

Christian Manter

**Keramische Brennstoffkapselungen für
Druckwasserreaktoren
mit verbesserten Sicherheitsmerkmalen**



Cuvillier Verlag Göttingen

Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Keramische Brennstoffkapselungen für Druckwasserreaktoren mit verbesserten Sicherheitsmerkmalen

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

vorgelegt von

Christian Manter

aus

Aachen

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. Kugeler
Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. Unger
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. A. M. Hurtado Gutierrez

Tag der mündlichen Prüfung: 03. April 2008

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: (RWTH) Aachen, Univ., Diss., 2008

978-3-86727-927-7

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2008)

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-927-7

Danksagung

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

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. Kugeler danke ich für die Themenstellung und Übernahme des Referates sowie für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Univ. Prof. Dr.-Ing. H. Unger und bei Herrn Univ. Prof. Dr.-Ing. habil. A. M. Hurtado Gutierrez für die freundliche Übernahme der Korreferate. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. E. A. El-Magd gilt mein Dank für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Z. Alkan für die wertvollen Anregungen und zahlreichen Diskussionen und bei Herrn Dr.-Ing. W. Grätz für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die kritische Durchsicht dieser Arbeit bedanken. Ohne Herrn T. Deipenbrock wären viele organisatorische und EDV-technische Probleme ungelöst geblieben. Vielen Dank für die tolle Unterstützung.

Bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Reaktorsicherheit und -technik bedanke ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima. Mit den meisten Kollegen verbindet mich weiterhin eine freundschaftliche Beziehung, wodurch mir die Zeit am LRST als sehr positive in Erinnerung bleiben wird.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei den Personen aus meinem privaten Umfeld bedanken, die mich während der ganzen Zeit geduldig unterstützt haben, und bei meinen Eltern, dass sie mir das Studium ermöglicht und somit die Grundlage für diese Arbeit geschaffen haben.

Düsseldorf, im März 2009

Christian Manter

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Konzept für einen modifizierten Druckwasserreaktor vorgestellt, das gegenüber konventionellen Systemen deutlich verbesserte Sicherheitseigenschaften aufweist.

Die wesentlichen Unterschiede bestehen zum einen in der Gestaltung eines innovativen Brennelementkonzeptes, bei dem der Urandioxid-Brennstoff-Pellets mit drucklos gesintertem Siliziumcarbid (SSiC) gekapselt und somit eine zusätzliche, hochbelastbare Spaltproduktbarriere etabliert wird. Zum anderen sieht das Sicherheitskonzept die Bleiverfüllung des Reaktorcores im Falle eines extremen Störfalles vor, wodurch die Nachwärmeabfuhr des Systems deutlich verbessert und dementsprechend die Zeitspanne bis zum Versagen der verschiedenen Spaltproduktbarrieren signifikant vergrößert wird.

Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt in der Herstellung der keramischen Brennstoffkapselungen mit Hilfe eines speziellen Fügeverfahrens für Siliziumcarbid und Evaluierung des Eigenschaftsprofils dieses Werkstoffverbundes unter verschiedenen Belastungszuständen. Es wird nachgewiesen, dass eine wirksame Spaltproduktbarriere realisiert werden kann, die bis zu Temperaturen von 1700°C in verschiedenen Umgebungsmedien ihre mechanische und chemische Integrität bewahrt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Entwicklungstendenzen der Kernenergie	5
	2.1 Entwicklung der Weltenergiewirtschaft und ihre Herausforderungen	5
	2.2 Heutiger Stand der Kernenergie	7
	2.3 Anforderungen an die zukünftige Kernenergienutzung	9
	2.4 Übersicht aktueller Reaktorkonzepte.....	15
	2.4.1 AP 600.....	17
	2.4.2 European Pressurized Reactor (EPR).....	18
	2.4.3 SWR 1000	20
	2.4.4 HTR.....	21
3	Das modifizierte Brennelementkonzept eines Druckwasserreaktors...	23
	3.1 Bisherige Arbeiten	23
	3.2 Siliziumcarbid (SiC) als Kapselwerkstoff	26
	3.3 Prinzipielle Vorteile des Konzeptes.....	28
	3.4 Weiterentwicklung des Brennelementkonzeptes	29
	3.4.1 Metallische Hüllrohrwerkstoffe	32
4	Fügen von Siliziumcarbid	33
	4.1 Allgemeines	33
	4.2 Fügeverfahren für SiC	35
	4.2.1 Kraft- und formschlüssige Verbindungstechniken.....	36
	4.2.2 Stoffschlüssige Verbindungstechniken	36
	4.2.3 Fügen von SiC über eine materialgleiche Zwischenschicht	38
	4.3 Experimentelle Arbeiten zur Herstellung von SiC-Kapseln	49
	4.3.1 Hochtemperaturofen für die Fügeversuche	49
	4.3.2 Verwendete Werkstoffe.....	51
	4.3.3 Herstellung der Proben.....	54
	4.3.4 Qualitätsprüfung der Fügungen.....	56
	4.3.5 Optimierung der Fügeverfahren.....	60

5	Charakterisierung des Materialverhaltens.....	73
5.1	Materialverhalten unter reaktortypischen Bedingungen.....	73
5.1.1	Durchführung der Bestrahlungstests	76
5.1.2	Nachuntersuchungen	78
5.1.3	Ergebnisse der Vier-Punkt-Biegeprüfung	82
5.2	Chemische Stabilität der Brennelementmaterialien.....	86
5.2.1	Grundlagen der Hochtemperaturkorrosion in Metall- schmelzen.....	86
5.2.2	Wechselwirkungen zwischen Blei und hochwarmfesten Legierungen	90
5.2.3	Wechselwirkungen zwischen Blei und Siliziumcarbid	91
5.2.4	Versuchsdurchführung	91
5.3	Erzielte Ergebnisse	93
5.3.1	Versuche unter Normalatmosphäre	93
5.3.2	Versuche unter Argonatmosphäre	99
6	Thermomechanische Analysen des Brennelementkonzeptes.....	105
6.1	Grundlagen der Finiten-Element-Methode (FEM).....	106
6.2	Modellgenerierung.....	107
6.3	Ergebnisdarstellung	109
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	117
8	Literatur.....	121
9	Anhang.....	129
9.1	Grundlagen der FEM-Berechnung	129
9.1.1	Temperaturfeldberechnung	129
9.1.2	Spannungsfeldberechnung.....	130
9.2	Werkstoffdaten für die thermomechanischen Analysen.....	132

1 Einleitung

Der zukünftige weltweite Primärenergieverbrauch ist aufgrund der Vielzahl der Einflussfaktoren mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet, jedoch kann eine Verdopplung innerhalb der nächsten 30 bis 40 Jahren als realistisch betrachtet werden [1]. Die Hauptgründe für diesen Anstieg sind zum einen in der sich beschleunigenden Industrialisierung der Entwicklungs- und Schwellenländer und zum anderen in der steigenden Weltbevölkerung zu sehen.

Da aber schon in der heutigen Zeit die Auswirkungen der anthropogenen CO₂-Emissionen deutlich werden, kann der zusätzliche Energiebedarf trotz stetiger Verbesserungen der Anlagentechnik nicht alleine durch fossile Energieträger gedeckt werden. Obwohl regenerative Quellen eine ökologisch sinnvolle Ergänzung der Energieerzeugungstechniken sind, verfügen sie noch nicht über die erforderliche Leistungsfähigkeit, den Energiebedarf in dem benötigten Maße unter ökonomisch vertretbaren Bedingungen bereitzustellen. Die Kernenergie bleibt von dem Leistungspotenzial her eine Option für eine zukünftige CO₂-freie beziehungsweise -arme Energiebereitstellung. Allerdings wird dazu nur die Kernspaltung als Alternative im relevanten Zeitrahmen zur Verfügung stehen. Neuere Kernenergiesysteme wie die Kernfusion oder die beschleunigergetriebenen Systeme (Accelerator Driven Systems, ADS) werden in den nächsten Jahrzehnten noch nicht im großtechnischen Maßstab realisiert werden können.

Dementsprechend erwartet die Weltenergiekonferenz bis zum Jahre 2020 eine Verdopplung der Energieerzeugung durch Kernenergieanlagen, jedoch sind für den weiteren Ausbau höhere und vor allem international einheitliche Sicherheitsstandards erforderlich, um die zukünftige Kerntechnik wieder für die Gesellschaft akzeptabel zu machen. Katastrophale Reaktorunfälle, wie der von Tschernobyl (1986), müssen ausgeschlossen werden. Des Weiteren müssen insbesondere die langlebigen Spaltisotope sicher und langfristig von der Biosphäre isoliert und eine Proliferation verhindert werden.

Technischen Lösungen, die die Folgen eines Störfalles auf das Reaktorschutzgebäude beschränken und radiologische Belastungen der Umwelt verhindern sollen, werden derzeit weltweit intensiv erforscht und sind teilweise schon realisiert.

In der Forschung werden im Wesentlichen zwei Lösungsansätze verfolgt: Evolu-

tionäre und revolutionäre Reaktorkonzepte. Der erste Ansatz zielt darauf ab, die Kernschmelzwahrscheinlichkeit zu verringern und die Folgen eines katastrophalen Versagens der Sicherheitseinrichtungen auf die Anlage selbst zu beschränken. Das heißt, dass die während eines Störfalles eventuell frei werdenden radioaktiven oder toxischen Stoffe innerhalb des Containments zurückgehalten werden sollen und dadurch eine Gefährdung der Umwelt verhindert wird. Während diese evolutionären Konzepte auf der Weiterentwicklung bestehender Systeme basieren, soll bei revolutionären Konzepten ein Schmelzen des Reaktorcores naturgesetzlich ausgeschlossen werden. Wesentliche Neuerung ist hierbei, dass im Störfall der Rückhalt der Spaltprodukte innerhalb der Anlage auch ohne den Einsatz von aktiven Sicherheitseinrichtungen gewährleistet werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein innovatives Brennelement für einen Druckwasserreaktor mit deutlich verbesserten Sicherheitsmerkmalen vorgestellt. Wesentlicher Unterschied zu konventionellen Brennelementen ist die Verwendung von drucklos gesintertem Siliziumcarbid (SSiC) als Strukturwerkstoff zur Kapselung der UO_2 -Brennstoffpellets innerhalb der Brennstäbe und der Einsatz von Bleigranulat zur Nachwärmeabfuhr des Reaktorcores während eines Störfalles. Diese keramische Spaltproduktbarriere verringert die primärseitige Kontamination des Kühlkreislaufes und verhindert bei einem katastrophalen Störfall eine Freisetzung des nuklearen Inventars. Des Weiteren verbessert sie als sehr korrosionsbeständige und mechanisch belastbare Barriere die Spaltprodukt-rückhaltung während der Zwischen- und Endlagerung. Zur Realisierung der Umhüllung der Brennstoffpellets mit Formteilen aus SSiC wird die bei Henkel [2] vorgestellte Hochtemperaturfügetechnik einer detaillierten Parametervariation unterzogen und auf Basis der erzielten Ergebnisse optimiert. Wesentlicher Vorteil dieser Technik ist die Verwendung artgleicher Zusatzwerkstoffe für den Fügeprozess, wodurch ein homogener Werkstoffverbund erzielt wird. Das bedeutet, dass die Fügezone nahezu dasselbe Eigenschaftsprofil wie der Grundwerkstoff SSiC aufweist und somit Einschränkungen der mechanischen und chemischen Stabilität des Verbundes in diesem Bereich minimiert werden.

Zur Beurteilung des mechanischen Langzeitverhaltens wird ein Teil der Proben mehrere Monate einer Strahlungsdosis exponiert, die von der Intensität und dem Spektrum her den typischen Bedingungen eines herkömmlichen Druckwasserreaktors entspricht, und anschließend 4-Punkt-Biegeversuchen und gravimetrischen Dichtigkeitsuntersuchungen unterzogen. Weiterhin werden mit den gefügten SSiC-Kapseln Korrosionstests in Bleischmelzen durchgeführt, um Aussagen bezüglich ihres Materialverhaltens unter Störfallbedingungen zu treffen. Neben diesen Untersuchungen zur chemischen Stabilität der SSiC-Kapseln werden sowohl für den Normalbetrieb als auch für den Störfall thermomechanische FEM-Berech-

nungen für das Brennelementkonzept mit verschiedenen Hüllrohrmaterialien durchgeführt.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet die Bewertung des innovativen Brennelementkonzeptes im Vergleich zu den herkömmlichen technischen Systemen.

2 Entwicklungstendenzen der Kernenergie

2.1 Entwicklung der Weltenergiewirtschaft und ihre Herausforderungen

Die Frage nach der weiteren Entwicklung der friedlichen Nutzung der Kernenergie ist eng mit dem zukünftigen Weltenergieverbrauch und den daraus resultierenden CO₂-Emissionen verknüpft.

Der weltweite Energieverbrauch befindet sich aufgrund der differierenden Versorgungslage je nach Region auf einem sehr unterschiedlichen Niveau. In Abbildung 2.1 ist zu erkennen, dass der durchschnittliche Pro-Kopf-Verbrauch in den höher industrialisierten Nationen zwischen 4 tSKE/(Person*a) [Europa und ehemalige Sowjetunion] und 12 tSKE/(Person*a) [z.B. Singapur] liegt, wohingegen der Verbrauch in den Ländern der Zweiten und Dritten Welt deutlich geringer ist.

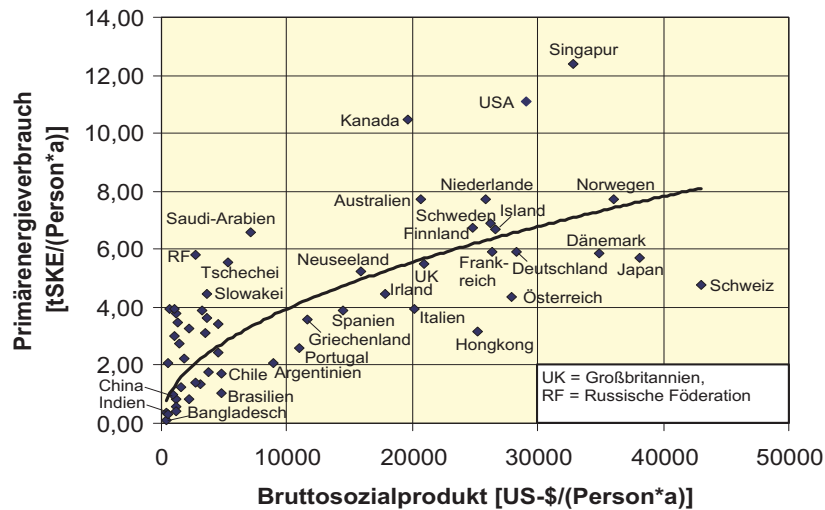


Abb. 2.1 Primärenergieverbrauch im Verhältnis zum Bruttonozialprodukt 1997 [3], [4]

Vergleicht man diesen Pro-Kopf-Verbrauch mit dem spezifischen Bruttosozialprodukt als Maß für den Lebensstandard und die industrielle Produktivität, wird deutlich, dass die Bereitstellung ausreichender Mengen an Energie - speziell elektrischer Energie - die Voraussetzung für die Entwicklung und den Wohlstand eines Landes ist.

Die zentrale Aufgabe der Weltenergiewirtschaft der nächsten Jahre wird die Versorgung der bevölkerungsreichen Schwellen- und Entwicklungsländer mit elektrischer Energie sein. Bisher entfielen ca. 60% des Primärenergieverbrauches auf die Industrieländer und die Staaten der ehemaligen Sowjetunion und lediglich 40% auf die Entwicklungsländer. Dieses Verhältnis wird sich in den nächsten Jahrzehnten drastisch ändern. Von dem in den nächsten 50 Jahren prognostizierten Wachstum der Weltbevölkerung um 4 Mrd. auf ca. 10 Mrd. Menschen wird der mit Abstand größte Anteil auf die Entwicklungsländer entfallen (s. Abbildung 2.2).

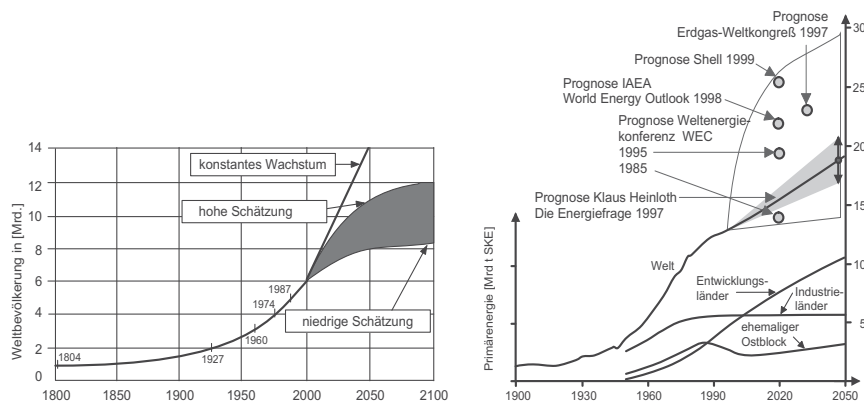


Abb. 2.2 Entwicklung der Weltbevölkerung und des Primärenergieverbrauches [1], [5]

Wegen dieses Bevölkerungswachstums und des Überganges der Entwicklungs- und Schwellenländern zu Industrieländern und der einhergehenden gesteigerten Produktivität der Wirtschaft ist bis dahin mit einem weltweiten Primärenergieverbrauch von ca. 20 Mrd. tSKE zu rechnen, der nur durch zusätzliche, zumeist fossilen Kapazitäten für die Energieversorgung zu decken ist.

Ein weiterer wesentlicher Gesichtspunkt der zukünftigen Energiepolitik ist die Reduktion klimaschädigender Treibhausgase. 1992 wurde die Klimarahmenkonvention in Rio de Janeiro verabschiedet und seither von 186 Staaten ratifiziert [6].

In ihr wurde eine Stabilisierung der Konzentration der Treibhausgase auf einem nach dem heutigen Kenntnisstand tolerablen Niveau beschlossen. In dem Klimaprotokoll von Kyoto [7] folgte die rechtsverbindliche Festlegung der Reduktionsziele. Demnach müssen die Industriestaaten ihre CO₂-Emissionen bis spätestens zum Jahre 2012 um 5,2% gegenüber dem Stand von 1990 vermindern.

Um diese Ziele zu erfüllen, ist eine Veränderung der derzeitigen Energieversorgung nötig. Verbesserungen im Bereich der Energieumwandlung und Nutzung der vorhandenen Einsparpotenziale sind zwar sinnvolle Maßnahmen zur Emissionsminderung, diese allein werden jedoch nicht ausreichen. In Zukunft muss der Anteil der fossilen Energieträger, die 80% zur Weltenergieversorgung beitragen, deutlich reduziert werden und verstärkt CO₂-freie Energiequellen genutzt werden. Neben den regenerativen Techniken ist hier vor allem die Kernenergie eine Option, und zwar unter der Voraussetzung, dass die derzeit bestehenden Risiken dieser Technik vermieden werden.

2.2 Heutiger Stand der Kernenergie

Die nukleare Stromerzeugung begann Anfang der 50er Jahre in den USA mit der Versuchsanlage EBR-I. Fünf Jahre später ging mit der Anlage Calder Hall, die auch heute noch in Betrieb ist, weltweit der erste kommerzielle Reaktor an das öffentliche Netz. In Deutschland erfolgte dieser Schritt mit den Kernkraftwerken Rheinsberg/Brandenburg und Obrigheim/Baden-Württemberg 1966 bzw. 1968.

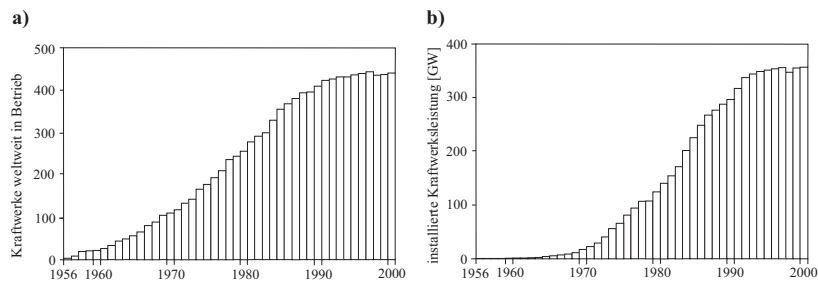


Abb. 2.3 a) Entwicklung der weltweit kommerziell betriebenen Kernkraftwerke
b) Weltweit kommerziell zur Verfügung stehenden Brutto-Kraftwerksleistung [8]

Es folgte eine starke Aufschwungphase der Kernenergie, die bis in die 80er Jahre hineinreichte (s. Abbildung 2.3). Durch die Bereitstellung leistungsstarker Reak-

toren Anfang der 70er Jahre wie z.B. Biblis A (1973), die eine ökonomisch konkurrenzfähige Stromerzeugung ermöglichten, und unter dem Eindruck der Ölpreiskrisen wurden große Kapazitäten - im Mittel Anlagen mit einer Leistung von $1000 \text{ MW}_{\text{el}}$ - geordert, die vielfach erst in den 80er Jahren fertiggestellt wurden. Seit den Unfällen in Three Mile Island (1979) und Tschernobyl (1986) ist die Akzeptanz der Kernenergie in weiten Bevölkerungskreisen stark gesunken und der weitere Ausbau der Kraftwerkskapazitäten weitgehend ins Stocken geraten. Aus Angst vor den radiologischen Folgen von Reaktorunfällen hat sich weltweit ein starker Widerstand gegen diese Form der Energieerzeugung formiert, der in mehreren Staaten, als jüngstes Beispiel ist hier Deutschland zu nennen, zu Ausstiegsbeschlüssen aus der Kernkraft geführt hat. Es ist zu erwarten, dass sich die Gesamtzahl der weltweiten Kernkraftwerke auch in den nächsten Jahren nicht wesentlich ändern wird. Der Zubau neuer Anlagen (Stand 08/2006: 28 Anlagen, P_{el} : $220 \text{ GW}_{\text{el}}$) - konkrete Pläne für die nähere Zukunft haben derzeit Japan, Korea, China, Taiwan, Frankreich, Finnland und einige osteuropäische Länder - wird weitgehend durch die Abschaltung unrentabler und überalterter Anlagen kompensiert werden.

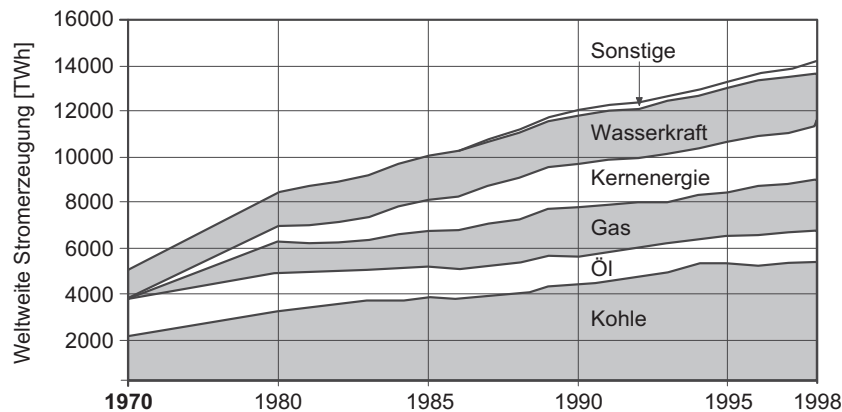


Abb. 2.4 Bruttostromerzeugung weltweit [9]

Mitte 2006 waren 442 Kernkraftwerke mit einer Gesamt-Nettoleistung von $370 \text{ GW}_{\text{el}}$ in Betrieb. Sie stellten mit 2.626 TWh ca. 16% der weltweiten Stromerzeugung bereit [8]. Dabei ist die Bedeutung der Kernenergie für die 31 Länder, die Kernkraftwerke besitzen, unterschiedlich hoch. Während der Anteil der nuklearen Stromerzeugung in den westlichen Industrienationen und einigen Staaten

der ehemaligen GUS auf einem hohen Niveau verharren wird - er reicht von 17% in Russland bis 77% in Frankreich bzw. 69% in Litauen - ist ein weiterer Ausbau in einigen Ländern mit derzeit geringem Kernkraftanteil geplant. Beispielsweise ist in China die Fertigstellung von 8 Anlagen innerhalb der nächsten 10 Jahre geplant, die die bestehenden Kapazitäten von ca. 2.200 MW_{el} vervierfachen werden.

2.3 Anforderungen an die zukünftige Kernenergienutzung

Eine zentrale Anforderung an die Sicherheitskonzeption von Kernreaktoren ist die Gewährleistung der Nachwärmeabfuhr. Nach dem Abschalten des Reaktors finden weiterhin β^- - und γ^- -Zerfälle der Spaltprodukte in den Brennelementen statt, die in Form von Wärmeenergie zu einer erheblichen Nachzerfallsleistung des Reaktors führen.¹

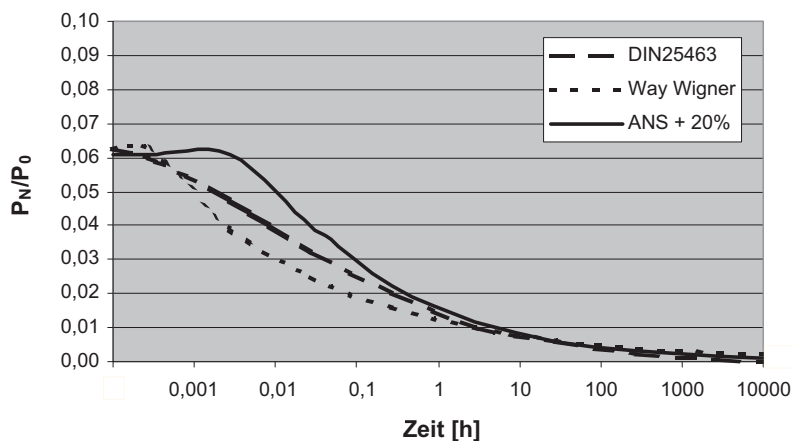


Abb. 2.5 Nachwärmeproduktion eines Reaktors

In Abbildung 2.5 ist der zeitliche Verlauf der nach drei verschiedenen Methoden berechneten Nachwärmeleistung relativ zur Nominalleistung eines Reaktors dargestellt. Unmittelbar nach dem Abschalten fallen ca. 6% und nach 10 Stunden

¹ Diese Nachwärmeproduktion bleibt für alle Zeiten erhalten, allerdings mit exponentiell abnehmender Tendenz. Sie muss also auch bei den Sicherheitsfragen bzgl. der Zwischen- und Endlagerung radioaktiver Stoffe berücksichtigt werden.

noch ca. 0,5% der Nominalleistung als Nachwärme an. Für einen konventionellen Druckwasserreaktor mit $P_{th} = 3800$ MW bedeutet dies, dass direkt nach der Beendigung der nuklearen Kettenreaktion noch ca. 230 MW Nachwärme produziert wird.

Ohne eine ausreichende Nachwärmeabfuhr würde ein Kernschmelzunfall stattfinden, der im Folgenden kurz skizziert wird:

Durch das Fehlen einer äußeren Wärmesenke heizt sich der Kern zunächst auf und das Wasser im Reaktordruckbehälter (RDB) beginnt zu verdampfen. Das gesamte System heizt sich auf, wobei ab ca. 950°C die exotherme Zirkonium-Wasser-Reaktion einsetzt, die zusätzlich zu einer Wärmefreisetzung führt, und Teile der Corestrukturen beginnen zu schmelzen. Die Brennstäbe platzen infolge des erhöhten, temperaturbedingten Innendrucks, und die Spaltgase werden in den RDB freigesetzt. Bei heutigen Druck- und Siedewasserreaktoren würden nach ca. 1 Stunde die Temperaturen in Teilbereichen des Reaktorcores auf ca. 2850°C ansteigen. Nach 1,5 Stunden ist das Core zusammengesmolzen und in die Bodenkalotte des Reaktordruckbehälters gefallen, wo das Corium einen Schmelzesee bildet. Im weiteren Verlauf schmilzt der RDB und das Containment wird stark geschädigt. Dies kann durch die eintretende Druckerhöhung, Dampf- und Wasserstoffexplosionen oder infolge des Durchschmelzens des Coriums durch das Bodenfundament geschehen, wodurch große Mengen an radioaktiven Spaltprodukten in die Umwelt gelangen. Die Folgen eines derartigen Unfalles sind sehr weitreichend. Neben den radiologischen Folgen für die Bevölkerung können weite Landstriche dauerhaft kontaminiert werden, so dass sie für den Menschen nicht mehr zu nutzen sind.

Die heutigen Sicherheitsstandards sehen für die Nachwärmeabfuhr mehrere redundante und diversitär ausgeführte Systeme vor. Damit soll sichergestellt werden, dass die Notkühlung weder durch Ausfälle von Teilsystemen (Einzelfehler) noch durch so genannte „Common-Mode-Ausfälle“ (Systemfehler) in ihrer Funktion beeinträchtigt werden. Allerdings besteht eine, wenn auch geringe Wahrscheinlichkeit, dass alle Wärmeabfuhrsysteme gleichzeitig ausfallen und der oben beschriebene Kernschmelzunfall eintritt.

Je nach Anlagentyp werden derzeit Häufigkeiten für das Eintreten eines Kernschmelzunfalles von $10^{-3}/a$ bis $10^{-6}/a$ angegeben (s. Abbildung 2.6). Um die Kerntechnik für die zukünftige Energieversorgung akzeptabel zu machen, muss die Sicherheit kerntechnischer Anlagen soweit verbessert werden, dass ein derartiger Unfall ausgeschlossen werden kann.

Es muss also das Ziel der Forschung sein, eine „katastrophenfreie“ Kerntechnik zur Verfügung zu stellen. Dabei bedeutet der Begriff „katastrophenfrei“, dass bei allen denkbaren Störfällen der Austritt von radioaktiven Spaltprodukten auf die

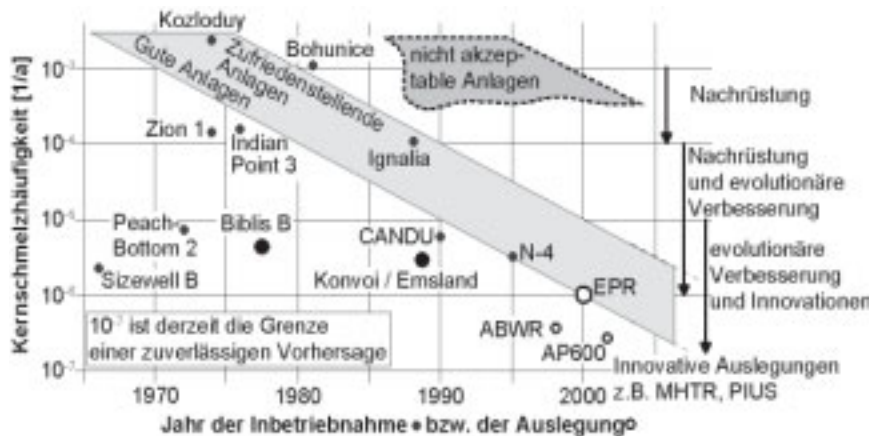


Abb. 2.6 Kernschmelzhäufigkeiten für verschiedene Kernreaktoren [11]

Anlage begrenzt bleibt. Dadurch werden gravierende Folgen für die Umgebung vermieden, wie z.B. Todesfälle, Evakuierungen, Umsiedlungen oder Vernichtung von Ernten [10].

Im Gesetz über die friedliche Nutzung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren (Atomgesetz AtG) aus dem Jahre 2000 heißt es hierzu im §7, Absatz 2a¹ [12]:

"Bei Anlagen zur Spaltung von Kernbrennstoffen, die zur Erzeugung von Elektrizität dienen, gilt die nach dem Stand von Wissenschaft und Technik erforderliche Vorsorge gegen Schäden durch die Errichtung und den Betrieb der Anlage getroffen ist, mit der Maßgabe, dass zur weiteren Vorsorge gegen Risiken für die Allgemeinheit die Genehmigung nur noch erteilt werden darf, wenn auf Grund der Beschaffenheit und des Betriebes 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; (...)"

Auf internationaler Ebene werden ähnliche Anforderungen gestellt. So nennt die International AtomEnergy Agency (IAEA) in ihren Empfehlungen für die Entwicklung neuer Reaktorkonzepte folgende Punkte [14], die berücksichtigt werden

¹ §7, Absatz 2a wurde mit dem Gesetzentwurf zur Änderung des Atomgesetzes gestrichen und ist in der aktuellen Form des Atomgesetzes nicht mehr enthalten [13]

sollen:

- die radiologischen Konsequenzen aller möglichen Auslegungsstürfälle müssen vernachlässigbar und innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen liegen
- schwere Auslegungsstürfälle dürfen keine schwerwiegenden radiologischen Auswirkungen haben
- die Wahrscheinlichkeit eines schweren Störfalles muss extrem klein sein

In Abbildung 2.7 sind mögliche Störungen des planmäßigen Betriebes kerntechnischer Anlagen anhand ihrer radiologischen Auswirkungen in der International Event Scale (INES) klassifiziert [15] und zur Verdeutlichung der verschiedenen Kategorien beispielhaft verschiedene Stürfälle bzw. Unfälle aufgeführt.

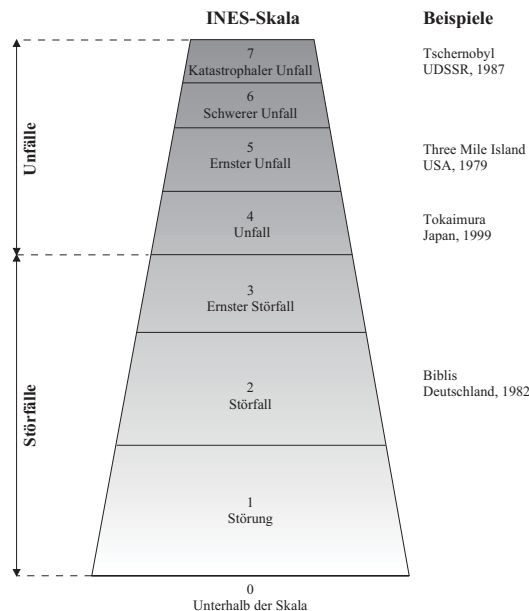


Abb. 2.7 International Event Scale (INES) [15]

Um die im deutschen Atomgesetz geforderten Vorgaben zu erfüllen, müssen bei zukünftigen Anlagen Ereignisse der Kategorien 4 - 7 gemäß der INES ausgeschlossen werden. Dies bedeutet, dass maximal ein ernster Störfall zugelassen wird, bei dem ein weitgehender Ausfall der gestaffelten Sicherheitsvorkehrungen eintritt. Die dabei auftretenden schweren Kontaminationen im Inneren der Anlage

können akute Gesundheitsschäden des Bedienpersonals nach sich ziehen, dürfen jedoch nur zu einer Strahlenexposition der Bevölkerung führen, die lediglich einen Bruchteil des natürlichen Wertes erreicht.

