervorgeht, wurden kein Zr und wenig Cr festgestellt. Im Gegensatz dazu weist die Schlacke 2 erhöhte Anteile von Zr und Cr auf. Die Herauslösung des Materials aus der Stampfmasse ist hier die Ursache.

6.3.2 Ergebnisse der Analysen und Beobachtungen

Die Nachuntersuchung des ZrO₂-Schutzmaterials zeigte, dass sich eine deutlich verfestigte Schicht gebildet hat. Das verfestigte Material wies eine schwarze Verfärbung über dem gesamten Querschnitt auf.

Die Verfestigung ist durch Ansinterung des Schutzmaterials entstanden. Neben dem ursprünglichen Zirkondioxid und der zur Stabilisierung gebrauchten Stoffe wurden innerhalb der verfestigten Zonen mittels Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse auch Zr-Phasen mit Anteilen von Fe in fester Lösung detektiert (Solid-Solution mit Fe). An den Korngrenzen hat sich teilweise, vermutlich durch Verdampfungs- und Kondensationsprozesse, Fe und Cr niedergeschlagen.

Eine erhebliche Infiltration von Schmelze in die Zirkonoxidstamfmasse wurde aufgrund der Bildung der verfestigten und verdichteten Schicht verhindert. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche der Schutzschicht ins Innere nehmen die Anteile von Fe und Cr nachweislich ab. An den Stellen, an denen Schichten von reinem Eisen vorliegen, steigt dieser Anteil sprunghaft an. Trotz dieser teilweise deutlich erkennbaren, metallischen Einschlüsse bleibt die Struktur der ZrO₂-Stamfmasse vollständig erhalten. Die vorgesinterten Materialien zeigen sich resistenter gegen Eintragung solcher metallischer Einschlüsse.

Porositätsuntersuchungen ergaben Anteile der Poren zwischen 3 – 29 % in den verfestigten Bereichen der ZrO₂-Stamfmasse. Die Ergebnisse schwanken zu stark, als dass eine Aussage über einen bestimmten Trend des Porositätsverlaufes gemacht werden könnte. Geht man von derselben Ausgangsporosität der Stamfmasse wie beim Versuch CORESA 1.2a aus, ist die ZrO₂-Masse in diesem Versuch stärker verdichtet worden.

Die geringen Anteile an Zr und Ca in einer Probe der Schlacke (Probe Schlacke 2) deuten auf eine Herauslösung des Materials aus der Stamfmasse.

Es bleibt festzuhalten, dass die Schutzschicht aus Zirkondioxid in diesem Versuch ihre Aufgabe erfüllt hat. Über die ganze Versuchsdauer wurde ohne erkennbare Erosion der Schutzschicht ein Durchdringen der Schmelze durch diese Schicht verhindert.

6.4 Analyse der Schutzschichtstabilität unter extremen Bedingungen

Der Versuch CORESA 3.2 bildete als thematische Fortführung der bereits durchgeführten, beschriebenen Schutzmaterialversuche den Abschluss der Untersuchungen „Wechselwirkung von Metallschmelzen mit Schutzschichtmaterial“. Im Gegensatz zu den anderen Versuchen wurde hier die ZrO_2 -Schutzschicht als Auskleidung in einem Netzfrequenz-Induktionsofen im Kontakt mit Metallschmelze untersucht. Die Konvektionsbewegung des Schmelzbades, erzeugt durch den Induktionsofen, stellte neben der thermischen Belastung eine zusätzliche mechanische Belastung der ZrO_2 -Schutzschicht dar. Verglichen mit den vorangegangenen Versuchen waren darüber hinaus die Anforderungen an die Widerstandsfähigkeit des zu untersuchenden Schutzschichtmaterials durch Versuchsdauer und Temperaturbedingungen deutlich höher. Es wurde über 6 Mg Metallschmelze in einem Tiegel aus ZrO_2 -Stampfmasse auf über 2000°C überhitzt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde in drei Schritten jeweils etwa 2 Mg Schmelze abgegossen, um thermisch unterschiedlich belastete Wandbereiche des Tiegels zu untersuchen. Die gesamte Versuchsdauer mit definierter Aufheizphase bis zum Abguss der restlichen Schmelze betrug über 18 Stunden.

Die Beobachtungen der makroskopischen Untersuchungen während der Probenahme sowie an den genommenen Proben werden im Folgenden aufgeführt.

6.4.1 Durchgeführte Untersuchungen

Aus dem ZrO_2 -Ofentiegel wurden nach dem Versuch an acht verschiedenen Positionen handtellergroße Bruchstücke entnommen. Dabei stammen immer jeweils zwei Stücke aus der gleichen Zone (Höhe) von insgesamt drei Zonen, welche sich durch die drei zeitlich aufeinander folgenden Abgüsse ergaben (Abb. 6.33 - Abb. 6.36). Zwei Probenstücke wurden aus dem Boden entnommen. Die weitere Aufbereitung und Präparation erfolgte analog der in Kapitel 5.3 beschriebenen Vorgehensweise.

Wie bereits in den Versuchen CORESA 1.2a sowie CORESA 1.2b wurde eine Schwarzfärbung des ZrO_2 festgestellt. Diese Schwarzfärbung (verursacht durch FeO) ging einher mit einer Verfestigung des Materials, welches vor dem Versuch eine lose Stampfmasse aus Zirkondioxid war. Die frühzeitig einsetzen-

de Sinterung der ZrO_2 -Stampfmasse führte zu einer Verfestigung der Schutzschicht, die eine Infiltration von Metallschmelze in die ZrO_2 -Stampfmasse effektiv verhinderte.

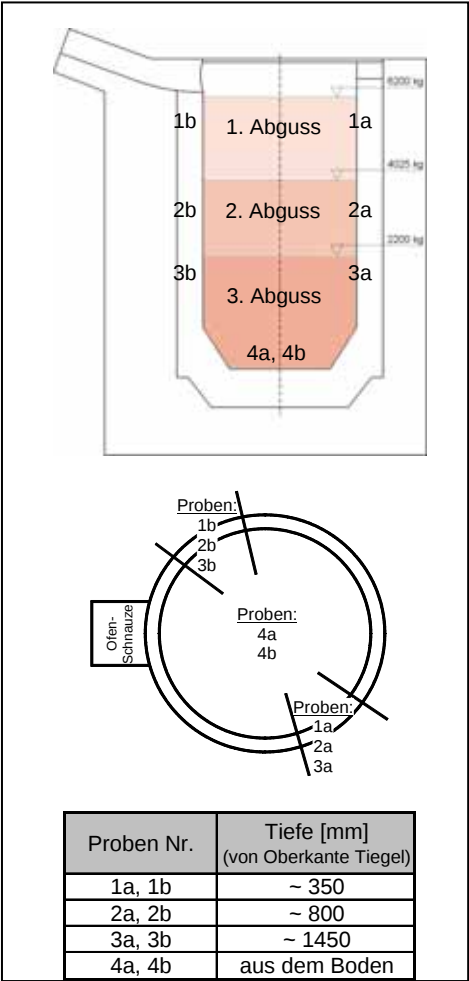


Abb. 6.33 Probennahme-Orte
CORESA 3.2



Abb. 6.34 Schutzschicht Zone 1,
Ofenwand schmelze-
frei nach 1. Abguss



Abb. 6.35 Schutzschicht Zone 2,
Ofenwand schmelze-
frei nach 2. Abguss

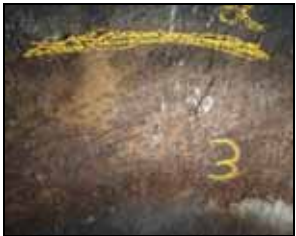


Abb. 6.36 Schutzschicht Zone 3

Die Dicke des verfestigten Materials liegt zwischen 35 und 70 mm, beispielhaft wird aus jedem Bereich eine Probe gezeigt, (Abb. 6.37 - Abb. 6.40). Die Darstellung der restlichen Proben ist dem Anhang zu entnehmen. Die verfestigte Schicht hat an keiner Stelle des Tiegels die ursprüngliche Stärke (100 mm) der Stampfmasse erreicht. Die Höhen der verfestigten Schicht werden im Folgenden genannt:

Probe 1a: ~ 35 – 41 mm;

Probe 2a: ~ 35 – 45 mm;

Probe 3a: ~ 45 – 55 mm;

Probe 4a: ~ 65 – 70 mm;

Probe 1b ~ 35 mm

Probe 2b ~ 40 mm

Probe 3b ~ 45 – 50 mm

Probe 4b ~ 55 – 60 mm

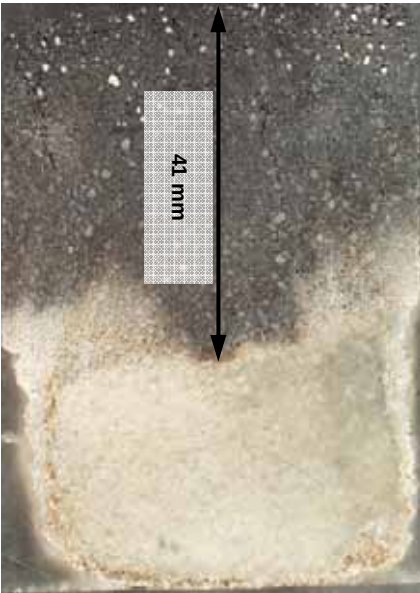


Abb. 6.37 CORESA 3.2, Probe 1a, bis zu 41mm verfestigte Schicht

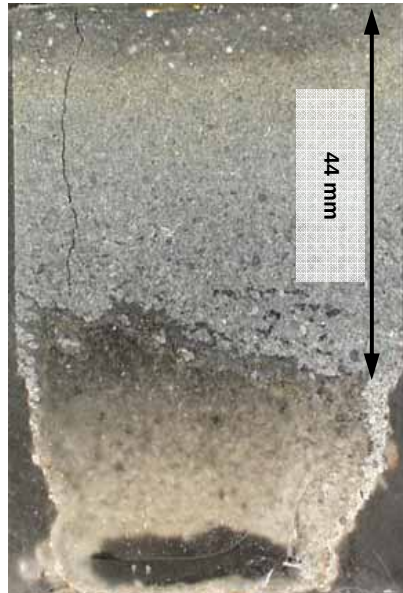


Abb. 6.38 CORESA 3.2, Probe 2a, bis zu 44mm verfestigte Schicht

Das bedeutet, dass an jeder Stelle hinter dem verfestigten Bereich des Tiegels eine Schicht aus loser Stampfmasse vorlag. Das Vorhandensein dieser losen Stampfmasse führt dazu, dass die Ausbildung von Rissen bei thermischer und mechanischer Belastung vermieden wird. Darüber hinaus wurden an den Proben beziehungsweise den aus dem Ofen entnommenen Bruchstücken keine Schlacke oder Schmelzeanhaftungen gefunden.

Bei den makroskopischen Untersuchungen der präparierten Proben 3a und 4b wurden metallische Einschlüsse beobachtet. Diese Metalleinschlüsse liegen in der Probe 4b in einer horizontalen Schicht mit circa 2 mm Dicke in einer Tiefe von 20 - 25 mm (gemessen von der Oberfläche = Schmelzekontaktstelle) vor.

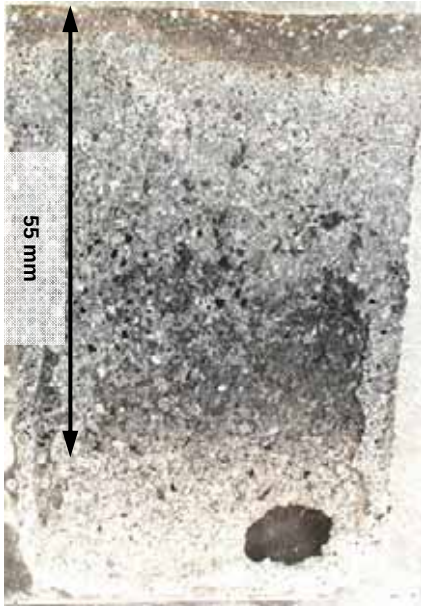


Abb. 6.39 CORESA 3.2, Probe 3a, bis zu 55mm verfestigte Schicht



Abb. 6.40 CORESA 3.2, Probe 4a, bis zu 70mm verfestigte Schicht

Diese weisen darauf hin, dass ein seitliches Eindringen der Schmelze in die Stampfmasse stattgefunden hat. In der Probe 3a sind die Einschlüsse punktuell vorhanden. Auffällig ist auch die fehlende Festigkeit im Vergleich zu den anderen Proben. Die Proben 3a und 4b sind sehr „bröselig“. Dies deutet auf Inhomogenitäten der Ausgangs-Stampfmasse hin.

In den Untersuchungen wurden keine Metallzungen in den Proben gefunden. Folglich ist die Oberfläche zwar für Metall bei feiner Verteilung bis zu einem gewissen Grad durchlässig, allerdings wurde an keiner Stelle der untersuchten Proben die Matrix der Stampfmasse aufgelöst.

Die mikroskopischen Analysen bestätigten im Wesentlichen die Ergebnisse der vorhergehenden Versuche CORESA 1.2 a und 1.2 b, c. Die unterschiedlich

belasteten Bereiche wiesen keine Durchdringung durch Metallschmelze auf. Mischphasen aus ZrO₂ und FeO wurden nur bis zu einer Tiefe von 30 mm gefunden.

Im Folgenden werden nun die wichtigsten Erkenntnisse dargestellt und diskutiert.

6.4.2 Ergebnisse der Analysen und Beobachtungen

Wie den Abb. 6.41 und Abb. 6.42 zu entnehmen ist, wurden neben dem ursprünglichen Zirkondioxid und der zur Stabilisierung gebrauchten Stoffe innerhalb der verfestigten Zonen mittels Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse auch Zr- Phasen mit Anteilen von Fe in fester Lösung detektiert (Solid-Solution mit Fe).

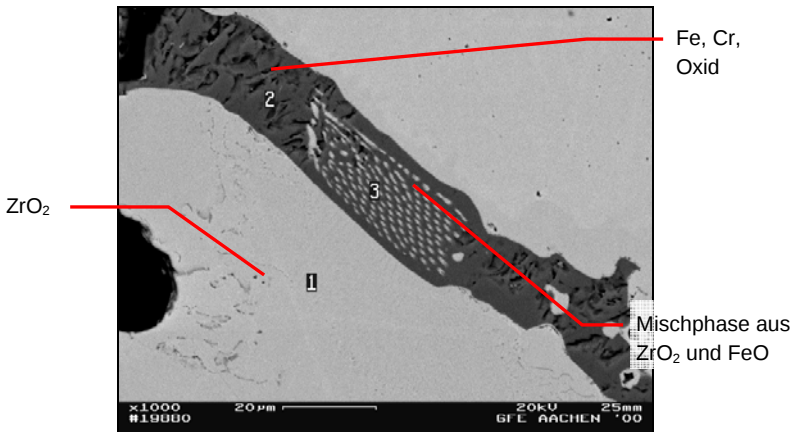


Abb. 6.41 CORESA 3.2, Probe 1a [6-9mm Tiefe]

An den Korngrenzen hat sich teilweise, vermutlich durch Verdampfungs- und Kondensationsprozesse, Fe und Cr niedergeschlagen (oxidisch).

Die drei am häufigsten auftretenden Phasen setzen sich folgendermaßen zusammen (alles oxidische Phasen; „x“ steht für weitere Elemente, die nur einen geringen Anteil an der Phase haben):

- Phase: Zr/Fe/Ca/ x – O
- Phase: Fe/Cr/ x - O
- Phase: Fe/Ca/Si/ x – O

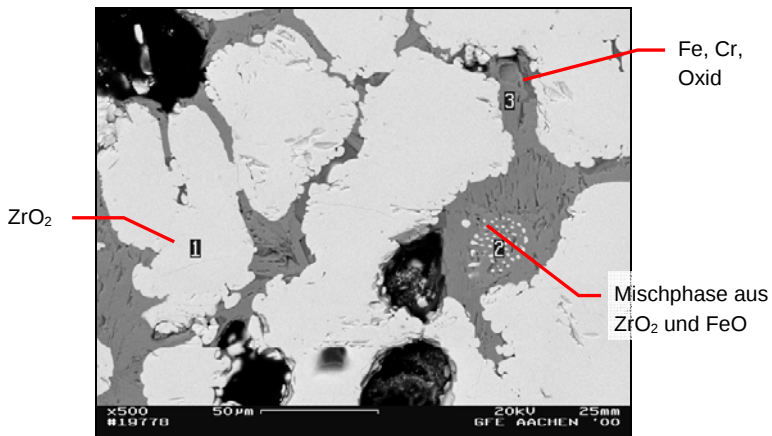


Abb. 6.42 CORESA 3.2, Probe 2a [0-3mm Tiefe]

Neben diesen allgemeinen Analysen wurden die Proben speziell auf Mischphasen (d.h. Mischung zwei getrennter Phasen) aus ZrO_2 und FeO untersucht. Diese Mischphasen wurden vereinzelt nur in Oberflächennähe (1 - 35 mm Tiefe) beobachtet, nicht jedoch in größerer Tiefe.

Abb. 6.41 und Abb. 6.42 zeigen zwei Beispiele aus dem Versuch CORESA 3.2, in denen die einzelnen Phasen kenntlich gemacht sind. Die hellen Phasen stellen nahezu reines Zirkondioxid dar – Verunreinigung nur durch den Stabilisator –, während die dunklen Phasen der Zusammensetzung der Schmelze entsprechen. Der Unterschied der verschiedenen Molmassen von ZrO_2 (123u) und FeO (72u) begründet die unterschiedliche Darstellung der Phasen im Rasterelektronenmikroskop. Bei den dunklen Bereichen mit hellen Einschlüssen handelt es sich um Mischungen beider Stoffe, die in flüssigem Zustand homogen sind und sich beim Abkühlen in zwei Fraktionen trennen. Die einzelnen Phasen sind zu fein, um ihre genaue Zusammensetzung zu bestimmen. Die Analyse mittels EDX würde auch umliegende Bereiche erfassen und ein verfälschtes Ergebnis liefern. Daher wurde die Zusammensetzung des gesamten Gebiets der Mischphasen durch Flächenmessungen erfasst. Diese liefern Angaben über die Massenanteile der einzelnen Komponenten. Durch Umrechnung der Anteile auf die beiden Verbindungen FeO und ZrO_2 , unter Vernachlässigung weiterer Komponenten wie Cr, Ni oder Ca und unter der Annahme, dass keine anderen Verbindungen zwischen Zr und Fe einerseits und O andererseits auftreten, kann man das Massenverhältnis der beiden Verbindungen berechnen. Das pseudo-

binäre Phasendiagramm von FeO und ZrO_2 gibt mit diesem Verhältnis Aufschluss über die Temperatur, die an der betreffenden Stelle mindestens erreicht worden sein muss, damit die Mischphase flüssig vorgelegen haben kann.

Im Phasendiagramm (siehe Abb. 6.43) wurden die Verhältnisse der beiden Verbindungen für die in Abb. 6.41 und Abb. 6.42 gezeigten Mischphasen eingetragen und über den Schnittpunkt mit der Liquiduslinie die entsprechenden Mindesttemperaturen ermittelt. Sowohl durch die Art der Bestimmung der Zusammensetzungen der Phasen durch Flächenmessung als auch durch die getroffenen Annahmen wird das Ergebnis der Analyse verfälscht.