Das heißt, dass ein langfristiger und sicherer Einschluss der radioaktiven Spaltprodukte in der Anlage nur gewährleistet ist, wenn die Abschaltung der nuklearen Kettenreaktion sichergestellt ist, der unkritische Zustand der Anlage aufrechterhalten wird und die Nachzerfallswärme sicher abgeführt wird [16]. Dies setzt voraus, dass die von Kugeler [17] beschriebenen Stabilitätskriterien für kerntechnische Anlagen permanent eingehalten werden.

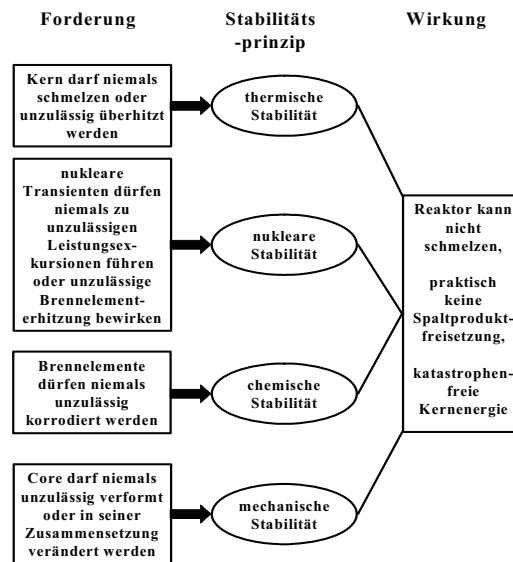


Abb. 2.8 Stabilitätskriterien für ein nicht schmelzbares Core [17]

Im Einzelnen verlangen die vier Stabilitätskriterien Folgendes:

Die Einhaltung der thermischen Stabilität erfordert eine selbsttätige Nachwärmefuhr, was bedeutet, dass ein nicht schmelzender Kern bzw. die Vermeidung der Überhitzung der Anlage bei allen denkbaren Störfällen gewährleistet ist. Das Reaktorsystem muss dementsprechend eine ausreichend große Wärmekapazität aufweisen und die Wärmetransportkette von dem Reaktorcore zu der nach außen liegenden Wärmesenke muss kurze Wärmetransportwege und Strukturen mit einer möglichst hohen Wärmeleitfähigkeit besitzen.

Weiterhin müssen Leistungsexkursionen infolge von nuklearen Transienten sicher beherrscht werden. Dies kann durch die Auslegung eines Systems mit negativen Temperaturkoeffizienten erreicht werden. Der so genannte nukleare Doppellereffekt bewirkt, dass die kurzzeitige Steigerung der Brennstofftemperaturen durch eine Reaktivitätsstörung eine erhöhte Resonanzabsorption des ^{238}U nach sich zieht. Infolge dessen sinkt die Kritikalität des Systems und der Neutronenfluss im Reaktor nimmt ab. Die Reaktorleistung und die Brennstofftemperaturen reduzieren sich und die Anlage wird durch diese Selbstregelung wieder in einen stabilen nuklearen Zustand überführt.

Die chemische Stabilität fordert, dass die Spaltproduktbarrieren nur soweit durch Korrosion oder chemische Wechselwirkungen mit den Arbeitsmedien des Reaktors und dessen Strukturmaterialien geschädigt werden, dass ihre Sicherheitsfunktionen nicht beeinträchtigt werden.

Gleiches gilt ebenfalls für die Anforderungen an die mechanische Integrität. In jedem Anlagenzustand muss die strukturelle Stabilität der Brennelemente und des Reaktorcores gesichert sein. Dies umfasst sowohl die ausreichende Dimensionierung der einzelnen Komponenten gegen störfallbedingte, mechanische Belastungen (z.B. mechanische Spitzenlasten durch schlagartige Druckentlastung des Reaktordruckbehälters) als auch die Berücksichtigung der sich ändernden Materialeigenschaften (z.B. abnehmende mechanische Festigkeitswerte durch erhöhte Temperaturen, Versprödung metallischer Werkstoffe durch Neutronenbestrahlung).

Diese Nachweise können für bestehende Reaktorkonzepte häufig nicht erbracht werden. Während für die Einzelkomponenten des Reaktorcores die mechanische Integrität durch den Einsatz von Werkstoffen mit relativ konstanten Materialkennwerten bis in den Hochtemperaturbereich hinein verhältnismäßig einfach zu erbringen ist, müssen bei der Bewertung des Gesamtsystems komplexe chemische Wechselwirkungen mit in Betracht gezogen werden. Abbildung 2.9 zeigt exemplarisch die Wechselwirkungen und Schmelzvorgänge für den Kern eines konventionellen Druckwasserreaktors in Abhängigkeit der Temperatur. Schon unterhalb von 1000°C kommt es zur Ausbildung von Eutektika der verschiedenen Legierungselemente der Corematerialien. Wichtig für die sicherheitstechnische Auslegung ist hierbei, dass die Bildungstemperatur dieser Eutektika niedriger ist als die Schmelztemperatur der Einzelkomponenten (z.B. $T_{\text{schmelz, Stahl}} \sim 1450^\circ\text{C}$, $T_{\text{eutekt, Stahl/Inconel}} \sim 940^\circ\text{C}$) und dass somit das Versagen der strukturellen Integrität schon bei relativ geringen Temperaturen einsetzt.

Die Anforderungen an die Werkstoffe, die in einem Reaktorkern zum Einsatz kommen, lauten zum einen, dass ihr mechanisches Eigenschaftsprofil über einen möglichst großen Temperaturbereich beibehalten wird. Des Weiteren müssen die

eingesetzten Werkstoffpaarungen sich chemisch inert gegeneinander verhalten bzw. ihre Wechselwirkung darf nur sehr gering sein oder muss nach kurzer Zeit selbstständig zum Stillstand kommen (z.B. durch Ausbildung von Passivierungsschichten).

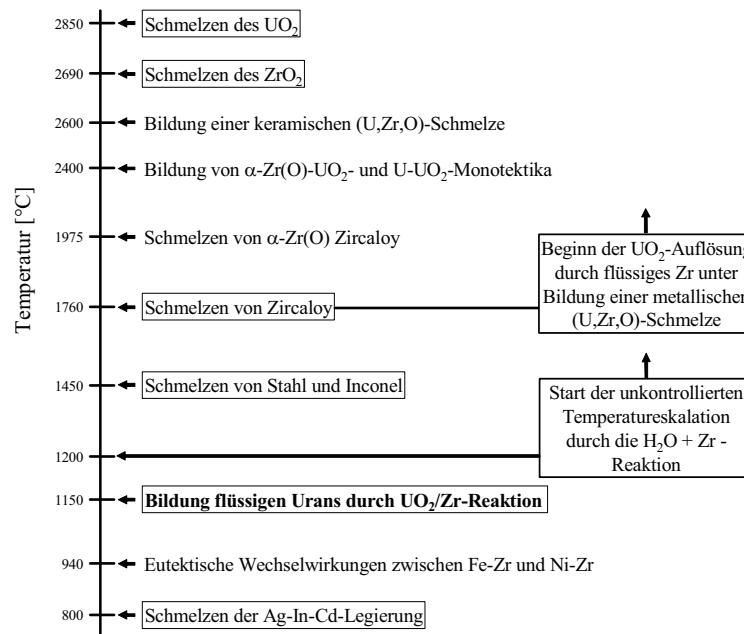


Abb. 2.9 Wechselwirkungen und Schmelzvorgänge beim Aufheizen eines Reaktorkerns [19], [20]

2.4 Übersicht aktueller Reaktorkonzepte

Zur Realisierung dieser Ziele werden in der Reaktortechnik im Wesentlichen drei Richtungen verfolgt (s. Abbildung 2.10).

Bei den evolutionär bzw. revolutionär passiven Systemen wird der angestrebt, die Eintrittswahrscheinlichkeit einer katastrophalen Kernschmelze zu verringern, ohne sie allerdings grundsätzlich ausschließen zu können. Durch die Nutzung von passiven Funktionen bei der Störfallbeherrschung, wie z.B. Schwerkraft, Wärmeleitung oder Konvektion, wird versucht, eine Verlängerung der Karenzzeit herbeizuführen. Diese Konzepte weisen im Allgemeinen geringere Leistungsdichten

und dadurch eine höhere thermische Trägheit sowie höhere leistungsbezogene Kühlmittelmengen auf. Als ein typischer Vertreter dieser Entwicklungsrichtung ist der 600 MW_{el} - Druckwasserreaktor AP 600 der Firma Westinghouse Electric Corporation zu nennen, der in Kapitel 2.4.1 näher beschrieben wird.

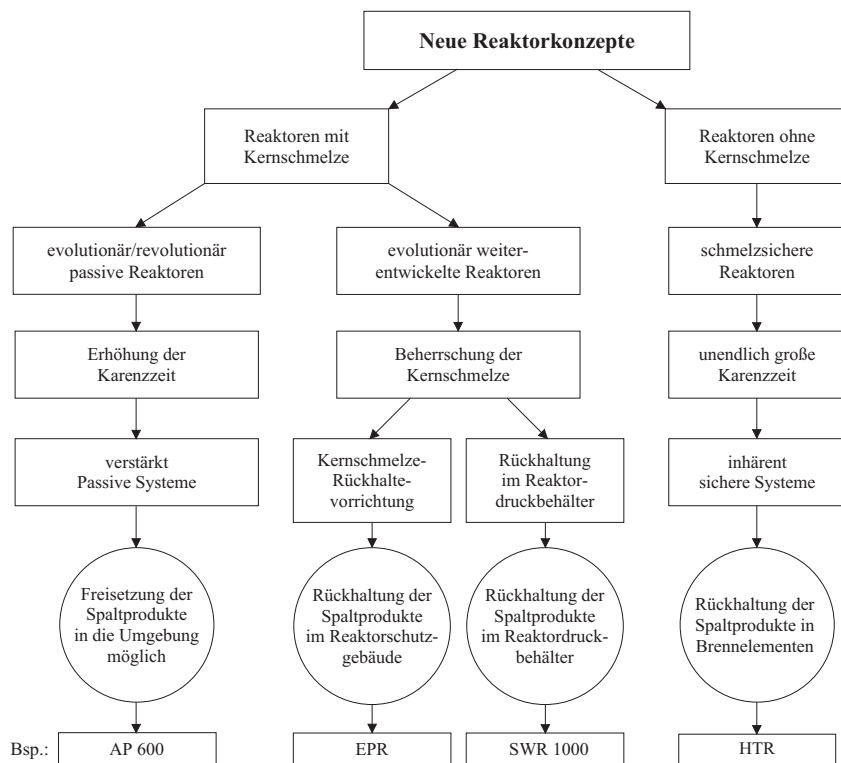


Abb. 2.10 Neue Reaktorkonzepte [17]

Evolutionäre Reaktorkonzepte erreichen eine Erhöhung des Sicherheitsstandards durch Weiterentwicklung erprobter Reaktorsysteme. Durch die Nutzung der Betriebserfahrung und unter Einbeziehung der technischen Neuerungen, z.B. auf dem Gebiet der Leitetchnik oder der Containmentauslegung, sollen die Auswirkungen eines schweren Störfalles auf die Anlage selbst beschränkt bleiben. Beispiele für diese Entwicklungsrichtungen sind zum einen der European Pressurized Water Reactor (EPR), dessen Sicherheitskonzeptionierung unter anderem den

Einsatz eines Core-Catchers vorsieht, der die Kernschmelze innerhalb des Containments zurückhalten soll, und zum anderen der Siedewasserreaktor SWR 1000, bei dem die Rückhaltung der Kernschmelze schon im Reaktordruckbehälter erfolgen soll.

Schmelzsichere Reaktoren hingegen sind derart konzipiert, dass die Nachzerfallswärme selbsttätig, also auch bei Ausfall jeglicher aktiver Kühlung, abgeführt wird, ohne dass unzulässig hohe Brennstofftemperaturen auftreten. Die bei allen anderen Reaktorkonzepten nicht auszuschließende Möglichkeit einer Kernschmelze wird durch inhärent sichere Auslegung der Anlage vermieden und somit der sichere Einschluss der radioaktiven Spaltprodukte innerhalb der Anlage gewährleistet. Ein Vertreter dieses Reaktortyps ist der Hochtemperaturreaktor (HTR), bei dem die Nachzerfallswärme ohne den Einsatz aktiver Sicherheitssysteme allein durch Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Konvektion abgeführt wird.

2.4.1 AP 600

Bei dem AP 600 handelt es sich um einen Druckwasserreaktor, der durch Verbesserungen des Sicherheitsbehälters und der Nachwärmeabfuhr eine Reduzierung der Eintrittswahrscheinlichkeit einer Kernschmelze erzielt.

Durch die Auslegung als 2-Loop-Anlage, bei der jeweils zwei Primärkühlmittelpumpen unterhalb der beiden Dampferzeuger angebracht sind, kann der Rohrleitungsaufwand des AP 600 gegenüber konventionellen Druckwasserreaktoren verringert werden. Der Primärkreis ist durch einen stählernen Sicherheitsbehälter gekapselt, der wiederum von einem Betongebäude umgeben ist. Dadurch ist es möglich, den Sicherheitsbehälter im Bedarfsfall längerfristig durch Naturzug zu kühlen. Man nutzt zur Nachwärmeabfuhr die Naturkonvektion der Luft, die von außen in den Zwischenraum zwischen dem Sicherheitsbehälter und der Betonhülle geführt und durch die Decke des Betonbehälters wieder an die Umgebung abgeführt wird. Der gleiche Effekt wird auch bei der Wärmeabfuhr durch die Kühlloops angewendet. Die anfallende Nachwärme wird an die Wärmetauscher abgegeben, die sich im Brennelementwechselbecken befinden, und durch Verdampfung und Kondensation an den kälteren Einbauten des Sicherheitsbehälters verteilt. Die Injektion von boriiertem Wasser in den Sicherheitsbehälter zwecks Druckminderung in der dortigen Atmosphäre erfolgt durch Gravitation, so dass der Einsatz von Fremdenergie vermieden wird. Dieses Prinzip wird auch bei der Wasserkühlung des Sicherheitsbehälters angewendet. Die Wasserreservoirs für die Sprüheinrichtung befinden sich im oberen Bereich der Betonhülle, wodurch auf zusätzliche Aggregate verzichtet werden kann.

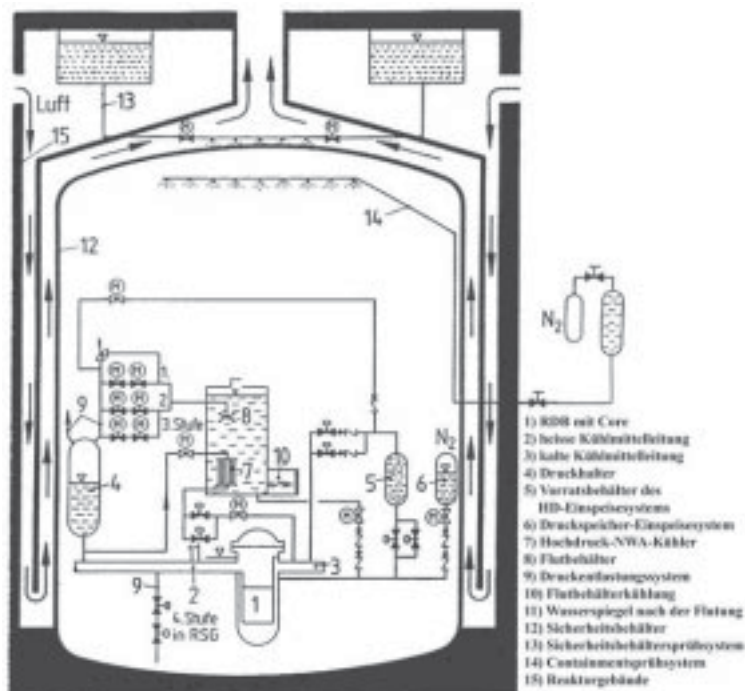


Abb. 2.11 Sicherheitseinrichtungen des AP 600 [25]

Durch diese Maßnahmen ist in den ersten 72 Stunden nach dem Eintreten eines Störfalles die Nachwärmeabfuhr gesichert und keine Eingriffe in das System von außen nötig. Allerdings werden bei diesem Konzept keine Vorrichtungen gegen eine einmal eingetretene Kernschmelze getroffen, so dass der AP 600 den Anforderungen der „katastrophenfreien“ Kerntechnik nicht genügt.

2.4.2 European Pressurized Reactor (EPR)

Der EPR wurde von den Firmen Framatome und Siemens auf Basis bestehender Druckwasserreaktoren entwickelt und für eine Leistung von ca. 1500 MW_{el} ausgelegt. Als wesentliche Neuerungen dieses Systems sind das doppelschalige Containment, eine Kernr ckhaltevorrichtung (Core-Catcher) und Systeme zur Beherrschung des im Containment entstehenden Wasserstoffs zu nennen.

Die innere, ca. 1 m dicke Spannbetonh lle ist gegen den Druckaufbau, der bei

klassischen Kühlmittelverluststürfällen oder bei Kernschmelzen entsteht, ausgelegt. Die äußere Stahlbetonhülle schützt die Anlage gegen Einwirkungen von außen, wie z.B. Druckwellen oder Flugzeugabstürze. Der Zwischenraum des doppelschaligen Containments wird unter ständigem Unterdruck gehalten, um eventuelle Leckagen des Primärcontainments vor der Abgabe in die Atmosphäre einer Filteranlage zuzuführen [22].

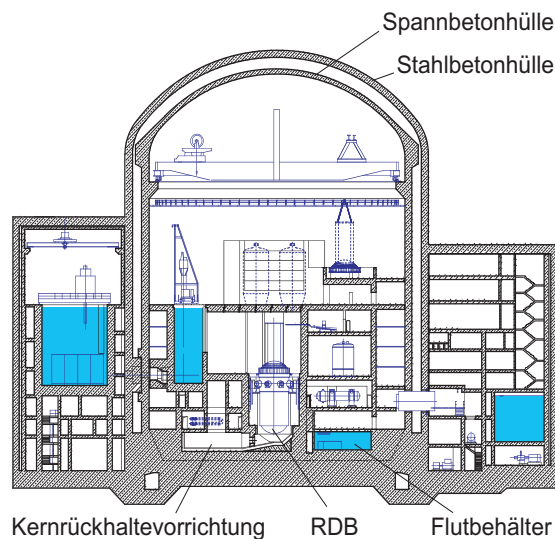


Abb. 2.12 European Pressurized Reactor (EPR) [18]

Im Falle einer Kernschmelze kann der Druck im Primärkreis auf < 20 bar zur Entlastung des Reaktor Druckbehälters und seiner Abstützungen begrenzt werden. Nach dem eventuellen Schmelzen des RDB wird die Kernschmelze zunächst in der Reaktorgrube gesammelt und anschließend in den Core-Catcher geleitet. Diese ca. 170 m^2 große Ausbreitungsfläche ist zum Schutz gegen ein Durchdringen der Schmelze in den Untergrund mit hochtemperatur- und korrosionsbeständigen keramischen Opferschichten ausgekleidet. Die Kühlung erfolgt zum einen über den Boden des Core-Catchers und zum anderen durch die passive Flutung mit Wasser aus den Vorratsbehältern. Während des gesamten Vorganges (Schmelzen des Reaktorcores einschließlich des RDB und Ausbreiten der Schmelze) werden große Mengen Wasserstoff freigesetzt, die mit Hilfe von 40 katalytischen Rekombinatoren kontrolliert werden sollen. Als Ziel wird eine Begrenzung der Wasserstoffkonzentration im Containment auf 10% angestrebt.

Allerdings bestehen im Zusammenhang mit diesem Reaktorkonzept noch offene Fragen hinsichtlich der eingesetzten Sicherheitseinrichtungen. Noch nicht eindeutig ist beispielsweise die langfristige Funktionstüchtigkeit des Core-Catchers unter werkstofftechnischen Gesichtspunkten erwiesen. Weiterhin muss der Nachweis erbracht werden, dass die Gefahr von Dampf- und Wasserstoffexplosionen tatsächlich durch die eingesetzten Sicherheitsmaßnahmen beherrscht werden können und dass die Freisetzungsrates auch über lange Zeiträume auf maximal 10^{-5} des Spaltproduktinventars begrenzt bleibt.

2.4.3 SWR 1000

Der SWR 1000 wurde mit der Vorgabe entwickelt, die Sicherheitsqualität im Vergleich zu konventionellen Siedewasserreaktoren durch den Einsatz passiver Systeme deutlich zu erhöhen.

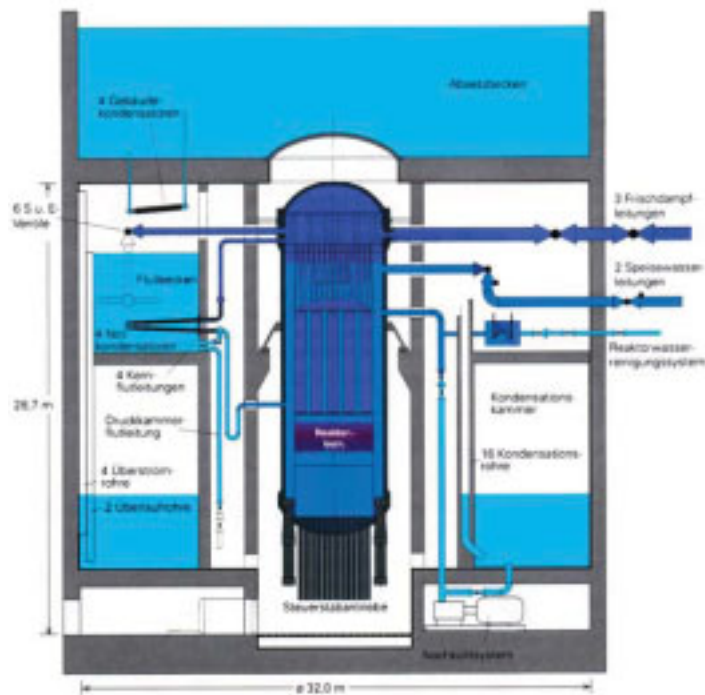


Abb. 2.13 SWR 1000 [21]

Dazu wurden speziell passiv wirkende Sicherheitseinrichtungen entwickelt. Die in den Flutbecken angeordneten Notkondensatoren sind ohne Absperrung mit dem RDB verbunden und werden nur durch einen fallenden Füllstand innerhalb des RDB aktiviert. Sie dienen der Nachwärmeabfuhr aus dem Reaktordruckbehälter und teilweise der diversitären Druckentlastung der Sicherheits- und Entlastungsventile (S-E-Ventile). Weiterhin befinden sich im Sicherheitsbehälter Kondensationskammern, die im Störfall als Wärmesenke dienen und für die aktive Nachspeisung des Wasservorrates im RDB durch das Niederdruck-Nachspeisesystem verwendet werden. Im Falle einer Kernschmelze wird zunächst der den RDB umgebende Raum passiv durch die Flutbecken mit Wasser befüllt. Durch die Außenkühlung des RDB soll die Kernschmelze innerhalb des Behälters zurückgehalten werden. Entstehender Dampf kondensiert an den Gebäudekondensatoren, die die Wärme passiv aus dem Sicherheitsbehälter an das Absetzbecken abgeben. Das dortige Wasserreservoir stellt für ca. 7 Tage die Nachwärmeabfuhr sicher und muss anschließend neu befüllt werden. Die Gefahr einer Wasserstoffexplosion infolge der Zirkon-Wasser-Reaktion wird durch Inertisierung des Sicherheitsbehälters vermieden [23].

Probabilistische Sicherheitsbewertungen haben für den SWR 1000 eine integrale Kernschmelzhäufigkeit von $1,1 \cdot 10^{-7}/a$ ergeben, was deutlich niedriger ist als bei herkömmlichen Reaktoren, die sich im Wesentlichen auf aktive Sicherheitssysteme stützen. Jedoch sind für eine langfristige Sicherstellung der Nachwärmeabfuhr auch bei diesem System aktive Maßnahmen nötig [22].

2.4.4 HTR

Hochtemperaturreaktoren sind derart ausgelegt, dass eine langfristige, passive Nachwärmeabfuhr auch bei einem totalen Kühlmittelverlust sichergestellt ist und somit ein Kernschmelzen verhindert wird.

Das Sicherheitsprinzip dieses Typs wird am Beispiel des HTR-Modul der Firma Siemens (s. Abbildung 2.14) verdeutlicht. Der Reaktor verfügt über eine vergleichsweise geringe thermische Leistung von $200 \text{ MW}_{\text{therm}}$ und einer Kernleistungsdichte von $3 \text{ MW}/\text{m}^3$ (typische Werte für DWR: $100 \text{ MW}/\text{m}^3$ und für SWR: $50 \text{ MW}/\text{m}^3$). Als wärmeübertragendes Medium wird Helium verwendet, das von oben her das Core durchströmt und anschließend durch die Koaxialleitung dem Dampferzeuger zugeführt wird. Die kugelförmigen Brennelemente bestehen aus einer Graphitmatrix, in die mehrfach beschichtete UO_2 -Partikel, so genannte „Coated Particles“, eingebettet sind. Charakteristisch für diese Coated Particles ist ihre sehr gute Temperaturbeständigkeit. Sie begrenzt die Spaltproduktfreisetzung aus den Brennelementen auf 10^{-5} des Inventars bis zu Temperaturen von ca.

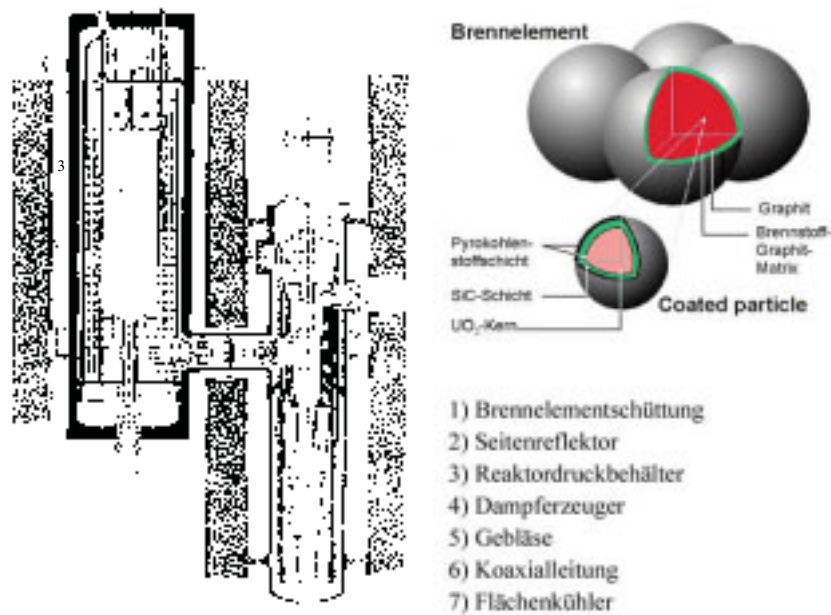


Abb. 2.14 Konzept der HTR-Modul-Anlage [24]

1600°C. Im Falle eines extremen Störfalles wird die Nachwärme vollkommen passiv durch Konvektion, Wärmestrahlung und -leitung aus dem Core abgeführt, so dass an den heißesten Stellen maximal 1500°C erreicht werden. Die Selbstabschaltung des Reaktors bei Leistungs- oder Temperaturexkursionen wird durch den in allen Anlagenzuständen negativen Temperaturkoeffizienten sichergestellt [25].

Bei einem entsprechend ausgelegten Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktor kann also ein Kernschmelzen mit einer weiträumigen Spaltproduktfreisetzung selbst bei Ausfall aller aktiven Sicherheitssysteme ausgeschlossen werden. Man kann diese Art der Technik als „katastrophenfrei“ bezeichnen, da die Folgen eines Störfalles auf die Anlage beschränkt bleiben und es keine negativen Einwirkungen auf die Umgebung gibt.

3 Das modifizierte Brennelementkonzept eines Druckwasserreaktors

3.1 Bisherige Arbeiten

Ein Ansatz, die Sicherheitseigenschaften von Druckwasserreaktoren zu erhöhen, um den in Kapitel 2.3 beschriebenen Stabilitätskriterien gerecht zu werden, ist bei Kugeler et al. [26] vorgestellt worden.

Als Basis dient ein Druckwasserreaktor der Konvoi-Baureihe mit einer Leistung von 1300 MW_{el} der Firma Siemens. Eine Auswahl wesentlicher Kenndaten ist in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tab. 3.1 Wesentliche thermohydraulische Daten eines DWR mit modifizierten Brennelementen

thermische Reaktorleistung	1900 MW
Kühlmittelsystemdruck	158 bar
Druckverlust über die aktive Brennstablänge	1,15 bar
Gesamtkühlmitteldurchsatz	9600 kg/s
mittlere Wärmestromdichte	28,0 W/cm ²
maximale Wärmestromdichte	70,1 W/cm ²
mittlere Stableistung	125,6 W/cm
maximale Stableistung	313,9 W/cm
Kühlmitteleintrittstemperatur	291°C
mittlere Kühlmittelaustrittstemperatur	326°C
maximale Hüllrohrtemperatur	351°C
maximale Brennstabtemperatur bei 100% Last	1480°C
115% Last	1730°C
Sicherheitsfaktor gegen örtliches Filmsieden bei 115% Last	1,6

Die thermische Leistung des modifizierten Reaktors wurde im Rahmen der Auslegungsrechnungen auf 1900 MW_{therm} begrenzt, was einer gemittelten Kernlei-

stungsdichte von ca. 50 MW/m^3 entspricht. Die Festlegung der thermodynamischen Betriebsparameter Betriebsdruck, Kühlmiteleintritts- und -austrittstemperatur entspricht den üblichen Daten heutiger Leichtwasserreaktoren. Analog zu heutigen Konvoi-Reaktoren besteht der Reaktorkern aus einer zylindrischen Anordnung von 193 Brennelementen. Jedes Brennelement besitzt eine quadratische Grundfläche von $229,6 \text{ mm} \times 229,6 \text{ mm}$, die aktive Brennstablänge beträgt 3920 mm . Die neutronenphysikalischen Verhältnisse im modifizierten Reaktorkern machen die Wahl eines Dreieckgitters für die Stabanordnung im Brennelement erforderlich, wodurch auch bei niedrigen Kühlmitteltemperaturen negative Voidkoeffizienten sichergestellt werden können.

Eine wesentliche Neuerung des vorgestellten Konzeptes liegt in der Gestaltung der Brennstäbe (s. Abb. 3.1). Bei derzeitig eingesetzten Lösungen sind die Brennstäbe als Zirkalloy-Hüllrohre ausgeführt, in denen der Brennstoff in Form von gesinterten UO_2 -Pellets gasdicht verschweißt sind. Das innovative Brennelementkonzept sieht die Verwendung von Siliziumcarbid (SiC) als Kapselung für die UO_2 -Hohlpellets vor. Wie die meisten Ingenieurkeramiken weist SiC eine sehr gute Hochtemperaturbeständigkeit und -festigkeit bei gleichzeitig guter Korrosionsbeständigkeit auf, wodurch es sich als Strukturwerkstoff für den Einsatz in Druckwasserreaktoren sehr gut eignet¹.

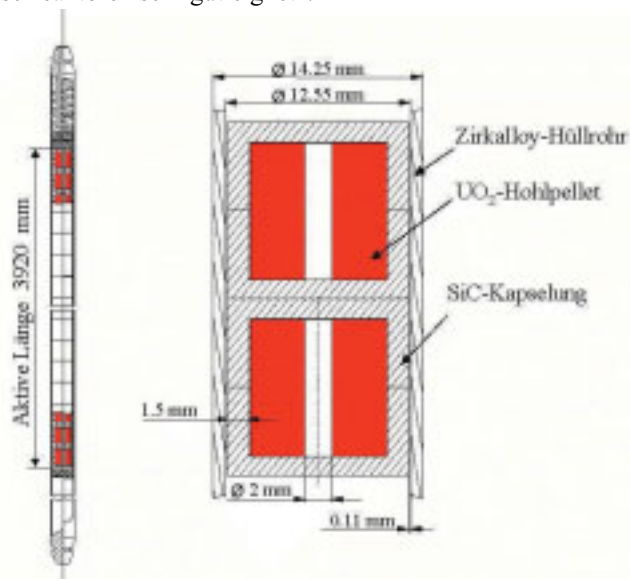


Abb. 3.1 Brennstab des modifizierten Druckwasserreaktorbrennelementes

¹ Genauere Angaben zu dem Eigenschaftsprofil und den Werkstoffkennwerten von Siliziumcarbid sind in Kapitel 3.2 aufgeführt.

Durch die oben genannten Maßnahmen ist eine sehr sichere Kernauslegung möglich. Starke Reaktivitätstransienten können sicher beherrscht werden. Die Maximaltemperaturen im Brennstoff während des Normalbetriebes sind im Vergleich zu konventionellen Anlagen geringer und durch die Kapselung des Brennstoffes können die chemischen Wechselwirkungen des UO_2 mit dem Hüllrohrwerkstoff Zirkalloy weitgehend vermieden werden. Durch die zusätzliche Barriere wird die Austrittswahrscheinlichkeit von Spaltprodukten aus den Brennstäben sowohl im Störfall als auch bei der Endlagerung deutlich verringert. Die Reduzierung der Kernleistungsdichte und die Einbringung von zusätzlichen Wärmespeichermassen in Form der keramischen Brennstoffkapselung bewirken eine deutliche Verlängerung der Karenzzeit im Störfall.

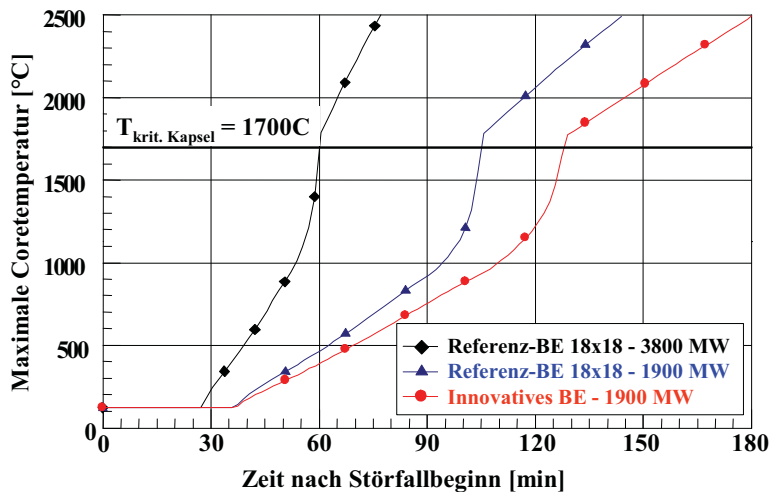


Abb. 3.2 Maximale Brennstofftemperaturen bei vollständigem Kühlmittelverlust [27]

Abb. 3.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Brennstofftemperaturen des vorgestellten Brennelementkonzeptes bei einem totalen Kühlmittelverlust und einem Ausfall der aktiven Nachwärmeabfuhr. Nach dem Verdampfen des Wassers im Kern des Reaktors würde bei dem herkömmlichen Referenz-Brennelement (Referenz-BE) nach ca. 1 Stunde die kritische Kapseltemperatur von 1700°C , bei dem die keramische Umhüllung versagt und eine vollständige Kernschmelzen eintritt, erreicht werden. Für das modifizierte Konzept kann diese Zeit auf ca. 2,3 Stunden verlängert werden. Es wird jedoch auch deutlich, dass die Forderung hinsichtlich der thermischen Stabilität - das Reaktorcore darf niemals schmelzen oder unzulässig überhitzt werden - nicht erfüllt werden.