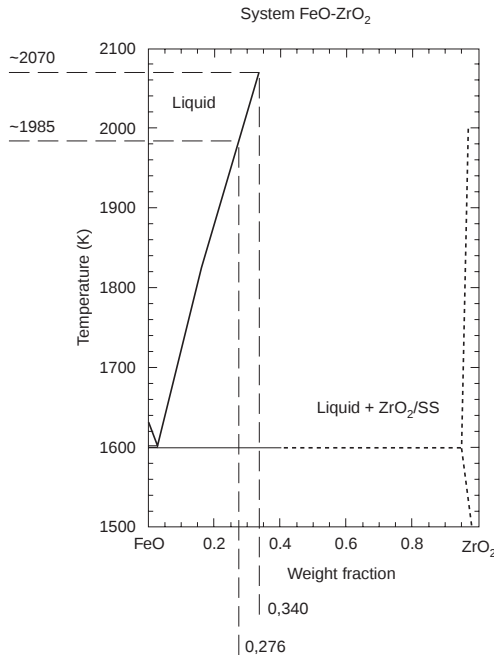


Abb. 6.43 Phasendiagramm $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$

Dennoch ist davon auszugehen, dass in den fraglichen Bereichen Temperaturen in der Größenordnung von 2000 K aufgetreten sind, um die Existenz der vorliegenden Phasenverteilung zu erklären (Annahme: Fe liegt nur in der Verbindung mit Sauerstoff vor, FeO ; ebenso Zr, ZrO_2). Abweichungen vom Verhalten der idealen Mischung sind auf Zusatzstoffe in der Lösung zurückzuführen. Mg, Al, Ca und Hf tragen ca. 3 Gew.-% bei. In der FeO -Phase sind außerdem größere Anteile von Ni und Cr vorhanden.

Der andere Fall von Mischphasenbildung, Angriff der Korngrenzen durch FeO und der Verflüssigung, ist in Abb. 6.44 dargestellt.

Die Korngrenzen sind bei dieser Probe nicht mehr scharfkantig wie vor Versuchsbeginn, sondern rund und haben einen Saum von circa 10 µm Dicke. Dieser Saum weist auf der Aufnahme im Rasterelektronenmikroskop die gleiche Graustufe auf wie das ZrO_2 , das er umgibt. Eine EDX-Analyse zeigt jedoch, dass im Saumbereich der FeO-Gehalt leicht auf etwa 0,2 Gew.-% angestiegen ist, während in der restlichen Zirkonoxidphase nach wie vor reines ZrO_2 vorliegt.

Es ist davon auszugehen, dass durch den Kontakt mit Metallschmelze und Umgebungsluft die Schmelztemperatur an den Oberflächen der Körner herabgesetzt und überschritten wurde und eine flüssige Phase entstanden ist. Bei der Abkühlung nach Versuche setzte sich diese Phase von der Kornoberfläche ab und formte das vorliegende Bild.

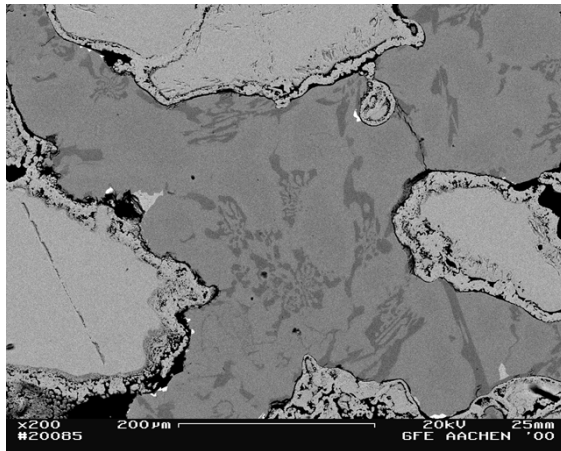


Abb. 6.44 Mischphasen durch Angriff der Korngrenzen durch FeO, in der Schutzschicht nach dem Versuch CORESA 3.2

Die Porositätsuntersuchungen ergaben Anteile der Poren zwischen 13 - 35 % in den verfestigten Bereichen der ZrO_2 -Stampfmasse. Bei drei der vier untersuchten Proben zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Porosität ins Probeninnere. Dies deutet darauf hin, dass durch die Sinterung eine Verringerung der Porosität im schmelzenahen Bereich erreicht wurde. Zum einen ist hierfür der Eintrag von Stoffen aus der Schmelze verantwortlich (z.B. FeO); zum anderen kann es zusätzlich zu einer Verdichtung des Ausgangsmaterials der Stampfmasse gekommen sein.

6.5 Gesamtbewertung der Analysen und Schlussfolgerungen

In den drei Großversuchen zur Stabilität von ZrO₂-Schutzschichten unter Schmelzeangriff - CORESA 1.2a, 1.2b/c/2.3/3.2 und 3.2 – wurden keine sichtbare Unregelmäßigkeiten und Erosionen an der Oberfläche der Schutzschichten festgestellt. Die Grenzsichten zum Metall waren eben, ohne Risse, Vertiefungen oder Erhebungen. Bei der weiteren Analyse der Schutzschichten zeigte sich ein einheitliches Erscheinungsbild. Die ursprünglich hellgelbe Zirkondioxid-Stampfmasse ist durch die thermische Belastung und den Kontakt mit Schmelze verfestigt und schwarz verfärbt worden (verursacht durch FeO). Der Bereich der Verfestigung erstreckt sich von 35 mm bis zu einer Tiefe von 80 mm (Versuch CORESA 3.2). Die frühzeitig einsetzende Sinterung der ZrO₂-Stampfmasse führte zu einer Verfestigung der Schutzschicht, die sich als stabil und gleichmäßig in den Untersuchungen erwies.

Die Verfestigung der ursprünglich nur gestampften und leicht gesinterten Masse ist auf zwei Effekte zurückzuführen. Einerseits ist es durch die thermische Belastung zu einer Ansinterung der Stampfmasse gekommen (Sinterung im Anfangsstadium). Da die Position der Oberfläche sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht verändert hat, handelt es sich um eine Sinterung ohne Volumenreduktion. Andererseits sind Teile der Schmelze in die Schutzschicht eingedrungen und haben sich an den Korngrenzen abgesetzt. Beide Effekte haben Einfluss auf die Stabilität der Stampfmasse, da sie durch Brücken- und Halsbildung deren Festigkeit erhöhen.

Mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche nimmt die Stabilität der Schicht ab, was sich auch in einer verstärkten Brüchigkeit der Proben bei deren Präparation zeigte. Die Tatsache, dass Metallschmelze in die Schutzschicht eingedrungen ist, gefährdet noch nicht die Funktionalität der Schicht. Diese wird erst in Frage gestellt, wenn aufgrund der Kombination aus thermischer Belastung und chemischen Wechselwirkungen mit einer Auflösung, also einer verstärkten Erosion der Oberfläche oder einer Schwächung der Struktur zu rechnen ist.

Zirkondioxid in seiner reinen Form hat einen Schmelzpunkt von 2960 K [6]. Durch Verunreinigungen des Materials und durch Ausbildung von Mischphasen kann aber der Schmelzpunkt deutlich gesenkt werden. Bei der großen Menge an Metall, die in flüssiger Form mit der Schutzschicht in Kontakt ist, stellt die chemische Wechselwirkung mit FeO eine der größten Gefahren dar. Denn durch die große Oberfläche der Schutzschicht kann bei Infiltration von Eisen in Kombination mit der umgebenden Atmosphäre eine Mischphase aus FeO und

ZrO₂ entstehen, deren Schmelzpunkt je nach Zusammensetzung bis auf circa 1600 K absinken kann. In den Nachuntersuchungen wurde besonders nach dem Auftreten von Phasen gesucht, die sich entweder durch Auflösungerscheinungen an den Korngrenzen bei geringem FeO-Gehalt oder bei der Erstarrung bei hohem FeO-Gehalt zeigen.

Um die Dichtheit der Schutzschicht zu bewerten, wurde untersucht, bis zu welcher Tiefe Schmelzekomponenten vorliegen und bis zu welcher Tiefe die Temperatur ausreichend ist, um die beschriebenen Mischphasen zu bilden. Deutlich zu erkennen ist, dass die Schutzschicht, die in direktem Kontakt mit der Schmelze stand beziehungsweise oberflächennah liegt, eine veränderte Struktur aufweist. Das ursprüngliche Material, wie es noch in den unteren Regionen vorliegt, wurde durch Sintervorgänge und Einlagerungen neuer Komponenten verdichtet. Die Porosität ist deutlich herabgesetzt und nimmt mit wachsendem Abstand von der Oberfläche zu, was bei 75% der Proben aus CORESA 3.2 festgestellt werden konnte. In dem vorhergehenden Versuch CORESA 1.2b/c/2.3/3.2 lieferten die Porositätsuntersuchungen kein eindeutiges Ergebnis, da sowohl steigende als auch fallende Porositätsverläufe auftraten und diese scheinbar keiner Gesetzmäßigkeit gehorchten. Die Porositätsanalysen sind in besonderem Maße von statistischen Einflüssen abhängig. Ein inhomogen präparierter Versuchsaufbau kann leicht zu einer unregelmäßigen Porositätsverteilung schon vor Versuchsbeginn führen. Bei den Analysen wird dann unter Umständen der physikalische Effekt der Sinterung durch die Verteilung des Ursprungsmaterials überlagert. Hinzu kommt, dass im Versuch CORESA 1.2b/c/2.3/3.2 eine sehr inhomogen beschaffene Schutzschicht verwendet wurde, die an mehreren Stellen durch die vorgesinterten Testkörper unterbrochen war.

Die Analyse der Porositäten von CORESA 3.2 in den vier thermisch, unterschiedlich belasteten Bereichen dieses Versuchs ergaben eine Verringerung der Porosität zur Oberfläche hin. Dieser Effekt war bei den länger belasteten Bereichen stärker ausgeprägt. Dies weist deutlich auf eine zeitabhängige Verdichtung der Schutzschicht unter thermischer und chemischer Belastung hin.

Durch die EDX-Analysen konnten Komponenten der Schmelze in den Schutzschichten nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei um Fe, Cr und Ni in zum Teil oxidischer Form. Welche Anteile der Schmelzephases in der Schutzschicht rein oxidischen und welche rein metallischen Charakter haben, lässt sich über die durchgeführten Untersuchungen nicht sagen. Eindeutig ist, dass die Anteile an Fe, Ni und Cr mit wachsendem Abstand von der Oberfläche fallen, bis sie am Ende der verfestigten Schicht an die Nachweisgrenzen des verwendeten Analyseverfahren stoßen. Die Maximalgehalte an Eisen in der Schutz-

schicht belaufen sich auf bis zu 14 Gew.-%, wie in Proben aus dem Versuch CORESA 1.2 b,c/2.3/3.2 gemessen worden ist. Diese hohen Werte sind jedoch auch auf ein weiteres Phänomen zurückzuführen, welches bei den Untersuchungen beobachtet wurde: In unregelmäßigen Abständen von der Oberfläche wurden Bänder aus metallischen Einschlüssen gefunden, die das gesamte Probenmaterial in allen Versuchen durchzogen. Diese Einschlüsse haben metallischen Charakter. Sie treten in allen Tiefen der Schicht auf, sind 3-5 mm dick und finden sich in den Zwischenräumen der Körner, die die Stampfmasse bilden.

Ihre Anwesenheit ist nur durch Inhomogenitäten in den Schutzschichten und durch einen horizontalen Transport der Schmelze durch Risse oder Hohlräume zu erklären. Die Integrität der Schutzschicht wird durch diese Einschlüsse nicht beeinträchtigt. Wie die Komponenten der Schmelze in die Schutzschicht bis in eine Tiefe von 80 mm gelangen, ist nur bedingt nachvollziehbar. Grundsätzlich stehen vier Wege offen:

- Infiltration: Durch Lücken in der Schutzschichtoberfläche und durch Kanäle im Material sickert die Schmelze in die Schicht ein.
- Kapillarwirkung: Durch Porengänge von geeignetem Durchmesser kann Schmelze in die Schutzschicht hineingezogen werden.
- Verdampfung und Kondensation: Teile der Schmelze dampfen aus und kondensieren in kälteren Bereichen an Korngrenzen.
- Diffusion: Durch Platzwechsel von Atomen werden Konzentrationsgefälle ausgeglichen.

Gegen Infiltration spricht die Unversehrtheit der Oberfläche - es wurden keine Eintrittspunkte für Schmelze gefunden. Weiterhin wurden keine zusammenhängenden Metallzungen im Material gefunden, die auf Infiltration schließen lassen.

Diffusion ist ein Transportvorgang, der nur über sehr kurze Distanzen, das heißt wenige Millimeter, und selbst dort nur nach Stunden oder Tagen nachweisbar ist. Im vorliegenden Fall liegt allerdings ein Transportweg von bis zu 80 mm vor, und dies innerhalb weniger Stunden. Die hohe Temperatur begünstigt zwar die Diffusionsvorgänge. Diese wirken allerdings nur auf kurze Distanz und sind somit lediglich für eine lokale Interaktion zwischen Metall und Keramik verantwortlich zu machen. Ihr Beitrag zum Transport der Schmelze in die Schutzschicht ist allerdings als marginal anzusehen.

Kapillarwirkung ist eine mögliche Erklärung für den beobachteten Transportweg. Die Porengröße in der Schutzschicht ist so gering, dass Effekte durch Oberflächenspannung wirksam werden können, die für einen Transport von

Schmelze sorgen. Wenn aber Kapillarwirkung alleine für den Schmelzetransport verantwortlich ist, dürften nur mehr oder minder zusammenhängende Schmelzebereiche anzutreffen sein. In jeder analysierten Probe fanden sich jedoch viele Beispiele für separierte Schmelzephase in kleinen Hohlräumen.

Verdampfung und Kondensation der Schmelze erscheint als einer der Haupttransportwege der Schmelze in die Schutzschicht. Durch chemische Veränderungen der Schmelze an der Grenzfläche mit der Schutzschicht ist eine Absenkung des Siedepunktes einzelner Komponenten denkbar. Der Siedepunkt von reinem Fe liegt bei 2735°C [6] und damit weit oberhalb der Versuchstemperaturen von circa 2000°C. Die Verbindung mit anderen Elementen führt in der Regel zu einer Absenkung dieser Temperatur und ein Ausdampfen von Schmelze wird dann erleichtert. Diese gasförmigen Komponenten dringen in die Poren der Schutzschicht ein und kondensieren an Stellen mit geringerer Temperatur, an denen ihr Dampfdruck überschritten wird. Dies ist bevorzugt an solchen Stellen der Fall, an denen eine geringere Oberflächenspannung vorliegt. So ist eine Kondensation an konkaven Oberflächen wahrscheinlicher als an Konvexen.

Durch diese Mechanismen, Verdampfung - Kondensation und Kapillarwirkung kann der Transport von Schmelze in die Schutzschicht erklärt werden. Da Zirkondioxid ein schlechter Wärmeleiter ist, fällt die Temperatur mit wachsendem Abstand von der Oberfläche steil ab. Dies führt zu einer raschen Kondensation der Gase und somit zu einer Verdichtung der Poren. Der Prozess des Schmelzetransports ist also in gewissem Maße selbsthemmend, da kondensierte Schmelzebestandteile erst ihrer Siedetemperatur ausgesetzt werden müssen, bevor sie sich wieder verflüchtigen und die Poren als Transportweg für weitere Gase freigeben.

Weiterhin wird durch die Einlagerung metallischer Komponenten die Gesamtzusammensetzung des Schutzschichtmaterials verändert. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Keramik und die gute Isolierung durch Poren werden nachhaltig geändert. Eine eingehende Untersuchung der veränderten Stoffeigenschaften der thermisch und chemisch belasteten Schutzschichten wäre für eventuelle Modellrechnungen sicherlich sinnvoll, kann im Rahmen dieser Arbeit aber nicht geleistet werden.

Als Kernaussage zum untersuchten Wechselwirkungsverhalten von keramischen Schutzschichten mit Metallschmelze lassen sich folgende Punkte festhalten:

- Alle untersuchten ZrO_2 -Keramiken zeigten eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber Metallschmelzen. In keinem der Versuche wurden nennenswerte Erosion oder Materialversagen beobachtet.

- Die ZrO_2 -Stampfmasse bildete eine verfestigte Schicht mit einer hohen mechanischen Stabilität. Diese verhinderte effektiv eine Erosion der Oberfläche sowie Infiltration von Metallschmelze. Hinter der gesinterten Schicht befand sich lose, unverfestigte Stampfmasse. Dieses ist vorteilhaft im Hinblick auf die thermische Ausdehnung des Materials sowie bei Rissbildung.
- Mischphasen aus $(\text{Zr},\text{Fe})\text{O}_x$ wurden nur in Oberflächennähe beobachtet, nicht jedoch in größerer Tiefe.
- Auch die vorgefertigten Materialien (ZrO_2 -Stein, ZrO_2 -Beton) zeigten praktisch keine metallischen Einschlüsse.

Unter rein werkstofftechnischen Aspekten ohne Berücksichtigung der Wärmetechnik ist der Einsatz einer ZrO_2 -Schutzschicht für einen Corecatcher sinnvoll. Soll aber der Corecatcher die Möglichkeit bieten, eine Kernschmelze auch vom Boden her zu kühlen, ist die ZrO_2 -Schutzschicht unter wärmetechnischen Blickwinkeln, wie in Kapitel 5.1.2 skizziert, nicht geeignet.

Die Separation der Kernschmelze in eine metallische und eine oxidische Phase wurde bei den bisherigen Versuchsreihen vorausgesetzt und auch nachgewiesen (u. a. bei EU-COMAS). Daher ist die Überlegung anzustellen, ob die metallische Schmelze bei ausreichender Bodenkühlung nicht selbst die Funktion der Schutzschicht zwischen den Corecatcherstrukturen und der oxidischen Phase übernehmen könnte. Da diese den Hauptteil an wärmeproduzierenden Radionukliden enthält, schirmt so die unten liegende Metallschmelze die Zirkondioxidschutzschicht vor thermischen und chemischen Wechselwirkungen mit der flüssigen Oxidschmelze ab. Die Überlegungen sind jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterzuführen.

Bei der Betrachtung von bestehenden Anlagen erscheint eine ZrO_2 -Schutzschicht zur Sicherungen der Strukturmaterialien im Reaktorgebäude durchaus untersuchenswert.

7 Untersuchungen zum Opferschichtverhalten (Betone)

Im Rahmen der Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Hochtemperatur-Metallschmelze und Betonen (MCCI = Molten Corium Concrete Interaction) wurden neben vier verschiedenen Opferbetonen auch zwei herkömmlich verwendete Konstruktionsbetone untersucht. Die Charakterisierung des Erosionsverhaltens dieser Betone beim Angriff von Metallschmelze in ein- beziehungsweise zweidimensionaler Geometrie war das Untersuchungsziel. Speziell das Verhältnis von axialer zu radialer Erosion wurde ermittelt.

7.1 Grundlagen zu den Versuchsanalysen

7.1.1 Vorüberlegungen zur Betonerosion

Beton enthält Wasser, welches auf unterschiedliche Arten im Material gebunden ist. Dabei ist zwischen physikalisch und chemisch gebundenem Wasser, das im Verlaufe eines Aufheizvorgangs in mehreren Stufen bei charakteristischen Temperaturen abgegeben wird, zu unterscheiden: Bei 100-120°C umfasst dies das freie Wasser, zwischen 450 und 550°C die Zersetzung von Ca(OH)_2 (Portlandite) in die Produkte CaO und H_2O sowie bei 800°C die Zersetzung von CaCO_3 in CaO und CO_2 . Die Solidustemperatur ist weitgehend unabhängig von der Betonart und befindet sich bei etwa 1100°C. Dagegen liegt die Betonzerstörungstemperatur teilweise deutlich über der Solidustemperatur und variiert mit der der Betonzusammensetzung und den damit verbunden Aufschmelzeigenschaften [44].

Die Erosion der Betonblöcke stellt einen instationären Vorgang dar: In die kalten Versuchsbehälter wird eine heiße Metallschmelze gefüllt, die daraufhin beginnt, die L-Profile aus Beton zu zerstören. Dabei wird Energie für die Zerstörung des Materials aufgewendet. Weiterhin verliert die Schmelze durch Wärmeströme in die Umgebung an Temperatur. Wird die Zerstörungstemperatur des Betons an der Grenzschicht von Metall und Beton unterschritten, stoppt der Erosionsprozess. Dementsprechend ist zu Beginn der Erosion unter anderem

wegen der hohen Schmelzetemperatur mit einer hohen Erosionsgeschwindigkeit zu rechnen, die gegen Ende des Versuchs gegen Null absinkt. Hier ist zu berücksichtigen, dass sich stationäre Prozesse wie Konvektion in der Schmelze und Abtransport des zerstörten Betons ebenso wie die Temperaturprofile erst ausbilden müssen. Deshalb sind Messungen der Erosionsgeschwindigkeit aus diesen Versuchen kurz nach dem Beginn der Wechselwirkung am Aussagekräftigsten.

Bei der Zersetzung verliert Beton den Zusammenhalt und liegt nach Erreichen der Zerstörungstemperatur nur noch pulverförmig beziehungsweise mit geringer Festigkeit vor. Aus diesem Grund ist es fast unmöglich, Metallschmelze und Opferbeton nach den CORESA-Versuchen zu trennen, ohne die Kontaktschicht zwischen den beiden Materialien zu zerstören. Auch eine Präparation des Betons in Grenzschichtnähe ist nicht durchführbar, weil dieser bei mechanischer Beanspruchung zerfällt. Dementsprechend basieren die Nachuntersuchungen in diesen Versuchen zum großen Teil auf makroskopischen Analysen.

7.1.2 Versuchsablauf und untersuchte Betone

Die Versuchskampagne bestand aus drei großmaßstäblichen Versuchen, in der jeweils zwei Betone gleichzeitig zum Einsatz kamen, wie die Versuchsübersicht in Tabelle 7.1 zeigt.

Tabelle 7.1 Übersicht über die durchgeführten Versuche [21], [22]

Versuch	Untersuchte Betone	Funktion
	2 Referenz-Konstruktionsbetone	
CORESA 1.1/2.1-REF	• gewöhnlicher deutscher Konstruktionsbeton (silikatisch)	Konstruktionsbeton, Referenz
	• gewöhnlicher amerikanischer Konstruktionsbeton (Limestone Common Sand)	
CORESA 1.1/2.1-BSG	2 Borsilikat-Glas-Betone (mit Portland- bzw. Tonerdezement als Binder)	Opferbetone
CORESA 1.1/2.1-EO	2 eisenoxidreiche Betone (mit Portland- bzw. Tonerdezement als Binder)	Opferbetone

Die Versuche unterscheiden sich hinsichtlich der Betonzusammensetzungen. Tabelle 7.2 gibt einen Überblick über die Zusammensetzungen der Opferbetone. Dabei bezeichnet EO Eisen-Oxid-haltige und BSG Bor-Silikat-Glas-haltige Opferbetone. Die Opferbetonversuche gelten der richtigen Auswahl eines Opferbetons für den EPR-Corecatcher, um die Dichteumkehr der oxidischen Phase der Kernschmelze sicherzustellen.

Tabelle 7.2 Übersicht und Zusammensetzung der vier Opferbetone [21], [22]
PZ = Portlandzement, TZ = Tonerdezement

Komponente / Eigenschaft	Einheit	EO-PZ	EO-TZ	BSG-PZ	BSG-TZ
		Versuch CORESA 1.1/2.1 EO	Versuch CORESA 1.1/2.1 EO	Versuch CORESA 1.1/2.1 BSG	Versuch CORESA 1.1/2.1 BSG
Eisenoxid	[Gew.-%]	81	81	19	19
SiO ₂	[Gew.-%]	9	9	-	-
Duranglas	[Gew.-%]	-	-	71	71
Zement	[Gew.-%]	10 PZ	10 TZ	10 PZ	10 TZ
Körnung	[mm]	8	8	8	8
Wasser	[Gew.-%]	9	8	13	11
Endwassergehalt	[Gew.-%]	5,16	5,96	6,4	7
Dichte	[kg/m ³]	3182	3205	2033	2090

Tabelle 7.3 Betonzusammensetzung der zwei Konstruktionsbetone [23]
PZ = Portlandzement, TZ = Tonerdezement

Komponente/ Eigenschaft	Einheit	Silikatischer Beton	LCS - Beton
		Versuch CORESA 1.1/2.1 REF	Versuch CORESA 1.1/2.1 REF
Sand / Kies < 2mm	[Gew.-%]	29,5	32,4
Kies 2 – 10 mm	[Gew.-%]	16	5,3
Kies 10 – 20 mm	[Gew.-%]	18,3	35,8
Kies 20 – max. mm	[Gew.-%]	16,0	3,6
max. Körnung	[mm]	32	25
Zement	[Gew.-%]	14,6 PZ	14,1 PZ
Wasser	[Gew.-%]	5,7	6,1
Endwassergehalt	[Gew.-%]	3,08	4,17
Dichte	[kg/m ³]	2284	2402

Die Referenzbetone stimmen mit deutschem und amerikanischen (LCS) Konstruktionsbetonen überein, wie diese im Reaktorbau verwendet wurden (Tabelle 7.3).

Die Untersuchungen mit den Referenzbetonen geben Aufschlüsse über die Wechselwirkungen von Kernschmelze mit den Betonen bestehender Anlagen.

Die drei Versuche wurden in speziellen Versuchsbehältern durchgeführt. Pro Versuch wurden jeweils circa 2,5 mg Hochtemperatur-Stahlschmelze von etwa 2000°C in die drei Versuchsbehälter abgegossen.

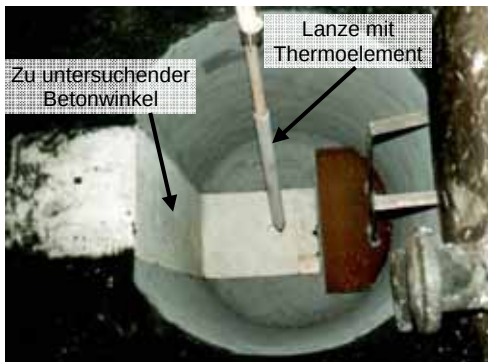


Abb. 7.1 Blick in ein Reaktionsgefäß mit Betonprofil (von oben)

Jeder Versuchsbehälter bestand aus zwei Kammern, die mit Schmelze gefüllt wurden. In jeder Kammer, ausgekleidet mit Feuerfeststeinen (MgO-Keramik), war ein L-förmiges Beton-Inlay von repräsentativen Abmessungen (30 x 30 x 30 cm) an Wand und Boden eingelassen, welches von der eingefüllten Schmelze erodiert wurde (Abb. 7.1).

Die Randbedingungen (Schmelztemperatur, -masse, -zusammensetzung) waren somit jeweils für die zwei gemeinsam untersuchten Betone exakt gleich. Die Erosionsrate wurde mit speziellen Sonden, die in verschiedenen Tiefen in den Beton eingelassen waren, detektiert. Während des Versuchs wurde die Abnahme der Schmelztemperatur im Versuchsbehälter mittels Tauchlanzenmessung und IR - Messung überwacht, um bei der späteren Auswertung das Erosionsverhalten in Abhängigkeit der Schmelztemperatur setzen zu können.

Weitere Details zum Versuchsaufbau und zur Durchführung sind [94] zu entnehmen. Zur Bestimmung des Erosionsverhaltens wurde während des Versuchs der zeitliche Verlauf von Schmelztemperatur und des 2D-Schmelzfrontfortschrittes gemessen. Die Ergebnisse hierzu und die Messtechnik sind in [40] erläutert.

Die Aufgaben im Rahmen dieser Arbeit konzentrierten sich hierbei auf die materialkundlichen Nachuntersuchungen im Hinblick auf das Wechselwirkungsverhalten genannter Materialpaarungen. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Nachuntersuchungen dargestellt und diskutiert.

7.2 Analysen zum Erosionsverhalten von Konstruktionsbetonen

7.2.1 Analyse der erstarrten Metallschmelze

Zur Charakterisierung der Oxidation (Umsetzungsgrad), insbesondere von Cr während der Wechselwirkung von Metallschmelze mit Beton, wurden aus den Metallreguli der beiden Versuche mit einem Hartmetallbohrer Proben an je drei Stellen genommen. Die Bohrlöcher hatten einen Durchmesser von 7 mm und eine Tiefe von circa 30 mm. Späne aus einer Tiefe zwischen 20 und 30 mm wurden gesammelt und von Bohrmittelrückständen gereinigt.

Die Metallspäne wurden bezüglich ihrer Zusammensetzung untersucht. Dazu wurden aus jeder Bohrung zwei repräsentative Metallspäne mittels EDX analysiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen für die Proben aus den Metallreguli des Versuchs CORESA 1.1/2.1 REF sind in Tabelle 7.4 dargestellt.

Da durch die Probennahme die Temperatur der Bohrspäne, auch bedingt durch ihre geringe Masse, relativ hoch werden konnte, sind Ergebnisse einer Analyse der flüchtigen Bestandteile, wie beispielsweise Kohlenstoff, mit einer zusätzlichen Unsicherheit behaftet. Um eine Schwankung der restlichen, metallischen Bestandteile zu vermeiden, wurde die Analyse zunächst nur auf die Anteile der Elemente Al, Si, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu und Mo beschränkt. Bei der Probennennung bezieht „Boden“ sich auf Proben abseits der Wechselwirkungsfläche, während mit „Regulus“ Proben direkt aus der Wechselwirkungsfläche benannt sind.

Die Analyse der Proben zeigt keine Abhängigkeit der Zusammensetzung vom Ort der Probennahme, was auf eine gute Durchmischung der Schmelze oder auch auf eine geringe Änderung der Zusammensetzung durch chemische Reaktion mit dem erodierten Beton zurückgeführt werden könnte. Hauptbestandteile der Reguli sind Fe (71-79 Gew.-%), Ni (6-8 Gew.-%) und Cr (10,5-16 Gew.-%), siehe Tabelle 7.4. Der Si-Anteil liegt zwischen 0,62 und 2,14 Gew.-% (1,63 Gew.-% im Mittel).

Bemerkenswert ist der hohe Chromanteil, der anteilmäßig in der gleichen Größenordnung wie vor der Reaktion liegt. Erwartet wurde hier durch die chemischen Umsetzungen ein erhöhter Abbrand. Somit hat es anscheinend keinen Sauerstofftransport von der Umgebung in die tieferen Bereiche der Schmelze gegeben. Auch der Sauerstoff aus dem Beton freigesetzten Wassers hat somit nicht zur Umsetzung des Chroms beigetragen.

Tabelle 7.4 Ergebnisse der EDX-Analysen an Bohrproben der Metallreguli im Versuch CORESA 1.1/2.1 REF

EDX-Analysen Metall-Späne 16.10.00								
Spectrum Label	Gew.-% Al	Gew.-% Si	Gew.-% Ti	Gew.-% Cr	Gew.-% Fe	Gew.-% Ni	Gew.-% Cu	Gew.-% Mo
ANL Boden 1-1	0,10	0,62	0,07	11,26	79,05	7,54	0,31	1,04
ANL Boden 1-2	0,04	1,66	0,05	12,92	75,94	7,43	0,23	1,74
ANL Boden 2-1	1,01	1,38	0,32	12,07	76,98	6,95	0,46	0,85
ANL Boden 2-2	0,08	1,40	0,29	14,30	74,98	7,12	0,26	1,56
ANL Regulus-1	0,03	1,44	0,22	16,17	71,67	5,92	0,28	4,27
ANL Regulus-2	0,09	1,40	0,09	15,85	74,44	6,39	0,12	1,61
FZK Boden 1-1	0,00	1,73	0,54	13,89	73,68	7,21	0,47	2,49
FZK Boden 1-2	0,04	2,14	0,07	13,57	74,25	6,44	0,41	3,08
FZK Boden 2-1	0,09	2,13	0,08	11,02	75,28	8,21	0,59	2,60
FZK Boden 2-2	0,06	2,07	0,09	10,42	74,56	7,05	0,43	5,31
FZK Regulus-1	0,05	1,70	0,06	12,65	75,28	7,41	0,60	2,25
FZK Regulus-2	0,08	1,84	0,04	11,75	75,85	7,28	0,17	3,00
Mittelwert	0,14	1,63	0,16	12,99	75,16	7,08	0,36	2,48
Min	0,00	0,62	0,04	10,42	71,67	5,92	0,12	0,85
Max	1,01	2,14	0,54	16,17	79,05	8,21	0,60	5,31

7.2.2 Analyse der Betonerosion und -eigenschaften

Die L-Profile der Betontiegel in diesem Versuch wurden ausgebrochen und vermessen. Zur späteren Demonstration wurden sie entsprechend fotografiert.

In Abb. 7.2 und Abb. 7.3 sind die L-Profile aus dem Versuch CORESA 1.1/2.1 REF dargestellt.

Deutlich sichtbar ist in beiden Fällen die stark unregelmäßige Oberfläche der L-Profile. Zwischen Metallregulus und Betonfront entstand eine enge Verbindung, so dass beim Ausbrechen der Reguli die Kontaktschicht mit einer großen Menge anhängendem Material vom eigentlichen L-Profil abgerissen wurde. Die Betonschichten waren derart mit dem Metall verbunden, dass eine Trennung der beiden Materialien ohne eine Zerstörung nicht möglich war. Aus diesem Grunde konnte die Kontaktschicht nicht untersucht werden. Da eine nicht unerhebliche Menge des Betons an der Schmelze verblieben ist, kann die Erosionstiefe nur abgeschätzt werden. Sie liegt im Fall des Limestone-Common-Sand-Betons (LCS) bei einer Tiefe in der Größenordnung von unter 100 mm, sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung. Beim silikatischen Beton (SK) ist die Erosion zur Seite hin ausgeprägter als nach unten, liegt aber in derselben Größenordnung wie der LCS-Beton. Randeinflüsse sind wegen der zerstörten

Oberfläche und dem sehr unregelmäßigen Erosionsprofil (Abb. 7.4) nicht zu bestimmen.



Abb. 7.2 erodiertes L-Profil, Lime-stone-Common Sand (LCS)



Abb. 7.3 erodiertes L-Profil, silikatischer Beton (SK)

Der Beton an der Oberfläche ist extrem brüchig. Unter der Erosionsfront wurde nur wenig Pulver gefunden, das auf eine vollständige Zerstörung des Bindemittels in diesem Bereich hinweist.

Tabelle 7.5 gibt die Ergebnisse der makroskopischen Analysen stichwortartig wieder.

Tabelle 7.5 Ergebnisse der makroskopischen Untersuchungen der L-Profile und der Schlacke (LCS-, SK-Konstruktions-Beton)

Versuch	CORESA 1.1/2.1 REF (LCS)	CORESA 1.1/2.1 REF (SK)
Betonsorte	Limestone Common Sand (LCS) Konstruktionsbeton	Silikatischer Konstruktionsbeton (SK)
Kontakt- stelle	Beton ist extrem brüchig Kontaktschicht kaum erhalten, au- ßer in fester Verbindung mit dem	Beton ist extrem brüchig Sehr dünne und inhomogene Kon- taktschicht, nur noch teilweise vor- handen
Beton- Schmelze	Metallblock Wenig Pulver wurde unter der Ober- fläche gefunden Am Regulus im Metall deutlich Kie- selsteine aus dem Beton zu erken- nen	Unter dieser Schicht: feines, beiges Pulver, das Bindemittel Am Regulus im Metall deutlich Kie- selsteine aus dem Beton zu erken- nen
Allgemein	Sehr unregelmäßige Oberfläche Profil nicht feststellbar Randeinflüsse nicht zu bestimmen Oberfläche komplett zerstört	Sehr unregelmäßige Oberfläche Profil nur schwer feststellbar Randeinflüsse nicht zu bestimmen Oberfläche komplett zerstört
Sonstiges	Untersuchung der Kontaktschicht nicht möglich	L-Profil gebrochen Untersuchung der Kontaktschicht nicht möglich
Stopfen	Keine detaillierte Aussage möglich, da viel Material am Regulus hängt; Stopfeindrücke am Regulus stär- ker am Boden als an der Wand; an der Wand passen sich die Abdrücke dem umgebenden Profil an	Keine detaillierte Aussage möglich, da viel Material am Regulus hängt
Schlacke	Schlacke zweischichtig: Metallseite sehr homogen, feinporig; Oberflä- che porös, große Poren (Blasen), Kieselsteine in der oberen Schla- ckeschicht verteilt, Dicke ca. 85 mm	Schlacke zweischichtig: Metallseite sehr homogen, feinporig; Oberflä- che porös, große Poren (Blasen), Kieselsteine in der oberen Schla- ckeschicht verteilt, Dicke ca. 55 mm

Wie in Abb. 7.4 zu sehen ist, wurden im Metall des Regulus Kieselsteine gefunden. Diese sind mit der Metalloberfläche verbunden und ragen zum Teil einige Millimeter in die Oberfläche hinein. Ihre Festigkeit ist herabgesetzt und bei Belastung brechen sie an der Grenze zum Metall ab. Dies weist darauf hin, dass an der Erosionsfront zunächst das Bindemittel im Beton zersetzt wurde. Dann erst wurden die Steine im Beton aufgelöst. Kleine Steine, die nicht über die Tiefe der Erosionsfront hinaus im Beton verankert waren, wurden vermutlich ausgespült. Demnach lag hier eine Erosionsfront vor, die durch die Auflösung des

Bindemittels definiert ist und eine Weitere, um einige Millimeter verschoben, die die Steine im Beton auflöste.

Die Erosion an den Stopfen mit der Messinstrumentierung war nahezu identisch mit der des umgebenden Betons. Nur an der Kontaktstelle der Stopfen zum umgebenden Beton ist das Material, das zur Einbettung der Stopfen verwendet wurde, weniger stark erodiert worden. Es ragt einige Millimeter in die Metallschmelze hinein (Abb. 7.5).



Abb. 7.4 Seitliches Profil des Metallregulus, Versuch CORESA 1.1/2.1 REF (LCS)



Abb. 7.5 Oberfläche des Metallregulus, Versuch CORESA 1.1/2.1 REF (LCS)

7.2.3 Analyse der Feuerfeststeine und Sekundärmaterialien

Als Vergleich für das Verhalten (Infiltration, Porosität, Zusammensetzung) einer weiteren Sintermasse wurden aus den Bereichen um die Steiger, die Betonprofile sowie der allgemeinen Auskleidung des Versuchsstands mit Feuerfeststeinen Proben genommen und auf Anzeichen von Erosionsangriff und Infiltration untersucht.

Da diese Einsatzmaterialien in allen Versuchen gleich waren und es keine Unterschiede durch verschiedene Betoneinsätze gab, sind die Ergebnisse für die hier in den kommenden Abschnitten diskutierten Versuche übertragbar.

Es wurde festgestellt, dass im Bereich der Steiger (Al_2O_3 -Keramik) keine Erosion aufgetreten ist. An der Grenzfläche zwischen Schmelze und Schutzschicht ist es jedoch zu einer Verfärbung des Materials gekommen, die auch mit einem nachweisbaren Stabilitätsverlust einhergegangen ist.

Die Feuerfeststeine (MgO -Keramik), die zur Auskleidung der Kokille benutzt wurden, zeigten an den Seitenwänden keine Erosion. Durch Benetzung der Oberfläche blieb eine dünne Schicht des Materials an den Reguli haften. Vermutlich durch Erkalten des Versuchsaufbaus entstanden Risse im Material.

Im unteren Seitenbereich und vor allem am Boden kam es zur Infiltration von Schmelze und teilweise zur Auflösung des Schutzmaterials. Wie in Abb. 7.6 und Abb. 7.7 zu sehen, konnten Feuerfeststeine und Metall hier nicht mehr voneinander getrennt werden.



Abb. 7.6 Unterseite des Regulus SK aus Versuch CORESA 1.1/2.1 - REF



Abb. 7.7 Unterseite des Regulus LCS aus Versuch CORESA 1.1/2.1 - REF

7.3 Analysen zum Erosionsverhalten von Borsilikat-Glas-Betonen

7.3.1 Analyse der erstarrten Metallschmelze

Um die Veränderungen der eingesetzten Schmelze durch die Wechselwirkungen während des Versuches zu analysieren, wurden wie bei dem zuvor beschriebenen Versuch aus den zwei Metallreguli jeweils Proben an je drei Stellen genommen. Die Ergebnisse der Untersuchungen für die Proben aus den Metallreguli des Versuchs CORESA 1.1/2.1 BSG sind in Tabelle 7.6 wiedergegeben.