3.2 Siliziumcarbid (SiC) als Kapselwerkstoff

Da die Kapselung des Brennstoffes neben der reduzierten Kernleistungsdichte der zentrale Unterschied zu konventionellen Reaktorkonzepten ist, wird im Folgenden vertiefend auf die Eignung von SiC als Strukturmaterial eingegangen.

Keramische Materialien stellen häufig interessante Alternativen zu metallischen Legierungen als Strukturwerkstoffe dar und werden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils in vielen kerntechnischen Bereichen verwendet. Speziell bei SiC wurden die herausragenden Werkstoffeigenschaften bei der Entwicklung und dem Betrieb von HTR-Brennelementen genutzt, wo es als Beschichtungsmaterial für die „Coated-Particles“ den sicheren Einschluss der Spaltprodukte in den Brennelementen bis zu Temperaturen von 1600°C ermöglicht und dadurch einen wesentlichen Beitrag zur Realisierung des inhärenten Sicherheitskonzeptes dieses Anlagentyps leistet.

Siliziumcarbid zeichnet sich durch eine sehr gute Hochtemperaturfestigkeit, eine hervorragende Wärmeleitfähigkeit, einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und demzufolge durch eine gute Temperaturwechsel- bzw. Thermoschockbeständigkeit aus. Ferner ist Siliziumcarbid in oxidierenden Medien bis ca. 1700°C einsetzbar und besitzt eine bemerkenswert hohe chemische Beständigkeit in aggressiven Medien. Für den Einsatz in Leistungsreaktoren ist insbesondere der geringe Neutronenabsorptionsquerschnitt von Vorteil.

Im Weiteren werden die Materialeigenschaften dieser Ingenieurkeramik in Abhängigkeit der jeweiligen Qualität genauer beleuchtet und das Werkstoffverhalten unter Neutronenbestrahlung dargestellt.

3.2.0.1 Herstellungsverfahren

Siliziumcarbid gehört zu der Gruppe der Nichtoxidkeramiken und ist eine in der Natur nicht vorkommende Verbindung. Das mengenmäßig bedeutsamste Verfahren zur Herstellung von SiC ist das Acheson-Verfahren. Quarzsand und Petrolkoks werden in einem elektrischen Widerstandsofen erschmolzen und bei Temperaturen zwischen 2000°C und 2300°C findet folgende Reaktion statt:



Diese endotherme Reaktion (Enthalpiedifferenz $\Delta H = 528 \text{ kJ/mol}$) ist keine reine Festkörperreaktion, da durch die Anwesenheit von gasförmigen Silizium und Kohlenwasserstoffverbindungen noch Zwischenreaktionen erfolgen. Das nach diesem Verfahren anfallende Siliziumcarbid mit einer Reinheit von 98-99% wird anschließend mechanisch zu submikronfeinem Pulver, dem Ausgangsstoff für den Formgebungsprozess, gemahlen [29].

Wie die meisten nichtoxidischen Hartstoffe besitzt SiC aufgrund des hohen kovalenten Bindungsanteils eine nur geringe Sinteraktivität. Durch das Fehlen der

thermisch aktivierbaren Ionenbeweglichkeit, welche eine Grundvoraussetzung für die Verdichtung durch Sinterung ist, war es lange Zeit nicht möglich, die exzellenten Eigenschaften des SiC, wie beispielsweise die chemische und thermische Stabilität, in befriedigender Weise auf die Herstellung von Formkörpern zu übertragen. Erst durch die Dotierung des SiC-Pulvers ist es gelungen, Formkörper mit einem SiC-Anteil von ca. 99% Reinheit und weniger als 5% Porosität herzustellen. Zuvor wurde versucht, durch verschiedene Brennverfahren und Zugabe von Sinterhilfsmitteln (im Wesentlichen Bor oder Aluminium) dieses Ziel zu erreichen [31].

Tab. 3.2 Eigenschaften ausgewählter SiC-Varianten [29], [31]

	Einheit	SSiC	SiSiC	HPSiC	HIPSiC	HIPSSiC
Dichte ρ	[g/cm ³]	3,12	3,04	3,21	3,21	3,04
E-Modul	[GPa]	410	360	450	550	450
Porosität	%	<1	<0,1	>1*	~0	~0
Poisson-Zahl ν	-	0,16	0,17	0,16	0,16	0,16
Biegefestigkeit σ_{4PB}	[MPa]					
bei RT		410	360	650	650	540
bei 1370°C		410	-	650	530	460
Wärmeausdehnungskoeffizient α (RT bis 1000°C)	[10 ⁻⁶ /K]	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
Weibull-Modul m	-	7-10	7-10	7-10	11-14	11-14
Wärmeleitfähigkeit λ	[W/mK]					
bei RT		110	150	130	120	120
bei 1000 °C		50	50	45	50	45
spez. Wärmekapazität c_p	[J/kgK]	0,6	0,6	0,6	0,6	

* gasdicht

Je nach Herstellungsverfahren der Formkörper werden folgende SiC-Varianten unterschieden:

- rekristallisiertes SiC (RSiC)
- nitridgebundenes bzw. oxynitridgebundenes SiC
- reaktionsgesintertes SiC (SSiC, RBSiC)
- reaktionsgebundenes SiC (SiSiC)
- heißgepresstes oder druckgesintertes SiC (HPSiC)
- heißisostatisch gepresstes SiC (HIPSiC)
- reaktionsgesintertes, heißisostatisch nachverdichtetes SiC (HIPSSiC)

Sowohl rekristallisiertes als auch (oxy)nitridgebundenes SiC haben zwar den Vorteil einer exzellenten Thermoschockbeständigkeit und der schwindungsfreien Formgebung, verfügen aber aufgrund ihrer hohen Porosität (ca. 15%) nicht über

die benötigten Festigkeitseigenschaften. Die SiC-Varianten, die diese Anforderung erfüllen, sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Reaktionsgebundenes SiC wird durch Infiltration eines Formkörpers aus SiC und Kohlenstoff mit metallischem Silizium hergestellt. Durch die Reaktion des Siliziums mit dem Kohlenstoff entsteht eine SiC-Bindungsmatrix, deren Hohlräume mit metallischem Silizium gefüllt sind (6-15%). Die maximale Einsatztemperatur dieses Werkstoffes ist durch den Schmelzpunkt des Siliziums auf ca. 1380°C begrenzt, da bei höheren Temperaturen die Festigkeit der Bindungsmatrix drastisch abfällt, wodurch RSiC als Kapselwerkstoff ausscheidet.

Im Rahmen der weiteren Betrachtungen wird SSiC berücksichtigt. Die heißsostatisch gepressten SiC-Varianten sind zwar ebenfalls für den Einsatz als Kapselwerkstoff geeignet, aber SSiC erfordert von allen gesinterten Varianten den geringsten Herstellungsaufwand.

Voraussetzung für das drucklose Sintern ist ein ultrafeines, hochreines SiC-Pulver (mittlere Korngröße $< 1 \mu\text{m}$), um die spezifische Oberflächenenergie zu erhöhen. Zur weiteren Erhöhung der Sinterfähigkeit wird das Pulver mit Elementen dotiert, die eine Erniedrigung der Korngrenzenenergie bewirken. Zu diesen Sinteradditiven zählen Kohlenstoff, Bor, Aluminium und deren Verbindungen, z.B. Borkarbid, Aluminiumoxid. Der Herstellungsprozess umfasst die Pulveraufbereitung mit den Sinteradditiven, die Herstellung des Granulates, die Formgebung mit einem geeigneten Verfahren (Pressen, Schlickergießen, Spritzgießen), den Sinterbrand und schließlich die Nachbearbeitung. Die Sinterung erfolgt bei Temperaturen zwischen 2000°C und 2100°C in Schutzgasatmosphäre. Durch dieses Verfahren wird ca. 98% der theoretischen Dichte erreicht.

3.3 Prinzipielle Vorteile des Konzeptes

Zusammenfassend weist das innovative Brennelement mit keramisch gekapselten Brennstoffpellets bei gleichzeitig reduzierter Kernleistungsdichte folgende sicherheitstechnische Vorteile auf:

- Implementierung einer zusätzlichen Spaltproduktbarriere
- Erhöhung der Karenzzeit bei einem totalen Kühlmittelverluststörfall und Störung der Nachzerfallswärmeabfuhr
- Reduzierung der maximal auftretenden Brennstofftemperaturen und dadurch Senkung der thermischen Beanspruchung
- Vermeidung von eutektischen Wechselwirkungen von UO_2 und dem Claddingmaterial Zirkalloy

Die Wirkung der zusätzlichen Spaltproduktbarriere kommt in allen Anlagenzuständen zum Tragen. Während des Normalbetriebes kann es vereinzelt zu einer Kontamination des Primärkreises mit Spaltprodukten durch platzende Brennelementstäbe kommen, was durch die keramische Kapselung der Brennstoffpellets bei diesem Anlagenkonzept verhindert werden kann. Im Falle eines totalen Kühl-

mittelstörfalles treten durch die Unterbrechung der Wärmetransportkette und dem Fehlen einer ausreichend großen Wärmesenke schlagartig hohe Brennstofftemperaturen auf. Infolge der thermischen Belastung kann es zu einer signifikanten Schädigung der Brennelemente kommen, was wiederum eine Kontamination des Primärkühlkreislaufes zur Folge hätte. Die SSiC-Kapseln behalten nachweislich bis zu Temperaturen von 1700°C ihre mechanische Integrität und versagen auch nach einer Thermoschockbelastung, wie sie beispielsweise durch das Wiederbefüllen des Reaktorcores nach einem Kühlmittelverluststörfall auftreten würde, nicht. Hinsichtlich der Endlagerung der abgebrannten Brennelemente bietet die zusätzliche Spaltproduktbarriere prinzipiell den Vorteil, dass die Konditionierung durch Verglasung in Glaskokillen entfallen könnte und die Reststoffe direkt in dem Endlagerbehälter verschlossen werden könnten. Hierzu ist allerdings noch der Nachweis bezüglich der Langzeitstabilität von SSiC zu führen.

Die Karenzzeit eines Druckwasserreaktors bei einem Störfall hängt wesentlich von der thermischen Trägheit des Systems ab. Durch die Reduzierung der Kernleistungsdichte einerseits und dem Einsatz von Siliziumcarbid, wodurch das Wärmespeichervermögen des Reaktorcores deutlich erhöht wird, konnte die Karenzzeit bei einem katastrophalen Versagen der Sicherheitseinrichtungen der Anlage deutlich verlängert werden.

Die Änderung der Pelletgeometrie - Hohlzylinder anstelle eines Vollzylinders - hat zur Folge, dass der Temperaturgradient über den Radius des Pellets deutlich niedriger ist und demzufolge die bei dem konventionellen Konzept auftretenden Temperaturspitzen vermieden werden.

Die Untersuchungen nach dem Reaktorunfall in Three Mile Island haben gezeigt, dass bereits bei einer Temperatur von 1230°C eutektische Reaktionen zwischen den Stahlkomponenten des Reaktorcores und dem Zirkalloy-Cladding stattfinden. Des Weiteren reagieren UO_2 und Zirkalloy ab ca. 1130°C und bilden schmelzflüssige Phasen aus [19]. Durch die keramische Kapselung wird der direkte Kontakt zwischen den beiden kritischen Reaktionspartnern bis zu Temperaturen von 1700°C unterbunden, wodurch das Versagen der Strukturkomponenten deutlich hinausgezögert werden kann.

3.4 Weiterentwicklung des Brennelementkonzeptes

Trotz der oben aufgeführten Vorteile dieses Brennelementkonzeptes kann man immer noch nicht von einem inhärent sicheren System sprechen.

Der Verlauf der Brennstofftemperaturen während eines Kühlmittelverluststörfalles zeigt, dass die Nachwärmeabfuhr aus dem Brennstabbündel bei dem innovativen Brennelementkonzept an eine äußere Wärmesenke nicht in ausreichendem Maße möglich ist. Ein Ansatz dieses Problem zu lösen, besteht darin, die Wärmespeichermassen zu erhöhen, um Temperaturspitzen abzufangen, und zusätzlich die Wärmeleitfähigkeit des Systems zu verbessern, damit die Schmelztemperaturen der Brennelemente während eines Störfalles nicht überschritten werden. Hier-

bei sind speziell die Komponenten Hüllrohre und keramische Kapselung des Brennstoffes zu nennen.

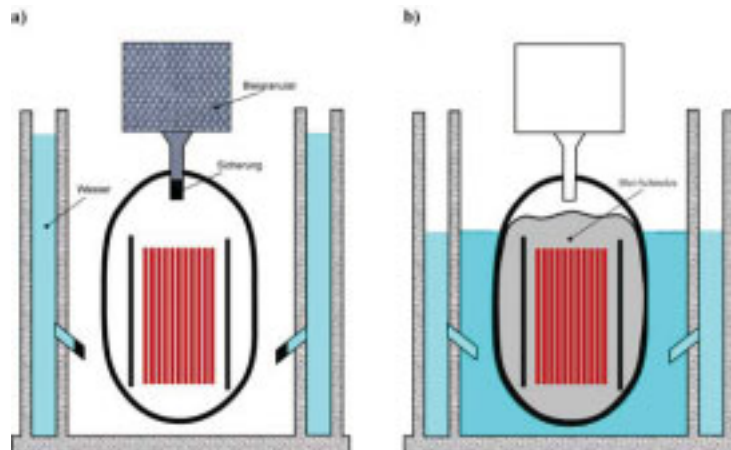


Abb. 3.3 Prinzipskizze eines DWR mit selbsttätiger Bleiverfüllung im Störfall [28]
a) im Normalbetrieb
b) im Kühlmittelverluststörfall

Aus Vorversuchen ist bekannt, dass flüssiges Blei die Wärmetransportbedingungen innerhalb des Stabgitters deutlich verbessert. Im Falle eines Kühlmittelverluststörfalles soll der Reaktorbehälter mit Bleigranulat verfüllt werden, um die Abfuhr der Nachwärme aus dem Brennstabgitter über die RDB - Wandung aus dem Containment hinaus zu beschleunigen und somit ein Schmelzen des Cores zu verhindern. Abb. 3.3 zeigt die Prinzipskizze eines derartigen Systems vor und während eines Störfalles. Oberhalb und seitlich des RDB befinden sich Vorratsbehälter, in denen sich Bleigranulat bzw. Wasser befindet. Steigen die Temperaturen im Reaktorcore auf unzulässig hohe Werte an, werden die Sicherungen dieser Vorratsbehälter gelöst. Dies kann sowohl manuell als auch selbsttätig erfolgen. Die automatische Auslösung (z.B. ein metallischer Schmelzstopfen) ist zwar aufwendiger in bestehenden Leichtwasserreaktoren zu installieren, erscheint jedoch unter sicherheitstechnischen Gesichtspunkt geeigneter, da sowohl technische Störungen (z.B. Fehlfunktionen von Steuerungseinrichtungen, Ventilen o.ä.) als auch Bedienfehler des Personals (z.B. Fehleinschätzungen) weitgehend ausgeschlossen werden können.

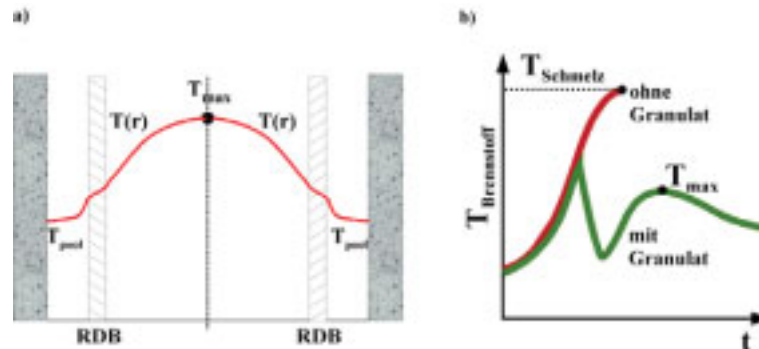


Abb. 3.4 a) radialer Temperaturverlauf (qualitativ)
b) maximale Brennstofftemperaturen (qualitativ) [28]

Grundsätzlich kann der in Abb. 3.4 dargestellte Temperaturverlauf erwartet werden, bei dem sich die heißeste Zone innerhalb des Brennstabbündels befindet. Es wird sich ein relativ flaches Temperaturprofil ausbilden, da die effektive Wärmeleitfähigkeit der Wärmetransportkette von dem Brennstabbündel bis zum Containment durch den Einsatz von flüssigen Medien deutlich erhöht ist. Die maximalen Brennstofftemperaturen werden den in Abb. 3.4 b) dargestellten qualitativen zeitlichen Verlauf aufweisen. Zunächst werden sich die Brennstäbe aufheizen, bis die Auslösetemperatur der Schmelzsicherung erreicht ist. Anschließend wird das Bleigranulat in den Reaktordruckbehälter eingespeist und schmilzt auf, wodurch es Wärme aufnimmt und das Brennstabbündel abkühlt. Im folgenden Verlauf heizen sich das Blei, die Coreinbauten und der RDB solange auf, bis sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen der Nachwärmeproduktion und der Wärmeabfuhr an das Containment einstellt. Zu diesem Zeitpunkt werden die maximalen Brennstofftemperaturen erreicht. Auf welchem Niveau diese Temperaturen sein werden und ob der Wärmetransport aus dem RDB hinreichend groß ist, um ein katastrophales Versagen des Reaktorcores zu verhindern, wird in [30] ausführlich untersucht.

Gegenstand dieser Arbeit ist, die bisher angewandte Fügetechnik dahingehend zu optimieren, dass die UO_2 -Pellets in reproduzierbarer guter Qualität mit SiC -Formkörpern gekapselt werden können. Der Nachweis der mechanischen Integrität dieser Kapseln wird sowohl durch die Finite-Element-Methode (FEM) als auch durch praktische Untersuchungen (Bestrahlungstests unter Reaktorbedingungen und anschließenden 4-Punkt-Biegeversuche) dargestellt. Durch Hochtemperaturkorrosionsversuche der Kapsel- und Hüllrohrwerkstoffe mit Wasser-

dampf und flüssigem Blei wird das Verhalten des Brennelementkonzeptes unter Störfallbedingungen hinsichtlich der chemischen Stabilität charakterisiert. Dabei werden nicht nur die bisher vorgeschlagenen Werkstoffe SSiC und Zirkalloy betrachtet, sondern auch die Substitution des Hüllrohrwerkstoffes Zirkalloy durch hochwarmfeste Nickelbasislegierungen in die Untersuchungen mit einbezogen.

3.4.1 Metallische Hüllrohrwerkstoffe

Die stark exotherme Oxidation des Hüllrohrwerkstoffes Zirkalloy stellt ein bedeutendes Gefahrenpotenzial dar, da es aufgrund des dabei entstehenden Wasserstoffs zu Deflagrationen kommen kann, die das Containment stark schädigen können. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob Zirkalloy als Hüllrohrmaterial für das innovative Brennelement prinzipiell durch andere metallische Legierungen substituiert werden kann.

Als Werkstoffe wurden zum einen der austenitische Stahl Nicrofer 3220 H und die Nickelbasislegierung Nicrofer 6025 HT ausgewählt.

3.4.1.1 Nicrofer 3220 H

Bei Nicrofer 3220 H (Werkstoffnummer: 1.4958) handelt es sich um eine austenitische, hochwarmfeste Ni-Fe-Cr-Mischkristall-Legierung. Infolge der hohen Nickel- und Chromgehalte wird eine sehr gute Oxidationsbeständigkeit erzielt. Da Nicrofer 3220 H auch bei zyklischen Temperaturbeanspruchungen gute Zeitstandfestigkeiten aufweist, wird die Legierung vorwiegend für Wärmetauscher und Rohrleitungen im chemischen und petrochemischen Anlagenbau sowie im nuklearen Sektor für Dampferzeugerrohre und Dampfüberhitzerrohre für Einsatztemperaturen von 600-950°C verwendet [32].

3.4.1.2 Nicrofer 6025 HT

Die Nickelbasislegierung Nicrofer 6025 HT (Werkstoffnummer 2.4633) weist im Vergleich zu Nicrofer 3220 H eine erhöhte Oxidationsbeständigkeit bei gleichzeitig höherer Einsatztemperatur auf (bis 1200°C). Durch den erhöhten Aluminiumanteil in Verbindung mit dem hohen Cr-Gehalt bildet sich in oxidierenden Atmosphären eine fest haftende Al_2O_3 -Schicht aus, die auch bei extremen zyklischen Temperaturbeanspruchungen den Massenverlust auf ein Minimum beschränkt. Eingesetzt wird Nicrofer 6025 HT vorwiegend für Wärmetauscherrohre für Wirbelbettverbrennungsanlagen, für Komponenten von Emailieröfen und in Abgassystemen [33].

4 Fügen von Siliziumcarbid

4.1 Allgemeines

Der Begriff „Fügen“ ist nach DIN 8593 [34] als „das auf Dauer angelegte Verbinden oder sonstige Zusammenbringen von zwei oder mehr Werkstücken geometrisch bestimmter Form oder von ebensolchen Werkstücken mit formlosem Stoff“. Es existiert eine große Bandbreite an verschiedenen Fügeverfahren, die nach Art des Zusammenhalts und der Art der Erzeugung der Fügung in verschiedene Gruppen unterteilt werden. Um eine optimale Fügeverfahren für den jeweiligen Anwendungsfall auswählen zu können, muss zunächst die Fügbarkeit eines Bauteils analysiert werden.

In Anlehnung an DIN 8514, Teil 1 [35] und DIN 8528, Blatt 1 [36] kann die Fügbarkeit eines Bauteils durch folgende Einflussfaktoren beschrieben werden:

- Werkstoff
- Konstruktion
- Fertigung

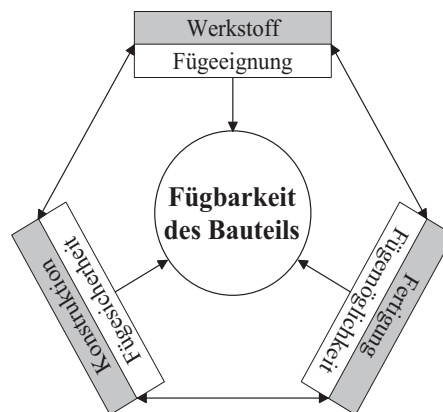


Abb. 4.1 Fügbarkeit des Bauteils [35], [36]

Diesen drei Einflussfaktoren können die Eigenschaften Fügeeignung, Fügeseicherheit und Fügemöglichkeit zugeordnet werden. Alle Parameter stehen in gegenseitiger Wechselwirkung miteinander und bestimmen in ihrer Gesamtheit die Fügbarkeit eines Bauteils.

Die Fügeeignung wird durch das chemische, physikalische und mechanische Werkstoffprofil bestimmt. Sie ist umso besser, je geringer die Relevanz der Werkstoffeigenschaften nach der Festlegung der konstruktiven und fertigungstechnischen Randbedingungen ist.

Die Fügemöglichkeit hängt von den Vorgaben der Fertigung ab, wie beispielsweise Größe und Form des Bauteils, Oberflächenbeschaffenheit und Maßhaltigkeit. Sie korreliert stark mit der Konstruktion und ist umso besser, je weniger die fertigungsbedingten Merkmale beim Entwurf der Konstruktion berücksichtigt werden müssen.

Die Fügeseicherheit, die gleichermaßen von dem Werkstoff und der Fertigung abhängt, ist gegeben, wenn das Bauteil aufgrund seiner konstruktiven Gestaltung unter den vorgegebenen Betriebsbedingungen funktionsfähig bleibt.

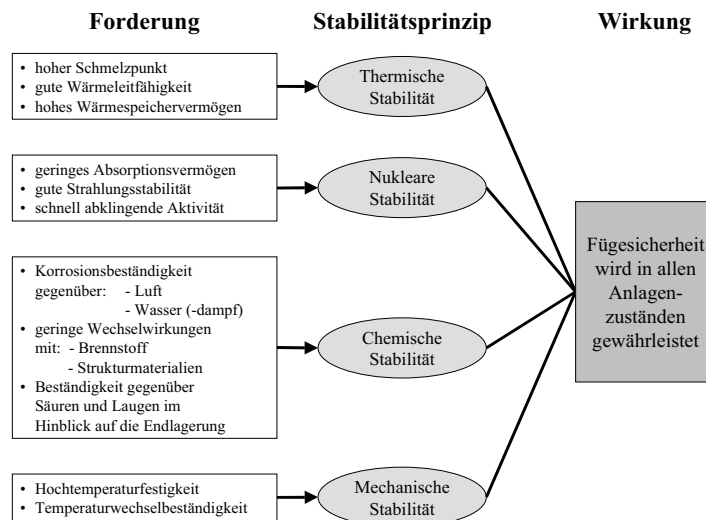


Abb. 4.2 Anforderungen an die Fügetechnik

Bei der Auswahl eines geeigneten Fügeverfahrens für die Kapselung der Brennstoffpellets durch SSiC-Formkörper hat die Fügeseicherheit oberste Priorität. Wie in Kapitel 2.3 dargestellt, muss der sichere Einschluss des Brennstoffes und der

Spaltprodukte in allen Anlagenzuständen gewährleistet sein. In Anlehnung an die vier Stabilitätskriterien für kerntechnische Anlagen können anhand der Einsatzbedingungen, denen das Brennelement während des Normalbetriebes bzw. während eines Störfalles unterliegt, folgende Anforderungen an eine geeignete Fügetechnik abgeleitet werden.

Die Brennstoffkapselung sollte nach dem Fügen die Eigenschaften eines monolithischen SSiC-Körpers aufweisen. Das heißt, dass die Einbußen des Werkstoffverbundes durch den Fügeprozess möglichst gering bzw. im Idealfall nicht vorhanden sind.

Da die Einflussfaktoren Werkstoff und Konstruktion bei diesem Anwendungsfall vorgegeben sind - SSiC als der am besten geeignete Werkstoff mit definiertem Eigenschaftsprofil und die Kapselgeometrie durch die neutronenphysikalische und thermohydraulische Auslegungsberechnung - verbleibt das Fertigungsverfahren (= Fügeverfahren) als einziger frei wählbarer Parameter.

Aus diesem Grund werden im Folgenden zunächst die verschiedenen Fügetechniken für SiC vorgestellt, auf ihre Eignung hin bewertet und im Anschluss daran, das ausgewählte Verfahren näher erläutert.

4.2 Fügetechniken für SiC

In Abb. 4.3 sind verschiedene Möglichkeiten für das Fügen von SiC-Bauteilen mit sich selbst und metallischen Werkstoffen anhand ihrer Wirkprinzipien aufgelistet. Wie bei den konventionellen Metallverbunden unterscheidet man kraft-, form- und stoffschlüssige Verbindungen.



Abb. 4.3 Fügetechniken für Keramik-Keramik/Metall-Verbindungen

4.2.1 Kraft- und formschlüssige Verbindungstechniken

Kraft- und formschlüssige Verbindungen werden in solchen Fällen eingesetzt, in denen eine einfache Montage, wie z. B. in der Serienfertigung oder beim Austausch von Teilen erwünscht ist. Sie sind im Allgemeinen wieder lösbar und zeichnen sich durch eine einfache Herstellung aus.

Bei der rein mechanisch wirkenden Klemmverbindung werden die Bauteile durch Befestigungselemente, wie Schrauben, Klammern, Einbördelungen oder Federn zusammengehalten. Mit dieser Technik werden überwiegend Metall/Keramik-Verbindungen hergestellt; beispielsweise keramische Wendeschneidplatten auf dem metallischen Werkzeugträger oder ZrO_2 -Ziehborne auf Stahlzapfen.

Mit Steckverbindungen können je nach Anwendungsfall starre Verbunde, wie z.B. Al_2O_3 -Dichtungen in Wasserpumpen oder auch Bauteilpaarungen mit definiertem Spielraum realisiert werden. Eine Modifikation dieses Verfahrens ist das Kitten. Hierbei wird der verbleibende Spalt zwischen den Fügepartnern durch eine Kittmasse ausgefüllt, die einen innigen Formschluss herbeiführt. Vorteilhaft gegenüber der klassischen Steckverbindung ist hierbei, dass die Krafteinleitung in die Bauteile nicht mehr punktförmig, sondern flächenhaft erfolgt, wodurch Spannungsspitzen und Biegemomente in der Fügezone deutlich reduziert werden können. Speziell im Bereich der Fertigung von keramischen Hochspannungsisolatoren hat sich das Kitten als bewährte Technik etabliert.

Während bei den mechanischen Verfahren wie Klemmen, Stecken und Verschrauben die Fügung bei Raumtemperatur erfolgt, werden bei Schrumpfverbindungen die Bauteile im erwärmten Zustand lose ineinander gesteckt. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Fügepartner entsteht ein kraftschlüssiger Verbund. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der Umstand, dass das aufgeschrumpfte Bauteil nach der Fügung Zugbeanspruchungen unterliegt, was im Allgemeinen bei Ingenieurkeramiken vermieden werden soll, so dass diese Fügetechnik bei Keramik/Keramik-Verbindungen auf wenige Spezialfälle beschränkt ist. Anwendungsbeispiele dieser Fügetechnik sind SiC-Gleitringe in metallischen Dichtungen, ZrO_2 -Ventilführungen in Turboladerventilen und in den Zylinderkopf eingegossene Al_2TiO_5 -Portliner [37].

4.2.2 Stoffschlüssige Verbindungstechniken

Bei stoffschlüssigen Verfahren, mit denen der weitaus größte Teil von hochbeanspruchten Verbindungen hergestellt wird, wird der Bauteilverbund durch chemische oder physikalische Prozesse erreicht. Kommen dabei Zusatzwerkstoffe zum Einsatz, wie beim Kleben oder Löten, spricht man von indirekten Fügeverfahren, ansonsten von direkten Fügeverfahren.

Bei dem Laminieren bzw. Garnieren werden die keramischen Bauteile vor dem Brand, im so genannten Grünzustand, gefügt. Voraussetzung ist, dass die Fügepartner ein ähnliches Brennverhalten aufweisen [38]. Während beim Garnieren ein Keramikschlicker verwendet wird, der vom Werkstoff her dem zu fügenden Bauteilen entspricht, werden bei dem Laminieren die Fügepartner möglichst ohne zusätzlichen Druck oder Temperatur in innigen Kontakt gebracht. Dadurch entsteht nach dem keramischen Brand bei optimaler Prozessführung ein homogener Körper, wohingegen beim Garnieren die Festigkeit des Verbundes durch die Dichte des Schlickers bestimmt wird.

Die Haftungsmechanismen beim Kleben beruhen auf den Adhäsionskräften zwischen dem Kleber und den Bauteilen und auf den Kohäsionskräften innerhalb des Klebers. Der Klebstoff, im Allgemeinen ein nichtmetallischer Werkstoff, wird im flüssigen Zustand zwischen den Bauteilen appliziert, wo er anschließend chemisch abbindet und aushärtet. Bei der Verwendung von thermoplastischen und duroplastischen Klebern ist die maximale Einsatztemperatur des Verbundes auf ca. 150°C bzw. 300°C beschränkt, da die Festigkeitseigenschaften mit steigenden Temperaturen stark nachlassen. Bei höheren Betriebstemperaturen müssen keramische Kleber verwendet werden, deren Einsatz jedoch auf Keramik/Keramik-Verbindungen beschränkt ist. Sie besitzen zwar eine ausreichend hohe Temperaturbeständigkeit, können aber aufgrund ihrer Sprödigkeit nicht die thermisch induzierten Spannungen eines Keramik/Metall-Verbundes abbauen [39]. Das Kleben ist ein sehr universell einsetzbares Verfahren mit leichter Verarbeitbarkeit, das zunehmend in der industriellen Fertigung eingesetzt wird (z.B. Karosseriebau, Saugerleisten von Papiermaschinen, SiO₂-Kacheln des Space-Shuttles, piezoelektrischer Wandel) [37].

Wesentliches Merkmal des Lötprozesses ist, dass die Fügetemperatur stets unterhalb der Solidustemperatur der Fügepartner liegt. Der Zusatzwerkstoff bildet durch Überschreiten der Liquidustemperatur oder durch Diffusionseffekte eine flüssige Phase aus, die die Fügeflächen benetzt. Während das Löten metallischer Werkstoffe relativ einfach ist, werden Keramiken mit einem hohen kovalenten Bindungsanteil (SiC, Si₃N₄, B₄C) von konventionellen Loten nicht benetzt. Die Oberflächen derartiger Werkstoffe müssen entweder vor dem Fügeprozess metallisiert werden (Mo/Mn- oder W/Mn-Verfahren) oder es müssen so genannte Aktivlote eingesetzt werden. Diese enthalten geringe Mengen der Übergangsmetalle Titan, Hafnium oder Zirkon, die durch Ausbildung von Metallkarbiden die Grenzflächenenergie zwischen der Keramik und dem Lotwerkstoff soweit herabsetzen, dass eine Benetzung des Grundwerkstoffes durch das Lot ermöglicht wird. Da der Zusatzwerkstoff selbst tragender Teil der Verbindung ist, sind die maximalen

Einsatztemperaturen derartiger Verbindung im Allgemeinen auf den Schmelzpunkt des Lotes beschränkt (bei handelsüblichen Loten ca. 600°C) [40]. Beispiele für den Einsatz des Aktivlötens finden sich in der Automobilindustrie (keramischer Turbolader), der Elektroindustrie (Isolatorgehäuse, Kontaktierung keramischer Substrate) und im Bereich der Energietechnik (keramischer Wärmetauscher) [41], [42], [43].

Da SiC bei hohen Temperaturen sublimiert, kommt von den Schweißverfahren nur das Diffusionsschweißen in Betracht. Bei dieser Technik erfolgt der Verbund durch Festkörperdiffusion, die direkt zwischen den Fügepartnern oder indirekt über eine Zwischenschicht erfolgen kann. Die Fügetemperatur liegt bei 70-90% der Liquidustemperatur der Komponente mit der niedrigeren Schmelztemperatur. Es sind schon erfolgreich Diffusionsschweißungen ohne Zwischenschichten von SSiC und HPSiC durchgeführt worden, jedoch waren dafür hohe Temperaturen und Drücke nötig, die einen sehr hohen apparativen Aufwand erforderten. Versuche, diesen zu verringern und SSiC ohne Anpressdruck bei Temperaturen von 2150°C zu verschweißen, misslangen [44], [45].