Tabelle 7.6 Ergebnisse der EDX-Analysen an Bohrproben der Metallreguli im Versuch CORESA 1.1/2.1 BSG

EDX-Analysen Metall-Späne 16.10.00								
Spectrum Label	Gew.-% Al	Gew.-% Si	Gew.-% Ti	Gew.-% Cr	Gew.-% Fe	Gew.-% Ni	Gew.-% Cu	Gew.-% Mo
BSG-TZ Boden 1-1	0,14	1,35	0,14	13,18	75,45	6,41	0,26	3,07
BSG-TZ Boden 1-2	0,13	1,51	0,05	14,27	75,17	6,34	0,43	2,1
BSG-TZ Boden 2-1	0,21	1,83	0,45	7,92	79,37	8,5	0,25	1,48
BSG-TZ Boden 2-2	0,16	1,62	0,03	12,33	76,45	7,4	0,43	1,58
BSG-TZ Regulus 1	0,13	1,72	0,15	13,48	73,22	7,54	0,35	3,42
BSG-TZ Regulus 2	0,19	1,78	0,03	14,61	73,33	6,8	0,36	2,91
BSG-PZ Boden 1-1	0,2	0,64	0	22,09	71,47	3,48	0,38	1,74
BSG-PZ Boden 1-2	0,15	2,26	0,09	7,05	79,82	9	0,57	1,07
BSG-PZ Boden 2-1	0,1	1,77	0	13,86	74,99	6,9	0,53	1,85
BSG-PZ Boden 2-2	0,02	2,31	0,12	10,25	76,73	8,33	0,51	1,72
BSG-PZ Boden 3-1	0,15	1,24	-0,01	14,57	75,8	5,9	0,12	2,23
BSG-PZ Boden 3-2	0,1	1,6	0,07	12,4	76,32	7,77	0,37	1,37
BSG-PZ Regulus 1	0,19	1,81	0,06	13,96	73,84	7,14	0,56	2,44
BSG-PZ Regulus 2	0,15	2,08	0,11	10,49	76,73	7,55	0,48	2,41
Mittelwert	0,14	1,68	0,09	12,89	75,62	7,08	0,40	2,10
Minimum	0,02	0,64	-0,01	7,05	71,47	3,48	0,12	1,07
Maximum	0,21	2,31	0,45	22,09	79,82	9	0,57	3,42

Die Analyse der Proben zeigt wie beim vorhergehend beschriebenen Versuch keine Abhängigkeit der Zusammensetzung vom Ort der Probennahme, was auf eine gute Durchmischung der Schmelze zurückzuführen ist. Hauptbestandteile der Reguli sind Fe (71-80 Gew.-%), Ni (3,5-9 Gew.-%) und Cr (7-22 Gew.-%), siehe Tabelle 7.6. Der Si-Anteil liegt zwischen 0,64 und 2,31 Gew.-% (1,68 Gew.-% im Mittel). Auch hier ist der hohe Chromanteil auffallend, der an-

teilsmäßig in der gleichen Größenordnung wie vor der Wechselwirkung mit dem Beton liegt.

7.3.2 Analyse der Betonerosion und -eigenschaften

In Abb. 7.8 und Abb. 7.9 sind die L-förmigen Versuchskörper aus dem Versuch CORESA 1.1/2.1 BSG dargestellt, zu deren Erosion Tabelle 7.7 die Ergebnisse der makroskopischen Analysen stichwortartig wiedergibt.



Abb. 7.8 erodiertes L-Profil - BSG - PZ-Beton



Abb. 7.9 erodiertes L-Profil - BSG - TZ-Beton

Die makroskopische Analyse ergab in beiden L-Profilen ein gleichmäßig geformtes Erosionsprofil mit einer Erosionstiefe in der Größenordnung von 100 mm.

Dabei war die Erosion im Bereich des direkten Kontakts zwischen Schmelze und Beton am Größten. Im oberen Bereich, in dem hauptsächlich Schlacke vorlag, ist die Erosion geringer und nimmt kontinuierlich mit zunehmendem Abstand von der Schmelzeoberfläche ab.

Tabelle 7.7 Ergebnisse der makroskopischen Untersuchungen der L-Profile und der Schlacke (BSG-Beton)

Versuch	CORESA 1.1/2.1 REF (BSG -PZ)	CORESA 1.1/2.1 REF (BSG-TZ)
Betonsorte	Borsilikatglasreicher Beton mit Portland-Zement (BSG-PZ)	Borsilikatglasreicher Beton mit Tonerde-Zement (BSG-TZ)
Kontaktstelle Beton-Schmelze	Kontaktschicht ist regelmäßig, fest und glasartig, 5-15mm dick Darunter liegt eine Schicht von weißem Pulver Die nächste Schicht besteht aus brüchigem Beton, gefolgt vom ursprünglichen Beton	Die Kontaktschicht wird durch eine dicke und stabile, glasartige Schicht mit einer Dicke von 5-20mm gebildet Unter der Oberfläche ist kaum Pulver vorhanden Darunter befindet sich eine Schicht hellen Betons, gefolgt vom normalen Beton
Allgemein	Regelmäßige Oberfläche Profil gleichmäßig tief Kaum/keine Randeinflüsse Intakte Oberfläche	Unregelmäßige Oberfläche Profil je nach Seite unterschiedlich tief Kaum Randeinflüsse Oberfläche intakt
Sonstiges		L-Profil gebrochen
Stopfen	Ränder der Stopfen mit der „Schmotze“ im Bodenbereich leicht erhöht; am Regulus Stopfenränder deutlich zu erkennen	Stopfen passen sich dem umgebenden Profil an, keine besonderen Vertiefungen beziehungsweise Erhöhungen zu erkennen.
Schlacke	Schlacke glasartig, lava-artig, porös, große Blasen hauptsächlich an der Oberfläche, homogene Zusammensetzung, keine Einschlüsse von Betonbrocken zu erkennen, Dicke ca. 80 mm	Schlacke glasartig, lava-artig, porös, große Blasen hauptsächlich an der Oberfläche, homogene Zusammensetzung, keine Einschlüsse von Betonbrocken zu erkennen, Dicke ca. 110 mm

Eine verstärkte Erosion in der Mitte der L-förmigen Versuchskörper konnte nicht festgestellt werden. Dies lässt darauf schließen, dass das umgebende Feuerfest-Material nur geringen Einfluss auf den Erosionsfortschritt genommen hat. Auch im Bereich der Messinstrumente konnte keine verstärkte oder verminderte Erosion festgestellt werden. Die Randeinflüsse sind hier ebenfalls zu vernachlässigen. Im Erosionsprofil des Betons mit Portland-Zement wurde an der Oberfläche eine circa 5 - 15 mm dicke, glasartige Schicht gefunden, unter der sich eine Schicht aus weißem Pulver anschließt. Dabei handelt es sich um das durch die hohen Temperaturen zerstörte Bindemittel. Der darunter liegende Be-

ton zeigte bis zu einer Tiefe von einigen Zentimetern eine geringere Festigkeit als das Ursprungsmaterial.

Im Profil des Betons mit Tonerde-Zement bildete sich eine ähnliche, ebenfalls glasartige Schicht, die jedoch insgesamt dicker war (5 - 20 mm). An diese schloss sich eine dünne Schicht aus hellem Pulver, gefolgt von hell verfärbtem und wenig festem Beton an. Bei diesem Profil fällt außerdem eine Unregelmäßigkeit in der Erosionstiefe quer zum L-Profil auf.

7.3.3 Analyse der Feuerfeststeine und Sekundärmaterialien

Hier wurde genau wie bei CORESA 1.1/2.1 REF verfahren (siehe Kapitel 7.2.3). Die Aussagen sind identisch, die Ergebnisse waren analog der beschriebenen Resultate. In Abb. 7.10 und Abb. 7.11 sind die beiden Reguli des Versuchs CORESA 1.1/2.1 abgebildet.



Abb. 7.10 Unterseite des Regulus
1.2E aus Versuch
CORESA 1.1/2.1 - BSG-
PZ



Abb. 7.11 Unterseite des Regulus
1.5A aus Versuch
CORESA 1.1/2.1 - BSG-
TZ

7.4 Analysen zum Erosionsverhalten von Eisenoxid-Betonen

7.4.1 Analyse der erstarrten Metallschmelze

Wiederum zeigten die Analysen der Proben keine Abhängigkeit der Zusammensetzung vom Ort der Probennahme, was auf die gute Durchmischung der Schmelze zurückzuführen ist. Hauptbestandteile der Reguli sind Fe (73-80 Gew.-%), Ni (6-8 Gew.-%) und Cr (8-18 Gew.-%). Der Si-Anteil liegt zwischen 0,86 und 1,63 Gew.-% (1,17 Gew.-% im Mittel). Auch hier wurde ein hoher Chromanteil festgestellt, der anteilmäßig in der gleichen Größenordnung wie vor der Reaktion liegt. Dies lässt schlussfolgern, dass es wiederum zu keinen nennenswerten Abbrand des Chroms während des Versuches gekommen ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen für die Proben aus den Metallreguli des Versuchs CORESA 1.1/2.1 EO sind tabellarisch in Tabelle 7.8 dargestellt.

Tabelle 7.8 Ergebnisse der EDX-Analysen an Bohrproben der Metallreguli im Versuch CORESA 1.1/2.1 EO-Beton

EDX-Analysen Metall-Späne 16.10.00								
Spectrum Label	Gew.-% Al	Gew.-% Si	Gew.-% Ti	Gew.-% Cr	Gew.-% Fe	Gew.-% Ni	Gew.-% Cu	Gew.-% Mo
EO-PZ Boden 1-1	0,13	1,08	0,04	12,93	76,52	6,86	0,47	1,96
EO-PZ Boden 1-2	0,09	1,00	-0,01	10,89	78,59	7,40	0,29	1,75
EO-PZ Boden 2-1	0,12	1,15	0,09	13,91	76,09	6,95	0,40	1,29
EO-PZ Boden 2-2	0,06	0,86	0,03	17,73	72,81	6,14	0,36	2,02
EO-PZ Regulus-1	0,27	0,95	0,07	7,70	78,03	7,68	0,50	4,82
EO-PZ Regulus-2	0,34	1,13	0,04	9,54	79,74	7,42	0,37	1,43
EO-TZ Boden 1-1	0,11	1,63	0,03	12,93	75,40	6,40	0,08	3,42
EO-TZ Boden 1-2	0,10	1,12	0,04	14,50	73,79	6,57	0,47	3,41
EO-TZ Regulus-1	0,03	1,47	-0,05	9,60	79,35	7,46	0,41	1,74
EO-TZ Regulus-2	0,04	1,33	0,11	10,98	78,41	7,38	0,27	1,48
Mittelwert	0,13	1,17	0,04	12,07	76,87	7,03	0,36	2,33
Min	0,03	0,86	-0,05	7,70	72,81	6,14	0,08	1,29
Max	0,34	1,63	0,11	17,73	79,74	7,68	0,50	4,82

7.4.2 Analyse der Betonerosion und -eigenschaften

In Abb. 7.12 und Abb. 7.13 sind die L-förmigen Versuchskörper aus dem Versuch CORESA 1.1/2.1 EO dargestellt. Die Ergebnisse der makroskopischen Analysen gibt Tabelle 7.9 wieder.

Beide L-Profile weisen sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung ein gleichmäßig erodiertes Profil auf. Ebenfalls gleichmäßige Erosion in der Mitte und an den Seitenrändern des L-Profils lassen auf einen geringen Einfluss von Randeffekten schließen.

In beiden Reguli sind Vertiefungen an den Stellen zu erkennen, an denen die Messstopfen lagen. Abb. 7.14 und Abb. 7.15 zeigen, dass besonders die Ränder der Messstopfen langsamer erodiert wurden als das umgebende Material.

Die allgemeine Erosionstiefe des Betons mit eisenoxidreichem Portland-Zement ist etwas größer (ca. 200 mm) als bei Beton mit Tonerde-Zement. Die Erosion im ersten Fall ist seitlich und am Boden in etwa gleich groß. Im zweiten Fall ist die Seitenwand stärker erodiert worden als der Boden.



Abb. 7.12 erodiertes L-Profil eisenoxidreicher Beton mit Portland-Zement



Abb. 7.13 erodiertes L-Profil eisenoxidreicher Beton mit Tonerde-Zement

Im Beton mit Portland-Zement ist die erste Schicht der Erosionsfront etwa 3 - 10 mm dick, gefolgt von einer circa 10 - 20 mm dicken Schicht aus sehr brüchigem Beton. Danach schließt sich wiederum der ursprüngliche Beton an.

Tabelle 7.9 Ergebnisse der makroskopischen Untersuchungen der L-Profile und der Schlacke (EO-Beton)

Versuch	CORESA 1.1/2.1 EO-PZ	CORESA 1.1/2.1 EO-TZ
Betonsorte	Eisenoxidreicher Beton mit Portlandzement	Eisenoxidreicher Beton mit Tonerdezement
Kontaktstelle	Kontaktschicht am Boden 3-10mm dick	Kontaktschicht am Boden 5-15mm dick
Beton-Schmelze	Darunter brüchiger Beton mit einer Schichtdicke von 10-20mm Seitlich ist die Kontaktschicht nur 1-2mm dick, der Beton darunter weniger brüchig	Darunter: graues Pulver in einer 3-15mm dicken Schicht Darunter: brüchiger Beton Die seitliche Kontaktschicht ist dünner: 2-5mm
Allgemein	Unregelmäßige Oberfläche Profil gleichmäßig tief Kaum Randeinflüsse Oberfläche nur teilweise vorhanden	Regelmäßige Oberfläche Profil gleichmäßig tief Kaum/keine Randeinflüsse Oberfläche teilweise intakt
Sonstiges		
Stopfen	Im Bereich der Stopfen an der Wand ist das Material komplett abgerissen, im Bodenbereich um die Stopfen herum abgerissen, zwischen den Stopfen liegt eine ebene Schicht vor Am Regulus sind leichte Vertiefungen im Bereich der Stopfen zu erkennen	Im Bereich der Stopfen ist das Material abgerissen, zwischen den stehen gebliebenen Messdrähten hängen noch Bröckchen (vor allem im Bodenbereich) Am Regulus sind leichte Vertiefungen im Bereich der Stopfen zu erkennen
Schlacke	Schlacke schwammartig (Eisenschwamm), porös, homogene Zusammensetzung, zusammengefrorene, geschichtete Schmelze-Tröpfchen, kugelförmig, keine Einschlüsse von Betonbrocken zu erkennen, Dicke ca. 30 - 70 mm	Schlacke schwammartig (Eisenschwamm), porös, homogene Zusammensetzung, zusammengefrorene, geschichtete Schmelze-Tröpfchen, scharfkantig (nicht kugelförmig), keine Einschlüsse von Betonbrocken zu erkennen, Dicke ca. 40 - 100mm

Auffällig bei diesem L-Profil ist, dass die Kontaktschicht, die erste Schicht der Erosionsfront, an der senkrechten Grenzsicht nur 1 – 2 mm dick ist. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die aufgelösten Betonbestandteile von der senkrechten Grenzfläche durch Konvektion schneller abgeführt wurden als vom Boden des Versuchsaufbaus.

Die Kontaktschicht an der Erosionsfront wurde zum Teil durch die Trennung des Regulus vom L-Profil abgelöst, siehe die hellen Bereiche in Abb. 7.16 und Abb. 7.17.



Abb. 7.14 Vertiefungen im Regulus im Versuch CORESA 1.1/2.1 EO-PZ



Abb. 7.15 Vertiefungen im Regulus im Versuch CORESA 1.1/2.1 EO-TZ



Abb. 7.16 Boden des L-Profiles aus dem Versuch CORESA 1.1/2.1 EO-PZ



Abb. 7.17 Seite des L-Profiles aus dem Versuch CORESA 1.1/2.1 EO-TZ

Im Versuch mit Tonerde-Zement war die erste Schicht der Erosionsfront etwas dicker; sie betrug etwa 5 - 15 mm. Darunter befindet sich eine Schicht aus grauem Pulver mit einer Dicke von 3 - 15 mm, gefolgt von brüchigem Beton und dem ursprünglichen Beton.

Auch in diesem Versuch ist die seitliche Kontaktschicht mit einer Dicke von circa 2 - 5 mm dünner als die am Boden.

7.4.3 Analyse der Feuerfeststeine und Sekundärmaterialien

Die Abb. 7.18 und Abb. 7.19 zeigen Fotos von der Unterseite der Metallreguli, an denen Reste der Feuerfestmaterialien angebacken sind. Die Analyse der Materialien bestätigen die Aussage der Ergebnisse der beiden vorangegangenen Versuche.



Abb. 7.18 Unterseite des Regulus 2.2b aus Versuch CORESA 1.1/2.1 – EO-PZ



Abb. 7.19 Unterseite des Regulus 2.6a aus Versuch CORESA 1.1/2.1 – EO-TZ

7.5 Gesamtbewertung der Analysen und Schlussfolgerungen

Zur Bestimmung des Erosionsverhaltens wurde während des Versuches der zeitliche Verlauf von Schmelztemperatur und 2D-Schmelzfrontfortschritt gemessen. Die Temperaturbestimmung erfolgte mittels Infrarotmesstechnik und Eintauchthermoelementen. Das Vordringen der Erosionsfront in Betonboden und -wand wurde durch eingebettete Thermoelemente und Leitfähigkeitssonden detektiert (insgesamt 128 Messwertaufnehmer, siehe auch [40]).

Die anfänglichen Erosionsraten lagen, je nach Betontyp, zwischen 0,05 und 0,4 mm/s. Tabelle 7.10 stellt die maximal erreichten Werte für die unterschiedlichen Betonsorten dar.

Tabelle 7.10 Maximale Erosionsgeschwindigkeiten sowie Massen der Metallschmelze [21], [22], [23]

Versuchsbezeichnung	BSG	EO	REF
Erosionsrate [mm/s]	0,1	0,4	0,2
Schmelzemasse [kg] verteilt auf 2 Behälter	2000	2200	1800

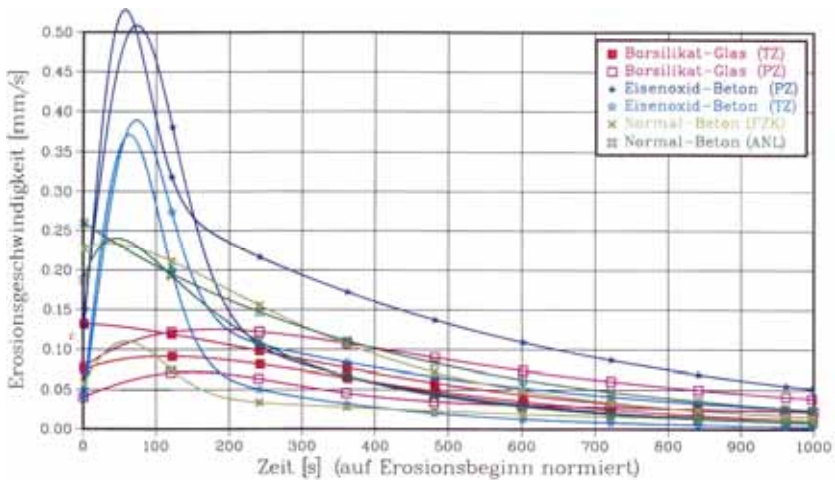


Abb. 7.20 Erosionsgeschwindigkeiten der untersuchten Betone [39]

Die höchsten Werte wurden für die beiden eisenoxidreichen Betone (EO-PZ / EO-TZ) gemessen. Hier stieg die Erosionsrate innerhalb der ersten 100 s bis auf etwa 0,5 mm/s an, siehe Abb. 7.20. Dagegen lag der Maximalwert bei der Erosion der borsilikatreichen Betone (BSG-PZ / BSG-TZ) nur wenig über 0,1 mm/s [40].

Von Aussagekraft ist auch ein qualitativer Vergleich der Erosionstiefen der einzelnen Betone, da alle Versuche unter gleichen Randbedingungen hinsichtlich Schmelzezusammensetzung und -temperatur stattgefunden haben. Zum

Versuchsablauf ist zu bemerken, dass die Masse der einzelnen Schmelze-Chargen nicht genau identisch waren, sondern vom Mittelwert von 1000 kg um bis zu 10% abwichen (vgl. auch Tabelle 7.10). Da die Schmelzemasse und die darin gespeicherte Energie Einfluss auf die Dauer und die Tiefe der Erosion hat, muss diese bei einem Vergleich der mittleren Erosionstiefen berücksichtigt werden.

Insgesamt lieferten die Betonsorten EO und BSG Erosionsprofile mit einer gleichmäßigen und ebenen Oberfläche. Die Metallblöcke ließen sich leicht von den Grenzflächen lösen. Anders bei den Referenzbetonen (REF): Bei diesen waren die Oberflächen unregelmäßig und ließen sich nicht sauber trennen.

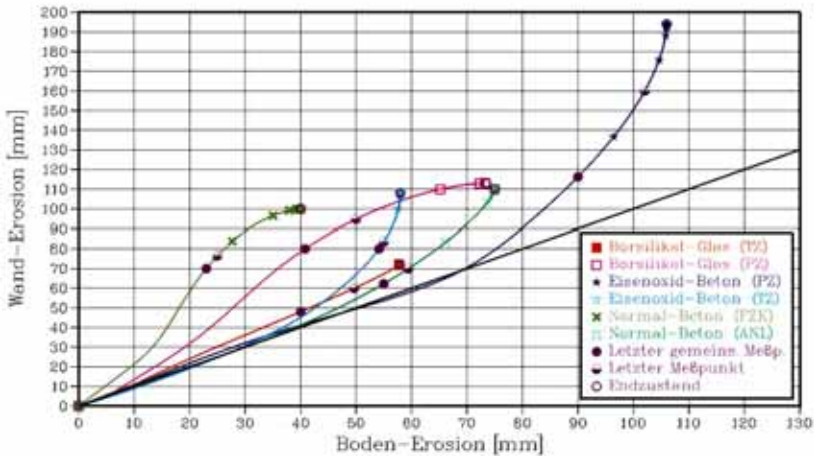
Zurückzuführen ist dieses Verhalten vermutlich auf die unterschiedliche Korngrößen der Betone. Da die Zerstörungstemperatur des Zements bei 1200-1300°C liegt, die im Zement eingebetteten Steine jedoch erst bei einer höheren - wegen variierender Zusammensetzung nicht einheitlichen - Temperatur schmelzen, ist davon auszugehen, dass der Zement zuerst aufgelöst wird. Je größer die Durchmesser der Steine sind, desto länger benötigen sie für die Aufheizung und schmelzen dementsprechend später. Die Theorie ist also, dass die umgebende Matrix bei großen Körnern früher aufgelöst wird als die eingebetteten Körner, was zu einer breiteren Grenzschicht führt.

Als Grenzschicht ist hierbei der Bereich zu verstehen, der durch die maximale Eindringtiefe von Schmelze im Zement einerseits und durch die maximale Eindringtiefe von noch fest verankerten Körnern in die Schmelze andererseits definiert wird.

Die mittleren Erosionstiefen in den einzelnen L-Profilen gibt die Tabelle 7.11 und Abb. 7.21 wieder. Deutlich zu erkennen ist, dass die Erosionstiefe an der Wand bei den EO- und den REF-Versuchen größer ist als am Boden. Eine verstärkte Erosion an der Wand entspricht den Erwartungen, da durch die Konvektionsbewegung, die parallel zur Wandoberfläche verläuft, Produkte der Erosion schnell zur Oberfläche getragen werden. Die Konvektionsbewegung hingegen liegt am Boden senkrecht zur Oberfläche. Am Boden sind wegen der Umkehrung der Strömungsrichtung die Strömungsgeschwindigkeiten geringer; Erosionsprodukte werden langsamer abtransportiert und behindern den weiteren Erosionsvorgang.

Tabelle 7.11 Gemittelte Erosionstiefen senkrecht zur ursprünglichen Betonoberfläche [21], [22], [23]

	Erosion [mm]					
	BSG-PZ	BSG-TZ	EO-PZ	EO-TZ	REF-S	REF-LCS
Wand	74	60	145	95	85	103
Boden	77	68	104	61	37	78

**Abb. 7.21** Verhalten von Wand- zur Bodenerosion der verschiedenen Betone [39]

Dass dieses Verhalten bei den BSG-Betonen nicht auftritt, ist nicht eindeutig zu klären. Da in beiden Versuchen die mittleren Erosionstiefen aber in der gleichen Größenordnung vorliegen, muss davon ausgegangen werden, dass hier ein physikalischer Effekt vorliegt.

Die Analyse der Struktur des Betons nach der Erosion zeigte die unterschiedlichen Grade der Belastung beziehungsweise Zersetzung von Beton. Direkt an der Grenzschicht liegt eine glasartige Schicht von geringer Dicke (ca. 3 mm) vor, gefolgt von einem Bereich, der durch pulverförmige Zementmasse charakterisiert ist. Danach schließt sich eine Schicht mit gegenüber dem Ursprungsmaterial verringerter Festigkeit an.

Das Verhalten der Opferbetone entsprach somit in den beschriebenen Versuchen dem aus anderen Experimenten bekannten Verhalten.

Die Produkte der Erosion werden durch die metallische Schmelze an die Oberfläche transportiert, wo sie sich ansammeln und eine geschlossene Schlackeschicht bilden. Durch die Oxidation der Metallschmelze mit Wasser wird Wasserstoff frei, der sich mit dem umgebenden Sauerstoff vermischt und in bis zu 3 m hohen Wasserstoff-Flammen und kleineren, lokal begrenzten Reaktionen verbrennt.

Durch diese Reaktion sowie durch die Volumenzunahme des verdampfenden Wassers entsteht eine starke Badbewegung in der Schmelze, die in einigen Versuchen dazu geführt hat, dass größere Mengen an Schlacke ausgeworfen wurden.

Da die Aufgabe des Opferbetons in erster Linie die Dichteänderung der oxidischen Phase ist, muss sichergestellt werden, dass erodierter Beton diese auch erreicht und keine Vermischung mit der metallischen Phase auftritt. Die Analysen zeigen, dass die Schlacke sich sauber von der metallischen Schmelze trennt und es keine nennenswerte Vermischung der beiden Phasen gibt.

Folgende phänomenologische Ergebnisse konnten nach den drei großmaßstäblichen Experimenten gewonnen werden:

- In allen Versuchen dominierte die Erosion in die Seitenwand gegenüber der Erosion des Bodens.
- Im Falle des eisenoxidreichen Opferbetons ergab sich die größte integrale Erosion.
- Bei gleichen Zuschlagstoffen werden die Opferbetone mit Portlandzement stärker erodiert als die Betone mit Tonerdezement.
- Limestone Common Sand-Beton zeigte die intensivste Wechselwirkung im Hinblick auf Gasfreisetzung, Schmelzenauswurf sowie Flammenbildung.

Eine Herausforderung der Verwendung von Opferbetonen wurde bei den beschriebenen Versuchen deutlich: die Wasserstoffproduktion und die dadurch entstehenden Flammen und Schmelzeauswürfe sind erheblich und müssen bei der Auslegung eines Corecatchers berücksichtigt werden.

8 Zusammenfassung

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildeten die werkstoffkundlichen Nachuntersuchungen zu den Versuchen im Rahmen des CORESA Forschungsvorhabens. Das Versuchsprogramm konnte dabei in zwei Themengebiete aufgeteilt werden: „Untersuchungen der Wechselwirkungen von Metallschmelzen mit ZrO_2 -Schutzschichtmaterialien“ und „das Verhalten Opfermaterialien (Betonen) mit Metallschmelzen“.

Das Ziel der Untersuchungen war die qualitative und quantitative Erfassung der physikalisch-chemischen Phänomene, die durch die Wechselwirkung von Kernschmelze mit Struktur-, Schutz- und Opfermaterialien auftreten.

Einerseits wurde durch die Versuchsreihen die Bewertung der thermochemischen Langzeitstabilität geeigneter Schutzmaterialien für die Rückhaltung von Kernschmelze ermöglicht. Andererseits liefert die vorliegende Arbeit auch einen verbesserten Kenntnisstand für bestehende Anlagen hinsichtlich der Bewertung des Verhaltens unter den Bedingungen schwerer Störfälle.

In großmaßstäblichen Experimenten wurde im Hinblick auf das erste Themengebiet die Stabilität verschiedener auf ZrO_2 -basierenden Schutzmaterialien im Kontakt mit der metallischen Phase einer Kernschmelze untersucht. Die hierfür durchgeführten Großexperimente zeichneten sich durch Hochtemperatur-Stahlschmelzen (bis 2000°C) und Schmelzemassen von bis zu 6 Mg aus.

Die untersuchten ZrO_2 -Keramiken wiesen gegenüber den Hochtemperatur-Stahlschmelzen grundsätzlich eine gute Widerstandsfähigkeit auf. Die in den drei Großexperimenten zur Metallschmelze / Schutzmaterial-Wechselwirkung gewonnenen, einzelnen phänomenologischen Ergebnisse werden im Folgenden zusammenfassend dargestellt.

Aufgrund der angesprochenen guten Widerstandsfähigkeit der ZrO_2 -Keramiken gegenüber Metallschmelzen konnte in keinem Versuch eine nennenswerte Erosion oder sogar Materialversagen beobachtet werden. Ausschlaggebend für diese Tatsache ist die verfestigte Schicht der ZrO_2 -Stampfmasse, die sich mit einer hohen mechanischen Stabilität in allen Versuchen ausbildete; denn eben diese verhindert effektiv eine Erosion der Oberfläche sowie eine mögliche Infiltration von Metallschmelze. Weiterhin befand sich in allen drei Versuchen unverfestigte Stampfmasse hinter der gesinterten Schicht.

Gerade dieses Ergebnis kann sowohl als vorteilhaft im Hinblick auf die thermische Ausdehnung des Materials, als auch auf eine mögliche Rissbildung bewertet werden. In Oberflächennähe wurden vereinzelt Mischphasen aus $(\text{Zr,Fe})\text{O}_x$ beobachtet, welche jedoch nicht in größerer Tiefe auftraten.

Zusammenfassend bekräftigen die gewonnenen Erkenntnisse aus rein werkstofftechnischer Sicht die Zweckmäßigkeit von ZrO_2 -Stampfmasse als Schutzschicht im realen Maßstab. Soll jedoch der Corecatcher die Möglichkeit bieten, eine Kernschmelze auch vom Boden her zu kühlen, so bietet die ZrO_2 -Schutzschicht unter wärmetechnischen Blickwinkeln durch ihre starke Isolationswirkung keine geeigneten Eigenschaften.

In allen bisherigen Versuchsprogrammen wurde die Separation der Kernschmelze in eine metallische und eine oxidische Phase vorausgesetzt und auch experimentell nachgewiesen. Folglich ist die Überlegung anzustellen, ob die metallische Schmelze bei ausreichender Bodenkühlung nicht selbst die Funktion der Schutzschicht übernehmen könnte. Da die oxidische Schmelze den Hauptteil an wärmeproduzierenden Radionukliden enthält, würden so die Corecatcherstrukturen vor thermischen und chemischen Wechselwirkungen mit der flüssigen Oxidphase von der unten liegende Metallschmelze geschützt.

Weiterhin erscheint eine ZrO_2 -Schutzschicht zur Sicherungen der Strukturmaterialien in heute bestehenden Reaktorgebäuden ebenfalls sehr untersuchenswert.

Auch im Rahmen der Untersuchungen zur Wechselwirkung von Kernschmelze (Metallphase) mit diversen Betonen (zweites Themengebiet) fanden weitere Großexperimente statt. In drei transienten Versuchen (ohne Nachbeheizung der Schmelze) konnten für insgesamt sechs verschiedene Betonsorten Erkenntnisse, insbesondere über das zeitliche, zweidimensionale Erosionsverhalten, gewonnen werden. Diese Versuche wurden mit Schmelzmassen von jeweils 2.000 kg und Temperaturen von circa 2.000°C durchgeführt. Verschiedene Betonsorten (zwei Standardbetone, vier Opferbetone) wurden hinsichtlich ihres 2D-Erosionsverhaltens (Wand / Boden) untersucht. Die eingesetzten Betone waren als L-förmige Profile mit für 2D-Untersuchungen repräsentativen Abmessungen gefertigt und in zylindrischen Versuchsbehältern eingebettet. Pro Versuch wurden jeweils zwei Betonsorten unter exakt gleichen Bedingungen parallel getestet (Doppelbehälter).

Auch für diese Versuche lassen sich die folgenden phänomenologischen Ergebnisse präzise zusammenfassen:

In allen Versuchen dominierte die Erosion in die Seitenwand gegenüber der Erosion in den Boden. Die größte integrale Erosion ergab sich im Falle des eisenoxidreichen Opferbetons, direkt gefolgt von den Konstruktionsbetonen. Die

geringste Auflösung hingegen trat bei den Glasbetonen auf. Die Opferbetone mit Portlandzement werden bei gleichen Zuschlagstoffen stärker erodiert als die Betone mit Tonerdezement. Limestone Common Sand-Beton zeigte die intensivste Wechselwirkung im Hinblick auf Gasfreisetzung, Schmelzenauswurf sowie Flammenbildung.

Hauptaufgabe des Opferbetons im Corecatcher ist die Dichteänderung der oxidischen Phase. Da keine Vermischung mit der metallischen Phase auftrat, werden die hier untersuchten Betone ihre Aufgabe im ersten Schritt gerecht. Aufgrund der größten integralen Erosion erscheinen die eisenoxidreichen Betone als Opferbeton am Geeignetensten.

Das Verhalten mit der oxidischen Fraktion der Schmelze ist in weiterführenden Experimenten zu untersuchen. Hier ist zu analysieren, ob der Opferbeton die gewünschten Eigenschaften der oxidischen Phase herbeiführt.

Neben den gewonnenen phänomenologischen Erkenntnissen tragen die erarbeiteten Ergebnisse und Daten auch zur Verbesserung vorhandener Rechen-codes zur MCCI-Simulation bei.

Die Arbeit liefert Erkenntnisse und experimentelle Daten über die Wechselwirkung keramischer Schutzschichten und Betone mit der metallischen Phase einer Kernschmelze (Hochtemperatur-Metallschmelze). Die Ergebnisse können sowohl zur Weiterentwicklung und Validierung entsprechender Rechenmodelle genutzt, als auch darüber hinaus dazu verwendet werden, eine Auswahl geeigneter Unfallbeherrschungsmaßnahmen zu treffen. Die dargestellten Resultate sind einerseits für die Beantwortung von Fragestellungen zu bestehenden Anlagen und andererseits ebenfalls auch für zukünftige Anlagen nutzbar.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Albrecht G., Jenes E., Kaiser A., Schütz W.
KAJET Experiments on Pressurized Melt Jets with View to their Interaction with Substratum Materials.
Proceedings of the OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability, Karlsruhe, 2000.
- [2] Albrecht H., Peehs M., Reineke H.H.
Experimente zur Untersuchung zwischen Stahlschmelze und Beton.
BETA-Vorprojekt, KfK/PNS, KWU, TU-Hannover, 1979.
- [3] Alkan Z., Kugeler K., Rensing B., Sanei N.
Experimentelle Untersuchungen zur Wechselwirkung von Corium-Schmelzen mit Schutz- und Opferschichten.
Abschlußbericht (Teil I) CORESA, BMWI-Vorhabens Nr.: 1501208, Januar 2003.
- [4] Alsmeyer H. et al.
Molten Corium/Concrete Interaction and Corium Coolability.
State-of-the-Art Report EUR 16649 EN, European Commission, 1995.
- [5] Andrae P.
Untersuchungen zur Realisierung von Corecatchern.
Dissertation am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik der RWTH-Aachen, Mai 2002.
- [6] Barthels J., Borchers H., ten Bruggencate P., Hausen H., Hellwege K.H., Schäfer Kl., Schmidt E.
Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen.
2. Band, 4. Teil, Springer Verlag 1961.
- [7] Bittermann D.
Principles of application of mechanical design measures to control severe accident phenomena, applied to the melt retention concept of the EPR.
Proceedings of the OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability, Karlsruhe, 2000.
- [8] Bonnenberg & Drescher Ingenieurgesellschaft mbH.
Wärmequellenverteilung und Wärmebelastungen durch freigesetzte Spaltprodukte nach einem hypothetischen DWR Coreschmelzunfall.
1980.

- [9] Bonnet J. M.
Thermal hydraulic phenomena in corium pools for ex-vessel situations: the BALL experiment.
Proceedings of the OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability, Karlsruhe, 2000.
- [10] Bracht K.-F., Javeri V., Keusenhoff J., Meier S., Röhrs W., Scharfe A., Tiltmann M., (Angehörige der Gesellschaft für Reaktorsicherheit) sowie Mayinger F.
Fachband 5 „Untersuchungen von Kernschmelzunfällen“ der Deutschen Risikostudie – Kernkraftwerke
Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, Verlag TÜV Rheinland, 1980.
- [11] Brockmann J. E.
Ex-Vessel Releases: Aerosol Source Terms in Reactor Accidents.
Progress in Nuclear Energy, Vol. 19, 1987, pp. 7-68.
- [12] Brockmeier U.
Programmsysteme zur Analyse schwerer Störfälle in Kernkraftwerken mit Leichtwasserreaktoren.
Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum, 1995.
- [13] Broughton J. M., Kuan P., Petti D. A., Tolman E. L.
A Scenario of the Three Mile Island Unit 2 Accident.
Nuclear Technology, Vol. 87, 1989, pp. 34-53.
- [14] Bruschi J.
AP 600 offers a simpler way to greater safety, operability and maintenance.
Nuclear Engineering International, No. 11, 1988.
- [15] Bürkle W.
Sicherheitstechnik für neue Kernkraftwerke, Entwicklungsperspektiven.
Kerntechnik nach 2000, VDI Berichte Nr. 1182, 1995.
- [16] Bürkle W.
Weiterentwicklung von Leichtwasserreaktoren.
atomwirtschaft - atomtechnik 37 (1992) 8/9, S. 404-409.
- [17] Cognet G., Alsmeyer H., Morris S., Wittmaack R., Sehgal B., Bürger M., De Cecco L., Ocelli R., Azarian G., Ranval W., Spindler B.
Corium Spreading and Coolability (CSC).
FISA 97 Symposium on EU Research on severe accidents, Luxembourg 17 - 19 Nov. 1997.
- [18] Cognet G., Tromm W., Magallon D., Wittmaack R., Sehgal B.R., De Cecco L., Ocelli R., Pineau D., Spindler B., Fieg G., Werle H., Journeau C., Cranga M., Laffont G.
Corium spreading phenomena: Results obtained from the EU-CSC project.
Proceedings of the OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability, Karlsruhe, 2000.

-
- [19] Cognet G., Laffont G., Jegou C., Pierre J., Journeau C., Cranga M., Sudreau F., Ramaciotti M.
The VULCANO-ex-vessel programme.
Proceedings of the OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability.
Karlsruhe, 2000.
- [20] Cronenberg A. W.
Severe Accident Zircaloy Oxidation / Hydrogen Generation Behaviour Noted from In Pile Test Data.
Nuclear Technology, Vol. 93, 1991.
- [21] Dyllong N., Alkan Z., Andrae P., Rensing B.
Technischer Abschlußbericht zum Versuch CORESA 1.1/2.1-BSG.
Siempelkamp Nuklear- und Umwelttechnik GmbH & Co., Krefeld, April 2001.
- [22] Dyllong N., Alkan Z., Andrae P., Rensing B.
Technischer Abschlußbericht zum Versuch CORESA 1.1/2.1-EO.
Siempelkamp Nuklear- und Umwelttechnik GmbH & Co., Krefeld, April 2001.
- [23] Dyllong N., Alkan Z., Andrae P., Rensing B.
Technischer Abschlußbericht zum Versuch CORESA 1.1/2.1-REF.
Siempelkamp Nuklear- und Umwelttechnik GmbH & Co., Krefeld, April 2001.
- [24] Dyllong N., Alkan Z., Andrae P., Rensing B.
Technischer Abschlußbericht zum Versuch CORESA 3.2.
Siempelkamp Nuklear- und Umwelttechnik GmbH & Co., Krefeld, April 2001.
- [25] Dyllong N., Häfner W., Alkan Z., Andrae P., Rensing B.
Technischer Abschlußbericht zum Versuch CORESA 1.2b/c/2.3/3.2.
Siempelkamp Nuklear- und Umwelttechnik GmbH & Co., Krefeld, Juni 2000.
- [26] Dyllong N., Häfner W., Alkan Z., Andrae P., Rensing B.
Technischer Abschlußbericht zum Versuch CORESA 1.2a.
Siempelkamp Nuklear- und Umwelttechnik GmbH & Co., Krefeld, Juni 2000.
- [27] Eibl J.
Zur bautechnischen Machbarkeit eines alternativen Containments für Druckwasserreaktoren -Stufe 3.
Forschungszentrum Karlsruhe, KfK 5366, Aug. 1994.
- [28] Engel G., Eppinger B., Fellmoser F., Fieg G., Messainguirail C., Massier H., Schmidt-Stiefel S.
KAPOOL experiments to simulate molten corium sacrificial-concrete interaction and gate opening in the EPR core catcher concept.
Proceedings of the OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability,
Karlsruhe, 2000.
- [29] Fieg G., Werle H., Huber F.
Simulation Experiments on the Spreading Behaviour of Molten Core Melts: KATS-3b and KATS-4.
Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5887, 1997.