Vergleicht man die in Abb. 4.2 beschriebenen Anforderungen mit den oben beschriebenen Fügeverfahren, wird deutlich, dass keines der konventionellen Verfahren den Ansprüchen, die sich aus dem Einsatz von SSiC als zusätzliche Spaltproduktbarriere in Druckwasserreaktoren ableiten, vollkommen genügen kann. Wesentlicher Nachteil der mechanischen Verfahren ist das Problem, eine vakuumdichte Verbindung herzustellen. Garnier- bzw. Laminiertechniken erfüllen zwar diese Anforderungen, benötigen allerdings eine Sintertemperatur von 2100°C, welche für diesen Anwendungszweck zu hoch ist. Bei Klebverbindungen besteht neben der zu geringen mechanischen Festigkeit, das Problem der geringen Korrosionsbeständigkeit der Fügezone. Dies gilt ebenfalls für Aktivlotverbindungen, deren maximale Einsatztemperaturen auf unter 1400°C beschränkt sind. Gegen die Diffusionsschweißverfahren sprechen der hohe apparative Aufwand und die hohen Fügetemperaturen von ca. 1950°C.

Aus diesen Gründen wird in dieser Arbeit auf ein Verfahren zurückgegriffen, das durch einen Silizierprozess eine hochbelastbare und gasdichte Verbindung von SSiC-Formkörpern ermöglicht.

4.2.3 Fügen von SSiC über eine materialgleiche Zwischenschicht

Das Grundprinzip des Verfahrens ist die Verbindung der SSiC-Teile über die Mechanismen der Siliziuminfiltration und Reaktionssilizierung einer graphitischen Zwischenschicht. Der verfahrenstechnische Ablauf des Fügeprozesses ist in Abb. 4.4 dargestellt.

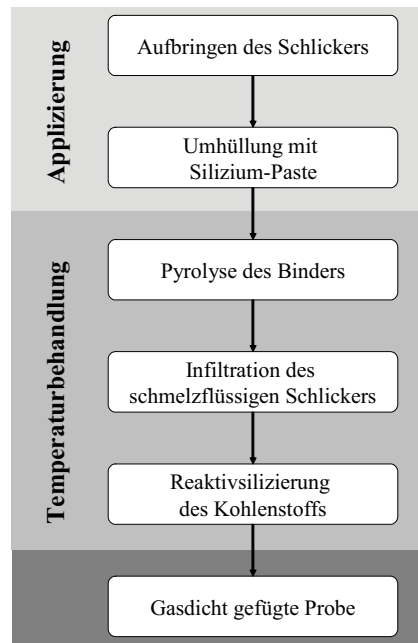


Abb. 4.4 Verfahrensablauf der Fügung von SSiC über eine materialgleiche Zwischenschicht

Zunächst wird ein kohlenstoffhaltiger Schlicker auf die Fügeflächen der Tiegel appliziert. Dieser Schlicker besteht neben elementarem Kohlenstoff in Form von Graphitpulver aus einem organischen Phenolharzbinder und einem Lösungsmittel. Nach einer kurzen Ablüftungszeit werden die beiden zu verbindenden Tiegelhälften aufeinander gesetzt und der noch verbliebene Lösungsmittelanteil verdampft. Am Ende des Trocknungsvorganges haften die SSiC-Tiegel infolge der Klebwirkung des Binders aneinander, wodurch die Positionierung der beiden Fügepartner für den weiteren Verlauf des Fügeprozesses sichergestellt ist. Anschließend wird um die Fügezone eine hochsiliziumhaltige Spendermasse aufgebracht, die dazu dient, das für die Silizierung notwendige elementare Silizium bereitzustellen. Während der folgenden Temperaturbehandlung pyrolysiert zunächst der Phenolharzbinder, wodurch zum einen eine definierte Porosität in der Fügezone entsteht und zum anderen weiterer Kohlenstoff als Reaktionspartner bereitgestellt wird. Oberhalb des Schmelzpunktes des Siliziums ($\sim 1420^\circ\text{C}$) findet die Benet-

zung und Infiltration der porösen graphitischen Zwischenschicht statt und die exotherme Reaktion des Siliziums mit dem Kohlenstoff beginnt. Als Kristallisationskeime dieser Reaktivsilizierung fungieren sowohl die verbliebene Kohlenstoffmatrix in der Fügezone als auch die primären α -SiC-Körner der SSiC-Fügepartner. Da die Bildung des β -SiC mit einer Volumenvergrößerung von ca. 100% verbunden ist, wird bei einer optimalen Prozessführung der vorhandene Porenraum vollständig mit Sekundärsilizium ausgefüllt bzw. mit Silizium infiltriert und es entsteht ein gasdichter, hochfester Verbund. Abb. 4.5 zeigt in einer schematischen Darstellung die Abläufe, die während des Fügeprozesses in der Zwischenschicht stattfinden.

Um diese Technik speziell auf die Anforderungen als Fügeverfahren für die Brennelementkapselung hin optimieren zu können, ist es notwendig, genaue Kenntnisse über die ablaufenden Reaktionen während der Temperaturbehandlung zu besitzen.

Aus der Forderung, dass die Fügezone die gleichen Festigkeitseigenschaften wie der Tiegelwerkstoff aufweisen soll, ergeben sich verschiedene Fragestellungen hinsichtlich der Prozessführung und der beeinflussenden Prozessparameter. Die Prozessführung beeinflussenden Parameter Druck, Temperatur und Haltezeit müssen mit den werkstofftechnischen Einflussfaktoren, wie Zusammensetzung des Schlickers und der Paste, Schichtdicke des Schlickers und Porosität der Zwischenschicht abgestimmt werden.

So muss beispielsweise während des gesamten Prozesses sichergestellt sein, dass eine ausreichende Porosität der Zwischenschicht vorhanden ist, bis der Umsetzungsprozess des Siliziums und des Kohlenstoffs zu Siliziumcarbid abgeschlossen ist. Werden die Infiltrationskanäle für das schmelzflüssige Silizium zu früh durch das entstehende β -SiC verschlossen, verbleiben in Teilbereichen Kohlenstoffeinschlüsse und Poren in der Fügenaht, die die mechanische Integrität des gesamten Verbundes signifikant verschlechtern. Der Anteil des Siliziums, der für die Reaktion zur Verfügung gestellt wird, muss so bemessen sein, dass einerseits eine vollständige Umsetzung des Kohlenstoffes sichergestellt wird und andererseits nach dem Fügeprozess kein freies Silizium in der Zwischenschicht verbleibt. Dieses freie Silizium würde neben der Verringerung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber den Umgebungsmedien zu einer deutlich herabgesetzten Festigkeit des Verbundes bei erhöhten Temperaturen führen.

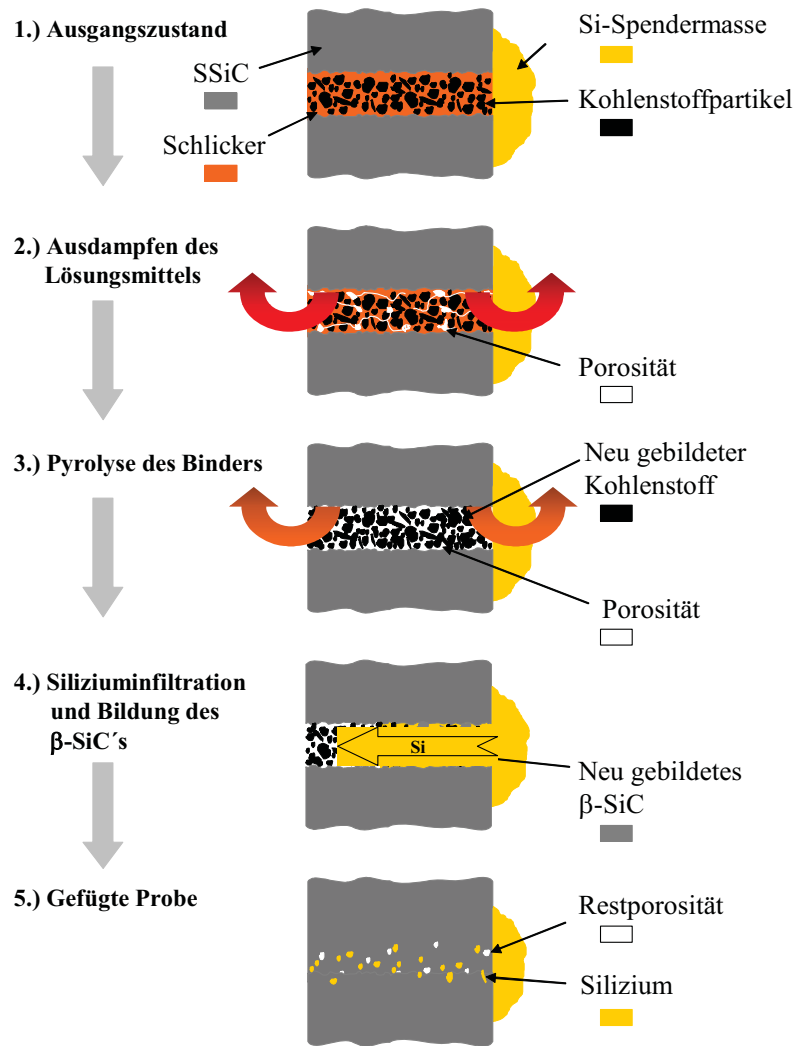


Abb. 4.5 Schematische Darstellung der Abläufe in der Fügezone

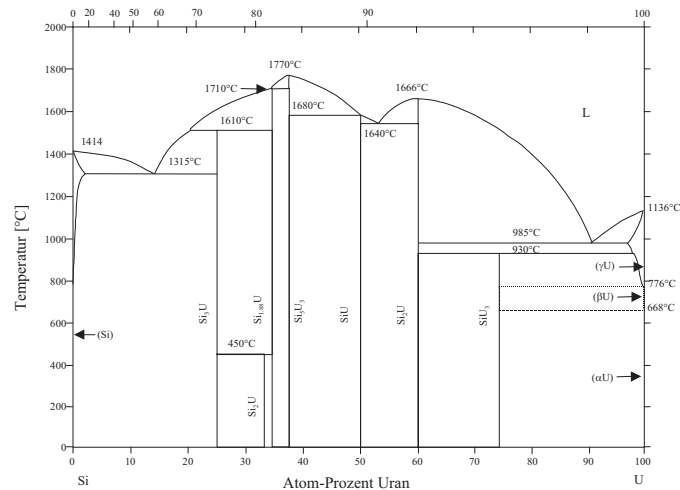


Abb. 4.6 Zweistoffphasendiagramm für Si-U

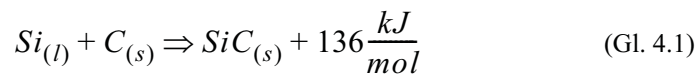
Welche Bedeutung die genaue Dosierung und Kontrolle des freien Siliziums während des Fügeprozesses zukommt, verdeutlicht Abb. 4.6. Sie zeigt das Zweistoffphasendiagramm für das System Si - U. Erkennbar sind drei eutektische Punkte, deren Schmelztemperaturen von $T_{\text{schmelz}} = 985^{\circ}\text{C}$ (Mischungsverhältnis von 91 Atom-% U zu 9 Atom-% Si) bis maximal $T_{\text{schmelz}} = 1540^{\circ}\text{C}$ (Mischungsverhältnis von 53 Atom-% U zu 47 Atom-% Si) reichen. Dies ist für den Prozess als besonders kritisch zu betrachten, da die Schmelztemperaturen in dem gleichen Bereich liegen wie die Füge-temperaturen und schon geringe Mengen freien Siliziums zu einer Ausbildung von flüssigen Phasen weit unterhalb der Schmelz- bzw. Sublimationstemperaturen von UO_2 und SiC führen.

Um die wesentlichen Abläufe und Parameter optimieren zu können, müssen die Mechanismen, die dem Prozess zugrunde liegen, untersucht werden. Dazu werden im Folgenden zunächst die theoretischen Grundlagen der Silizium-Kohlenstoff-Reaktion vorgestellt und anschließend auf den in dieser Arbeit behandelten Anwendungsfall übertragen.

4.2.3.1 Theoretische Grundlagen der Si-C-Reaktionen

Der genaue Reaktionsablauf der Kohlenstoffsilizierung bzw. der relevanten Mechanismen sind bis heute noch nicht eindeutig geklärt und werden in der Literatur

oft kontrovers diskutiert. Im Folgenden sollen die Erkenntnisse dargestellt werden die verschiedene Autoren sowohl durch Studie der direkten Silizierung von Kohlenstoffsubstraten als auch durch Untersuchungen des SiSiC Herstellungsprozesses gewonnen haben. Bei der Bewertung der Ergebnisse muss dabei beachtet werden, welche Randbedingungen die Autoren bei ihren Experimenten einhielten und welche Annahmen sie bei der theoretischen Interpretation dieser zugrunde legten. Die Umsetzung des Kohlenstoffs mit Silizium zu Siliziumcarbid erfolgt in einer stark exothermen Reaktion nach der Reaktionsgleichung



Nach van Konijnenburg [46], der in einer frühen Arbeit noch andere theoretisch mögliche Aggregatzustände berücksichtigt, können fünf verschiedene heterogene und homogene Reaktionsarten auftreten:

1. Direkte fest-fest Reaktion an den Kontaktflächen von Kohlenstoff und Silizium:



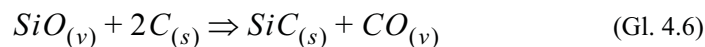
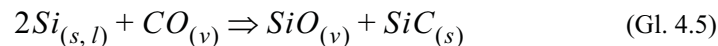
2. Reaktion im Bereich der C-Oberfläche durch gasförmiges Silizium:



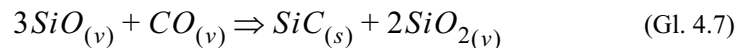
3. Reaktion von flüssigem Silizium mit festem Kohlenstoff:



4. Umsetzung von festem Kohlenstoff mit SiO bei ausreichend hohem Sauerstoff- oder CO-Partialdruck zu Beginn der Reaktion mit Silizium als Bodenkörper:



5. Gas-Gas-Reaktion von SiO mit CO:



Van Konijnenburg untersuchte die verschiedenen Transportphänomene an den Silizium- und Kohlenstoffoberflächen, allerdings nur bei Temperaturen unterhalb

des Schmelzpunktes von Silizium. Dazu schichtete er festes Silizium und festen Kohlenstoff übereinander. Er beobachtete, dass das Silizium durch die gebildete primäre SiC-Grenzschicht diffundiert und die Kohlenstoffporen im Graphit mit SiC verdichtet, indem die Kohlenstoffkorn Grenzen in SiC überführt werden. Prinzipiell wird eine Kapillardiffusion nur von Silizium durch festes SiC in einer Richtung festgestellt. Als Begründung für die Ausbildung von Poren im festen Reaktionspartner Silizium an der SiC-Si-Grenzfläche wird die schnellere Diffusion von Silizium in Richtung der C-Phase angegeben.

Jedoch wird die Diskussion, ob Si oder C vorrangig, das heißt schneller durch das feste Reaktionsprodukt SiC diffundieren, kontrovers geführt. So entschieden sich Dietzel und Poch [47], Hong, Hon und Davis [48] anhand ihrer Ergebnisse für die Diffusion des Kohlenstoffs als den bestimmenden Mechanismus.

Bei der Umsetzung von synthetischen Graphit- und Pyrokohlenstoffplättchen in flüssigem Silizium beobachtet Lukin [49] ein parabolisches β -SiC-Schichtwachstum und gibt als geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgang die Diffusion von Kohlenstoff durch die feste SiC-Schicht an.

Baumann [50] beschreibt, dass die Bildungsreaktion des SiC bei Kohlenstoffproben mit ebener Geometrie ab dem Schmelzpunkt des Siliziums und genügend langer Wartezeit vollständig abläuft, das heißt, dass die Si- und die C-Phase nicht nebeneinander existieren.

In anderen Untersuchungen führte die Umsetzung von verschiedenartigen Kohlenstoffen in Pulverform mit flüssigem und gasförmigem Silizium bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Silizium zur raschen Bildung von β -SiC-Pulvern. Eine präzise quantitative Beschreibung dieser Reaktionsabläufe an C-Pulvern liegt jedoch nicht vor [51].

Gadow [52] berichtet, dass die Umsetzung von glasartigem Kohlenstoff mit Siliziumschmelze zur Bildung des Reaktionsproduktes Siliziumcarbid in Form einer festen Schicht zwischen der festen und der flüssigen Phase führt. Die Reaktionsfront schreitet von der ursprünglichen Oberfläche in Richtung des C-Feststoffkerns fort und die neu gebildete SiC-Produktschicht wächst im Wesentlichen in das C-Substrat hinein. Elektronenmikroskopische und Elektronenstrahlmikrosonden-Untersuchungen ergaben, dass im glasartigen Kohlenstoff hinter der festen SiC-Produktschicht kein Silizium in freier oder chemisch gebundener Form vorliegt. Daraus ist zu schließen, dass die feste SiC-Schicht eine vollständige Sperrwirkung für den C-Kern gegen das Eindiffundieren von flüssigem Silizium hat. Diese Sperrwirkung wird durch den Verschluss von Mikroporenhälsen durch festes SiC infolge der unter Volumenexpansion verlaufenden Reaktion verursacht, da das eingedrungene flüssige Silizium mit der Hauptmasse der Schmelze in kommunizierender Verbindung bleibt. Eine schnelle Penetration durch flüssiges Sili-

zium ist zudem durch das Fehlen jeglicher offener Porosität im glasartigen Kohlenstoff nicht möglich.

Im Falle von Si-Dampf als Reaktionspartner bei der Umsetzung von glasartigem Kohlenstoff werden vergleichbare Ergebnisse bezüglich der Ausbildung einer festen SiC-Produktschicht an der Phasengrenze gefunden. Die Reaktion läuft jedoch aufgrund der höheren Temperatur (1800°C-2300°C) im Vergleich zur Flüssigsilizierung (1414°C-1800°C) bis zu fünfmal schneller ab. Ursache hierfür ist die bei erhöhter Temperatur beschleunigte Diffusion von Silizium durch die neu gebildete SiC-Schicht. Die schnellere chemische Grenzflächenreaktion tritt bei dieser transportkontrollierten Reaktion nicht in Erscheinung. Dagegen wirkt sich die höhere Löslichkeit von Siliziumcarbid und Kohlenstoff in der Schmelze beschleunigend auf die Rekristallisation der SiC-Schicht aus. Dies führt unter bestimmten Bedingungen zur Ausbildung von bis zu 0,1 mm langen Stengelkristallen, die, auf einer Seite fest mit dem Basiskohlenstoff verwachsen, in die Schmelze ragen. Entlang der ausgeprägten Korngrenzen kann nunmehr Si-Schmelze eindiffundieren, so dass der Diffusionsweg im Feststoff tatsächlich viel kürzer ist als die Dicke der rekristallisierten SiC-Schicht.

Bei polygranularen Kohlenstoffen (z.B. Feinkorngraphit) in Formkörpern setzt der primäre chemische Reaktionsschritt nicht nur an der äußeren Oberfläche, sondern auch an der zugänglichen inneren Oberfläche des Formkörpers ein. Ermöglicht wird dies durch die sehr rasche Kapillardiffusion des Siliziums, die zu einer vollständigen Infiltration des zugänglichen Porenvolumens führt. Ein wesentlicher Unterschied im Reaktionsablauf gegenüber monolithischen Kohlenstoffen besteht darin, dass die Volumenexpansion bei der Umsetzung zu Siliziumcarbid in den Poren zu einem Verschluss von engen Porenhälsen durch festes Siliziumcarbid führen kann. Kohlenstoffpulver mit einem zugänglichen Porenvolumenanteil von 5-25% zeigen eine starke Abhängigkeit der Siliziergeschwindigkeit von der Größe des zugänglichen Porenvolumens und der Größe der am häufigsten vorhandenen Porenradialen. Mikroskopische Untersuchungen zeigen, dass Porenradialen zwischen 5 und 50 nm die Umsetzung durch rasche und vollständige Si-Infiltration ermöglichen und dadurch die Silizierung beschleunigen, während Poren unter 5 nm durch spontane SiC-Bildung verschlossen werden und ein weiteres Eindringen der Schmelze verhindern. Dies führt zu niedrigeren Bildungsraten von Siliziumcarbid. Die Dampfphasensilizierung ermöglicht eine raschere Umsetzung des polygranularen Graphits zu einem SiC-Formkörper. Dies wird einerseits durch die raschere Kapillardiffusion und andererseits in Analogie zu den Erkenntnissen aus der Silizierung von monolithischen Kohlenstoffen durch die schnellere Diffusion des Siliziumdampfes durch die SiC-Reaktionsschicht erklärt. Nicht nur die Form, sondern auch das Volumen des Feinkorngraphitkörpers bleibt weitge-

hend konstant, weil die Volumenexpansion bei der SiC-Bildung durch die Verringerung des Porenvolumens kompensiert wird. In seltenen Fällen kommt es zur Bildung von thermisch induzierten Rissen. Ursache dafür ist ein plötzlicher lokaler Temperaturanstieg infolge der exothermen Reaktion an der von Silizium benetzten Kohlenstoffoberfläche. Es wurde festgestellt, dass sich die Flüssigsilizierung vorzugsweise zur Herstellung von maßhaltigen SiC-C-Verbundkörpern aus Feinkorngraphit anbietet. Zur quantitativen Umsetzung zu Siliziumcarbid ist die Si-Dampfsilizierung besser geeignet, da sie wesentlich kürzere Reaktionszeiten erfordert als die Flüssigsilizierung. Bei optimaler Porenradienverteilung im C-Formkörper kann man maximale Umsetzungsgeschwindigkeiten erreichen und das Auftreten von freiem Siliziummetall im Reaktionsprodukt vermeiden. Im Vergleich zu der Silizierung von kompaktierten Kohlenstoffpulvern konnte festgestellt werden, dass Graphitpulver mit kleinerem Korndurchmesser bei konstanten Reaktionsbedingungen der Flüssigsilizierung (30 s, 1600°C) höheren Umsatz zeigen. Der Umsatzunterschied ist jedoch viel geringer (71% : 67%) als es der Korngrößenunterschied (2,5 µm : 15 µm) erwarten lässt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit von polygranularen Kohlenstoffen und Graphiten zu SiC-Formkörpern sehr stark von der Feinstruktur, Porenradienverteilung und dem Volumenanteil zugänglicher Porosität im vorgelegten C-Formkörper abhängt.

Nach Gadow [52] ergibt sich, dass sich die Umsetzung von Kohlenstoffformkörpern mit elementarem fluidem Silizium aus drei Teilschritten zusammensetzt:

1. Diffusion des flüssigen Reaktionspartners durch den Grenzfilm der fluiden Si-Phase, die den C-Feststoff umgibt, zur Oberfläche des festen Reaktionspartners
2. Diffusion des flüssigen Siliziums durch die gebildete feste SiC-Produktschicht zur Oberfläche des Kohlenstoffs, an der die chemische Reaktion stattfindet
3. Chemische Reaktion des elementaren Siliziums mit dem C-Feststoff

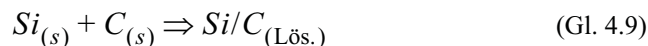
Bei der Herstellung von SiSiC-Formkörpern wird ein aus SiC-Pulver (α -SiC) geformter poröser Körper mit einem gewissen Anteil an elementarem Kohlenstoff (Grünling) mit Silizium infiltriert, wobei sich der freie Kohlenstoff zu Siliziumcarbid umsetzt. Das neu gebildete β -SiC stellt den Verbund zwischen den einzelnen primären α -SiC-Körnern her, so dass es zur Ausbildung eines zusammenhängenden SiC-Gerüsts kommt. Die noch verbleibende Porosität, welche bis zur vollständigen Umsetzung des Kohlenstoffs auch erhalten bleiben muss, wird mit Silizium aufgefüllt. Ein aus der stark exothermen Reaktion resultierender Temperaturgradient begünstigt den Ablauf der chemischen Reaktion in Form von Lö-

sungs- und Wiederausscheidungsprozessen. Die Reaktion des im Grünling vorhandenen festen Kohlenstoffs mit Silizium ist mit einer Volumenzunahme von etwa 100% verbunden, welche durch die Porosität des Grünlings kompensiert werden muss. Schließlich ist zu beachten, dass sich Silizium beim Erstarren anormal verhält. Das bedeutet, dass es unter einer Volumenzunahme von etwa 10-14% erstarrt [53], [54], [55].

Allgemein gilt, dass ein hoher Kohlenstoffanteil zu einem niedrigen Gehalt an freiem Silizium und einem hohem Anteil an sekundärem Siliziumcarbid im Werkstoff und damit zu guten Materialeigenschaften führt.

Sehr detailliert wurde der Reaktionsprozess bei der Herstellung von SiSiC von Sawyer und Page beschrieben [56]. Das geschmolzene Silizium dringt aufgrund der Kapillarwirkung sehr schnell durch die Oberfläche und infiltriert den Grünling weiter nach innen. Ein Teil des Kohlenstoffs, dessen Löslichkeit in flüssigem Silizium niedrig ist, mit steigender Temperatur jedoch ansteigt, wird durch das Silizium gelöst und schlägt sich als β -SiC entweder auf den α -SiC-Kristallen oder auf noch nicht reagiertem Kohlenstoff nieder. Die Löslichkeit des Kohlenstoffs in einer Siliziumschmelze bei Temperaturen zwischen 1600°C und 2000°C liegt bei bis zu 10 Gew.-% in Silizium. Es ist prinzipiell auch möglich, dass schon gebildetes SiC durch einen weiteren Siliziumüberschuss wieder aufgelöst wird und so der Siliziumnachschub in dem Kohlenstoffkörper sichergestellt wird [57].

Ness und Page [58] bzw. Pampuch, Walasek und Bialoskorsky [59] liefern die neuesten und umfangreichsten Kenntnisse über die SiC-Bildungsreaktion. Sie erläutern, dass auch die Reaktionszone in einem schmalen Band der Siliziumfront hinterher wandert, was aufgrund lokaler Hochtemperaturzonen beobachtet werden kann. Eine interessante These ist, dass der vom Silizium gelöste Kohlenstoff nicht als isolierte Atome, sondern als C / Si-Paare oder als CSi_4 -Moleküle diffundiert, was impliziert, dass die Reaktion größtenteils schon beim Lösungsvorgang abläuft. Demnach gibt es drei mögliche Reaktionen:



Bei der ersten Reaktion (Gl. 4.8) wird eine Wärme von ca. 120 kJ/mol frei, erheblich weniger als die Lösungswärme von rund 250 kJ/mol der zweiten Reaktion (Gl. 4.9). Daraus folgt zwangsläufig, dass die Reaktion gemäß (Gl. 4.10) endotherm abläuft (130 kJ/mol), woraus zu schließen ist, dass dies einen großen Tem-

peraturgradienten zwischen der Zone, in der der Kohlenstoff gelöst wird, und dem Gebiet, in dem sich Siliziumcarbid abgelagert, verursacht. Dabei ist jedoch zu beachten, dass wahrscheinlich auch die Temperatur des letzteren Gebietes aufgrund der sehr guten Wärmeleitfähigkeit des Siliziumcarbids und des flüssigen Siliziums ansteigen wird. Diese Erscheinung wirkt einer allzu schnellen Umsetzung des Kohlenstoffs und Siliziums zu Siliziumcarbid entgegen. Der gesamte Prozess würde nur wenige Minuten dauern, wie schon früher vermutet wurde [60].

Nachdem sich ein Großteil des Siliziumcarbids gebildet hat, wird der exotherme Prozess relativ schnell zum Erliegen kommen. Jeglicher noch in Lösung befindlicher Kohlenstoff wird sehr rasch übersättigt werden und sich entweder an noch ungelöstem Kohlenstoff niederschlagen oder homogen ausfallen. Das so gebildete Material ist das feine β -SiC, welches zwischen den großen Siliziumcarbid-Körnern (10-20 μm) gefunden wird.

Sato [61] berichtet, dass sich das gebildete Siliziumcarbid sowohl epitaktisch am Originalmaterial (α -SiC-Kristalle) abgelagert als auch in Form von feinem β -SiC ausfällt. Andere Autoren bestätigen diese Verteilung des neu gebildeten Siliziumcarbids, fanden aber heraus, dass das bündig an den originalen α -Siliziumcarbid-Kristallen abgelagerte Material fast ausschließlich α -Siliziumcarbid ist und vermuteten, dass eine β - α -Transformation ablief, um Körner mit einheitlicher Kristallstruktur zu bilden.

Ness und Page [58] haben den Kristallwachstumsprozess sichtbar gemacht, indem sie den Bildungsprozess des SiSiC zu verschiedenen Zeitpunkten schnell unterbrachen, das freie Silizium wegätzten und das entstandene Gefüge mikroskopisch untersuchten. Sie fanden heraus, dass sich schon im Anfangsstadium der Reaktion kleine β -SiC-Kristalle bilden, die sich bündig an schon vorhandene α -SiC-Körner anlagern. Die Verteilung dieser Kristalle ist einheitlich und unabhängig von der Größe der α -SiC-Körner. In einem späteren Stadium sind die Sekundärkristalle auf den α -SiC-Körnern schon zu etwas größeren Kristallen mit einheitlicher Orientierung zusammengewachsen. Diese Kristallform hat den gleichen Habitus wie β -SiC der Kristallform $\{111\}_\beta$, $\{110\}_\beta$ und $\{100\}_\beta$, was durch Vergleich mit β -SiC, welches durch die Reaktion von Silizium und Kohlenstoff in Abwesenheit von originalen α -SiC-Körnern entsteht, nachgewiesen werden kann. Als nächstes verschmelzen die gebildeten Kristalle zu größeren gezackten Strukturen, die parallel und schichtförmig auf den originalen $\{0001\}_\alpha$ -Körnern angelagert sind. Fortschreitendes Wachstum und Verschmelzung erzeugen nahezu glatte Kristalloberflächen, so dass sich letztlich eine Vergrößerung der ursprünglichen α -SiC-Körner durch angelagertes und anschließend verschmolzenes β -SiC ergibt. Es kann nachgewiesen werden, dass sich der Hauptanteil des gebildeten β -SiC zu α -SiC umgewandelt hat. In welchem Stadium und an welchem Ort es zur β - α -Transfor-

mation kommt, kann jedoch nicht genau gesagt werden. Es wird vermutet, dass sie in Zonen sehr hoher Temperatur sehr nahe der Reaktionsfront eintritt. Der Einfluss der Beschaffenheit des Ausgangskohlenstoffs auf die möglichst vollständige Umsetzung des Kohlenstoffs zu SiC wurde von Hase, Suzuki und Iseki [62] untersucht. Sie stellten fest, dass einerseits die Reaktionsrate bei größer werdenden Kohlenstoffpartikeln abnahm, dass es aber andererseits auch eine kritische Partikelgröße gibt, ab der der Kohlenstoff vollständig zu SiC reagiert. Diese ist jedoch von der Art des vorliegenden Kohlenstoffs abhängig (z.B. Kunstgraphit, Petrolkoks). Der Bildungsablauf des β -SiC ist demnach während des Reaktionsinterns vom Gefüge des Kohlenstoffsausgangsmaterials, der Kristallgröße und dem Grad der bevorzugten Orientierung der Kristallite abhängig.

4.3 Experimentelle Arbeiten zur Herstellung von SSiC-Kapseln

Die praktischen Untersuchungen gliederten sich in zwei Versuchsreihen. Zunächst wurde die eingangs beschriebene Fügetechnik für SSiC mittels einer materialgleichen Zwischenschicht und Reaktivsilizierung optimiert. Dazu wurden Proben mit eingelegten Graphitpellets hergestellt, bei denen die wesentlichen Prozessparameter Temperatur, Haltezeit, Schlicker- und Pastenzusammensetzung gezielt variiert wurden. Anhand der Ergebnisse der gravimetrischen Dichtigkeitsprüfungen und der keramographischen Nachuntersuchungen wurden der Einfluss der jeweiligen Parameter auf die Zusammensetzung der Fügezone der SSiC-Tiegel bestimmt und die Versuchsbedingungen für die weiteren Arbeiten verifiziert und festgelegt.

In der zweiten Phase erfolgte die Herstellung einer Kleinserie von SSiC-Kapseln mit eingelegten UO_2 -Pellets mit den optimierten Parametern. Das Material- und Festigkeitsverhalten dieser Proben wurde nach einer reaktortypischen Strahlenexposition analysiert und mit unbestrahlten Referenzproben verglichen.

4.3.1 Hochtemperaturofen für die Fügeversuche

Für die Fügeversuche stand ein Hochtemperaturofen Typ HTK 8 GR-18 der Firma GERO Hochtemperaturöfen GmbH zur Verfügung. Abb. 4.7 zeigt die Außen- und Innenansicht sowie einige technische Daten der Anlage. Es handelt sich um einen widerstandsbeheizten Hochtemperaturofen mit graphitischen Inneneinbauten (Heizelemente, Auskleidung, Probenträger), der maximale Prozesstemperaturen von 2200°C (unter Schutzgas) bzw. 1800°C (Vakuum) bei einer maxima-

len Aufheizgeschwindigkeit von 30 K/min erlaubt. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Strahlungs-pyrometers, das nach jeweils 5 Versuchen mit einem W/Rh-Thermoelement in einem gesonderten Ofenlauf abgeglichen wurde. Die für den Fügeprozess optimalen Prozessdrücke von 1-10 mbar wurden über zwei parallel angeschlossene Drehschiebervakuumpumpen realisiert. Darüber hinaus konnte die Ofenatmosphäre dem jeweiligen Anwendungsfall angepasst werden. Bei den Versuchen wurde der Ofeninnenraum vor Beginn der Evakuierung und der Temperaturbehandlung mit Argon inertisiert, um verfälschende Einflüsse des Restsauerstoffs auf das Ergebnis auszuschließen. Die Proben wurden in einem Bereich möglichst homogener Temperaturverteilung zentrisch in dem Ofenraum positioniert und durch einen Graphittiegel vor der direkten Wärmestrahlung der Heizelemente geschützt.