- [30] Fink J., Thomson D., Armstrong P., Spencer B., Sehgal B.
Aerosol and Melt Chemistry in the ACE Molten Core-Concrete Interaction Experiments.
High temperature and material science, Vol. 33, 1995.
- [31] Fischer M.
Main Features of the EPR Melt Retention Concept.
Proceedings of the OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability,
Karlsruhe, 15.-18.November, 1999.
- [32] Fischer M., Funke F., Hellmann S., Lanzenberger K., Movahed A.M., Nie M.,
Petzold K.G., Wittmaack R.
Theoretische Untersuchungen und Großversuche zum Nachweis der Wirkungsweise und Wirksamkeit von Reaktorsicherheitselementen.
Abschlußbericht BMBF 15NU0963, Siemens KWU, Erlangen, 1998.
- [33] Fischer M., Hellmann S., Nie M.
Experimentelle Untersuchungen zur Wechselwirkung von Corium-Schmelzen mit Schutz- und Opferschichten.
Abschlussbericht CORESA, BMWI-Vorhabens Nr.: 1501211, Seite 79, Juni 2002.
- [34] Flewitt P.E., Wild R.K.
Physical Methods for Materials Characterisation.
Institute of Physics Publishing, 1993.
- [35] Framatome ANP
Innovative Reaktorkonzepte, EPR: Wichtige Anlagendaten.
http://www.de.framatome-anp.com/anp/d/foa/anp/products/epr/s11_1_2.htm,
2003.
- [36] Frisch W., Löffler L.H., Scharfe A.
Bestandsaufnahme neuer Leichtwasserreaktor-Konzepte.
Schriftenreihe Reaktorsicherheit und Strahlenschutz, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, BMU, Bonn September 1993.
- [37] Funke F.
Eigenschaften von Kernschmelzen.
Arbeits-Bericht Siemens-KWU NT 21/94/243, Erlangen 1994.
- [38] Göbel A., Gonin M., Korn W.
Plant Layout.
The European Pressurized Water Reactor EPR, KTG/SFEN Conference,
Cologne, 19-22 October 1997, Inforum Verlag 1997, S. 188-192.
- [39] Häfner W.
Erfahrungsbericht Beton-Erosions-Versuche CORESA 1.1/2.1 BSG / REF / EO, Schutzmaterial-Versuch CORESA 3.2.
Battelle, März 2001.

- [40] Häfner W.
Experimentelle Untersuchungen zur Wechselwirkung von Corium-Schmelzen mit Schutz- und Opferschichten (CORESA).
Abschlussbericht CORESA, BMWI-Vorhabens Nr.: 1501210, Oktober 2001.
- [41] Hagen S., Sepold L., Hofmann P., Schanz G.
Out-of-Pile Experiments on LWR Severe Fuel Damage Behavior.
KfK 4404, September 1988.
- [42] Hassmann K., Hosemann J.P., Peehs M.
Spaltproduktfreisetzung beim Kernschmelzen - Methodische Bestimmung und experimentelle Absicherung.
Kerntechnische Gesellschaft, Verlag TÜV Rheinland, Köln 1987.
- [43] Hellmann S., Funke F., Lansmann V., Friedrich B.
Physico-chemical and material aspects of the core melt retention concept of the EPR.
Proceedings: OECD Workshop on EX-Vessel Debris Coolability, 15-18 November 1999, Karlsruhe.
- [44] Hildenbrand G.
Untersuchung der Wechselwirkung von Kernschmelze und Reaktorbeton.
Abschlußbericht Förderungsvorhaben BMFT RS 154, KWU Erlangen, 1978.
- [45] Hobbins R. R., Russell M. L., Olsen C. S., McCardell R. K.
Molten Material Behavior in the Three Mile Island Unit 2 Accident.
Nuclear Technology, Vol. 87, 1989, pp. 1005-1012.
- [46] Hofmann P., Hagen S., Schanz G., Skokan A.
Chemical Interactions of Reactor Core Materials up to Very High Temperatures.
Technical Report KfK 4485, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1998.
- [47] Hofmann P., Hagen S., Schanz G., Skokan A.
Reactor Core Materials Interactions at very High temperatures.
Nuclear Technology, Vol 87, 1989, pp.146-186.
- [48] Hofmann P., Markiewicz M.
Chemical Behavior of (Ag,In,Cd) Absorber Rods in Severe LWR Accidents.
Technical Report KfK 4670, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1990.
- [49] Hofmann P.
Reaktions- und Schmelzverhalten der LWR-Corekomponenten UO₂, Zirkaloy und Stahl während der Abschmelzperiode.
Projekt Nukleare Sicherheit, KfK 2220, Institut für Material- und Festkörperforschung, Juli 1976.
- [50] Hollemann A., Wiberg N.
Lehrbuch der anorganischen Chemie.
Berlin, de Gruyter, 1985.

- [51] Horvath A.
Physikalisch-Chemische Berechnungen in der Metallurgie.
Akadémiai Kiadó, Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,
Budapest 1970.
- [52] HTR-GmbH.
Die Sicherheit der Anlage.
Hochtemperatur-Modul-Kraftwerksanlage - Band 3, Dezember 1990.
- [53] Hüper R.
Projektion Nukleare Sicherheitsforschung - Jahresbericht 1995.
Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5780, 1996.
- [54] Hurtado A.M.
Untersuchungen zu innovativen Konzepten in der Kerntechnik - Beiträge zur zukünftigen Energieversorgung.
Habilitationsschrift, RWTH Aachen, 1996.
- [55] Hurtado A.M., Manderbach Th., Kolb H.-A., Böttcher A.
Untersuchungen zu innovativen Reaktoren mit neuer Sicherheitsqualität.
1. Zwischenbericht zum BMBF Projekt 15NUO956, Aachen, 1994.
- [56] Karduck P.
Grundlagen und Anwendung der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA).
Metallographie-Seminar RWTH Aachen, Aachen, 1992.
- [57] Kersting E., Löffler H.
Sicherheitsanalytische Untersuchungen zu schweren Störfällen in SWR, Band 1: Zusammenfassung, probabilistisches Konzept, integrale Unfallablaufanalysen.
Abschlußbericht GRS-A-2519, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 1998.
- [58] Kleykamp H., Pejsa R.
Chemical and X-Ray Diffraction Analysis on Selected Samples from TMI-2 Reactor Core.
Forschungszentrum Karlsruhe, KFK 4872, Mai 1991.
- [59] Knödler D.
Untersuchung der metallurgischen und chemischen Wechselwirkung zwischen Kernschmelze und Reaktordruckbehälterwand.
Abschlußbericht, Förderungsvorhaben RS 74A, Siemens AG-KWU, Erlangen, 1976.
- [60] Körber H.
Untersuchungen des Kernschmelzunfalls in Leichtwasserreaktoren.
Dissertation, Universität Stuttgart, 1979.
- [61] Knüppel H.
Desoxydation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen.
Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, 1970.

-
- [62] Kojima Y., Sakao H., Sano K.
Chromoxyd im Gleichgewicht mit Eisen-Chrom-Legierungen bei 1600°C.
Archiv Eisenhüttenwesen 39, 1968, S. 187.
- [63] Krugmann U., Fischer M., Azarian G.
Requirements and Technical Concept for the EPR.
Jahrestagung Kerntechnik, Fachsitzung: Maßnahmen zur Beherrschung von
Kernschmelze im Sicherheitsbeälter, S. 5-20, Juli 1999.
- [64] Kugeler K.
Die Nachwärmeabfuhr als Schlüsselfrage der Reaktorsicherheit.
Wissenschaft und Umwelt 1, S. 5-14, 1993.
- [65] Kugeler K.
Reaktortechnik I und Reaktortechnik II
Vorlesungsskripte, Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik, RWTH Aachen
1992.
- [66] Kugeler K., Hurtado A., Schwarz M., Henkel N., Alkan Z.
*Untersuchungen zum Einsatz keramischer Materialien in innovativen
Leichtwasserreaktoren mit verbesserten Sicherheitseigenschaften.*
Abschlußbericht des Reaktorsicherheitsforschungs-Vorhabens Nr.: 15 NU
0965, 1997.
- [67] Kugeler K., Schulten R.
Überlegungen zu den sicherheitstechnischen Prinzipien der Kerntechnik.
KFA Jülich, Jül-2720, 1992.
- [68] Leistikow S., Schanz G., Zurek Z.
*Comparison of High Temperature Steam Oxidation Behavior of Zircaloy-4
versus Austenitic and Ferritic Steels under Light Water Reactor Safety Aspects.*
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3994, Dezember 1985.
- [69] Marinescu-Pasoi L., Behrens U., Friehmelt V., Schimetschka E.
*Verhalten von Lanthan, Barium, Strontium, Tellur, Ruthen und Plutonium in
LWR.*
Technischer Fachbericht zum Forschungsvorhaben 1500800 des BMFT BF-R
67.042, Battelle-Institut e.V., 1990.
- [70] N. N., Bundesgesetzblatt:
*Gesetz zur Sicherung des Einsatzes von Steinkohle in der Verstromung und
zur Änderung des Atomgesetzes und des Stromeinspeisungsgesetzes.*
(Artikel 4, 7. Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes, § 7 Absatz 2a), Nr. 46,
19.7.1994.
- [71] N. N.
Atomgesetz mit Verordnungen.
18. Aufl. Nomos Verlagsgesellschaft, Baden-Baden, 1994.
- [72] N. N.
*Gemeinsame Empfehlung von RSK und GPR für Sicherheitsanforderungen an
zukünftige Kernkraftwerke mit Druckwasserreaktoren.*
Bundesanzeiger Nr. 218, 20. November 1993.

- [73] N. N.
Deutsche Risikostudie Kernkraftwerke Phase B.
Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH Köln, Garching Oktober 1989.
- [74] N. N., Gesellschaft für Reaktorsicherheit
Deutsche Risikostudie Kernkraftwerke.
Hrsg.: Der Bundesminister für Forschung und Technologie, Verlag TÜV Rheinland, 1979.
- [75] Nagasaka H., Kato M., Sakaki I., Cherepnin Y., Vasilyev Y., Kolodeshnikov A., Zhdanov V.
COTELS Project (1): Overview of Project to study FCI and MCCI during a Severe Accident.
Proceedings of the OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability, Karlsruhe, 2000.
- [76] Pallinski R.
Kernschmelzen - Messung von Stoffwerten flüssiger Reaktormaterialien.
Abschlußbericht, Förderungsvorhaben RS 80, Ispra Gemeinsame Forschungsstelle, Ispra, 1977.
- [77] Peehs M.
Untersuchungen der metallurgischen und chemischen Wechselwirkung zwischen Kernschmelze und Reaktordruckbehälterwand.
Abschlußbericht Förderungsvorhaben RS 74A, Siemens AG-KWU, Erlangen, 1976.
- [78] Pluschkell W., Redenz B., Schürmann E.
Kinetics of Aluminum Oxidation during Argon Injection into Liquid Steel.
Archiv für das Eisenhüttenwesen 52, 1981, S. 85.
- [79] Reimann M.
DEHDIS - Ein Berechnungsmodell zur Aufteilung der Nachwärmeleistung in der metallischen und der oxidischen Phase einer LWR-Kernschmelze und im Containment.
Forschungszentrum Karlsruhe, KfK Primärbericht, IRB-Nr. 381/81, August 1981.
- [80] Reimann M., Hassmann K.
Analyse des Ablaufes hypothetischer Kernschmelzunfälle.
Sammlung der Vorträge zum Jahreskolloquium des Projektes Nukleare Sicherheit, KfK 3070, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1980, S. 168-193.
- [81] Rensing B.
Untersuchung zur analytischen Modellierung des Ausbreitungsverhaltens prototypischer Kernschmelzen.
EXV-COMAS(98)-D021 EU-COMAS, European Commission - 4th.-FP on Nuclear Fission Safety, 1998.

- [82] Rysy W.
Druckwasserreaktor-Kraftwerke – Sicherheitstechnische Auslegung.
Handbuchreihe Energie (Hrsg.: Th. Bohn), Band 10: Kernkraftwerke, Köln:
Verlag TÜV Rheinland, 1986.
- [83] Salman H., Scholze H.
Keramik.
Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1982.
- [84] Schürmann E., Redenz B., Pluschkell W.
Kinetik des Aluminiumabbrandes beim Spülen von Stahlschmelzen geringen Kohlenstoffgehaltes unter oxidierenden Pfannenkuchen.
Stahl u. Eisen 100, 1980, S. 1450.
- [85] Schütz W.
Stand der letzten KATS-Experimente und Stand der PREMIX-Experimente.
Vortrag bei der Arbeitsgruppe „Kernschmelze im Sicherheitsbehälter“ des
Projektkomitees „Transienten und Unfallabläufe“, GRS-Köln vom 26.11.1997.
- [86] Sehgal B. R., Bui V. A., Dinh T. N., Green J. A., Kolb G.
SIMECO Experiments on In-Vessel Melt Pool Formation and Heat Transfer with and without a Metallic Layer.
In: Workshop on In-Vessel Core Debris Retention and Coolability, Garching,
Germany, NEA/CSNI/R(98)18. OECD Nuclear Energy Agency, 1999,
pp. 205-211.
- [87] Skokan A., Holleck H.
Reaktionsverhalten von LWR-Kernschmelzen mit Spaltprodukten und Beton.
In: Reaktortagung, Mannheim, Deutsches Atomforum e.V., Kerntechnische Gesellschaft, 1977, S. 233–236.
- [88] Skokan S., Holleck H.
Die Bedeutung der chemischen Reaktionen von Reaktormaterialien beim Kernschmelzen.
In: Abschlußkolloquium des Projektes Nukleare Sicherheit, Karlsruhe, KfK
4170, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1986, S. 367-379.
- [89] Steinwarz W., Alemberti A., Geiß M., Alkan Z.
Investigations on Heat Transfer Phenimena in Prototypic Core Melt Pools, HTCM.
Project Final Report HTCM, European Commission Contract No: FI4S-CT96-0035, 1997.
- [90] Steinwarz W., Fischer M., Hurtado A. M., Langer G., Dyllong N., Häfner W., Manderbach T., Hellmann S., Koller W., Geiß M., Kolb H., Wittmaack R., Ulbrich A.
Theoretische Untersuchungen und Grossversuche zum Nachweis der Wirkungsweise von Reaktorsicherheitselementen - Teilvorhaben COMAS und INKA.
Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben BMBF 15 NU 0957, Krefeld 1997.

- [91] Steinwarz W., Häfner W., Alkan Z., Fischer M.
COMAS: representative spreading experiments with view to core melt mitigation.
Proceedings of the OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability, Karlsruhe, 2000.
- [92] Steinwarz W., Häfner W., Alkan Z., Alemberti Z., Fischer M., Koller W., Andrae P., Rensing B.
Investigations on the Phenomenology of Ex-Vessel Core Melt Behaviour.
Project Final Report EU-COMAS, European Commission - 4th.-FP on Nuclear Fission Safety, 1999.
- [93] Steinwarz W., Koller W.
COMAS 5a Benchmark calculations, Compilation of test conditions and physical properties of melt and substratum.
Siempelkamp, Krefeld EXV-COMAS(97)-(Rev1), March 1997.
- [94] Steinwarz W., Koller W., Dyllong N.
Experimentelle Untersuchungen zur Wechselwirkung von Corium-Schmelzen mit Schutz- und Opferschichten.
Abschlussbericht CORESA, BMWI-Vorhabens Nr.: 1501212, Februar 2002.
- [95] Trambauer K., Hicken E., Wolfert K.
Thermohydraulische Prozesse im Kühlkreislauf bei schweren Störfällen.
13. GRS Fachgespräch: Anlageninterne Maßnahmen bei schweren Störfällen in Kernkraftwerken, München, GRS-76.
Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 1989, S. 27-37.
- [96] Tromm W., Alsmeyer H., Bürger M., Widmann W., Buck M.
COMET Experiments and Theoretical Modelling: G. van Goethem, W. Balz, E. Della Loggia „Reinforced concerted action on reactor safety FISA 95 - EU research on severe accidents“.
European Commission EUR 16896EN, Luxembourg, 1996, S. 256-270.
- [97] Ulbrich A.
Material- und wärmetechnische Untersuchungen zur Charakterisierung prototypischer Kernschmelzen.
Dissertation am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik der RWTH-Aachen, Seite 50, April 1999.
- [98] Unger H., Koch M. K., Linnemann Th., Steinrötter Th., Weißelmann C.
Key Phenomena of Late Phase Core Melt Progression, Accident Management Strategies and Status Quo of Severe Fuel Damage Codes.
In: Workshop on In-Vessel Core Debris Retention and Coolability, Garching, Germany, NEA/CSNI/R(98)18. OECD Nuclear Energy Agency, 1999, pp. 25-51.
- [99] Valkner M. de, Roch M.
The European Utility Requirements for future ALWRS.
The European Pressurized Water Reactor EPR, KTG/SFEN Conference Cologne, 19-22 October 1997, Proceedings, Inforum Verlag 1997.