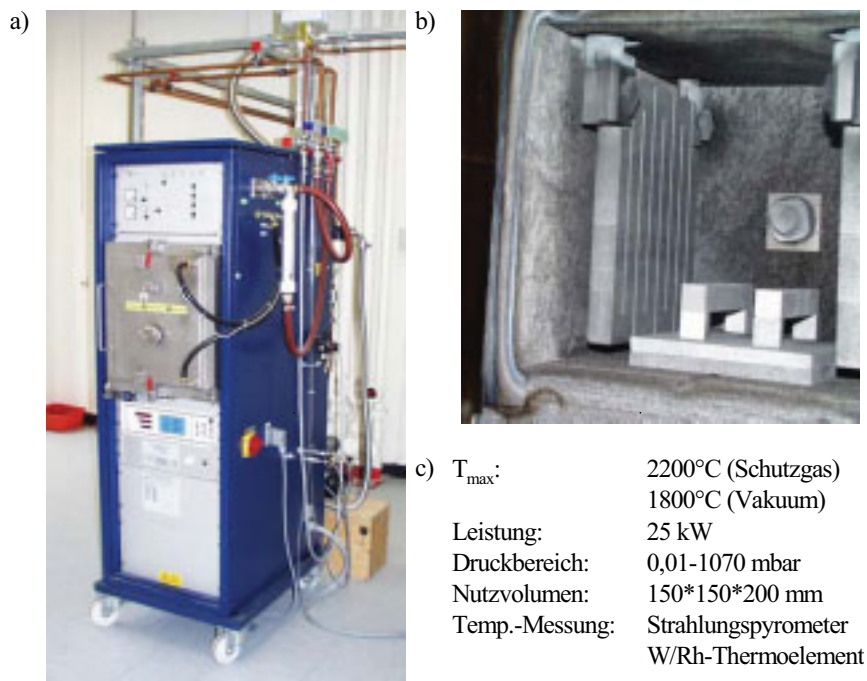


Abb. 4.7 Hochtemperaturofen für die Fügeversuche
a) Gesamtansicht, b) Innenansicht, c) technische Daten

4.3.2 Verwendete Werkstoffe

4.3.2.1 SSiC-Keramik

Für die Untersuchungen wurden spezielle SSiC-Tiegel durch die Firma Ceram-Tec AG hergestellt. Gemäß Herstellerangabe weist die verwendete SSiC-Qualität die in Tab. 4.1 aufgeführten Eigenschaften auf. Der Durchmesser dieser rotations-symmetrischen Formkörper betrug 22 mm bei einer Höhe von 15 mm und einer einheitlichen Wandstärke von 1,5 mm (Abb. 4.8). Die Stirnflächen wurden nach dem Sinterbrand geläpft.

Tab. 4.1 Materialeigenschaften der verwendeten SSiC-Qualität

Gefügeigenschaften	Dichte	[g/cm ³]	3,1 - 3,5
	Offene Porosität	[%]	0
	Kornspektrum	[µm]	1 - 5
Mechanische Eigenschaften	Druckfestigkeit	[N/mm ²]	> 2500
	Biegefestigkeit	[MPa]	400 - 450
	Weibull-Modul m	[MPam ^{1/2}]	25
	Elastizitätsmodul	[GPa]	400
	Poisson Zahl ν		0,15
Thermische Eigenschaften	Wärmeleitfähigkeit λ	[W/mK]	45
	Ausdehnungskoeffizient α bis 1000°C	[10 ⁻⁶ K ⁻¹]	5,2
	Thermoschockparameter R ₁ (bei unendlich hohem Wärmetübergang)	[K]	163
	Thermoschockparameter R ₂ (bei konstantem, endlichen Wärmetübergang)	[W/m]	7356

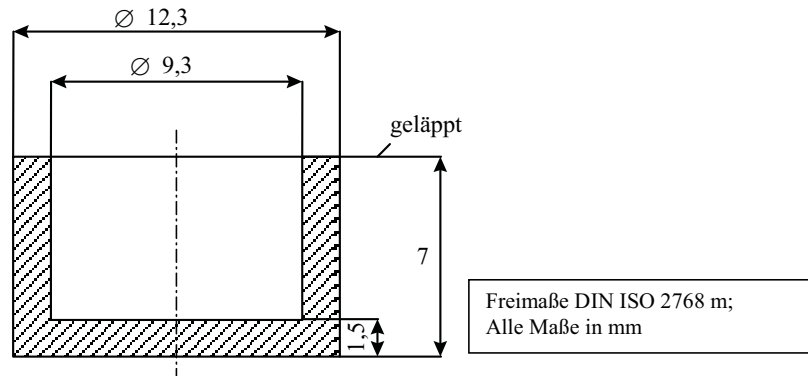


Abb. 4.8 Geometrie der SSiC-Tiegel

4.3.2.2 Bestandteile des Schlickers

Lösungsmittel

Bei einem Schlicker handelt es sich um ein grobdisperses System mit zum Teil submikroskopischen Partikeln in einem Lösungsmittel. Die Aufgabe des Lösungsmittels besteht darin, den Feststoffanteil der Suspension gleichmäßig zu benetzen und in der Schwebe zu halten. Für die Schlickerzusammensetzung zur Benetzung der Kohlenstoffsubstrate muss das Lösungsmittel zusätzlich folgende Funktionen und Anforderungen erfüllen:

- vollständige Benetzung aller festen Schlickerbestandteile und des C-Substrates
- Lösung des organischen Binders ohne Reaktion mit demselben
- keine Reaktion mit den Schlickerkomponenten
- gutes Trockenverhalten des Lösungsmittels, d.h. niedriger Siedepunkt
- gute Umweltverträglichkeit
- keine Gesundheitsgefährdung

In diesen Untersuchungen wurde als Lösungsmittel für den Schlicker Isopropylalkohol verwendet. Es benetzt Kohlenstoff sehr gut, eine Agglomeration des Kohlenstoffpulveranteils im Schlicker ist nicht zu beobachten und auf die Zugabe von Dispersionszusätzen kann verzichtet werden. Die Substrate lassen sich hervorragend gleichmäßig mit Schlicker benetzen. Ein entscheidender Vorteil von Isopropylalkohol besteht in dessen Trocknungsverhalten und der Löslichkeit des Binde-

mittels TROLON 4815. Da Isopropylalkohol eine niedrigere Siedetemperatur als Wasser besitzt und dementsprechend bereits bei niedrigen Temperaturen relativ hohe Dampfdrücke aufweist, kann das Lösungsmittel schnell ausdampfen, das heißt, die Schicht trocknet innerhalb kurzer Zeit. Der Phenolharzbinder ist in größerem Umfang gut in Isopropylalkohol löslich und vernetzt während der Trocknung des Substrates derart, dass die Schicht innerhalb weniger Minuten Trockenzeit für die weitere Verarbeitung bereit ist. Verfahrenstechnisch bedeutet dies, dass alleine durch die Verwendung von Isopropylalkohol auf eine thermische Aushärtung des Phenolharzes verzichtet werden kann und durch die schnelle Aushärtung die beschichteten Tiegel problemlos gehandhabt werden können, ohne dass die Gefahr einer Schichtbeschädigung existiert.

Kohlenstoff

Der elementare Kohlenstoff hat die Aufgabe als Reaktant für die Bildung von Sekundär-SiC während der Silizierung zu fungieren und die SiC-Kornoberflächen durch Abbau der auf den SiC-Kornoberflächen vorhandenen SiO₂-Schicht zu aktivieren. Als Kohlenstoffzusatz wird ein für die industrielle Herstellung von SiSiC-Formkörpern erprobtes Graphitpulver der Firma Lonza verwendet (Bezeichnung: KS 6). Es handelt sich hierbei um einen hochreinen, vollständig graphitisierten, polykristallinen Graphit mit einer Korngröße < 8 µm.

Bindemittel

Organische Bindemittel haben bei der keramischen Formgebung die Aufgabe, den Grün- bzw. Weißkörper nach der Formgebung und während der Temperaturbehandlung bis zum Einsetzen der Sinterung bzw. Bildung sekundärer Phasen zusammenzuhalten.

Speziell Phenolharze werden als Bindemittel zur Herstellung von SiC-Körpern neben Steinkohlenteerpech und Steinkohlenteer verwendet. Phenolharze sind Kondensationsprodukte von Aldehyden und Phenolen, die in fester Form unpolymerisiert oder in Lösung vorliegen. Die Aushärtung, d.h. die Polymerisation der Phenolharze geschieht in der Regel bei Temperaturen zwischen 90°C bis 150°C. Bei langsam ansteigenden Temperaturen bis zu 1500°C verkocht das Harz unter Luftabschluss. Nach diesem Pyrolyseprozess verbleibt je nach Harzzusammensetzung bis zu 50 Gew.-% elementarer Kohlenstoff. Dieser Kohlenstoff kann bei der Silizierung ebenfalls mit Silizium zu β-SiC reagieren.

In dieser Arbeit wurde das Phenol-Formaldehyd Harz TROLON 4815 der Hüls AG Marl verwendet. Diese Harzqualität ist speziell als Bindemittel von Kohle-

und Graphitformkörpern entwickelt worden. Laut Herstellerangabe liegt die Kohlenstoffausbeute von TROLON 4815 bei ca. 50% der Ausgangsmasse.

SiC

Durch die Zugabe von α -SiC zu dem Schlicker sollen in der Fügezone zusätzliche Kristallisationskeime für die Bildung des β -SiC geschaffen werden. Verwendet wurden verschiedene SiC-Qualitäten (Fa. Lonza, Bezeichnung: Carbogran Dunkel-Mikrokorn) mit Korngrößen von 4 - 8 μm .

4.3.2.3 Bestandteile der Siliziumspendermasse

Für die Reaktionssilizierung der Schlickerschicht ist die Bereitstellung von Silizium während des Fügeprozesses erforderlich. Als Siliziumquelle diente bei dem betrachteten Verfahren eine Paste, die aus drei Phasen besteht:

- destilliertes Wasser
- Speisemehl
- Silizium

Eine plastische, hochviskose Paste mit guten Klebeeigenschaften wurde bei der Verwendung von Speisemehl als Binder und Wasser als Lösungsmittel erreicht und ermöglichte somit die Applizierung der Spendermasse um die Fügezone herum. Das Silizium wird in Form eines hochreinen Pulvers mit einer Korngröße $< 40 \mu\text{m}$ der Firma Vereinigte Aluminiumwerke (VAW) der Masse zugegeben.

4.3.3 Herstellung der Proben

Die Vorbereitung der Kapseln erfolgte nach dem in Abb. 4.9 schematisch dargestellten Verfahrensablauf. Der Schlicker wird zunächst mit Hilfe einer Rotations-einrichtung definiert auf die Stirnseiten der Substrate aufgebracht. Dazu werden die Tiegel in dieser Vorrichtung horizontal aufgespannt und der Schlicker mittels einer Dosiereinrichtung auf die rotierende Probe appliziert. Durch die Drehbewegung werden reproduzierbar gleichmäßige Schichten erzielt, deren Dicke über die Umdrehungszahl der Vorrichtung eingestellt werden kann. Nach dem teilweisen Verdampfen der flüchtigen Bestandteile des Schlickers erfolgt das Einlegen der Pellets und das Aufeinandersetzen der beiden Tiegel in einer Positionierhilfe.

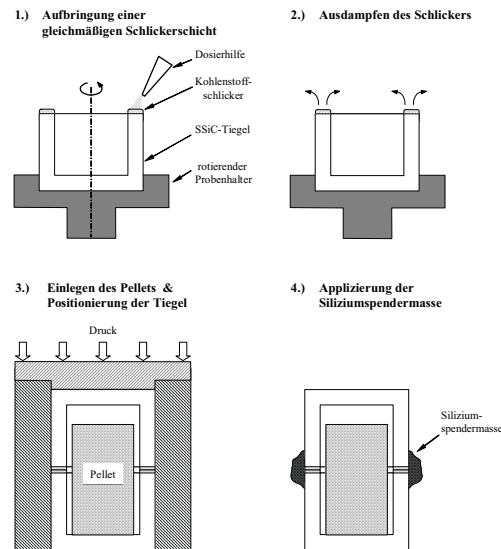


Abb. 4.9 Darstellung des Probenherstellungsprozesses

Die Proben werden unter Druckbeaufschlagung von 2 N/cm^2 für 24 Stunden in dieser Vorrichtung belassen. In dieser Zeit verflüchtigen sich die verbliebenen Isopropylalkoholanteile des Schlickers und aufgrund der adhäsiven Wirkung des Binders haften die beiden Tiegel stirnseitig aneinander. In einem letzten Schritt wird ca. 5 g der Siliziumspendermasse um die Fügezone herum appliziert, bevor die Temperaturbehandlung erfolgt.

Ein schematischer Ablauf des Ofenprogramms ist in Abb. 4.10 dargestellt. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten wurden bei allen Versuchen konstant gehalten (RT - 1350°C : 20 K/min , 1350°C - T_{max} : 10 K/min) und nur die maximale Temperatur und deren Haltezeit werden einer Parametervariation unterzogen. Durch die erste Haltestufe von 15 Minuten bei 650°C wird sichergestellt, dass die Pyrolyse des Binders in dem Schlicker vollständig abläuft und sich anschließend keine Rückstände der dabei entstehenden Vercrackungsprodukte mehr in der Fügezone bzw. der Ofenatmosphäre befinden. Die Absenkung der Aufheizgeschwindigkeit und die zweite Haltestufe von 15 Minuten bewirken zwei Effekte: Zum einen wird die nicht zu vermeidende Differenz zwischen der gemessenen Ofentemperatur und der tatsächlichen Proben temperatur verkleinert, so dass der

Fügeprozess bei der Maximaltemperatur sehr genau kontrolliert und gesteuert werden kann. Zum anderen wird der Temperaturgradient innerhalb des Probenkörpers minimiert. Dadurch entsteht ein homogenes Temperaturniveau für die Bildungsreaktion des β -SiCs, welches eine wesentliche Voraussetzung für einen optimalen Fügeprozess ist.

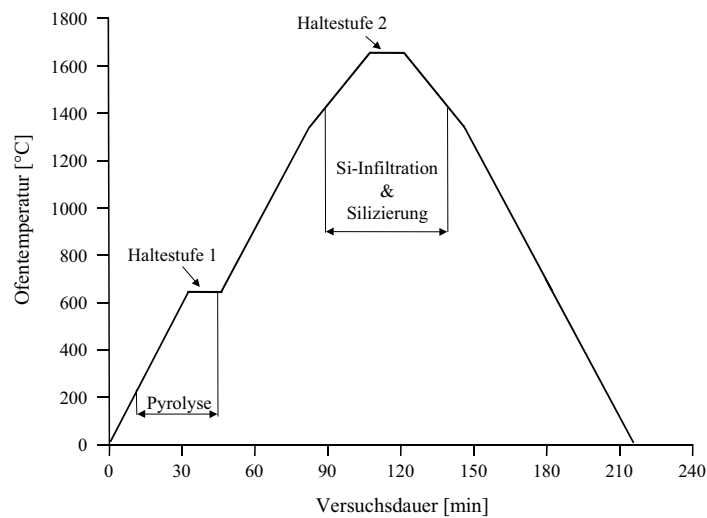


Abb. 4.10 Temperaturverlauf während des Fügeprozesses

4.3.4 Qualitätsprüfung der Fügungen

4.3.4.1 Keramographische Untersuchungen

Vor den lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben keramographisch aufbereitet. Nach dem Trennen mit Hilfe von Diamantsägen erfolgte das Einbetten in Epoxydharz. Anschließend wurden die Untersuchungsobjekte geschliffen und poliert und bei Bedarf einem Ätzprozess unterzogen. Je nach Härte der Werkstoffe mussten die einzelnen Präparationsschritte und deren Abfolge sowie die Auswahl der Schleif- und Poliermittel variiert werden. Mit der zur Verfügung stehenden Poliermaschine (Phönix 4000, Fa. Wirtz-Buehler) konnten so Oberflächenrauigkeiten von ca. 1 μm erzielt werden. Die Auswertung der Auf-

nahmen wurde durch ein angeschlossenes Bildanalysesystem unterstützt, das neben der Bestimmung der einzelnen Phasenanteile und der Korngrößenverteilung eine digitale Weiterverarbeitung der Daten ermöglichte.

4.3.4.2 Gravimetrische Dichtigkeitsprüfung

Die mit Graphitpellets befüllten Kapseln wurden in einem Hochtemperaturofen 24 Stunden lang bei 1000°C der Luftatmosphäre ausgesetzt. Durch die Luftzufuhr- bzw. Abfuhröffnungen des Ofens konnte eine ausreichende Umströmung der Probenkörper mit Luftsauerstoff gewährleistet werden. Als Messgröße wurde das Gewicht der gefügten Kapseln herangezogen, das jeweils vor und nach den Auslagerungsversuchen mit einer Genauigkeit von 1 mg bestimmt wurde. Im Falle einer Undichtigkeit erfolgte die Oxidation des in dem Probenkörper befindlichen Graphitpellets, was eine deutliche Reduzierung des Probengewichtes zur Folge hatte. Als Bewertungsgröße wurde eine Abbrandrate R_G des Graphits definiert:

$$R_G = \frac{\Delta m_G}{A_G \times t_V} \quad (\text{Gl. 4.11})$$

Sie ist das Verhältnis der Massenänderung Δm_G des Graphitpellets zu seiner Oberfläche A_G und der Versuchsdauer t_V . Entsprechend der maximalen Genauigkeit der Gewichtsmessung von 1 mg und den Geometrie- und Versuchsdaten, konnten die Proben, die eine Abbrandrate $R_G < 10^{-5}$ mg/mm²h aufwiesen, als dicht bezeichnet werden.

4.3.4.3 Heliumlecktest

Bei den mit UO₂-Pellets befüllten Kapseln konnte dieses gravimetrische Verfahren aus strahlenschutztechnischen Gründen nicht angewendet werden, und dementsprechend wurde der aufwendigere Heliumlecktest durchgeführt.

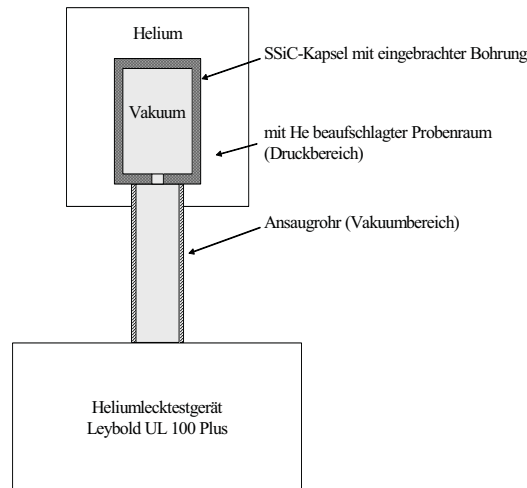


Abb. 4.11 Prinzipskizze des Heliumlecktests

Abb. 4.11 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Testverfahrens. Die SSiC-Kapsel wird zunächst mit einer Bohrung versehen und auf ein Ansaugrohr gesetzt. Die Abdichtung gegenüber dem Probenraum erfolgt durch eine Gummidichtung und Vakuumschmierung. Während der Untersuchung wird der Probenraum mit Helium beaufschlagt und das Ansaugrohr und das Kapselinnere evakuiert. Wird in dem angeschlossenen Analysegerät kein Helium detektiert, ist der Nachweis der Gasdichtigkeit der Kapseln geführt.

4.3.4.4 Computertomographie

Als zerstörungsfreie Prüftechnik für die quantitative Analyse der Gefügestruktur der SSiC-Kapseln kommen grundsätzlich zwei Verfahren in Betracht:

- Ultraschall
- Röntgen-Computertomographie (CT)

In dieser Arbeit wurde das CT-Verfahren für die weiteren Analysen der SSiC-Kapseln gewählt. Es hat sich mittlerweile als zerstörungsfreie Prüfmethode zur Charakterisierung der inneren Strukturen von Bauteilen etabliert.

Im Vergleich zu anderen, nicht zerstörenden Verfahren sind zwar höhere Investitionskosten bezüglich der Anlagentechnik zu tätigen, jedoch wird dieser Nachteil

durch die deutlich bessere Fehlerdetektion und die guten Automatisierungsmöglichkeiten in der Großserienprüfung kompensiert.

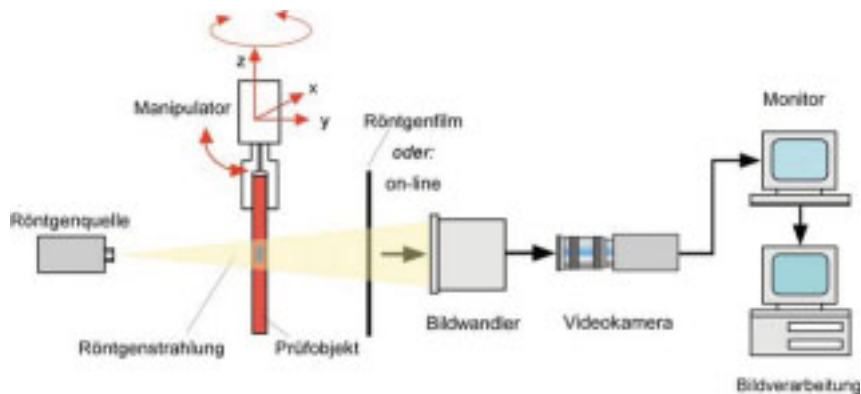


Abb. 4.12 Prinzipskizze eines Computertomographen

Bei der Computertomographie durchstrahlt man das Untersuchungsobjekt mit Röntgenstrahlung. Befinden sich in der Probe Inhomogenitäten (Risse, Poren etc.) oder Materialien unterschiedlicher Dichte, werden diese infolge der verschiedenen Schwächung der Röntgenstrahlung als hellere bzw. dunklere Bereiche sichtbar. Im Gegensatz zur reinen Durchstrahlungsprüfung, die nur ein zweidimensionales Abbild liefert, ist es mit dem Tomographen möglich, die räumliche Struktur darzustellen, indem man schichtweise Aufnahmen des Untersuchungsobjektes erstellt, die anschließend zu einem 3D-Modell zusammengesetzt werden. Dazu wird die Probe mit Hilfe des Manipulators in dem Fächerstrahl der Röntgenröhre über dem gesamten Winkelbereich von 360° gedreht. Anstelle des in Abb. 4.12 dargestellten Röntgenfilms befindet sich ein Detektor, der in diskreten Winkelschritten (üblicherweise 2°) die auftreffenden Strahlungsintensitäten misst und in digitaler Form an die Recheneinheit weiterleitet. Aus diesen dünnen, annähernd zweidimensionalen Schichten der Probe werden mit Hilfe von Rechenalgorithmen die Schwächungskoeffizienten ermittelt und eine Ebene der Probe berechnet. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, wobei die vertikale Position der Probe jedes Mal verändert wird, bis der gesamte Untersuchungsbereich erfasst ist.

4.3.5 Optimierung der Fügetechnik

Basierend auf den Ergebnissen aus dem vorangegangenen Forschungsprojekt [26] wurden die vier wesentlichen Prozessparameter Zusammensetzung des Schlickers, Zusammensetzung der Spenderpaste, Fügtemperatur und Haltezeit optimiert. Tab. 4.2 zeigt die Bereiche, in denen die einzelnen Parameter variiert wurden.

Tab. 4.2 Variationsbereich der Prozessparameter

Prozessparameter	Min.	Max.
Fügtemperatur	1550°C	1800°C
Haltezeit	0 min	60 min
Schlickerzusammensetzung:		
α-SiC	2 Gew.-%	15 Gew.-%
Binderanteil	10 Gew.-%	30 Gew.-%
Kohlenstoffanteil	10 Gew.-%	30 Gew.-%
Lösungsmittelanteil	30 Gew.-%	75 Gew.-%
Pastenzusammensetzung:		
Siliziumanteil	10 Gew.-%	50 Gew.-%
Binderanteil	10 Gew.-%	40 Gew.-%
Lösungsmittelanteil	10 Gew.-%	50 Gew.-%

4.3.5.1 Schlickerzusammensetzung

Bei der Optimierung der Schlickerzusammensetzung wurde zunächst das Verhältnis zwischen der flüssigen Phase (= Anteil des Isopropylalkohols) zu der Feststoffphase (= Summe der übrigen Bestandteile) festgelegt. Der Anteil des Lösungsmittels hat zwar keinen unmittelbaren Einfluss auf den eigentlichen Fügeprozess, ist aber für die Applizierung des Schlickers von entscheidender Bedeutung. Erst durch die optimale Einstellung der Viskosität wird die Aufbringung einer homogenen Schlickerschicht konstanter Dicke auf die Fügeflächen ermöglicht.

Bei der Herstellung des Schlickers konnte erst ab einem Lösungsmittelanteil von 45 Gew.-% eine homogene Suspension erreicht werden, die zum einen keine Agglomerationen der einzelnen Feststoffanteile aufwies und die zum anderen in einer gleichmäßigen Schichtdicke auf die Tiegel aufgebracht werden konnte. Lösungsmittelanteile oberhalb von 65 Gew.-% hatten den gegenteiligen Effekt zur Folge. Die Viskosität des Schlickers wurde zu gering und es stellte sich eine zu

geringe Schichtdicke auf den Substraten ein. Die Poren im Außenbereich der Tiegelwandung wurden durch das neu gebildete SiC geschlossen und es konnte kein zusätzliches flüssiges Silizium in den innen liegenden Porenraum eindiffundieren.

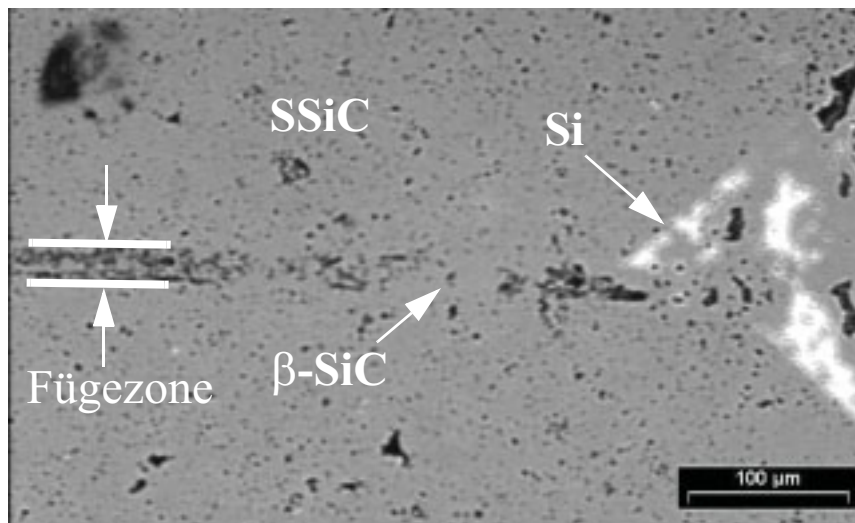


Abb. 4.13 Einfluss der Schichtdicke auf die Gefügeausbildung

In Abb. 4.13 sind deutlich die Abfolgen der verschiedenen Bereiche zu erkennen. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die helle, metallische Siliziumphase zu beobachten und daran anschließend die Zone, in der es zu einer vollständigen Umsetzung des Kohlenstoffs und des Siliziums zu Siliziumcarbid gekommen ist. Auf der linken Seite hat diese Reaktion aufgrund des fehlenden Siliziums nur partiell stattgefunden und es ist ein übermäßig großes Porenvolumen in der Fügezone verblieben.

Eine optimale Viskosität des Schlickers, die sowohl eine gute Applizierung als auch eine homogene und ausreichende Schichtdicke ermöglicht, wurde bei einem Lösungsmittelanteil von 55 Gew.-% erzielt.

Die Verwendung von α -SiC erwies sich als nicht vorteilhaft. Es konnte zwar in einigen Bereichen eine epitaktische SiC-Bildung festgestellt werden, jedoch blieb der gesamte Anteil des freien Siliziums in der Fügezone auf einem zu hohen Niveau. Abb. 4.14 zeigt die Fügezone eines Versuches mit α -SiC als Schlickerbe-

standteil. Trotz Variation der übrigen Prozessparameter konnte der verbleibende Anteil an elementarem SiC nicht unter 20% (Auswertung der Flächenanteile) gesenkt werden, weshalb für die weiteren Experimente α -SiC nicht mehr weiter als Schlickerbestandteil verwendet wurde.

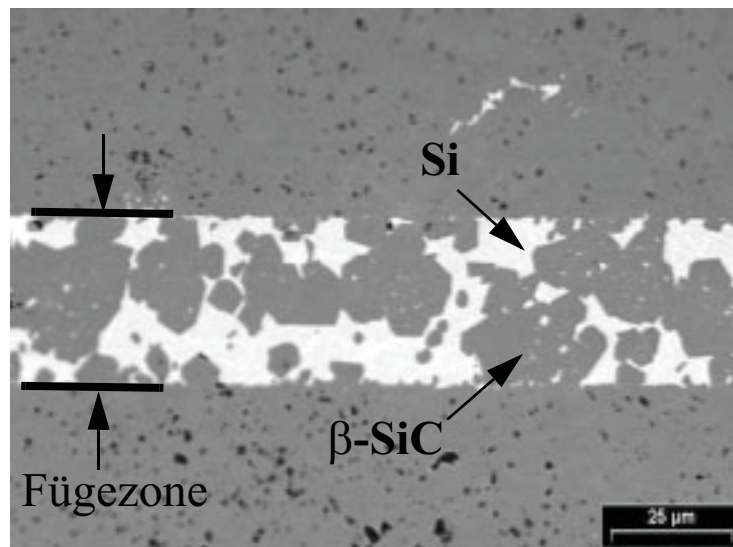


Abb. 4.14 Einfluss des α -SiC auf die Gefügeausbildung in der Fügezone

Der Kohlenstoffgehalt wurde durch die Zugabe des organischen Binders und des elementaren Kohlenstoffs in Form von Graphitpulver dargestellt. Bei Unterschreitung eines Mindestgehaltes des Binders (ca. 15 Gew.-%) stand kein ausreichender Porenraum für die Infiltration des schmelzflüssigen Siliziums während des Fügeprozesses zur Verfügung und es konnten keine dauerhaften Verbindungen der Tiegelhälften realisiert werden.

Ein weiterer Parameter wurde über den Graphitanteil im Schlicker definiert. Ein Absenken auf unter 17 Gew.-% führte zu einem übermäßigen Anteil an freiem Silizium in der Fügezone. Die nachfolgende Abb. 4.15 zeigt Querschliffproben, bei denen der Kohlenstoffanteil des Schlickers variiert wurde. Dabei markieren die rot eingefärbten Bereiche das freie Silizium, die grünen Bereiche Poren und der blau unterlegte Bereich die Fügezone.

Alle Proben wurden bei einer Haltezeit von 15 Minuten und einer Temperatur von

1600°C gefügt. Die Zusammensetzung der Siliziumspendernasse wurde ebenfalls konstant gehalten, um möglichst eindeutig den Einfluss der Schlickerzusammensetzung auf die Gefügeausbildung bestimmen zu können.

Der Anteil des Lösungsmittels betrug jeweils 55 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Schlickers. In Abb. 4.15 a) wurden 17 Gew.-% Graphitpulver und in Abb. 4.15 b) 20 Gew.-% dem Schlicker hinzugegeben (Rest Binder). Das untere Bild (Abb. 4.15 c)) zeigt das Ergebnis mit einem Anteil des organischen Binders und des Graphits von jeweils 22,5 Gew.-%.

Alle Proben weisen eine nahezu porenfreie Fügezone auf, variieren jedoch stark in dem Anteil des freien Siliziums. Bei den beiden oberen Versuchen war der Kohlenstoffanteil für die Reaktivsilizierung zu gering, um einen homogenen Verbund der beiden SSiC-Tiegel zu erzielen. Durch die Steigerung auf jeweils 22,5 Gew.-% Binder- und Graphitanteil konnte der Anteil des freien Siliziums auf unter 5% abgesenkt werden.

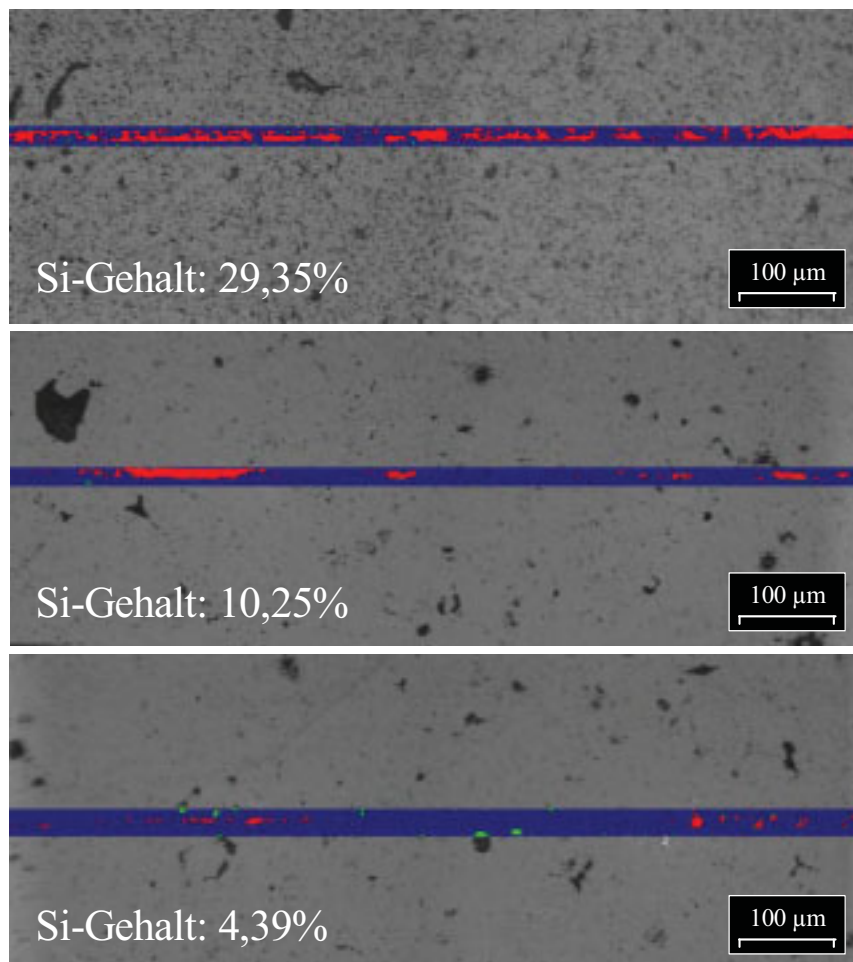


Abb. 4.15 Abhängigkeit des Anteils des freien Siliziums nach dem Fügeprozess von der Schlickerzusammensetzung

4.3.5.2 Zusammensetzung der Siliziumspendermasse

Aus den gleichen Gründen wie bei der Zusammensetzung des Schlickers bestimmte auch bei der Siliziumspendermasse der Anteil des Lösungsmittels (destilliertes Wasser) weitgehend die Verarbeitbarkeit der Paste ohne einen direkten Einfluss auf das Ergebnis der Reaktivsilizierung zu haben.