-
- [100] Veteau J. M., Wittmaack R.
Corine Experiments and theoretical Modelling.
in: G. van Goethem, W. Balz, E. Della Loggia „Reinforced concerted action on reactor safety FISA 95 - EU research on severe accidents“,
European Commission EUR 16896EN, Luxembourg, 1996, S. 271-285.
- [101] Way K., Wigner E.P.
Rate of Decay of Fission Products, Radiochemical Studies: The Fission Products Book 1.
Paper 43, International Energy Series, McGraw Hill Book Company, 1951.
- [102] Zaiss W., Appell B., Teichel H.
Ergebnisse der Optimierungsphase für das Basic Design des EPR (BDOP).
Jahrestagung Kerntechnik, Mai 1999.
- [103] Ziegler A.
Lehrbuch der Reaktortechnik, Band 1: Reaktortheorie.
Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1983.
- [104] Ziegler A.
Lehrbuch der Reaktortechnik, Band 2: Reaktortechnik.
Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1983.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Mehrstufenkonzept zur Sicherheitsvorsorge in Kernkraftwerken [27]	6
Abb. 2.2	Sicherheitstechnische Einrichtungen des Druckwasserreaktors [82]	7
Abb. 2.3	Nachzerfallswärme bezogen auf die thermische Reaktorleistung nach Way-Wigner [101]	9
Abb. 2.4	Vereinfachtes Modell zur Bilanzierung des Kernbereiches [64]	9
Abb. 2.5	Wasserspiegelverlauf im Reaktordruckbehälter (bezogen auf die Kernhöhe) und Isothermenverläufe im Reaktordruckbehälter [10]	13
Abb. 2.6	Wechselwirkungen während des Abschmelzvorganges [20], [46], [47]	15
Abb. 2.7	Anordnung der Bündelmaterialien beim DWR, Brenn- und Regelstabaufbau	16
Abb. 2.8	Kern des TMI-2 Druckwasserreaktors nach dem Kernschmelzunfall [13].	18
Abb. 2.9	Herkömmliche RDB-Umgebung, Fundament [74]	21
Abb. 3.1	Weltweite Entwicklungsrichtungen der innovativen Reaktoren [65]	25
Abb. 3.2	Das EPR-Schema [99]	28
Abb. 3.3	EPR Ausbreitungskonzept - Schnitt durch den Corecatcher [31]	31
Abb. 3.4	Schichtenaufbau des EPR-Corecatchers [7]	31
Abb. 3.5	Corecatcher Draufsicht [63]	32
Abb. 3.6	Anlagendaten EPR [35]	33
Abb. 4.1	Einteilung der Kernschmelze nach unterschiedlichen Zusammensetzungen	36
Abb. 4.2	Phasen im System ($U_{0,5}Zr_{0,5}$) -Fe-O bei 2500 °C [47]	37
Abb. 4.3	Phasendiagramm des pseudobinären Systems UO_2 -Zr	40
Abb. 5.1	Corecatcher-Aufbau und Schmelze-Schichtung A: Corecatcher vor dem Kontakt mit Schmelze B: Corecatcher bei Auflösung der Opferschichten und einsetzender Phasentrennung C: Nach Auflösung der Opferschichten und Phasentrennung	47
Abb. 5.2	Aufteilung der Nachzerfallswärmeproduktion auf die Coriumphasen sowie auf die in den Sicherheitsbehälter freigesetzten Spaltprodukte [79]	50
Abb. 5.3	Wärmetransport aus einer homogenen Schmelze	51
Abb. 5.4	CORESA-Versuchsstand, CORESA 1.2a, 1.2b/c, 2.3, 3.2 [26]	54
Abb. 5.5	Versuchsanordnung Schutzschichtversuche CORESA 1.2a und CORESA 1.2b/c / 2.3 / 3.2 [26]	55
Abb. 5.6	Aufheizkurve, CORESA 1.2a, 1.2b/c, 2.3, 3.2	55

Abb. 5.7	Versuchsaufbau Betonerosionsversuche CORESA 1.1/2.1 [21][22][23] ...	57
Abb. 5.8	Vorgehensweise – Nachuntersuchungsprogramm	58
Abb. 6.1	Transportwege verschiedener Sintermechanismen [83].....	62
Abb. 6.2	Phasendiagramm des Systems FeO-ZrO ₂ (oben); abgeleitete, virtuelle FeO-Aktivität in Eisenschmelze bei 1800°C (unten) [43].....	65
Abb. 6.3	Boden mit teilweise entnommenen Proben - Foto	68
Abb. 6.4	Proben aus dem Boden - Zeichnung	68
Abb. 6.5	Profil 1 – Draufsicht auf die Schnittkante im Randbereich.....	69
Abb. 6.6	Profil 2 – Draufsicht auf die Schnittkante im Mittelteil	69
Abb. 6.7	Mikrostruktur im oberen Bereich der Probe 11, ermittelte Phasen 1 bis 4	70
Abb. 6.8	Mikrostruktur und ermittelte Phasen in Probe 12, Phasen 1 bis 4c	71
Abb. 6.9	Überblick über die Analyse-Orte in Probe 12.....	72
Abb. 6.10	Mikrostruktur Probe 12, Position 1 (Oberfläche).....	73
Abb. 6.11	Mikrostruktur Probe 12, Position 2.....	73
Abb. 6.12	Mikrostruktur Probe 12, Position 4.....	73
Abb. 6.13	Mikrostruktur Probe 12, Position 6.....	73
Abb. 6.14	Elementare Zusammensetzung der Probe 12 (CORESA 1.2a) über die Höhe, Elementanteile in Gew.-% (EDX-Analyse)	74
Abb. 6.15	Elementare Zusammensetzung der Probe 12 (CORESA 1.2a) über die Höhe, Elementanteile in Atom-% (EDX-Analyse)	74
Abb. 6.16	Beispiel Porositätsmessung mit Falschfarbenbild: Probe 12, Messungen Position 10 (rot = Poren)	75
Abb. 6.17	Porositätsverteilung über die Höhe Probe 12 an zwei verschiedenen Messorten	76
Abb. 6.18	Anordnung der Probekörper, CORESA 1.2b/c, 2.3, 3.2 [25]	79
Abb. 6.19	Boden mit teilweise entnommenen Proben; a) Foto, b) Zeichnung.....	80
Abb. 6.20	Übersicht über verschiedene Proben aus der ZrO ₂ -Schutzschicht.....	81
Abb. 6.21	Analyse-Orte in Probe 8.....	84
Abb. 6.22	Mikrostruktur Probe 8, Position F1 (Oberfläche).....	84
Abb. 6.23	Mikrostruktur Probe 8, Position F4.....	84
Abb. 6.24	Mikrostruktur Probe 8, Position F7.....	85
Abb. 6.25	Mikrostruktur Probe 8, Position F10.....	85
Abb. 6.26	Elementare Zusammensetzung der Probe 8 (CORESA 1.2b/c) über die Höhe, Elementanteile in Gew.-% (EDX-Analyse)	85
Abb. 6.27	Elementare Zusammensetzung der Probe 8 (CORESA 1.2b/c) über die Höhe, Elementanteile in Atom-% (EDX-Analyse)	86
Abb. 6.28	Phasen an der Oberfläche (F1), Probe 8 (500X)	87
Abb. 6.29	Phasen an der Position F7, Probe 8 (500X)	88
Abb. 6.30	Phasen an der Position F10, 8 (500X)	88

Abb. 6.31	Porositätsverteilung über die Höhe der Probe 8 und Probe 12	90
Abb. 6.32	Anteil an Fe über die Höhe in Probe 8 und Probe 12 in Atom-%	91
Abb. 6.33	Probennahme-Orte CORESA 3.2	95
Abb. 6.34	Schutzschicht Zone 1, Ofenwand schmelzefrei nach 1. Abguss	95
Abb. 6.35	Schutzschicht Zone 2, Ofenwand schmelzefrei nach 2. Abguss	95
Abb. 6.36	Schutzschicht Zone 3	95
Abb. 6.37	CORESA 3.2, Probe 1a, bis zu 41mm verfestigte Schicht	96
Abb. 6.38	CORESA 3.2, Probe 2a, bis zu 44mm verfestigte Schicht	96
Abb. 6.39	CORESA 3.2, Probe 3a, bis zu 55mm verfestigte Schicht	97
Abb. 6.40	CORESA 3.2, Probe 4a, bis zu 70mm verfestigte Schicht	97
Abb. 6.41	CORESA 3.2, Probe 1a [6-9mm Tiefe]	98
Abb. 6.42	CORESA 3.2, Probe 2a [0-3mm Tiefe]	99
Abb. 6.43	Phasendiagramm ZrO_2 -FeO	100
Abb. 6.44	Mischphasen durch Angriff der Korngrenzen durch FeO, in der Schutzschicht nach dem Versuch CORESA 3.2	101
Abb. 7.1	Blick in ein Reaktionsgefäß mit Betonprofil (von oben)	110
Abb. 7.2	erodiertes L-Profil, Limestone-Common Sand (LCS)	113
Abb. 7.3	erodiertes L-Profil, silikatischer Beton (SK)	113
Abb. 7.4	Seitliches Profil des Metallregulus, Versuch CORESA 1.1/2.1 REF (LCS)	115
Abb. 7.5	Oberfläche des Metallregulus, Versuch CORESA 1.1/2.1 REF (LCS)	115
Abb. 7.6	Unterseite des Regulus SK aus Versuch CORESA 1.1/2.1 - REF	116
Abb. 7.7	Unterseite des Regulus LCS aus Versuch CORESA 1.1/2.1 - REF	116
Abb. 7.8	erodiertes L-Profil - BSG - PZ-Beton	118
Abb. 7.9	erodiertes L-Profil - BSG - TZ-Beton	118
Abb. 7.10	Unterseite des Regulus 1.2E aus Versuch CORESA 1.1/2.1 - BSG-PZ	120
Abb. 7.11	Unterseite des Regulus 1.5A aus Versuch CORESA 1.1/2.1 - BSG-TZ	120
Abb. 7.12	erodiertes L-Profil eisenoxidreicher Beton mit Portland-Zement	122
Abb. 7.13	erodiertes L-Profil eisenoxidreicher Beton mit Tonerde-Zement	122
Abb. 7.14	Vertiefungen im Regulus im Versuch CORESA 1.1/2.1 EO-PZ	124
Abb. 7.15	Vertiefungen im Regulus im Versuch CORESA 1.1/2.1 EO-TZ	124
Abb. 7.16	Boden des L-Profils aus dem Versuch CORESA 1.1/2.1 EO-PZ	124
Abb. 7.17	Seite des L-Profils aus dem Versuch CORESA 1.1/2.1 EO-TZ	124
Abb. 7.18	Unterseite des Regulus 2.2b aus Versuch CORESA 1.1/2.1 – EO-PZ ...	125
Abb. 7.19	Unterseite des Regulus 2.6a aus Versuch CORESA 1.1/2.1 – EO-TZ ...	125
Abb. 7.20	Erosionsgeschwindigkeiten der untersuchten Betone [39]	126
Abb. 7.21	Verhalten von Wand- zur Bodenerosion der verschiedenen Betone [39]	128

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1	Zusammensetzung von Corium A+R und E+R für verschiedene Oxidationsgrade	37
Tabelle 4.2	Zusammensetzungen der prototypischen Schmelzen KS1 und KS2 [32]	39
Tabelle 4.3	Zusammensetzung von Corium R [32]	41
Tabelle 4.4	Zusammensetzung der Oxidphasen von Corium R und - R' im Hochtemperaturbereich (in Gew.-%) [32]	42
Tabelle 4.5	Zusammensetzung und Eigenschaften der Simulatschmelzen Corium X' und Y'; Vergleich mit der prototypischen Schmelze Corium R' [33]	43
Tabelle 5.1	Aufgaben von Schutz und Opferschichten	48
Tabelle 5.2	Großversuche zur Bestimmung der Langzeitstabilität von Schutzmaterialien in Kontakt mit Metallschmelzen	53
Tabelle 5.3	Großversuche zur Bestimmung des Wechselwirkungsverhaltens verschiedener Betone in Kontakt mit Metallschmelzen	56
Tabelle 6.1	Sauerstoff-Sättigungskonzentration $[O]_{\max}$ nach Gl. (6.4) und Sauerstoff-Aktivität in einer Fe/3% Cr-Schmelze nach Gl. (6.3)	66
Tabelle 6.2	Vergleich der virtuellen FeO-Aktivität a_{FeO} in einer Fe/3% Cr-Schmelze nach Gl. (6.1) mit der für die chemischen Auflösung nach Gl. (6.2) erforderlichen, kritischen FeO-Aktivität.....	67
Tabelle 6.3	Zusammensetzung der einzelnen Phasen der Probe 11	70
Tabelle 6.4	Zusammensetzung der Phasen in der Probe CORESA1.2a/12-1.....	72
Tabelle 6.5	Zusammensetzung des abgegossenen Metalls	77
Tabelle 6.6	Zusammensetzung der Schlacke während des Versuchs.....	77
Tabelle 6.7	Zusammensetzung der Schlacke aus dem Ofen nach dem Versuch.....	77
Tabelle 6.8	Phasenanalyse an der Probe 8, Position F1 (siehe Abb. 6.21).....	87
Tabelle 6.9	Phasenanalyse an der Probe 8, Position F7 (siehe Abb. 6.21).....	88
Tabelle 6.10	Phasenanalyse an der Probe 8, Position F10 (siehe Abb. 6.21).....	89
Tabelle 6.11	Zusammensetzung der Schlacke während des Versuchs, Probe Schlacke 1	92
Tabelle 6.12	Zusammensetzung der Schlacke während des Versuchs, Probe Schlacke 2	92
Tabelle 7.1	Übersicht über die durchgeführten Versuche [21], [22]	108
Tabelle 7.2	Übersicht und Zusammensetzung der vier Opferbetone [21], [22] PZ = Portlandzement, TZ = Tonerdezement	109

Tabelle 7.3	Betonzusammensetzung der zwei Konstruktionsbetone [23] PZ = Portlandzement, TZ = Tonerdezement	109
Tabelle 7.4	Ergebnisse der EDX-Analysen an Bohrproben der Metallreguli im Versuch CORESA 1.1/2.1 REF	112
Tabelle 7.5	Ergebnisse der makroskopischen Untersuchungen der L-Profile und der Schlacke (LCS-, SK-Konstruktions-Beton)	114
Tabelle 7.6	Ergebnisse der EDX-Analysen an Bohrproben der Metallreguli im Versuch CORESA 1.1/2.1 BSG	117
Tabelle 7.7	Ergebnisse der makroskopischen Untersuchungen der L-Profile und der Schlacke (BSG-Beton)	119
Tabelle 7.8	Ergebnisse der EDX-Analysen an Bohrproben der Metallreguli im Versuch CORESA 1.1/2.1 EO-Beton	121
Tabelle 7.9	Ergebnisse der makroskopischen Untersuchungen der L-Profile und der Schlacke (EO-Beton)	123
Tabelle 7.10	Maximale Erosionsgeschwindigkeiten sowie Massen der Metallschmelze [21], [22], [23]	126
Tabelle 7.11	Gemittelte Erosionstiefen senkrecht zur ursprünglichen Betonoberfläche [21], [22], [23]	128

Anhang

10.1 Verwendete Analyseverfahren

10.1.1 Auflichtmikroskopische Untersuchungen

Alle präparierten Proben wurden zunächst mit einem Auflichtmikroskop untersucht. Ziel der lichtmikroskopischen Untersuchungen mit Vergrößerungen von 50:1 bis 1000:1 war die Auswahl repräsentativer Proben für die REM/EDX-Analyse, gegebenenfalls für die ESMA/WDX-Analyse sowie die Beurteilung im Hinblick auf die Homogenität des Gefüges.

10.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

An ausgewählten Proben wurden Mikrobereichsuntersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und dem angeschlossenen energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen Sekundärelektronendetektor (SED) und einen Rückstreuelektronendetektor (RED). Mit Hilfe des Röntgenspektrometers in Verbindung mit dem Halbleiterdetektor ist es möglich, alle Elemente von Bor bis Uran auf eine Genauigkeit von zwei bis drei Gewichtsprozent quantitativ zu erfassen.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie werden unter einem Vakuum ($< 10^{-3}$ Pa) durch Aufheizen einer Kathode oder durch Feldemission Elektronen erzeugt. Diese Primärelektronen werden durch ein Potential auf Energien bis 50 keV beschleunigt. Durch elektromagnetische Linsen wird der Elektronenstrahl bis auf einige nm fokussiert und mit Hilfe eines Ablenkgenerators zeilenförmig über die Probe gerastert. Durch diesen Strahl werden nun Elektronen aus dem Kristallverbund der Probe ausgelöst. Diese so genannten Sekundärelektronen steuern mit Ihrer Intensität die Stärke des Elektronenstrahls einer Bildröhre. Die von der jeweiligen Probenstelle emittierten Sekundär- und Rückstreuelektronen werden von den entsprechenden Detektoren erfasst. Auf diese Weise entsteht synchron zur Abtastung ein zeilenförmiges Bild, das die Morphologie der vorliegenden Probe darstellt. Bei der Abbildung mit Sekundärelektronen ist die Auflösung im Rasterelektronenmikroskop unter anderem abhängig von der verwen-

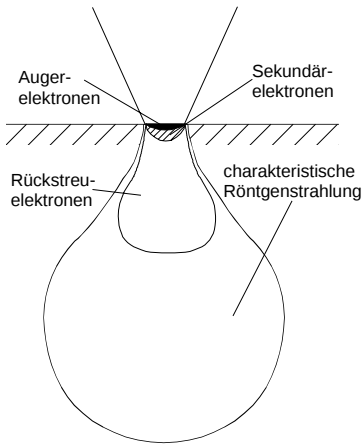


Abb. 0.1 Elektronen in Materie [28]

deten Beschleunigungsspannung. Sie bestimmt die Energie, mit der die Atome angeregt werden.

Die Anregung der Atome ist in dem Volumen gewährleistet, in dem die eingebrachte Intensität größer ist als die Mindestanregungsenergie des entsprechenden Elementes, Abb. 0.1. Die rückgestrahlte Intensität, die ebenso wie die eingebrachte Intensität durch Absorption abgeschwächt wird, wird schließlich detektiert. Das Analysevolumen ist also abhängig vom jeweiligen Element, seiner Dichte und schließlich von der Beschleunigungsspannung. Wegen der geringen Energie der Sekundärelektronen von < 50 eV entstammen sie einer Oberflächentiefe von 1 bis 10 nm.

Die Tiefeninformation der Rückstreuerelektronen mit Energien > 50 eV bis zur Energie der Primärelektronen von ca. 15 bis 25 keV stammt aus 0,1 bis 1 μm dicken Oberflächenschichten. Bei 20 kV werden z.B. Eisenatome bis zu einer Tiefe von ca. 0,5 μm detektiert, während Sauerstoffatome bis zu einer Tiefe von 1,5 μm angeregt werden können. Neben der erhöhten Tiefeninformation haben Aufnahmen mit empfindlichen Rückstreuerelektronendetektoren den Vorteil eines hohen Materialkontrastes als Abhängigkeit von der Ordnungszahl. Hierdurch lassen sich insbesondere die heterogenen Proben mit hohen Molmassendifferenzen anhand unterschiedlicher Grautöne abbilden und nachweisen.

Dies bedeutet, dass Oberflächen, die bei optischer Analyse durch Auflichtmikroskopie völlig homogen aussehen, unter dem Rasterelektronenmikroskop ein inhomogenes Erscheinungsbild haben können und umgekehrt. Weiterhin kann es vorkommen, dass bei der Analyse zwei Phasen oder Materialbereiche das gleiche Erscheinungsbild haben, aber unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Dies ist möglich, wenn es sich um zwei Mischungen unterschiedlicher Stoffe mit gleichen durchschnittlichen Molmassen handelt.

Mit zunehmender Feinverteilung der Phasen wird die Analyse ungenauer, da auch tiefer liegende Schichten und angrenzende Bereiche mit ausgewertet werden und bei unterschiedlichen Stoffen das Ergebnis entsprechend verfälscht werden kann.

Die Elementaranalysen der untersuchten Proben erfolgten bei der REM-Untersuchung mit einem energiedispersiven Spektrometer (EDX). Da die Pro-

ben teilweise eine geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen, ist eine Beschichtung der Probenoberfläche mit einer dünnen elektrisch leitfähigen Schicht erforderlich. Ansonsten werden die Primärelektronen von der Probenoberfläche abgestoßen und von ihrer Richtung abgelenkt. Die Proben werden in der Regel mit einer etwa 10 bis 20 nm dicken Kohlenstoffschicht bedampft. Hierdurch wird einerseits eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit gewährleistet, andererseits ist die Schicht noch dünn genug, um die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung nur in geringem Maße durch Absorption zu schwächen.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse werden bei der Anregung von Atomen Elektronen aus den inneren Schalen auf die äußere, meist nicht vollständig besetzte Schale gehoben oder gar ganz aus dem Verband herausgelöst. Um den Zustand der besetzten Schalen wieder herzustellen, rücken innere Elektronen aus der jeweils höheren Schale nach. Die Folge ist eine Reihe von Quantensprüngen, deren Anzahl umso größer ist, je mehr Elektronenschalen im jeweiligen Atom besetzt sind. Die in Form von Röntgenquanten freigesetzte Energie ist für jedes Element charakteristisch, so dass eine Analyse des Röntgenspektrums Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe liefert.

Die aufgedampfte Kohlenstoffschicht führt zu vernachlässigbaren Analyseverfälschungen, da das EDX-Analyseprogramm diese Schicht berücksichtigt und den entsprechenden Kohlenstoffanteil herausrechnet, so dass die Punktanalysen auf 100 % normalisiert vorliegen. Die quantitativen Analysen wurden mit einer extended Phi-Rho-z Procedure (XPP-Programmcode) errechnet. XPP ist ein Matrixkorrekturverfahren für die energiedispersive Röntgenmikroanalyse. Die durchgeführten EDX-Analysen zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung besitzen einen durchschnittlichen Fehler von 2 - 3 Gew.-%. Bei der Berechnung der atomaren Zusammensetzung erhöht sich dieser Fehler bei leichten Elementen wie Sauerstoff und wird bei schweren Elementen wie Uran geringer.