Um eine ausreichende Homogenisierung der Bestandteile sicherzustellen, war ein Mindestgehalt von 39 Gew.-% an destilliertem Wasser nötig. Bei Gehalten unterhalb von 30 Gew.-% entstanden Agglomerationen des Binders, die eine Homogenisierung der Paste verhinderten. Erst ab einem Wassergehalt von 44 Gew.-% haftete die ringförmig um die Fügezone applizierte Spendermasse vollständig an der Keramiktiegelwandung und wies keine Risse auf. Eine weitere Steigerung des Wassergehaltes war nicht sinnvoll, da dadurch der anschließende Trocknungsvorgang unnötig verlängert wurde.

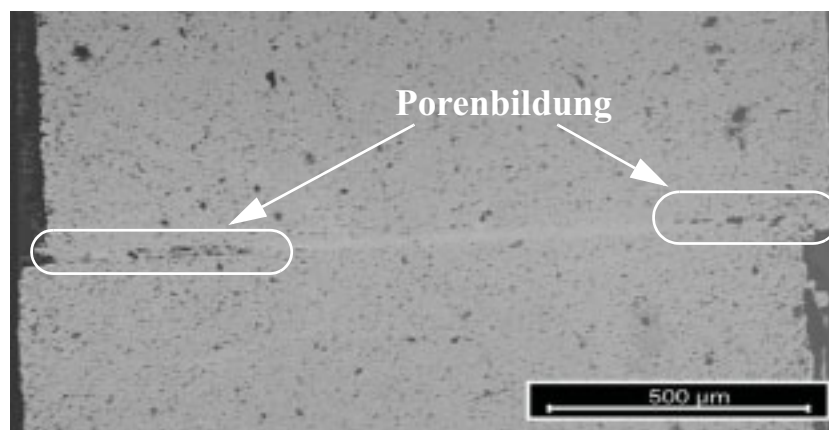


Abb. 4.16 Porenbildung durch unzureichende Siliziumbereitstellung

Als Grenzen für den Si-Gehalt ergaben sich 10 bzw. 40 Gew.-%. Bei einer Unterschreitung des Si-Gehaltes von 10 Gew.-% stand eine zu geringe Menge an freiem Silizium für den Fügeprozess zur Verfügung, und es konnten keine dichten Kapseln hergestellt werden. Ab 16 Gew.-% konnten reproduzierbar dichte Kapseln hergestellt werden. Querschliffanalysen zeigten jedoch, dass die SiC-Bildung nur partiell in der Fügezone stattgefunden hatte und weite Bereiche Poren aufwies, welche die mechanische Festigkeit der Kapseln deutlich verringerten (s. Abb. 4.16).

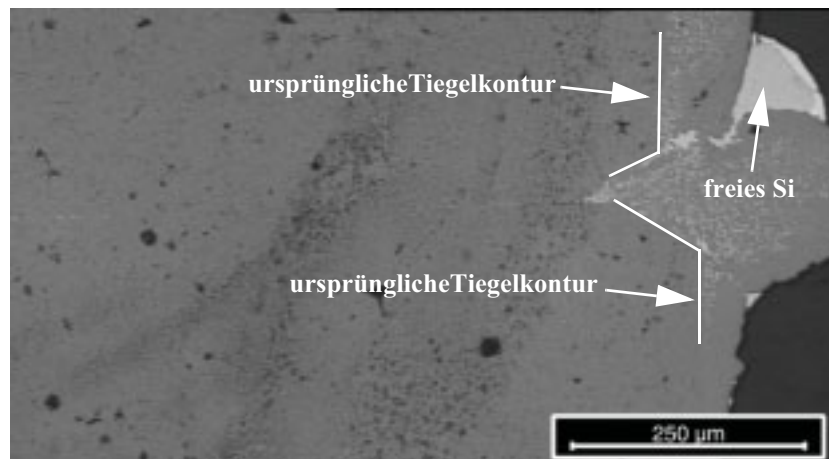


Abb. 4.17 Gefügezusammensetzung bei zu hohem Si-Gehalt in der Spendermasse

Bei einem Si-Gehalt von mehr als 40 Gew.-% kam es zu einer übermäßigen β -SiC Bildung auf der äußeren Tiegelwandung, so dass sich die Rückstände der Spendermasse nach dem Fügeprozess nicht mehr von den Kapseln entfernen ließen (s. Abb. 4.17). Des Weiteren kam es bei zu hohen Si-Gehalten in der Spendermasse zu einer Diffusion des Siliziums bis an die Innenseite der Tiegel, ohne dass eine Umsetzung zu β -SiC erfolgte. Dies ist wegen der eutektischen Wechselwirkung von UO_2 und Silizium und der festigkeitsmindernden Wirkung auf die Kapselung unter allen Umständen zu vermeiden. In weiteren Versuchen ergab sich ein optimaler Si-Gehalt von 28 Gew.-%.

Der optimale Binderanteil korreliert stark mit dem Si-Gehalt in der Spendermasse und liegt für diesen Anwendungsfall ebenfalls bei 28 Gew.-%. Bei niedrigeren Werten ist die Infiltration des schmelzflüssigen Siliziums in die Fügezone zu gering und bei höheren Binderanteilen kommt es zu einer übermäßigen β -SiC-Bildung an der Außenseite der Kapseln. Die Folgen sind zum einen die oben beschriebenen Probleme bezüglich der Entfernung der Pastenrückstände nach dem Fügeprozess und zum anderen zu niedrige Si-Gehalte während des Prozesses, welche zu Porenbildung führten.

4.3.5.3 Einflüsse der Füge­temperatur und der Haltezeit

Die Variation der Maximaltemperatur während des Prozesses zwischen $T_{\max} = 1650$ und 1750°C führt zu keiner signifikanten Veränderung der Gefügestruktur. Bei Füge­temperaturen von $T_{\max} = 1800^{\circ}\text{C}$ kommt es jedoch zu dem in Abb. 4.18 dargestellten Effekt. Bei Temperaturen oberhalb 1750°C und Prozessdrücken von 3 mbar erfolgt die Silizierung sowohl über die flüssige als auch über die dampfförmige Siliziumphase. Dies bedeutet zwar größere Umsetzungs­raten, jedoch kann das in die Zwischenschicht infiltrierte Silizium durch eine vorhandene offene Porosität wieder aus der Zwischenschicht in die Ofenatmosphäre diffundieren und somit eine offene Porenstruktur hinterlassen. Eine Verlängerung der Haltezeit verstärkt den beschriebenen Effekt einer Rückdiffusion des Siliziums aus der Fügezone. Um dies zu vermeiden, wird die Maximaltemperatur beim Siliziervorgang auf 1750°C begrenzt. Offenbar sind die Reaktionsraten bei Temperaturen zwischen 1650 und 1750°C groß genug, um eine vollständige Silizierung der Zwischenschicht über die schmelzflüssige Phase zu gewährleisten.

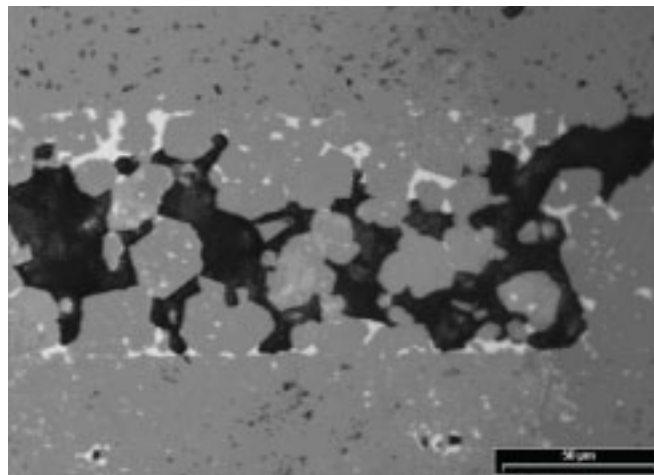


Abb. 4.18 Rückdiffusion des Siliziums bei zu hohen Prozesstemperaturen

Unter Verwendung des optimierten Schlickers und der optimierten Paste ergaben sich bei einer Temperatur von 1650°C und einer Haltezeit von 15 Minuten die besten Ergebnisse. Die Größe der Poren in der Fügezone lag weit unterhalb der Porengröße des Grundmaterials, was bedeutet, dass dadurch keine Einbußen der me-

chanischen Festigkeit des Verbundes zu erwarten sind. Zum Nachweis der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden mehrere Chargen mit den optimierten Prozessparametern hergestellt. Die Auswertungen der Flächenanteile der verschiedenen Phasen ergaben Si-Gehalte in der Fügezone von 2,2 - 4,5% (vergl. Abb. 4.19).

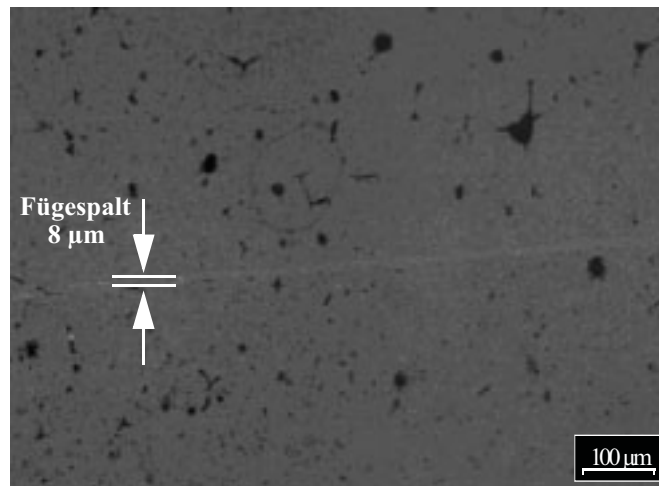


Abb. 4.19 Fügung mit optimierten Prozessparameter

4.3.5.4 Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

Bei den computertomographischen Untersuchungen wurde zunächst die Eignung dieses Verfahrens für den vorliegenden Anwendungsfall überprüft.

Dazu wurden zunächst die Qualität der Fügezonen von SSiC-Tiegeln, die Graphit-Pellets enthielten, charakterisiert und mit den Ergebnisse der keramographischen Untersuchungen an denselben Proben verglichen. Im zweiten Schritt wurde das CT-Verfahren auf SSiC-Tiegel mit innen liegenden UO₂-Pellets übertragen. Die Messungen wurden mit einer Anodenspannung von 200 kV und einem Anodenstrom von 0,1 mA durchgeführt. Die Voxelkantenlängen (= Kantenlängen des minimal darstellbaren Volumenelements) betragen 25 µm.

Abb. 4.20 zeigt die Durchstrahlungsprojektion einer Probe mit Graphitpellet parallel zur Rotationsachse (= Aufsicht).

Der dunkelgraue Bereich im Inneren der SiC-Tiegel ist das eingelegte Graphitpel-

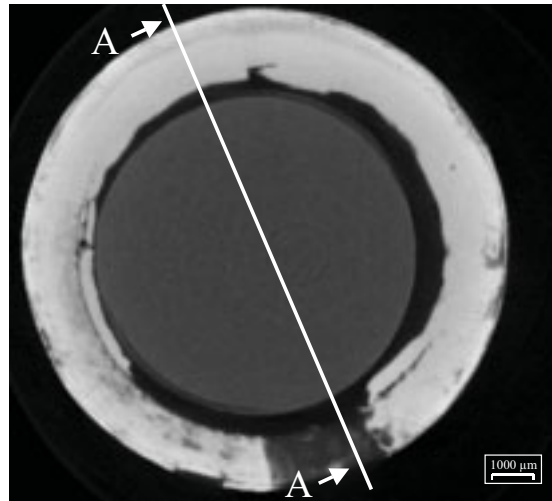


Abb. 4.20 Durchstrahlungsprojektion parallel zur Rotationsachse der Probe

let. Während der Probenvorbereitung wurde an einer definierten Stelle die Schlickerschicht entfernt, so dass dort kein freier Kohlenstoff für die SiC-Bildung zur Verfügung stand. Die so entstandene Fehlstelle in der Fügezone stellt sich als dunkler Bereich in der Abbildung dar. Die hellgrauen Schattierungen in der Wandung sind Gebiete, in denen die Röntgenstrahlung geringer als im SiC geschwächt werden, was bedeutet, dass sich dort Poren befinden. Weiterhin sind an der Innenseite der Tiegel SiC-Anhäufungen zu erkennen. Durch das Zusammenpressen der Tiegelhälften während der Probenvorbereitung wird ein Teil des noch flüssigen Schlickers in den Innenraum gepresst, welcher während des Fügeprozesses mit dem Silizium zu Siliziumcarbid reagiert.

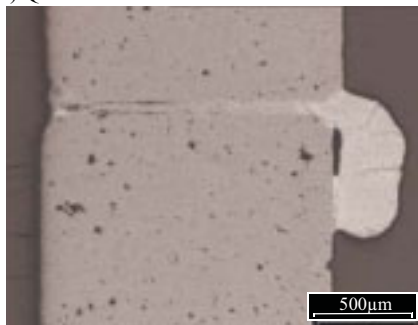
Ein Vergleich der Durchstrahlungsprojektion senkrecht zur Rotationsachse der Probe mit einem Querschliff entlang der in Abb. 4.20 dargestellten Linie A-A verdeutlicht dies. Abb. 4.21 a) zeigt das Durchstrahlungsbild und die Abb. 4.21 b)-c) die linke bzw. rechte Seite der Tiegelwandung als lichtmikroskopische Aufnahme in 25-facher Vergrößerung. Die im Querschliff zu erkennenden Poren erscheinen auf dem Durchstrahlungsbild als hellgraue Bereiche. Ihre Größe von ca. $20\ \mu\text{m}$ liegt in der gleichen Größenordnung wie die Porosität des Grundmaterials.

Die Untersuchung der mit UO_2 -Pellets gefüllten SSiC-Tiegel liefert mit dieser Versuchsanordnung Bilder von minderer, jedoch noch ausreichender Qualität. Gründe hierfür sind zum einen die fast vollständige Absorption des Röntgenstrah-

a) Schnitt A-A



b) Querschliffbild linke Probenseite



c) Querschliffbild rechte Probenseite

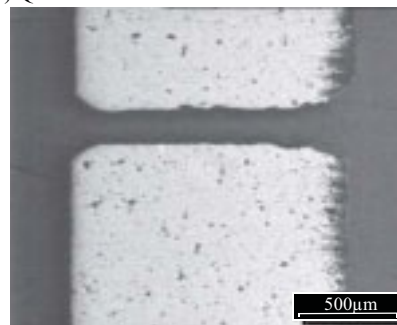


Abb. 4.21 Gegenüberstellung von Durchstrahlungsbild und Querschliffproben

lung durch das Urandioxid. Da die mathematischen Rekonstruktionsalgorithmen vollständige CT-Datensätzen für die Modellierung benötigen, konnte in diesem Fall das maximale Auflösungsvermögen nicht ausgenutzt werden. Zum anderen wurde das Pellet durch die Bewegungen des Manipulators geringfügig in seiner Position relativ zu der SSiC-Kapsel verändert, so dass weitere Artefakte entstanden.

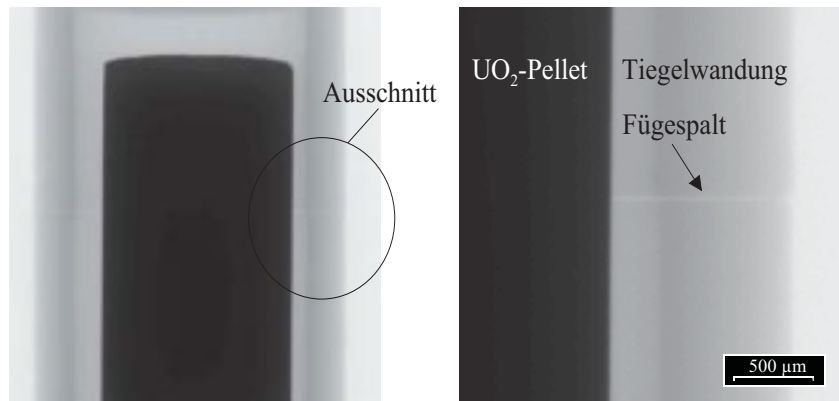


Abb. 4.22 Durchstrahlungsbilder einer Probe mit UO₂-Pellet

Die Ausschnittvergrößerung in Abb. 4.22 zeigt deutlich den nach dem Fügeprozess verbliebenen Spalt. Nicht optimale Prozessparameter (in diesem Fall nicht optimale Schlickerzusammensetzung) führten zu einer geringeren Dichte in der Fügezone infolge nicht vollständiger Siliziumumwandlung.

Es zeigt sich, dass die Computertomographie grundsätzlich geeignet ist, derartige Proben zerstörungsfrei auf ihre Dichtigkeit hin zu untersuchen. Allerdings müssen spezielle Anpassungen des Tomographen getroffen werden (Fixierung der Proben, Verfahrensgeschwindigkeit), um die oben beschriebenen Artefakte zu vermeiden und somit das maximale Auflösungsvermögen des Verfahrens auszunutzen und gegebenenfalls detailliertere Aussagen über die Verbundstruktur treffen zu können.

5 Charakterisierung des Materialverhaltens

Ziel der Untersuchungen war festzustellen, inwieweit die mechanischen Eigenschaften des Kapselmaterials durch Strahlenbelastung während des Einsatzes in einem Leistungsreaktor beeinflusst wird und ob die Integrität der gefügten Kapseln auch nach der Bestrahlung noch gegeben ist. Am Wichtigsten für bestrahlungsbedingte Eigenschaftsänderungen in kristallinen Materialien ist die Bestrahlung mit hochenergetischen Neutronen, die bei den Kernreaktionen freigesetzt werden [63].

5.1 Materialverhalten unter reaktortypischen Bedingungen

Bei dem Eindringen der Neutronen in den Werkstoff kommt es zu Wechselwirkungen mit den Atomen der Kristallgitter, im Wesentlichen zu Stoßprozessen. Dadurch entstehen Verlagerungen der Stoßatome, die primär zu Leerstellen und Zwischengitteratomen (so genannten Frenkelpaaren) führen. Diese Störungen in der Kristallgitterstruktur können zu einer Reduzierung der mechanischen Eigenschaften führen. In Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur und der Neutronenfluenz kann diese Reduzierung der Festigkeitswerte keramischer Werkstoffe mehr oder minder ausgeprägt sein. Bei SiC nimmt die Materialschädigung im Allgemeinen mit steigender Bestrahlungsdosis und sinkender Bestrahlungstemperatur zu.

Der Grund hierfür ist das so genannte Neutronenschwellen und das thermische Ausheilen von Gitterdefekten. Durch die Bildung von Zwischengitteratomen kommt es zu einer Gitterdehnung und einer Volumenzunahme des SiC. Bei steigenden Temperaturen setzen Diffusionseffekte ein, die teilweise zu Rekombinationen der Frenkelpaare und somit zu einem Ausheilen der Gitterdefekte führen. Weiterhin lagern sich, durch die thermische Diffusion aktiviert, Zwischengitteratome an Korngrenzen oder an Ausscheidungen im Werkstoff an, und es bilden sich Defektaggregationen. So bleiben unter Umständen nicht mehr rekombinierbare Leerstellen als Porenkeime im Material zurück, die bei steigenden Temperaturen zu Porenwachstum führen. Es existiert für SiC allerdings ein Sättigungsni-

veau der Neutronenfluenz, über dem kein zusätzliches Schwellen des Werkstoffes mehr zu beobachten ist (s. Abb. 5.1).

Thorne et al. [66] vermutet, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht von neutroneninduzierter Neubildung von Gitterdefekten und thermisch indizierter Ausheilung von Verlagerungs-Punkt-Defekten einstellt. Je höher die Bestrahlungstemperatur ist, desto weiter wird dieses Sättigungsniveau in Richtung höherer Neutronenfluenzen verschoben.

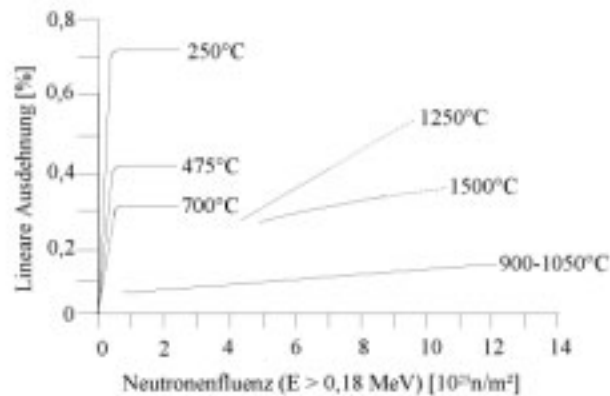


Abb. 5.1 Strahlungsbedingte Dimensionsänderungen von β -SiC in Abhängigkeit der Bestrahlungstemperatur [64]

Neben den Dimensionsänderungen sind für den in Kapitel 3 beschriebenen Anwendungsfall insbesondere die Veränderung der Wärmeleitfähigkeit, der mechanischen Eigenschaften und des thermischen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Bedeutung.

Die Festigkeitseigenschaften von SiC gegenüber Neutronenbestrahlung bleiben bis zu einer Neutronenfluenz von $D_N = 10^{25} \text{ n/m}^2$ weitgehend unverändert. Erst bei darüber hinaus gehenden Bestrahlungsdosen kommt es zu einem deutlichen Festigkeitsabfall. Während die Biegefestigkeit von SiC um bis zu 70% durch die Neutronenstrahlung reduziert werden, besitzen die eingangs beschriebenen Gitterdefekte keinen gravierenden Einfluss auf den E-Modul. In verschiedenen Untersuchungen wurde eine Reduzierung des E-Moduls von 3 - 10% bei einer Bestrahlungsdosis von $D_N = 3 \cdot 10^{24} - 2 \cdot 10^{26} \text{ n/m}^2$ beobachtet [64], [67].

Der Wärmetransport in keramischen Werkstoffen erfolgt durch Photonenleitung

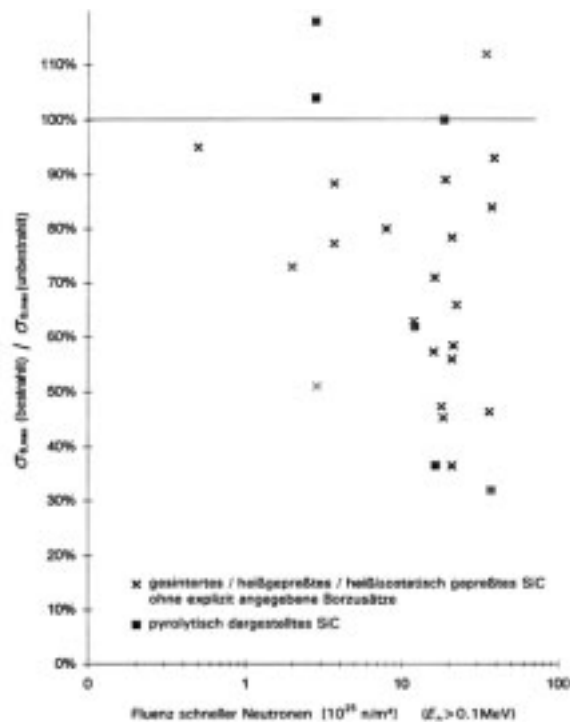


Abb. 5.2 Relative Festigkeitsverluste an monolithischem SiC in Abhängigkeit der Neutronendosis [64]

und nicht, wie bei Metallen, durch Leitungselektronen. Dementsprechend ist die Wärmeleitfähigkeit von SiC sehr empfindlich gegenüber Kristallgitterdefekten. Da der Verlust der Wärmeleitfähigkeit, ebenso wie das Schwellen des Materials, auf den strahlungsinduzierten Gitteränderungen beruht, sind ähnliche Effekte der Bestrahlungstemperatur, der Neutronenfluenz und der thermischen Ausheilung zu beobachten (s. Abb. 5.3).

Je geringer das Temperaturniveau der Neutronenstrahlung ist, desto ausgeprägter ist die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit. Ab ca. 1500°C hingegen spielt dieser Effekt nur noch eine untergeordnete Rolle. Die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit tritt allerdings bei wesentlich geringeren Neutronenfluenzen auf als bei der Degradation der mechanischen Kennwerte.

Im Hinblick auf die Handhabung und die Endlagerung von Bauteilen, die in kern-technischen Anlagen eingesetzt werden, spielt die Aktivierung der verwendeten

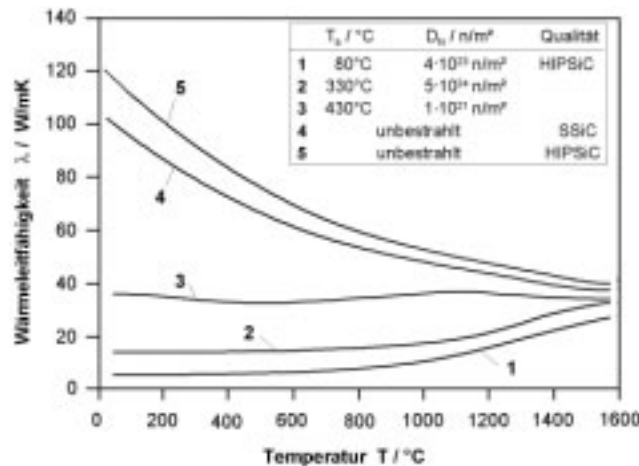


Abb. 5.3 Wärmeleitfähigkeit von SiC nach Neutronenbestrahlung [2], [64], [68]

Werkstoffe eine wesentliche Rolle. Hier weist SiC deutliche Vorteile gegenüber metallischen Legierungen auf, da sowohl Kohlenstoff als auch Silizium nur schwach durch Neutronenbestrahlung aktiviert werden. Der Verlauf der Abklingkurve der Restaktivität hängt allerdings stark von der Reinheit des SiC und den verwendeten Sinterhilfsmitteln ab, da diese Stoffe unter Umständen sehr langlebige Radioisotope bilden können. Abb. 5.4 zeigt die Ergebnisse einer Untersuchung verschiedener Werkstoffe für den Einsatz als Erste - Wand - Materialien in Kernfusionsanlagen. Während bei der Stahl- und der Ti-Legierung erst nach ca. 10^8 Sekunden eine deutliche Reduzierung der Restaktivität zu beobachten ist, beginnt dieser Effekt bei SiC und Graphit bereits nach ca. 100 Sekunden. Nach wenigen Tagen ist die Aktivität auf ein sehr geringes Niveau abgefallen, das hauptsächlich durch das langlebige Kohlenstoffisotop C-14 hervorgerufen wird (Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 5730$ Jahre).

5.1.1 Durchführung der Bestrahlungstests

Bei der Durchführung der eigenen Bestrahlungstests stand die Frage im Mittelpunkt, inwieweit die gemäß des in Kapitel 4 beschriebenen Verfahrens gefügten SSiC-Bauteile in ihren Festigkeitseigenschaften durch die Neutronenstrahlung gemindert werden und wie die Ergebnisse mit den aus der Literatur bekannten Werten korrelieren. Weiterhin sollte festgestellt werden, in welchem Maße die Integrität der gefügten Kapseln auch nach der Bestrahlung noch gewährleistet ist.

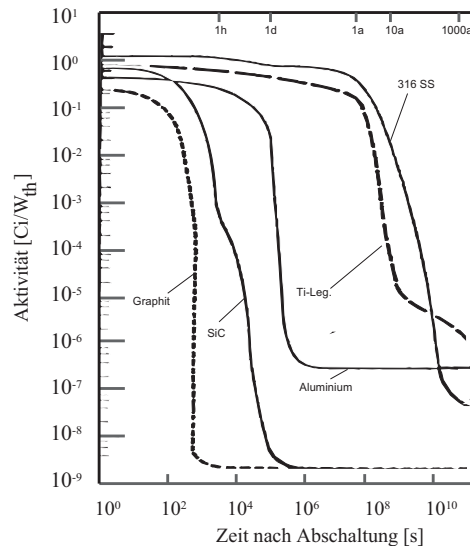


Abb. 5.4 Restaktivität verschiedener Materialien nach Unterbrechung der Neutronenbestrahlung [65]

Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf dem Nachweis der Gasdichtheit und der Ermittlung der Festigkeitswerte nach der Strahlenexposition der Proben.

Da für die Festigkeitsuntersuchungen keine geeigneten Probenkörper mit den benötigten Abmessungen zur Verfügung standen, wurden zunächst SSiC-Ringe gefertigt, die anschließend mit einer Diamantsäge in ca. 4,2 mm starke Platten zerteilt wurden. Aus diesen Platten wurden in einem nächsten Schritt die Biegeproben mit einem geringen Übermaß herausgetrennt. Die abschließende Endbearbeitung - Herstellung des Sollmaßes und Anfasen der Probekanten - erfolgte mit Hilfe von Diamantschleifscheiben, wobei die im Versuch auf Zug beanspruchte Probenseite zusätzlich geläppt wurde, um den festigkeitsmindernden Einfluss von Oberflächendefekten (Kerbwirkungen) möglichst gering zu halten.

Für den Nachweis der Gasdichtheit wurden insgesamt drei verschiedene Chargen von SSiC-Kapseln mit innen liegenden Graphitpellets hergestellt, die nach den Bestrahlungstests einer optischen Prüfung und einer Dichtheitsprüfung unterzogen wurden (s. Kapitel 5.1.2). Mit Ausnahme der Charge 1 wurden alle Proben vor der Bestrahlung ebenfalls auf ihre Dichtigkeit hin getestet, um zu verhindern, dass fehlerhaft gefügte Kapseln das Ergebnis der Bestrahlungstests verfälschen. Die Versuchsparameter für die Herstellung der Probenkörper sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tab. 5.1 Versuchsparemeter der bestrahlten SiC-Kapseln

	Fügetemperatur	Haltezeit	Schlickerzusammensetzung ¹
Biegeproben	1650°C	45 min	52-24-24
Charge 1			
Probe 1	1650°C	45 min	52-24-24
Probe 2	1650°C	45 min	52-24-24
Probe 3	1650°C	45 min	52-24-24
Charge 2			
Probe 4	1650°C	15 min	50-25-25
Probe 5	1650°C	30 min	50-25-25
Probe 6	1650°C	5 min	50-25-25
Charge 3			
Probe 7	1750°C	30 min	53-23,5-23,5
Probe 8	1700°C	30 min	53-23,5-23,5
Probe 9	1650°C	30 min	53-23,5-23,5

¹: Isopropanol-Graphit-Phenolharz [Gew.-%]

Die Bestrahlungsversuche wurden in dem HFR Petten durchgeführt. Während der Bestrahlungsdauer von 100 Tagen wurde eine Neutronenfluenz von $D_N = 1,9 \cdot 10^{25} \text{ n/m}^2$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) bei einer Temperatur von 700°C erreicht. Diese Werte liegen in dem Bereich, dem Reaktoreinbauten in einem konventionellen Druckwasserreaktor während des Normalbetriebes ausgesetzt sind.

5.1.2 Nachuntersuchungen

Aufgrund der hohen Dosisleistungen der Proben wurden alle Nachuntersuchungen in den Heißen Zellen des Forschungszentrums Jülich mittels Fernbedientchnik durchgeführt. Dadurch ergaben sich einige Einschränkungen hinsichtlich der erzielbaren Ergebnisse. Keramographische Untersuchungen und eine mikroskopische Analyse der Bruchflächen der Biegeproben waren nicht möglich. Bei der optischen Begutachtung der Probenoberflächen standen nur Geräte mit maximal 10-facher Vergrößerung zur Verfügung.

5.1.2.1 Mechanische Werkstoffprüfung

Die Festigkeitsuntersuchungen wurden mit Hilfe der Vier-Punkt-Biege-Prüfung durchgeführt. Dieser Test gemäß DIN 51110 hat sich bei der Prüfung keramischer Werkstoffe etabliert und wurde für die Untersuchungen herangezogen, da er mit relativ geringem Aufwand durchgeführt werden kann. Zusätzlich bietet dieses Prüfverfahren den Vorteil, dass - im Gegensatz zum Drei-Punkt-Biegeversuch - tatsächlich die Festigkeit der schwächsten Stelle in dem Bereich, der sich zwischen den beiden inneren Rollen befindet, ermittelt wird.

Wie in Abb. 5.5 dargestellt ist, besteht die Versuchseinrichtung im Wesentlichen aus zwei beweglich gelagerten Stützrollen und zwei ebenfalls beweglichen Lastrollen. Durch flexible Anordnung der Rollen werden die Einflüsse der eventuellen Nichtparallelität der Probenflächen und der Reibung weitgehend minimiert. Die für den Standardbiegeversuch gültigen Werte betragen für die Lastweite $l_1 = 20 \text{ mm}$ und für die Stützweite $l_2 = 40 \text{ mm}$ mit einer Probengeometrie ($L \times B \times H$) von $45 \times 3 \times 4 \text{ mm}$. Unterhalb des Widerlagers der Stützrollen befindet sich die Kraftmessdose, mit deren Hilfe die zum Bruch führende maximale Prüfkraft ermittelt wird und die die Messdaten über einen A/D-Wandler an die Recheneinheit weiterleitet.

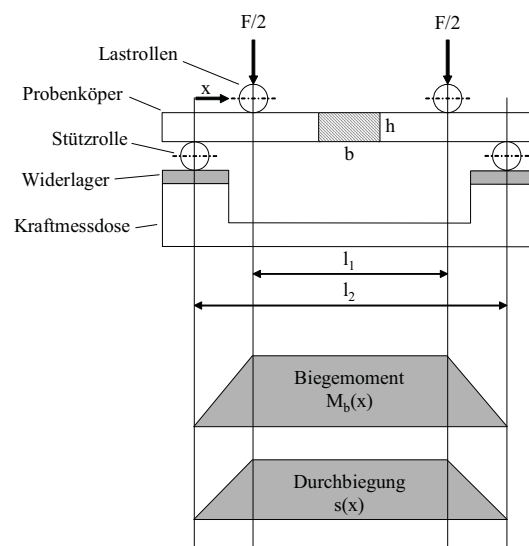


Abb. 5.5 Prinzipieller Versuchsaufbau für den Vier-Punkt-Biegeversuch

Bei der eigentlichen Prüfung wird die frei aufliegende Probe bis zum Versagen mit einer stetig ansteigenden Prüfkraft F beaufschlagt. Aus der gemessenen maximalen Prüfkraft, der Proben- und Lastanordnungsgeometrie kann anschließend die Biegebruchspannung σ_b ermittelt werden.

Gemäß den Gesetzen der Festigkeitslehre gilt für die Biegespannung σ_b ,

$$\sigma_b = \frac{M_b \times z}{I_y} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

wobei z den Abstand der Probenseite von der Nulllinie beschreibt.

Das Biegemoment M_b kann nach dem Schnittprinzip der Statik zu

$$M_b = \frac{F \times (l - l_1)}{4} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

bestimmt werden. Für das axiale Flächenträgheitsmoment I_y einer rechteckigen Probe gilt:

$$I_y = \frac{b \times h^3}{12} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Somit ergibt sich für die Biegespannung in der Randfaser der Probe ($z = h/2$):

$$\sigma_b = \frac{3}{2} \times \frac{F \times (l - l_1)}{b \times h^2} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Diese Biegespannungen liefern eine qualitative Aussage über die Festigkeit verschiedener Proben. Um einen direkten Vergleich durchführen zu können, müssen sowohl die Herstellungsbedingungen der Proben als auch die Prüfbedingungen identisch sein. In dem hier vorliegenden Fall konnten die beiden Probenchargen nicht auf der selben Prüfmaschine getestet werden, da die bestrahlten Biegeproben zu hohe Dosisleistungen aufwiesen und nur in einem vom Strahlenschutz kontrollierten Bereich untersucht werden konnten.

5.1.2.2 Statistische Auswertung der Festigkeitsuntersuchungen

Aufgrund ihres kristallographischen Aufbaus sind Keramiken sehr spröde. Spannungsspitzen in einem keramischen Bauteil können nicht wie bei metallischen Körpern durch plastisches Verformen abgebaut werden. Infolge der starren Gitterstruktur versagen Ingenieurkeramiken unter Zugbelastung schlagartig, wobei die Bruchinitiierung stets durch eine Inhomogenität in der Gitterstruktur hervorgerufen wird. Da diese Defektgrößen in keramischen Werkstoffen statistisch ver-

teilt sind, unterliegt auch die Festigkeit einer statistischen Verteilung [69]. Um trotzdem eine vergleichende Aussage über das Festigkeitsverhalten treffen zu können, wurde speziell für keramische Werkstoffe eine Beschreibung der Bruchwahrscheinlichkeit entwickelt [70]. Sie liefert als Bewertungsgröße eine statistische Sicherheit keramischer Bauteile und nicht wie bei metallischen Werkstoffen einen absoluten Festigkeitswert.

Grundlage der Weibull-Statistik ist das „Weakest-Link-Theorem“. Dies besagt, dass das schwächste Teilvolumen die Festigkeit des Gesamtvolumens bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass die Bruchwahrscheinlichkeiten der einzelnen Teilvolumina voneinander unabhängig sind, kann das Model folgendermaßen mathematisch dargestellt werden.

Zerlegt man das Volumen V in die Teilvolumina V_i , so gilt:

$$V = n \times V_i. \tag{Gl. 5.5}$$

Die Bruchwahrscheinlichkeit:

$$P_{fi} = f(\sigma_i, V_i) \tag{Gl. 5.6}$$

beschreibt nun die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilvolumen V_i unter der Last s_i versagt. Die Gesamtüberlebenswahrscheinlichkeit eines Bauteil mit dem Volumen V ergibt sich unter der Voraussetzung, dass sich die Bruchwahrscheinlichkeiten der einzelnen Teilvolumina multiplizieren, zu:

$$1 - P_f(\sigma, V) = \prod_{n=1}^i (1 - P_{fi}(\sigma_i, V_i)) \tag{Gl. 5.7}$$

Mit der Spannungsverteilungsfunktion:

$$f(\sigma_i) = \frac{(\sigma - \sigma_u)^m}{\sigma_0} \tag{Gl. 5.8}$$

lautet der Ansatz der Verteilungsfunktion der Bruchwahrscheinlichkeit:

$$P_f(\sigma, V) = 1 - \exp\left(-\frac{1}{V_0} \times \int_V f(\sigma_i) \times dV\right). \tag{Gl. 5.9}$$

Hierbei bedeuten:

- σ_u = Schwellspannung; Wahrscheinlichkeit, dass ein Bruch unterhalb dieses Wertes eintritt, ist Null
- σ_0 = Medianspannung (Normierungsgröße); kann als der Wert angesehen werden, bei dem 63,2% aller Proben versagen

m = Weibull-Modul (Maß für die Streuung der Festigkeitswerte)
 V_0 = Normierungsvolumen

Nach dem zweiparametrischen Ansatz der Weibull-Statistik, bei dem $\sigma_u = 0$ gesetzt wird, lässt sich die Versagenswahrscheinlichkeit P_f nun zu:

$$P_f = 1 - \exp\left(-\frac{V}{V_0} \times \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (\text{Gl. 5.10})$$

zusammenfassen. Der Vereinfachung halber wird dem Normierungsvolumen V_0 der Wert 1 zugeordnet, und da für den einachsigen Belastungsfall $V = 1$ ist, vereinfacht sich (Gl. 5.10) zu:

$$P_f = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (\text{Gl. 5.11})$$

Um die beiden charakteristischen Größen m und σ_0 der Weibull-Statistik bestimmen zu können, werden die Messwerte σ_i zunächst der Größe nach geordnet. Sie bilden im Folgenden die konkreten Werte der Abszisse. Die Berechnung der Bruchwahrscheinlichkeiten P_{fi} , die auf der Ordinate aufgetragen werden, erfolgt gemäß (Gl. 5.12):

$$P_{fi} = \frac{i}{n+1}, \quad (\text{Gl. 5.12})$$

wobei n die Gesamtzahl der Proben und i eine fortlaufende Ordnungszahl (1, 2, ..., n) ist.

Durch zweimaliges Logarithmieren der (Gl. 5.11) erhält man:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P_{fi}}\right)\right) = m \ln \sigma_i - m \ln \sigma_0 \quad (\text{Gl. 5.13})$$

Mit Hilfe von mathematischen Lösungsverfahren (in dieser Arbeit wurde die Methode der linearen Regression angewendet) können nun die Werte des Weibull-Moduls m aus der Steigung der Geraden und die Größe der Medianspannung σ_0 aus der Lage der Geraden bestimmt werden [71].

5.1.3 Ergebnisse der Vier-Punkt-Biegeprüfung

Die Weibull-Verteilung der Biegefestigkeiten der 12 Probenkörper ist in Abb. 5.6 dargestellt. Die gemessenen Festigkeiten liegen in einem Bereich von 187-330 MPa, und es wurde eine Medianspannung von $\sigma_0 = 252$ MPa bei einem Wei-

bull-Modul von $m = 5$ ermittelt (s. Abb. 5.6).

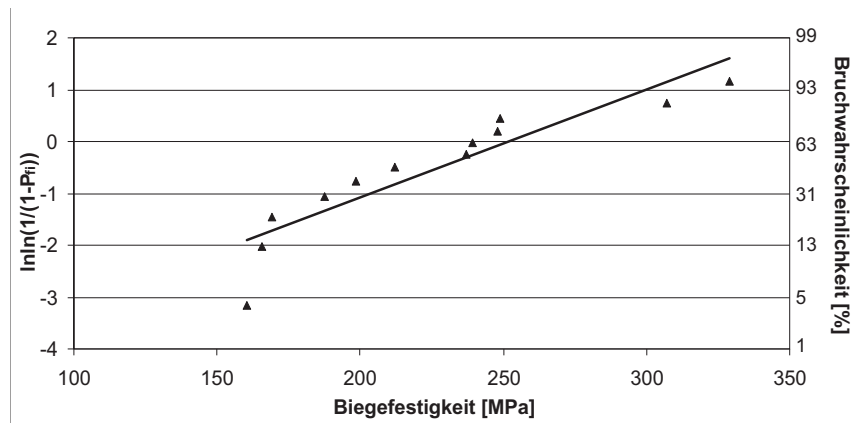


Abb. 5.6 Weibull-Verteilung der bestrahlten Proben

Verglichen mit den in [2] ermittelten Werten der Referenzproben ($\sigma_0 = 389$ MPa und $m = 6,5$) ist eine Abnahme der Biegefestigkeiten von ca. 35% und eine Verringerung des Weibull-Moduls um ca. 23% festzustellen. Unter Berücksichtigung, dass die beiden Versuchsreihen auf unterschiedlichen Anlagen durchgeführt wurden, was trotz des normierten Versuchsaufbaus und -durchführung die direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse einschränkt, bestätigt das erzielte Ergebnis die aus der Literatur bekannten Daten hinsichtlich der Festigkeitsminderung durch die Neutronenstrahlung (vergl. Abb. 5.2). Die gefügten Proben weisen nach der Bestrahlung Festigkeitswerte in der gleichen Größenordnung wie monolithische SiC-Körper auf. Weiterhin lagen die Bruchstellen der Biegestäbchen sowohl in der Fügezone als auch im Grundmaterial selbst. Das heißt, dass durch die Fügezone die Gesamtfestigkeit der Proben auch nach der Bestrahlung nicht beeinträchtigt wird.

5.1.3.1 Untersuchungen an den gefügten SSiC-Kapseln

Im Anschluss an die Bestrahlungsversuche wurden die Kapseln auf Dimensions- und Gewichtsveränderungen hin untersucht.

Die gravimetrischen Dichtigkeitsuntersuchungen wurden mit Hilfe eines widerstandbeheizten Hochtemperaturofen mit angeschlossenem Trockengaszug durchgeführt (s. Abb. 5.7). Mit dieser Anlage sind maximale Versuchstemperaturen

von 1600°C möglich, wobei der Trockengaszug je nach Anwendungsfall mit Luft oder Schutzgas bei einem maximalen Durchfluss von 30 l/min beaufschlagt werden kann.

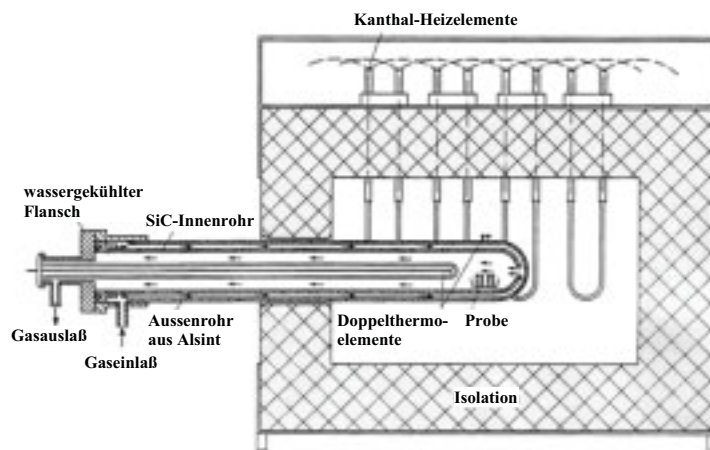


Abb. 5.7 Versuchseinrichtung für die Dichtigkeitsuntersuchungen

Tab. 5.2 Temperaturabhängige Gewichtsverluste der bestrahlten Kapseln

	Gewichtsverluste [mg]				gesamt
	800°C	1000°C	1200°C	1400°C	
Charge 1					
Probe 1	15	29	27	9	80
Probe 2	0	0	0	17	17
Probe 3	117	152	174	156	599
Charge 2					
Probe 4	5	-*	-*	0	5
Probe 5	3	-*	-*	0	3
Probe 6	6	-*	-*	4	10
Charge 3					
Probe 7	0	-*	-*	0	0
Probe 8	1	-*	-*	0	1
Probe 9	20	-*	-*	6	26

* Versuche wurden nicht durchgeführt

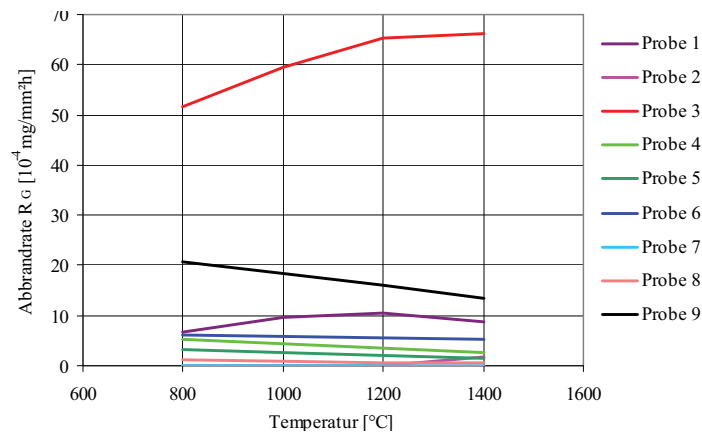


Abb. 5.8 Abbrandrate R_G der bestrahlten SSiC-Kapseln nach den Dichtigkeitsuntersuchungen

Die SSiC-Kapseln wurden gewogen und optisch auf mögliche Defekte hin untersucht. Bei keiner Probe konnten visuell erkennbare Schädigungen festgestellt werden. Anschließend erfolgten die Aufheizversuche bei verschiedenen Temperaturstufen jeweils 24 Stunden lang an Luftatmosphäre.

In Tabelle 5.2 sind die gemessenen Gewichtsverluste der Proben aufgelistet. Analog zu den Dichtigkeitstests an unbestrahlten Kapseln wurde auch hier eine auf den Graphit bezogene Abbrandrate R_G ermittelt (s. Abb. 5.8). Die erste Charge weist eine signifikante Leckage auf. Da diese Proben vor den Bestrahlungsversuchen nicht auf ihre Dichtigkeit untersucht werden konnten, ist eine eindeutige Zuordnung der Leckagen auf strahlungsinduzierte Schädigungen der Kapseln nicht möglich. Von den beiden übrigen Chargen besitzt Probe 9 mit einer Abbrandrate $R_G = 13,4 \cdot 10^{-4} \text{ mg/mm}^2\text{h}$ eine eindeutige detektierbare Undichtigkeit. Bei allen anderen Kapseln liegen die ermittelten Gewichtsverluste im Bereich der systembedingten Messungenauigkeit, die durch die eingangs erwähnte Fernbedientechnik hervorgerufen wird. Nach den Aufheizversuchen bei 1400 °C wiesen die Kapseln an den Flächen, die den Heizelementen des Auslagerungssofens zugewandt waren, Blasen auf, die teilweise aufgeplatzt waren. Es handelt sich hierbei um SiO_2 , dass durch die Sauerstoffoxidation des SSiC entstanden war. Wegen der eingeschränkten Handhabung war es nicht möglich, diese Abplatzung gewichtsmäßig zu bestimmen. Da die Ergebnisse im Milligrammbereich liegen, bedeutet dies eine erhebliche Vergrößerung der Messungenauigkeit.

Trotz dieser Ungenauigkeit hat sich gezeigt, dass die gefügten SSiC-Kapseln kei-

ne übermäßigen Einbußen ihrer mechanischen Integrität durch die Strahlenexposition aufweisen. Die Ergebnisse der undichten Kapsel legen die Vermutung nahe, dass Einzelfehler bei der Prozessführung und/oder bei der Versuchsdurchführung zu den Leckagen führten.

5.2 Chemische Stabilität der Brennelementmaterialien

Die Forderung nach einer materialtechnischen Stabilität des hier zu untersuchenden Konzepts führt zu der Frage, ob die vorgesehenen Materialien für Brennelemente unter den im Störfall auftretenden Bedingungen korrosionsbeständig sind. Die Unversehrtheit der Spaltproduktbarrieren sowie die Unabhängigkeit der Barrieren voneinander muss gewährleistet sein, speziell bei der Verfüllung des Reaktorcores mit Bleigranulat als letzte Interventionsmaßnahme während eines Störfalles.

In dieser Arbeit wurde die chemische Beständigkeit der einzelnen Spaltproduktbarrieren des Brennelementes in einer Bleischmelze bei Temperaturen von 600°C bis 1100°C in Abhängigkeit verschiedener Haltezeiten untersucht. Neben dem Kapselmaterial SSiC wurden zwei Nickelbasislegierungen auf ihre Eignung als Hüllrohrmaterial hin analysiert, so dass folgende Werkstoffsysteme bei den Untersuchungen betrachtet wurden:

- Blei - SSiC
- Blei - Nicrofer 6025 HT
- Blei - Nicrofer 3220 H.

5.2.1 Grundlagen der Hochtemperaturkorrosion in Metallschmelzen

Gemäß Bagnall [72] gibt es sechs Haupteinflussgrößen, die das Korrosionsverhalten von Metallen und Keramiken in Metallschmelzen bestimmen:

- Zusammensetzung, Reinheitsgrad und Beanspruchungsart des Feststoffs
- Expositionstemperatur
- Expositionsdauer
- Legierungszusätze
- Schmelzbadbewegung
- Aufheiz- und Abkühlumstände

Die verschiedenen Arten der Korrosion, das heißt die unterschiedlichen Korrosionsphänomene, lassen sich wiederum wie folgt klassifizieren [73]:

- Schädigung/Abtrag der Oberfläche durch:
 - direkte Lösung von Atomen aus dem Feststoff

- Oberflächenreaktionen
- interkristalline Korrosion
- Wechselwirkungen leichter Elemente:
 - Korrosion und Oxidation
 - Transport von leichten Elementen
- Bildung von Legierungen
- Reduktion von Feststoffverbindungen

Korrosionsreaktionen sind insgesamt sehr komplex, da sie aus mehreren nacheinander und parallel ablaufenden Teilschritten bestehen. Im Folgenden werden die wichtigsten der oben genannten Korrosionsphänomene detaillierter betrachtet.

5.2.1.1 Schädigung und Abtrag der Oberfläche

Die einfachste Korrosionsreaktion, die zwischen einem Feststoff und einer Metallschmelze auftreten kann, ist das Herauslösen von Atomen aus dem Feststoff ohne Einfluss der Verunreinigungen. Dieser Lösungsprozess hängt von der Löslichkeit der Elemente in der Schmelze und von der Kinetik des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritts der Auflösungsreaktion ab. Die Nettorate J , mit der ein Element in Lösung geht, kann wie folgt beschrieben werden:

$$J = k \times (C - c). \quad (\text{Gl. 5.14})$$

In dieser Gleichung bezeichnet C die Löslichkeit und c die momentane Konzentration des Elements in der Schmelze, wobei k eine reaktionskinetische Konstante darstellt. Die funktionelle Abhängigkeit und Größe von k hängt von dem die Rate bestimmenden Mechanismus ab. Dieser kann beispielsweise ein Transport quer durch die Flüssigphasen-Grenzschicht, die Diffusion im Feststoff oder eine Reaktion an der Phasengrenzfläche sein.

Unter isothermen Bedingungen steigt die momentane Konzentration c bis auf die Gleichgewichtskonstante C an, wodurch es zu einer stetigen Abnahme der Nettoreaktionsrate J kommt. Im Hinblick auf (Gl. 5.14) kann also die Korrosion infolge direkter Auflösung dadurch minimiert werden, dass man einen Feststoff für die Schmelze auswählt, dessen Elemente in der Schmelze nur geringe Löslichkeiten aufweisen und/oder die Schmelze vor dem Kontakt mit dem Feststoff mit den entsprechenden Elementen sättigt.

Unter bestimmten Umständen kann die Auflösung von Metalllegierungen durch Metallschmelzen zu einem ungleichmäßigen Angriff führen. Obwohl solche lokalen Korrosionsangriffe oft mit Verunreinigungseffekten und/oder Gefügeinhomogenitäten des Feststoffs einhergehen, kann die Oberflächenschädigung auf eine bevorzugte Auflösung eines oder mehrerer Elemente einer Legierung zurückzuführen sein.

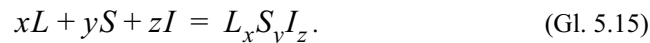
Interkristalline Korrosion ist in solchen Bereichen zu beobachten, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit an Korngrenzen erhöht ist. Ursächlich hierfür ist eine Reaktion mit dort angereicherten Legierungselementen bzw. eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit.

5.2.1.2 Wechselwirkungen leichter Elemente

Als leichte Elemente werden Elemente mit niedrigen Ordnungszahlen bezeichnet. Für die Wechselwirkungen zwischen Feststoff und Schmelze sind die Reaktionen mit den Elementen Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff von besonderer Bedeutung. Beispiele dieser Art sind die Entkohlung von Stahl in flüssigem Lithium und die Oxidation von Stahl in Bleischmelzen mit hoher Sauerstoffaktivität. In vielen Fällen, in denen die dominanten Elemente des Feststoffs nur geringe Löslichkeiten in der Schmelze aufweisen (z. B. widerstandsfähige Metalle in Blei), dominieren den Korrosionsprozess hauptsächlich Reaktionen, an denen die leichten Elemente beteiligt sind. Grundsätzlich lassen sich die Reaktionen in zwei Kategorien einteilen:

- Bildung von Korrosionsprodukten
- Transport der leichten Elemente

Für die Bildung von Korrosionsprodukten lautet die allgemeine Form ($x, y, z > 0$)



L und S stehen stellvertretend für ein Atom der Schmelze bzw. des Feststoffs, I bezeichnet ein leichtes Element in der Schmelze oder im Feststoff. Das gebildete Korrosionsprodukt $L_xS_yI_z$ kann sowohl löslich als auch unlöslich in der Schmelze sein.

Ist es löslich, verursachen die I -Atome größere Gewichtsverluste durch Auflösung und führen zu einer höheren Löslichkeit des Feststoffmaterials in der Schmelze (Gl. 5.15). Dieses Phänomen ist ein häufiger Grund für fehlerhafte Löslichkeitsmessungen und veranschaulicht gut die wechselseitige Beziehung von Auflösungsreaktionen und Wechselwirkungen der leichten Elemente. Aufgrund der Löslichkeit des Reaktionsprodukts bildet sich keine geschlossene Oberflächenschicht aus, was zu einer selektiven Schädigung der Oberfläche führt.

Ist das Korrosionsprodukt unlöslich, kommt es zur Bildung einer ganz oder teilweise geschlossenen Oberflächenschicht. Dies hat einen gleichförmigen Oberflächenabtrag zur Folge. Beispielsweise kann in Bleischmelzen diese Reaktion in einigen Fällen die Bildung einer Korrosionsschutzschicht auf dem Feststoff begün-

stigen (Passivierung). Die Wirkungsweise dieser Barriere kann mit der einer gebildeten Oxidschutzschicht verglichen werden, die sich in oxidierenden Gasen bei hoher Temperatur einstellt. Das Oberflächenprodukt bleibt aber nur dann bestehen, wenn die Sauerstoffaktivität der Schmelze beibehalten werden kann oder wenn Oxidbildner, wie z.B. Aluminium, Legierungsbestandteil des Feststoffs sind.

Der Transport dieser leichten Elemente stellt einen Nettostrom der leichten Elemente von, zu oder durch ein flüssiges Metall dar. Obwohl sich aufgrund dieses Transfers Verbindungen bilden und auflösen können, nehmen die Atome der Schmelze nicht an der Bildung eines stabilen Produkts durch Reaktion mit dem Feststoff teil. Beispielsweise stellt Lithium eine so starke thermodynamische Senke für Sauerstoff dar, dass bei Kontakt mit sauerstoffhaltigen Legierungen mit einer Lithiumschmelze ein Sauerstofftransport in die Schmelze stattfindet. Die thermodynamisch treibende Kraft für den Transfer leichter Elemente zwischen Feststoffen und Metallschmelzen wird üblicherweise in der Bestimmung eines Verteilungskoeffizienten, der das Gleichgewichtsverhältnis der Konzentration eines Elements (z.B. O, N, C, W) im Feststoff zu dessen Konzentration in der Schmelze beschreibt, berücksichtigt.

5.2.1.3 Bildung von Legierungen

Reaktionen zwischen Atomen der Schmelze und denen des Metalls oder der Legierung können zur Bildung eines stabilen Produkts auf dem Feststoff führen, ohne dass Verunreinigungen in der Schmelze oder Fremdatome im Feststoff an diesem Vorgang beteiligt sind:



L und M stehen stellvertretend für ein Atom der Schmelze bzw. des Metalls oder der Legierung. Diese Legierungsreaktion kann dazu beitragen, Korrosionseffekte zu vermindern. Hierbei wird der Schmelze ein bestimmtes Element zugegeben, welches mit dem Grundmaterial des Feststoffs eine korrosionsresistente Schicht bildet. Ein Beispiel hierfür ist die Aluminidbildung durch Zugabe von Aluminium in eine Lithium-Schmelze, die in Kontakt mit Stahl steht. Umgekehrt sollte z.B. Nickel als Feststoffmaterial nicht mit geschmolzenem Aluminium in Kontakt gebracht werden, da diese Elemente eine stabile Verbindung eingehen.

5.2.1.4 Reduktion von Feststoffverbindungen

Keramiken, die Metallschmelzen ausgesetzt sind, werden korrosiv angegriffen,

falls sich der Feststoff durch die Schmelze reduzieren lässt. In sehr aggressiven Umgebungen (z.B. die meisten Oxide in flüssigem Lithium) ist das Ergebnis eines solchen Kontakts der Verlust der strukturellen Integrität. Das nichtmetallische Element wird hierbei durch Reduktion vollständig aus dem Feststoff entfernt. Die Tendenz für Reaktionen unter solchen Bedingungen kann qualitativ abgeschätzt werden. Berücksichtigt werden muss dabei die freie Bildungsenergie des festen Oxids im Vergleich zur Sauerstoff/Oxid-Stabilität in der Schmelze. Vergleichbare Überlegungen werden in der Abschätzung der potentiellen Reaktionen zwischen anderen metallischen Verbindungen (Nitride, Carbide) und Schmelzen angestellt [72].

5.2.2 Wechselwirkungen zwischen Blei und hochwarmfesten Legierungen

NiCr- und NiCrFe-Legierungen zeigen gute Beständigkeit in Bleischmelzen bis ca. 600°C, wobei unter Sauerstoffabschluss die Korrosionsbeständigkeit bis zu höheren Temperaturen beibehalten wird [74].

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Korrosion von CrNi-Stählen nicht nur durch die hohe Löslichkeit des Nickels in Blei (s. Tabelle 5.3) bestimmt wird, sondern auch durch interkristallinen Korrosionsangriff in der Bleischmelze bei der Ausscheidung von Cr-Carbiden an den Austenitkorngrenzen [75], [76].

Tab. 5.3 Löslichkeit ausgewählter Elemente in flüssigem Blei bei 700°C [76]

Element	Löslichkeit [ppm]
O	ca. 100
Ni	ca. 8.000
Fe	ca. 8
Cr	ca. 6
Mo	ca. 0,1

In einem 1.242 Stunden - Test bei 600°C wurde Inconel 600 (NiCrFe 15 6) weder an noch unter der Schmelzbadoberfläche bedeutend angegriffen. Nach 1.281 Stunden bei 675°C konnten Korrosionsangriffe durch die Luft und das Blei festgestellt werden, wobei die Hauptschädigung unterhalb der Schmelzbadoberfläche auftrat. In Tests bei 815°C wurde Inconel 600 nach 82,5 Stunden an und unter der Schmelzbadoberfläche angegriffen. In Versuchen bei 870°C unter Schutzgas wurde die Abtragungsgeschwindigkeit der Oberfläche nach 44 Stunden mit 15,5 mm/a bestimmt; unter Normalatmosphäre verdoppelte sich

die Geschwindigkeit (31 mm/a), was den Einfluss von Sauerstoff und der Bleioxide auf den Umfang der korrosiven Schädigung verdeutlicht. Ursächlich hierfür ist die Oxidierung des Eisens in der Schmelze, da der Sauerstoffgleichgewichtsdruck Pb / PbO größer ist als der für Fe / FeO bzw. Fe / Fe_3O_4 [77].

5.2.3 Wechselwirkungen zwischen Blei und Siliziumcarbid

Bezüglich des Korrosionsverhaltens von SiC in Bleischmelzen sind nur sehr wenige Informationen aus der Literatur bekannt.

In verschiedenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass IRSSC (SiSiC) bei 600°C und Expositionszeiten von 20 bzw. 144 Stunden nicht angegriffen wird. Bei Temperaturen von 820°C und einer Haltezeit von 100 Stunden ist die Schädigung von SiC durch eine Bleischmelze sehr gering. Allerdings wird SiC durch PbO bei 1000°C nach 24 Stunden und durch PbO₂ bei 900°C stark angegriffen. Es geht allerdings nicht hervor, um welche Siliziumcarbidmodifikation es sich handelt [77], [78].

5.2.4 Versuchsdurchführung

Für die Untersuchungen wurde ein Hochtemperaturofen der Firma Thermal Technology eingesetzt. Bei dieser Anlage handelt es sich um einen widerstandsbeheizten Hochtemperaturofen mit graphitischen Inneneinbauten. Die maximalen Betriebstemperaturen liegen bei dem Einsatz von Schutzgas bei 2400°C und bei Vakuum bei 2100°C. Das minimal erreichbare Vakuum bei dieser Anlage von 2 mbar wird durch zwei Drehschiebervakuumpumpen erzeugt, deren Anschlüsse sich an der Ober- und Unterseite des Ofenraumes befinden.

Die Temperaturmessung erfolgt über ein Strahlungs-pyrometer, das analog zu dem Prozess bei den Fügeversuchen in regelmäßigen Intervallen mit einem W/Rh-Thermoelement abgeglichen wurde.

Die Tabellen 6.3 bis 6.5 geben eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der metallischen Versuchsmaterialien, die neben SSiC für die Korrosionsversuche eingesetzt wurden. Als Schmelzbehälter wurden Alsint-Tiegel (99,7% Al₂O₃, Durchmesser: ca. 30 mm, Höhe: ca. 40 mm) verwendet. Die Versuche mit den Werkstoffen Nicrofer 6025 HT, Nicrofer 3220 H und SSiC fanden sowohl unter Normalatmosphäre (Kammerofen) als auch unter Schutzgas (Hochtemperaturofen) statt. Auf diese Weise ließen sich Korrosionserscheinungen, die auf Bleioxid zurückzuführen waren, von denen, die durch elementares Blei hervorgerufen werden, unterscheiden.

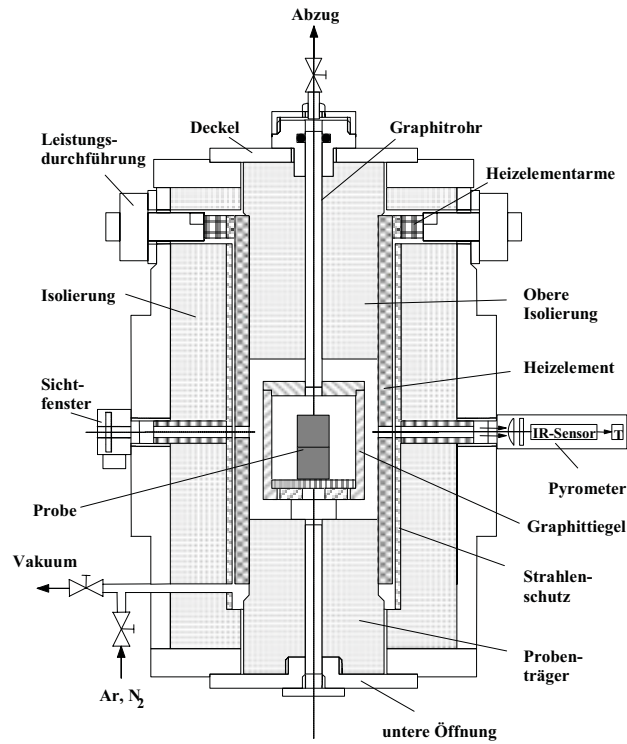


Abb. 5.9 Schematische Querschnittszeichnung des Hochtemperaturofens für die Untersuchungen der chemischen Wechselwirkungen

Tab. 5.4 Chemische Zusammensetzung [Gew.-%] von PbSb1,5As0,7

	Pb	Sb	As	Bi	Cu	Ag	Fe	Al+Cd+Zn	Sn
min	Rest	1,4	0,65	-	-	-	-	-	-
max		1,7	0,8	0,05	0,05	0,01	0,001	0,002	0,001

Tab. 5.5 Chemische Zusammensetzung [Gew.-%] von Nicrofer 6025 HT [33]

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Al	Ti	Y	Zr
min	Rest	24	8	0,15	-	-	-	1,8	0,1	0,05	0,01
max		26	11	0,25	0,1	0,5	0,1	2,4	0,2	0,12	0,10

Tab. 5.6 Chemische Zusammensetzung [Gew-%] von Nicrofer 3220 H [32]

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Al	Ti	Al + Ti	P	S
min	30	19	Rest	0,06	0,5	0,2	-	0,2	0,2	-	-	-
max	32	22		0,08	1,0	0,6	0,5	0,4	0,5	0,7	0,015	0,010

Die Untersuchungen mit Nicrofer 6025 HT beschränkten sich auf die Maximaltemperatur von 1100°C, da wegen des höheren Nickel- und Chromgehalts im Vergleich zu Nicrofer 3220 H mit einer geringeren Korrosionsbeständigkeit zu rechnen war.

Bei den Versuchen unter Normalatmosphäre bildete sich in bestimmten Temperaturbereichen eine feste Oxidschicht auf der Oberfläche der Bleischmelze. Folglich scheidet ein separates Aufheizen von Probe und Tiegel aus, da dann das Eintauchen des Probenkörpers in die darunter liegende Schmelze nicht mehr möglich war. Die Probe wurde stattdessen bereits vor der Erwärmung in den Tiegel eingesetzt und der verbleibende Freiraum mit Bleigranulat verfüllt. Aus dem Dichteunterschied zwischen Blei und Probe resultierte eine Auftriebskraft. Um das Aufschwimmen des auf Tiegelhöhe abgelängten Probenkörpers zu verhindern, wurden die Tiegel mit Feuerfeststein abgedeckt.

Die Versuche wurden in einem Temperaturbereich von 600°C - 1100°C (Normalatmosphäre) bzw. 800°C - 1100°C (Schutzgasatmosphäre) durchgeführt, wobei die Haltezeiten von 1 bis 5 Stunden ausreichen, um die korrosiven Effekte beurteilen zu können.

5.3 Erzielte Ergebnisse

5.3.1 Versuche unter Normalatmosphäre

5.3.1.1 Blei-Nicrofer 3220 H

Nach 1 Stunde Haltezeit konnte bei 800°C erstmals eine lokal begrenzte Reaktionszone (ca. 15 µm) im unteren Schmelzbadbereich festgestellt werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich hierbei lediglich um eine Gefügeinhomogenität der Nickelbasislegierung, da diese Art der Reaktion bei höheren Temperaturen nicht beobachtet wird.

Nach 1 Stunde bei 900°C bildete sich im Bereich der Schmelzbadoberfläche eine bis zu 1200 µm breite heterogene Reaktionszone mit drei unterschiedlichen Phasen (Abb. 5.10).