Ein Maß für den Einfluss dieses Fehlers auf die Analysegenauigkeit ist das Verhältnis der mittleren Molmassen der entsprechenden Phase zur Molmasse der einzelnen detektierten Elemente. Somit ergibt sich speziell im Falle der uranhaltigen Phasen aufgrund des hohen Molmassenverhältnisses ein im Vergleich zu der massengewichteten Zusammensetzung überproportionaler Fehler bei der Bestimmung des atomaren Sauerstoffanteils.

Das Schema eines energiedispersiven Spektrometers ist in Abb. 0.2 dargestellt. Die von der Probe emittierten Röntgenquanten produzieren in dem Siliziumkristall-Halbleiterdetektor Ladungsträgerpaare, wobei die Anzahl N der Paare der Energie E_λ der Röntgenstrahlung proportional ist:

$$N = \frac{E_{\lambda}}{e} \quad (10.1)$$

Die verstärkten Pulse werden in einem Vielkanalanalysator aufbereitet und als Funktion der Energie im so genannten energiedispersiven Spektrum dargestellt. Durch die statistische Schwankung der Erzeugung von Ladungsträgern im Halbleiterdetektor und das Verstärkerrauschen liegt die Auflösung des Detektors üblicherweise zwischen 125 und 150 eV Halbwertsbreite der Linien [49].

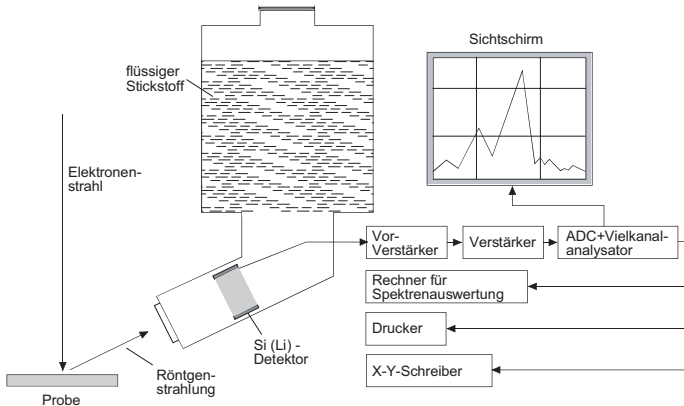


Abb. 0.2 Aufbau eines energiedispersiven Spektrometers [84]

Ergebnis der EDX-Analysen ist für jede Phase ein charakteristisches energiedispersives Spektrum und eine quantitative Auswertung der elementaren Phasenanteile in Atom- und Gewichtsprozent.

Da die Proben häufig insgesamt nicht homogen sind, können zwischen Messungen an verschiedenen Stellen der Proben leichte Unterschiede in den Ergebnissen auftreten. Somit sind auch nicht alle Phasen in der hier beispielhaft dargestellten Form bei jeder Messstelle wieder zu finden. Eine hohe Ähnlichkeit der einzelnen Phasen und deren Zusammensetzung sind aber in jedem Fall gegeben.

Hinweis zu den Werten der EDX-Analysen in den aufgeführten Tabellen:

Bei der Darstellung der Messergebnisse in diese Arbeit sind die Werte der Elementmessungen, die mengenmäßig unterhalb der Nachweisgrenze liegen, in den meisten Tabellen zu den EDX-Analysen **Grau** bzw. **gelb** unterlegt.

10.1.3 Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) und wellenlängen-dispersive Spektrometrie WDX

War die mit der REM/EDX-Methode erzielte Genauigkeit – insbesondere hinsichtlich des Sauerstoffanteils – nicht mehr ausreichend oder war der Nachweis von Spurenelementen gefordert, wurden die entsprechenden Proben mittels der Elektronenstrahlmikroanalyse mit angeschlossener wellenlängendispersiver Röntgenanalyse untersucht. Sie bietet eine Genauigkeit von ein bis zwei Gewichtsprozent und eignet sich aufgrund des hohen Peak/Untergrundverhältnisses insbesondere zur genaueren quantitativen Bestimmung des Stöchiometrieverhältnisses.

Im WDX wird das einfallende Röntgenspektrum, bestehend aus einer Vielfalt verschiedener Wellenlängen, zunächst durch Röntgenbeugung an einem Kristall gefiltert. Der Beugung am Kristall mit dem Netzebenenabstand d liegt das Braggsche Gesetz zugrunde:

$$n\lambda = 2d \sin \theta . \quad (10.2)$$

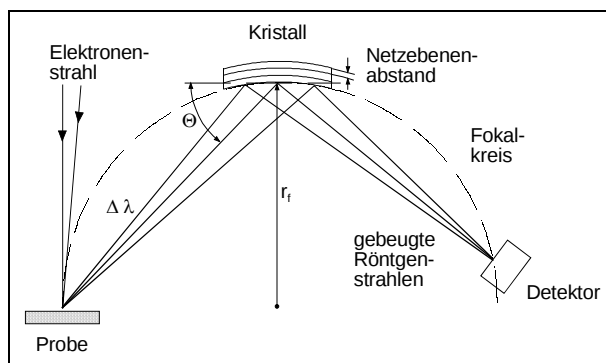


Abb. 0.3 Schema der wellenlängendispersiven Spektrometrie

Der Kristall wird auf einem Fokussierungskreis bewegt, bis eine Position maximaler Intensität zur Bestimmung der charakteristischen Wellenlänge der emittierten Röntgenquanten erreicht wird.

Die dadurch gefilterten Röntgenquanten einer spezifischen Wellenlänge können in einem gasdurchflossenen Proportionalzählrohr als Spannungspulse registriert werden. Zur Erweiterung des erfassbaren Spektralbereiches und somit zur Detektion möglichst vieler Elemente ist ein WDX in der Regel mit mehreren Kristallen unterschiedlichen Netzebenenabstandes d instrumentiert.

Eine Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile von EDX und WDX ist in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Tabelle 0.1 Vor- und Nachteile der wellenlängendispersiven Röntgenspektrometrie (WDX) [34]

Vorteile	Nachteile
• Gute spektrale Auflösung, weniger Linienüberlappung. • Hohe Genauigkeit auch bei niedrigen Gehalten. • Elemente mit Ordnungszahlen > 3 nachweisbar. • Sehr niedrige Nachweisgrenzen: Für Elemente B - O $> = 100$ ppm, sonst bis 10 ppm.	• Komplizierte, aufwendige Technik, hohe Kosten. • Analyse nur eines Elementes je Spektrometer, mehrere Elemente nur sequentiell detektierbar. • Linienüberlappung durch Linien höherer Beugungsordnung. • Bei vertikalen Spektrometern Positionierung der Probe durch Lichtmikroskop (Fehlerquelle).

Tabelle 0.2 Vor- und Nachteile der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX) [34], [56]

Vorteile	Nachteile
• Keine genaue Positionierung der Probe erforderlich. • Hohe Empfindlichkeit. • Großer erfasster Raumwinkel. • Arbeiten mit geringen Strahlströmen möglich. • Feststehender Detektor, keine komplizierte Mechanik. • Simultanmessung des gesamten Spektrums, schnelle Erfassung.	• Geringes spektrales Auflösungsvermögen, häufig Linienüberlappung. • Betrieb nur unter Kühlung mit flüssigem Strickstoff. • Im Normalfall nur Elemente mit Ordnungszahlen > 10 nachweisbar. • Nachweisgrenzen im Bereich 0,1-0,5 Gew.-%. • Ungenaue quantitative Analyse im Bereich kleiner Gehalte.

10.1.4 Automatische Bildanalyse

Anhand der mit dem REM untersuchten Proben wurde mit Hilfe der Bildanalysesoftware ANALYSIS eine Flächenanalyse der visuell unterscheidbaren Phasen vorgenommen. Um eine optimale Auflösung zu erhalten, wurden diese Analysen an Elektronenrückstreubildern mit geeigneten Vergrößerungen durchgeführt. Um ungleichmäßige Verteilungen der Phasen in den Proben zu kompensieren, wurde beispielsweise von vier verschiedenen Bereichen einer Probe jeweils ein Ausschnitt mit der Vergrößerung 1000:1 analysiert und die sich ergebenden Flächenanteile gemittelt. Die Flächenanalyse für den Bereich der untersuchten Probe ermöglicht somit eine Aussage über den Anteil der jeweiligen Phase an

dem Gesamtprobevolumen. Neben der Ermittlung der Flächenanteile sind unter anderem die Bestimmung der durchschnittlichen Korngrößen und der Orientierung sowie die Vermessung einzelner Phasen möglich.

10.2 Versuche und Untersuchungen zum Schutzschichtverhalten

10.2.1 Übersicht Proben CORESA 1.2b/C /2.2/ 2.3, Fotos

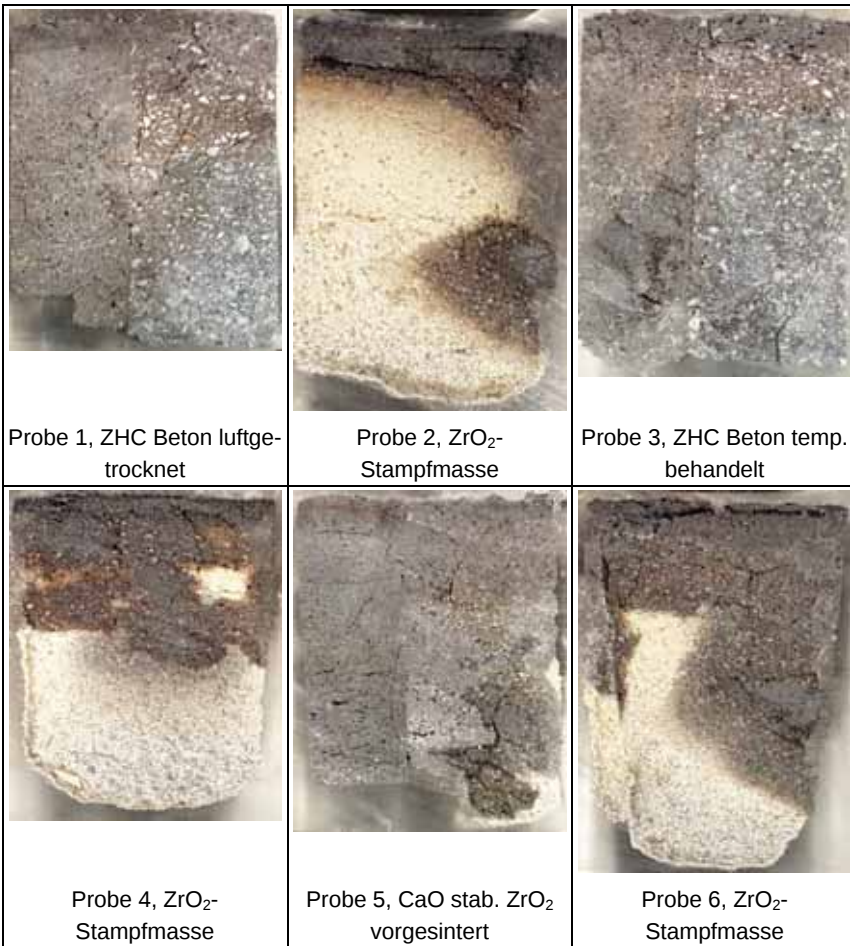


Abb. 0.4 Übersicht über die Proben aus der ZrO_2 -Schutzschicht – Teil 1

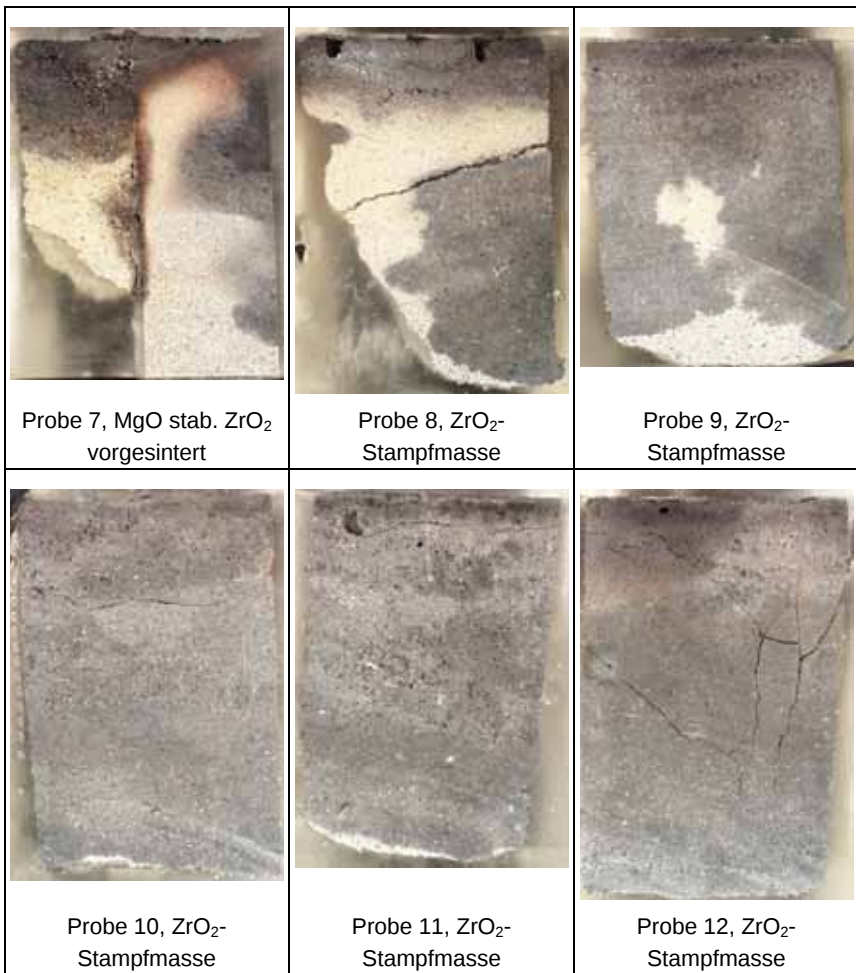


Abb. 0.5 Übersicht über die Proben aus der ZrO₂-Schutzschicht – Teil 2

10.2.2 Übersicht Proben CORESA 3.2 Fotos

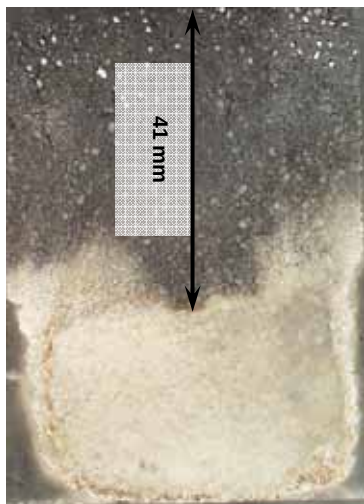


Abb. 0.6 CORESA 3.2, Probe 1a

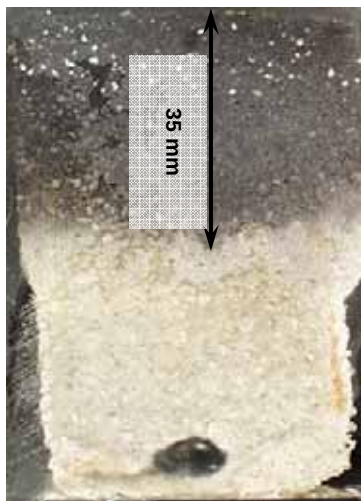


Abb. 0.7 CORESA 3.2, Probe 1b

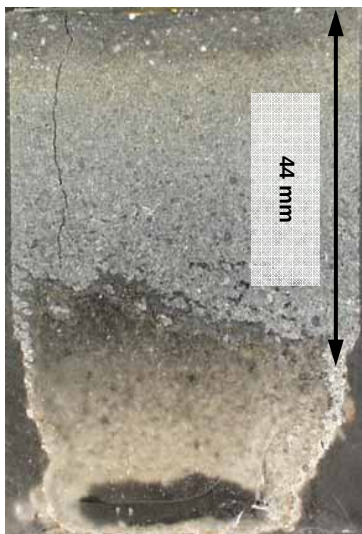


Abb. 0.8 CORESA 3.2, Probe 2a,

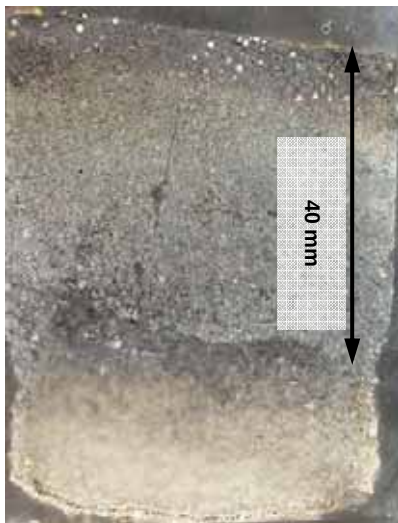


Abb. 0.9 CORESA 3.2, Probe 2b

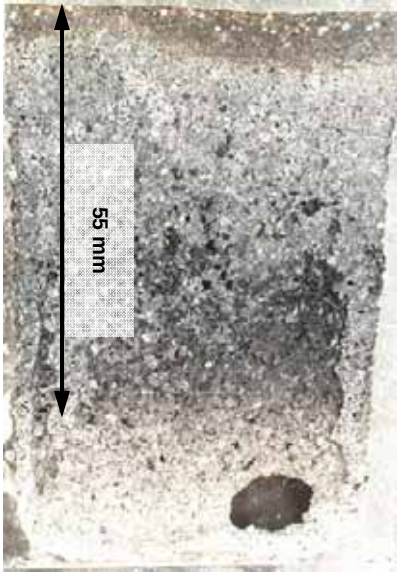


Abb. 0.10 CORESA 3.2, Probe 3a

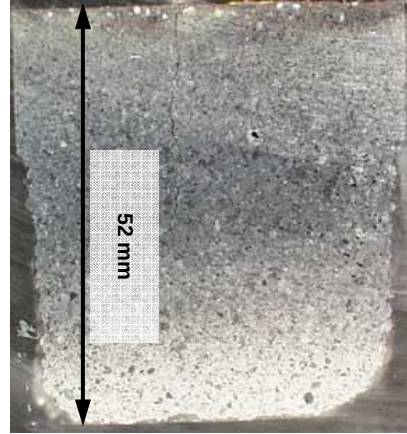


Abb. 0.11 CORESA 3.2, Probe 3b



Abb. 0.12 CORESA 3.2, Probe 4a

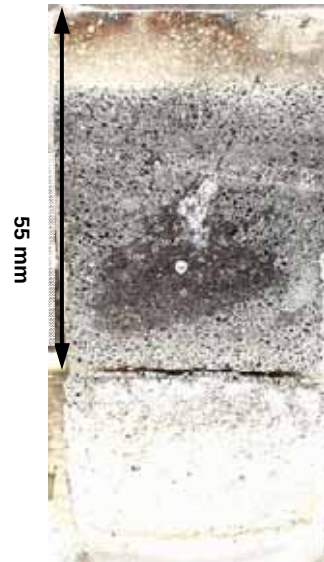


Abb. 0.13 CORESA 3.2, Probe 4b

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Börne Rensing
Geburtsdatum: 7. Februar 1971, in Gummersbach
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

8/1977 – 7/1981 Gemeinschaftsgrundschule Vogelsang in Gevelsberg
8/1981 – 5/1990 Ernst-Meister-Gymnasium in Hagen-Haspe,
Abschluss mit der Allgemeinen Hochschulreife

Studium

10/1990 – 3/1994 Grundstudium Maschinenbau an der Ruhr-Universität
Bochum, Vordiplom
10/1993 – 5/1998 Hauptstudium Maschinenbau an der RWTH Aachen
10/1998 Verleihung Diplom Maschinenbau, RWTH Aachen

Berufstätigkeit

08/1995 – 10/1998 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik an der RWTH Aachen
11/1998 – 04/2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik der RWTH Aachen. Forschung in den von der EU und dem BMWI geförderten Projekten EU-COMAS, CORESA und EcoStaR (Verbesserung der Sicherheitseigenschaften kerntechnischer Anlagen).
seit 05/2002 Unternehmensberater bei der P3 Ingenieurgesellschaft für Management und Organisation mbH, Aachen