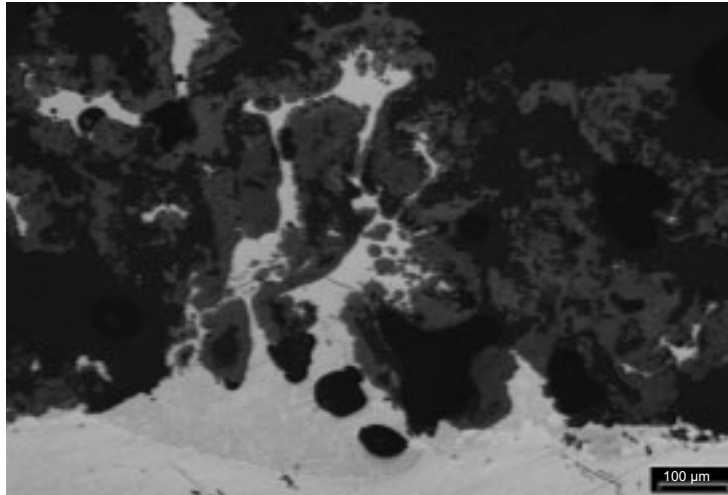


Abb. 5.10 Nicrofer 3220 H - PbSb1,5As0,7, 900°C, 1 Stunde, Luft

Der Oberflächenabtrag erfolgt nahezu gleichmäßig, wobei der Korrosionsangriff hauptsächlich interkristallin und z. T. auch transkristallin verläuft. Die unmittelbar an das Nicrofer 3220 H grenzende Phase zeigt dendritische Strukturen (Abb. 5.11).

Nach 1 Stunde bei 1000°C wurden im Bereich der Schmelzbadoberfläche zum Teil ganze Körner durch interkristalline Korrosion aus der Probe herausgelöst. In den 5 - Stunden - Versuchen nimmt der Grad der Oberflächenschädigung im Bereich der Schmelzbadoberfläche erwartungsgemäß zu. Es kommt zur Bildung aggressiver Bleioxide, die durch den unmittelbaren Kontakt der Schmelze mit Luftsauerstoff gebildet werden. Um in entfernteren Schmelzbadbereichen Oxide zu bilden, muss der Luftsauerstoff zunächst durch die gebildete Oberflächenoxidschicht und anschließend durch die Schmelze hindurch diffundieren. Da diese Diffusion verhältnismäßig langsam abläuft, nimmt der Grad der durch Bleioxide bedingten Probenschädigung mit zunehmender Entfernung von der Schmelzbadoberfläche kontinuierlich ab, wobei der unterste Probenbereich kaum Schädigungen aufweist ($< 20 \mu\text{m}$).

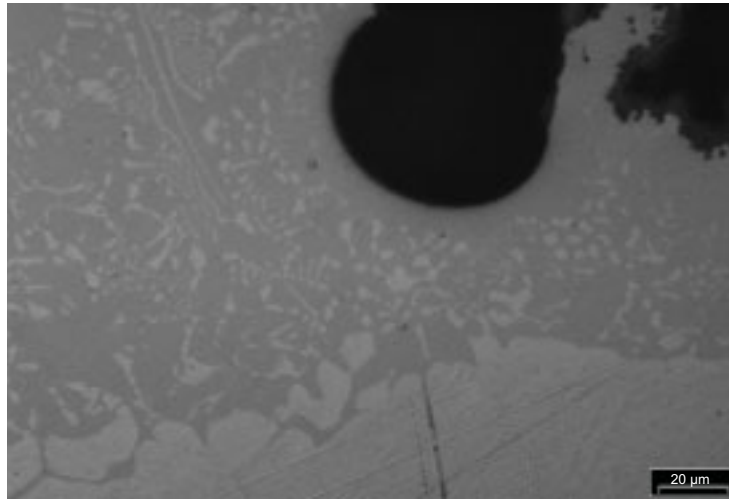


Abb. 5.11 Nicrofer 3220 H - PbSb1,5As0,7, 900°C, 1 Stunde, Luft

Nach 5 Stunden bei 800°C konnte ein geringer korrosiver Angriff im unteren Schmelzbadbereich festgestellt werden. Die eigentliche Reaktionszone erstreckte sich auf maximal 5 μm Breite (s. Abb. 5.12). Dies deutet darauf hin, dass das gebildete Korrosionsprodukt wahrscheinlich in der Schmelze löslich ist.

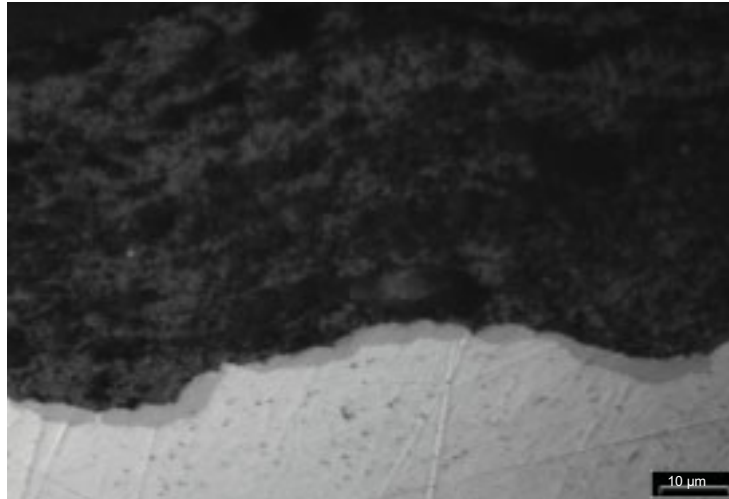


Abb. 5.12 Nicrofer 3220 H - PbSb1,5As0,7, 800°C, 5 h, Luft

Nach 5 Stunden bei 900°C wird im Bereich der Schmelzbadoberfläche eine bis zu 170 μm breite Reaktionszone beobachtet. Der Korrosionsangriff erfolgte hauptsächlich inter- und zum Teil auch transkristallin.

Die unmittelbar an das Nicrofer 3220 H grenzende Reaktionszone erreichte nach 5 Stunden bei 1000°C im Bereich der Schmelzbadoberfläche eine Größe von bis zu 800 μm (Abb. 5.13).

5.3.1.2 *Blei-Nicrofer 6025 HT*

Nach 5 Stunden bei 1100°C wird die Probe massiv und gleichmäßig angegriffen (ca. 600 μm). Die beiden die Probe umschließenden Phasen (Abb. 5.14, oben) zeigen ausgeprägte dendritische Strukturen und erreichen eine Dicke von bis zu 2500 μm.

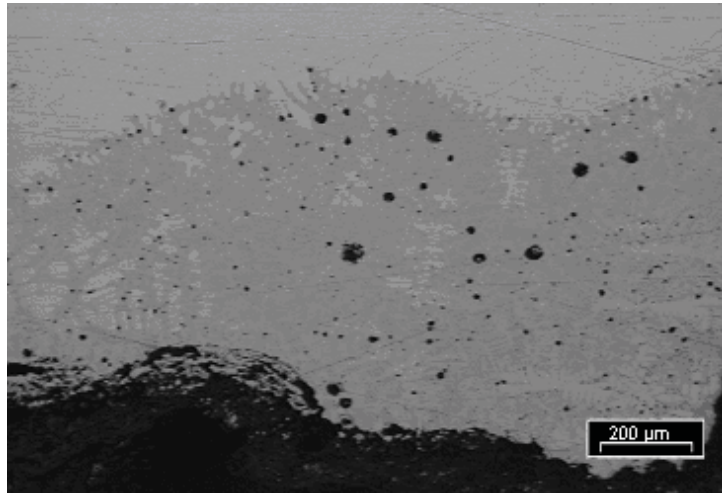


Abb. 5.13 Nicrofer 3220 H - PbSb1,5As0,7, 1.000°C, 5 Stunden, Luft

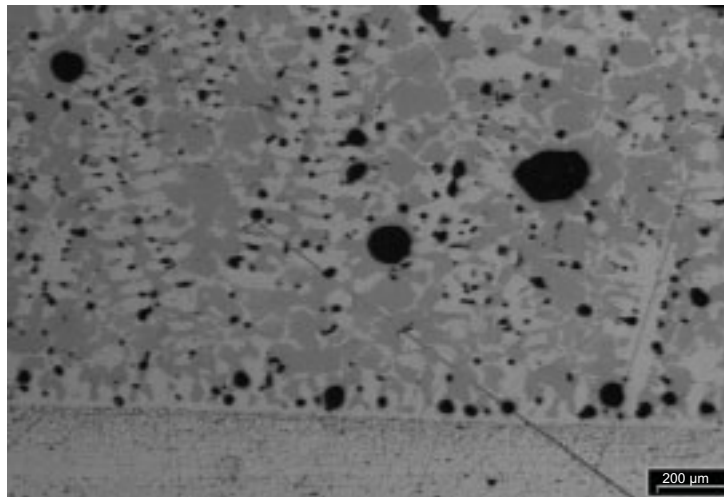


Abb. 5.14 Nicrofer 6025 HT - PbSb1,5As0,7, 1100°C, 5 Stunden, Luft

5.3.1.3 Blei-SSiC

Bei 700°C und 800°C wurden nach 1 Stunde erste "Einschnürungen" der SSiC-Probe ausschließlich im Bereich der Schmelzbadoberfläche beobachtet. Harte, gelbliche Bleioxide führten zu einem gleichmäßigen Oberflächenabtrag der Probe von ca. 50 µm.

Nach 1 Stunde bei 900°C beträgt der gleichmäßige Oberflächenabtrag bereits ca. 300 µm. Eine Schädigung der Probe im unteren Teil des Schmelzbades konnte wiederum nicht festgestellt werden (Abb. 5.15).

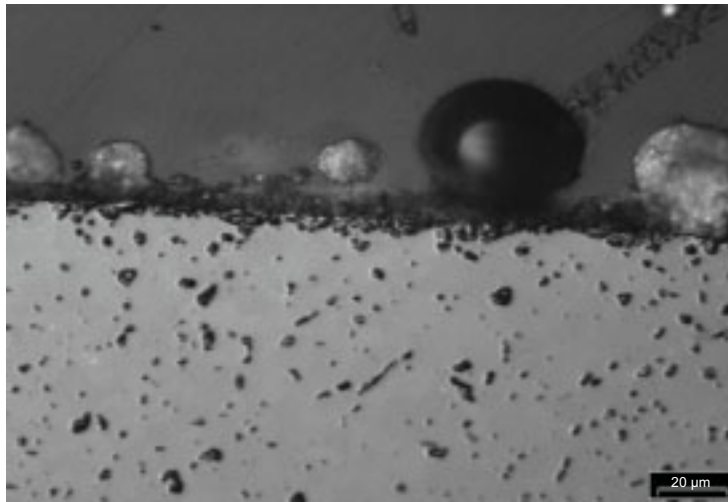


Abb. 5.15 SSiC - PbSb1,5As0,7, 900°C, 1 Stunde, Luft

Nach 1 Stunde bei 1000°C bzw. 1100°C beträgt die Schädigung der Probe im Bereich der Schmelzbadoberfläche ca. 250 - 300 µm.

Im unteren Bereich des Schmelzbades wurde die Bildung von Bleioxiden durch die Diffusion von Luftsauerstoff verzögert und behindert. Die SSiC-Probe wurde aus diesem Grund nur leicht angegriffen (ca. 50 µm).

Ab 700°C war das SSiC oberhalb der Schmelzbadoberfläche teilweise mit einer dünnen, harten, glasartigen Schicht überzogen, die in den Farben weiß, gelb und grün erscheinen.

In den 5 - Stunden - Versuchen zeigten sich erste Schädigungen an der SSiC-Probe bereits bei 600°C (ca. 75 µm an der Schmelzbadoberfläche). Mit steigender

Temperatur nahm der Grad des Oberflächenabtrags zu. Bei 900°C betrug er an der Schmelzbadoberfläche bis zu 630 µm und im unteren Teil des Schmelzbades ca. 250 µm. Die Grenzfläche Blei - SSiC war hierbei leicht unregelmäßig ausgeprägt.

Bei 1000°C bzw. 1100°C war die Probe im Bereich der Schmelzbadoberfläche um ca. 1000 µm und im unteren Schmelzbadbereich um bis zu 300 µm reduziert. Während das SSiC wiederum mit der oben beschriebenen Schicht überzogen war, bildeten sich auf der Bleioberfläche starke Verkrustungen, die in den Farben gelb, orange und braun auftraten (600°C - 1100°C).

5.3.2 Versuche unter Argonatmosphäre

5.3.2.1 Blei-Nicrofer 3220 H

Nach 1 Stunde bei 700°C wurde Nicrofer 3220 H durch interkristalline Korrosion angegriffen. Weite Bereiche der Probe zeigten gering ausgeprägte, gleichmäßige Reaktionszonen (ca. 100 - 200 µm). Die quadratische Struktur der ursprünglichen Probenquerschnittsfläche blieb weitgehend erhalten. Lediglich an einer lokal begrenzten Stelle (ca. 5 mm breit) trat eine überdurchschnittliche Oberflächenschädigung auf (ca. 700 µm).

Nach 1 Stunde bei 1000°C verlief die Oberflächenschädigung relativ gleichmäßig (ca. 150-200 µm). Es wurden keine lokalen Auffälligkeiten beobachtet.

Nach 5 Stunden bei 800°C war die Randschicht der Probe in sehr geringem Maße angegriffen. Nach 5 Stunden bei 1000°C war die integrale Schädigung leicht unregelmäßig ausgeprägt (ca. 50 - 300 µm). Lokal wurden sowohl das Herauslösen ganzer Körner (Abb. 5.16, rechter Bildbereich) als auch direkte Auflösungserscheinungen (Abb. 5.16, linker Bildbereich) beobachtet.

5.3.2.2 Blei-Nicrofer 6025 HT

Nach 5 Stunden bei 1000°C wurde Nicrofer 6025 HT stark und ungleichmäßig angegriffen. Der Grad der Schädigung variierte von 100 µm bis zur völligen Auflösung. Hauptsächlich handelte es sich um interkristallinen Angriff, z.T. auch um Lochfraß (Abb. 5.17 und Abb. 5.18).

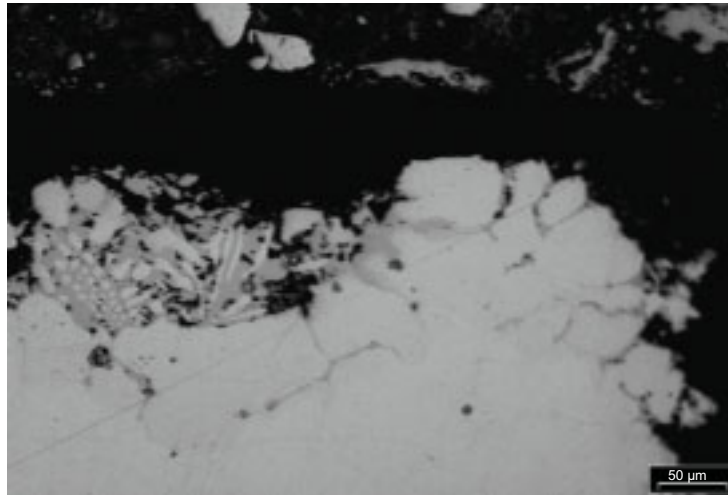


Abb. 5.16 Nicrofer 3220 H - PbSb1,5As0,7, 1000°C, 5 Stunden, Argon

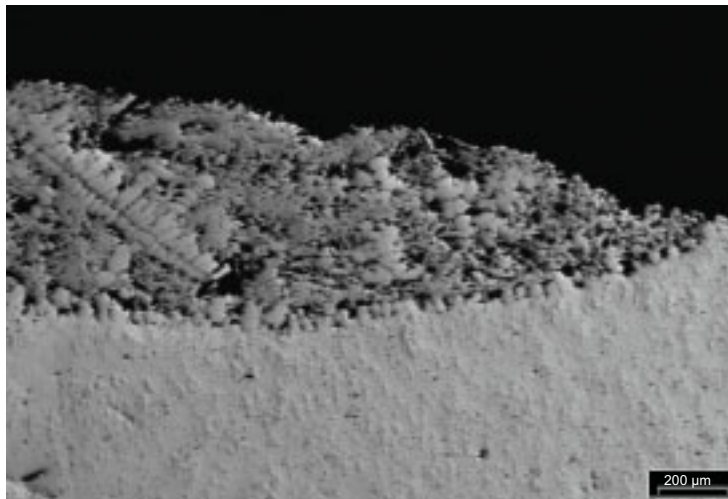


Abb. 5.17 Nicrofer 6025 HT - PbSb1,5As0,7, 1000°C, 5 Stunden, Argon

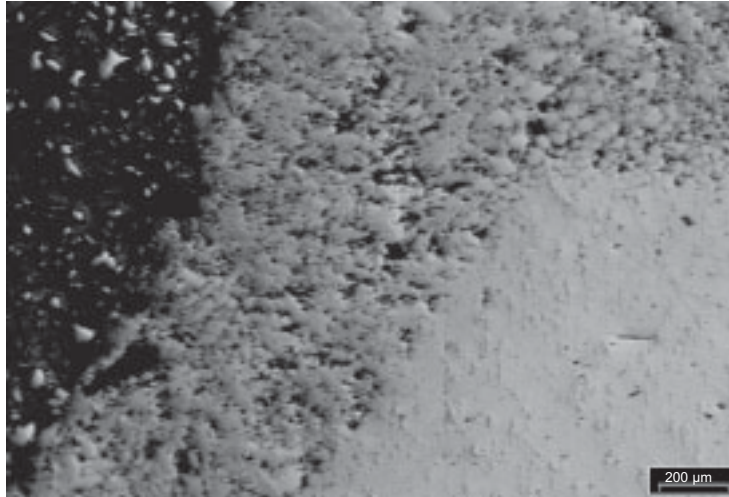


Abb. 5.18 Nicrofer 6025 HT - PbSb1,5As0,7, 1000°C, 5 Stunden, Argon

5.3.2.3 Blei-SSiC

Alle unter Schutzgas durchgeführten Versuche verdeutlichten, dass SSiC eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit in Bleischmelzen besitzt.

Es konnten nach 1 Stunde bei Temperaturen bis zu 1100°C keine Reaktionszonen oder Probenschädigungen festgestellt werden (Abb. 5.19)

Abb. 5.20 zeigt die Gegenüberstellung der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der Reaktionsschichten der untersuchten Werkstoffe.

Generell lässt sich feststellen, dass der korrosive Angriff unter Normalatmosphäre wesentlich stärker ausgeprägt ist als unter Schutzgas. Verantwortlich hierfür ist die Bildung von aggressiven Bleioxiden, die verstärkt an der Schmelzbadoberfläche zu Schädigungen an den Werkstoffproben führte.

Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, empfiehlt es sich, die bereitzustellende Bleigranulatmenge so zu bemessen, dass die Brennelemente im Störfall vollständig bedeckt werden können. Ein Aufschwimmen der Brennelemente ist durch konstruktive Vorrichtungen (z. B. Gitter) auszuschließen.

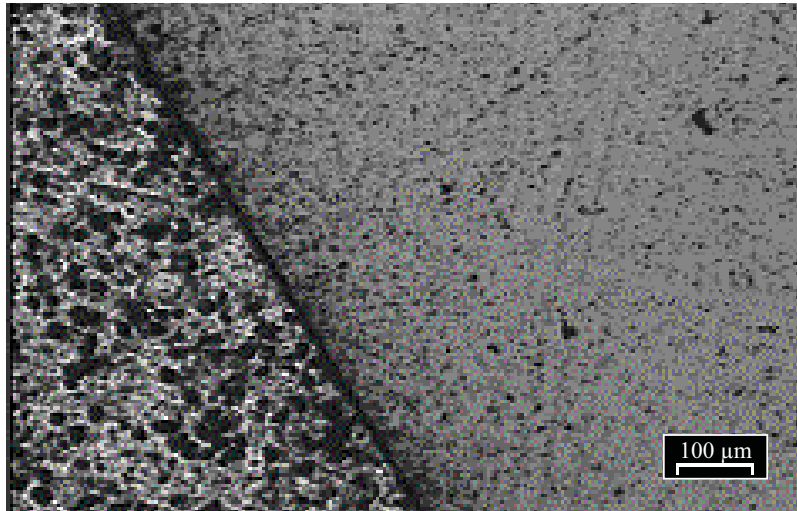


Abb. 5.19 SSiC - PbSb_{1,5}As_{0,7}, 1.100°C, 1 Stunde, Schutzgas

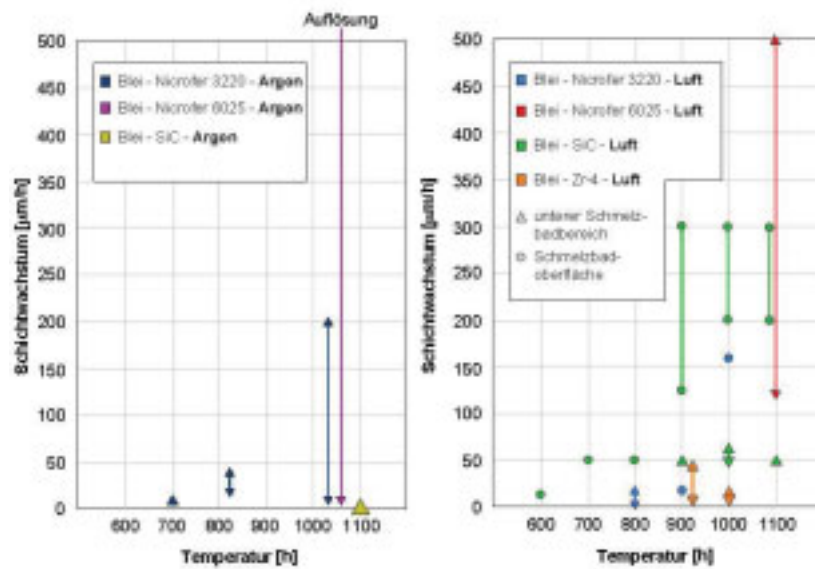


Abb. 5.20 Reaktionsschichtwachstum der untersuchten Werkstoffe in Bleischmelzen

Legierungsbestandteile des Bleis können je nach Konzentration der Entstehung von Bleioxiden entgegenwirken, aber auch durch die Bildung von bestimmten Korrosionsprodukten selbst Oberflächenschäden verursachen. Insbesondere das in der verwendeten Bleilegierung vorhandene Element Antimon kann eine Vielzahl von korrosiv wirkenden Verbindungen mit z.B. Nickel und Bleioxiden eingehen. Die Zusammensetzung des Bleigranulats sollte aufgrund dieser Thematik noch optimiert werden.

Unter Normalatmosphäre sind die Oberflächenschädigungen an Siliziumcarbidproben gering, wobei im Bereich der Schmelzbadoberfläche mit steigender Temperatur deutliche Schäden festgestellt werden können. Unter Schutzgas ist bis zu der maximalen Temperatur und Haltezeit keine korrosive Schädigung festzustellen.

Nicrofer 3220 H und Nicrofer 6025 HT besitzen bei höheren Temperaturen um 1000°C nur geringe Korrosionsbeständigkeit. Nicrofer 3220 H erzielt etwas bessere Ergebnisse aufgrund des geringeren Nickelgehalts.

6 Thermomechanische Analysen des Brennelementkonzeptes

Bei ingenieurwissenschaftlichen Problemen ist häufig eine Analyse der resultierenden Beanspruchung eines Bauteils unter verschiedensten äußeren Einwirkungen gefordert. Als Lösungsmöglichkeiten kommen dabei prinzipiell drei Möglichkeiten infrage:

Eine mathematisch exakte Lösung ist nur in den wenigsten Fällen möglich und bleibt auf Probleme mit einfachen Strukturen und linearen Materialgesetzen beschränkt.

Mit experimentellen Untersuchungen können weit komplexere Analysen durchgeführt werden. Nachteilig ist jedoch, dass sie in der Regel sehr teuer und zeitaufwendig sind und eine Übertragung der Ergebnisse auf Systemvarianten bzw. eine Verallgemeinerung der Ergebnisse nur begrenzt möglich ist.

Die dritte Möglichkeit besteht darin, mittels Näherungslösungen, wie z.B. der Finiten-Element-Methode (FEM), Aussagen bezüglich des Bauteilverhaltens zu treffen. Ein wesentlicher Vorteil ist, dass die meisten Problemstellungen aus dem ingenieurwissenschaftlichen Bereich formal einen identischen mathematischen Aufbau besitzen und somit alle mit dem selben Verfahren gelöst werden können. Im Gegensatz zu den experimentellen Untersuchungen ist FEM wesentlich kostengünstiger und flexibler in Hinsicht auf die Übertragung der Ergebnisse und Änderungen der Problemstellung (z.B. Variation der Bauteilgeometrie und der Werkstoffe, geänderte Lastfälle etc.). Speziell in den Bereichen der Temperatur-, Magnetfeld- und Strukturanalyse hat sich die FEM als wichtigstes Auslegungswerkzeug in allen Industriebereichen durchgesetzt.

In dieser Arbeit erfolgte mit Hilfe des Simulationsprogramms ANSYS (Version 5.7) eine Temperatur- und Spannungsfeldberechnung, die es ermöglicht, Aussagen bezüglich der Integrität des Brennelementes und speziell der keramischen Brennstoffkapselung unter den zu erwartenden thermischen und mechanischen Lasten zu treffen.

Im folgenden Kapitel werden zunächst kurz die wesentlichen Grundlagen der Finiten-Element-Methode erläutert und anschließend die verwendeten Berechnungsmodelle und erzielten Ergebnisse dargestellt.

6.1 Grundlagen der Finiten-Element-Methode (FEM)

Das Verhalten von Körpern bzw. Bauteilen unter Belastungen kann durch Differentialgleichungen beschrieben werden. Da die analytische Lösung derartiger Gleichungen nur auf wenige Sonderfälle beschränkt ist, bedient man sich bei der FEM numerischer Lösungsverfahren, die auf verschiedenen Ansätzen, wie beispielsweise Differenzverfahren, Fehlerquadratminimumverfahren oder Reihenansätze basieren. Die Verfahren arbeiten mit Näherungsfunktionen, die freie Koeffizienten enthalten. Diese Koeffizienten werden über ein Gleichungssystem bestimmt, das entweder direkt aus den zugrunde liegenden Differentialgleichungen abgeleitet oder über die Integralform der Differentialgleichung erzeugt wird.

Im Gegensatz zu den klassischen Verfahren, die die gesamte Struktur mit dem Näherungsansatz erfassen, wird bei der FEM die Näherungsfunktion nur auf Teilbereiche angewendet. Dazu wird der zu untersuchende Bereich in Teilabschnitte (so genannte Finite Elemente) zerlegt und diskretisiert. Für jedes Teilgebiet werden Ansatzfunktionen ermittelt, die an den Übergängen der einzelnen Bereiche an die Nachbarbereiche kontinuierlich anschließen. Dadurch können im Gegensatz zu dem analytischen Ansatz Funktionen mit deutlich geringerer Ordnung gewählt werden. Die Näherungsfunktion für die Gesamtstruktur setzt sich anschließend aus den Lösungsansätzen der Teilabschnitte zusammen.

Die FEM geht bei der Bestimmung der Koeffizienten der Differentialgleichungen von der Integralform aus. Bei der Verwendung der Integralform wird das benötigte Gleichungssystem aus der Forderung nach einem Extremum erzeugt. Das Programm ANSYS wendet dazu das Ritz-Verfahren an, bei dem ein Minimum der potentiellen Energie bestimmt wird [79].

Die potentielle Energie Π setzt sich aus den einzelnen Beiträgen der Elemente zusammen. Bei der Temperaturfeldberechnung hängt diese wiederum über die gewählte Näherungsform von den Temperaturen in den einzelnen Knoten ab. Demnach gilt:

$$\Pi = \Pi\{T\}, \quad (\text{Gl. 6.1})$$

wobei $\{T\}$ der Vektor der Knotentemperaturen ist.

Über die Bedingung:

$$\frac{\partial \Pi\{T\}}{\partial \{T\}} = 0 \quad (\text{Gl. 6.2})$$

ergibt sich das Gleichungssystem zur Berechnung des Temperaturvektors $\{T\}$ (in Matrixschreibweise):

$$[k] \cdot \{T\} = -\{Q\}, \quad (\text{Gl. 6.3})$$

wobei $[k]$ die Koeffizienten des Gleichungssystems enthält und $\{Q\}$ der Vektor der äußeren Lasten ist.

Durch die Lösung des Gleichungssystems ergibt sich der Vektor der gesuchten Knotentemperaturen:

$$\{T\} = -[k]^{-1} \cdot \{Q\}. \quad (\text{Gl. 6.4})$$

$[k]$ wird auch als „Leitfähigkeitsmatrix“ bezeichnet, die im Wesentlichen die Wärmeleitfähigkeit und geometrische Daten enthält. $[k]$ ist das Verhältnis von Wärmestrom zu Temperaturdifferenz.

Analog zu der Temperaturfeldberechnung ist bei der Festigkeitsberechnung die potentielle Energie $\{\Pi\}$ eine Funktion der Knotenverschiebungsgröße $\{u\}$. $\{Q\}$ entspricht dem mechanischen Lastvektor $\{F\}$, und als Ergebnis erhält man die so genannte Steifigkeitsmatrix $[k]$, die das Verhältnis zwischen Kraft und Verschiebung darstellt.

Die Grundgleichungen, die für die Temperaturfeldberechnung und Spannungsanalyse Verwendung finden, sind im Anhang in detaillierter Form beschrieben.

6.2 Modellgenerierung

Für die thermomechanischen Berechnungen mit ANSYS wurde zunächst ein geometrisches Modell eines Brennstabes des in Kapitel 3 vorgestellten Brennelementes erstellt, welches die gesamte Wärmetransportkette vom innen liegenden UO_2 -Pellet bis hin zur äußeren Wandung des Brennstabes in einem Modell abbildet.

Um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten, wurde nicht der gesamte Brennstab betrachtet, sondern nur ein Längensegment, welches ein Brennstoffpellet, eine SSiC-Kapsel und die dementsprechenden Abschnitte der Heliumspalte und des Hüllrohrs enthält.

Aufgrund der Rotationssymmetrie des Modells ergaben sich folgende Vereinfachungen:

- Reduzierung auf einen zweidimensionalen Belastungsfall
- Reduzierung des Geometriemodells auf ein Viertelsegment

Abb. 6.1 zeigt das verwendete Geometriemodell (a) und das daraus generierte

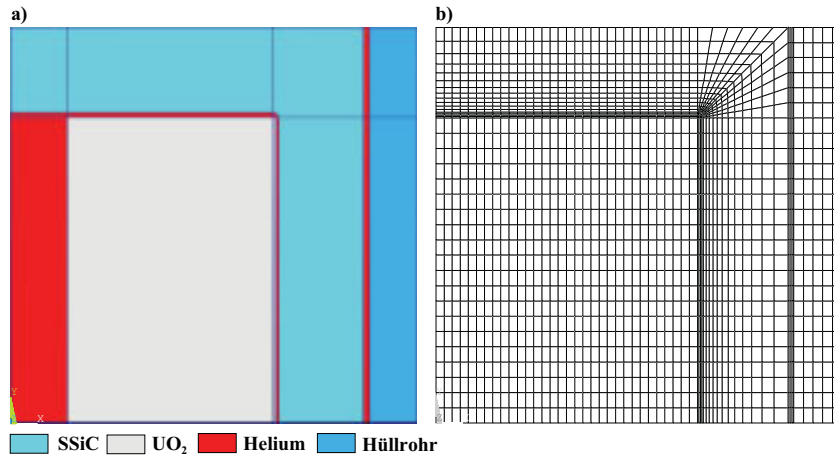


Abb. 6.1 a) Geometriemodell des Brennstabsegmentes
b) Elementmodell des Brennstabsegmentes

Elementmodell (b)¹. Die Netzunterteilung wurde in dem Bereich, in dem die höchsten mechanischen Belastungen der SSiC-Kapsel zu erwarten sind, verfeinert, um eine genauere Ergebnisdarstellung zu erreichen. Es ist zu berücksichtigen, dass das Modell nur ein idealisiertes Brennelement darstellt. Fertigungstoleranzen der einzelnen Komponenten und herstellungsbedingte Anisotropien der Werkstoffe konnten nicht dargestellt werden. Das Brennstoffpellet ist zentrisch in der SSiC-Kapsel positioniert.

Als Wärmetransportmechanismen wurden neben der Wärmeleitung innerhalb der einzelnen Werkstoffe auch der Strahlungsaustausch zwischen dem Brennstoffpellet und der SSiC-Kapsel und zwischen der Kapsel und dem Hüllrohr in die Rechnung mit einbezogen.

Neben den Geometriedaten sind für die Berechnung noch die Werkstoffdaten sowie die thermischen und mechanischen Belastungen bzw. Randbedingungen als Eingabeparameter zu bestimmen.

Die Werkstoffdaten sind in Kapitel 3.2, Kapitel 5.1 und in Kapitel 9.2 aufgeführt. Sofern die Materialkennwerte in detaillierter Form vorlagen (Temperaturabhän-

¹ Zu Kontrollzwecken wurde auch ein Brennstababschnitt der doppelten Länge simuliert. Es ergaben sich die identischen Spannungs- und Temperaturprofile, wie in dem kleineren Modell. Um den Rechenaufwand und die Simulationszeiten möglichst gering zu halten, wurde im weiteren Verlauf nur mit der oben beschriebenen Geometrie gearbeitet.

gigkeit, Einfluss der Bestrahlung), wurden sie für die FEM-Berechnung verwendet.

Die thermodynamischen Randbedingungen ergeben sich aus den Leistungsdaten und den Auslegungsrechnungen gemäß [27]. Bei einer thermischen Reaktorleistung von 1900 MW ergibt sich für die gewählte Brennelementkonzeption eine spezifische Wärmeproduktion für das einzelne UO_2 -Pellet \dot{q}''' von 196 MW/m^3 . Die Unterschiede zwischen der Kühlmiteleintrittstemperatur ($T_E = 296^\circ\text{C}$) und der -austrittstemperatur ($T_A = 326^\circ\text{C}$) werden nicht gesondert berücksichtigt. Stattdessen werden die Berechnungen mit einer mittleren Kühlmitteltemperatur $T_K = 308^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der Spalt zwischen Hüllrohr und SSiC-Kapsel ist wie bei konventionellen Brennelementen mit Helium befüllt, welches im Betriebszustand unter einem Druck von 75 bar steht. Für die Berechnung des Spannungszustandes spielt die Freisetzung von Spaltgasen aus dem Kristallgitter des Brennstoffs und dem daraus resultierenden Innendruck auf die Kapsel eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Gemäß [2] beträgt dieser für das Zyklusende des Reaktorbetriebes $p_i = 2,4 \text{ bar}$ für den Normkanal und $p_i = 34 \text{ bar}$ für den Heißkanal.

Als weitere mechanische Lasten wurden der auf das Hüllrohr wirkende Kühlmitteldruck (158 bar) und die Druckbelastungen, die durch die Brennstabfedern auf die SSiC-Kapseln hervorgerufen werden, in die Berechnung einbezogen. Weiterhin wurden als Vergleichswerte die in [71] aufgeführten Daten für die Normier-
spannung $\sigma_{ov} = 595 \text{ MPa}$ und für den Weibull-Modul $m = 12$ herangezogen. Mit dem Kapselvolumen $V_{Kapsel} = 903 \text{ mm}^3$ ergibt sich für die SSiC-Kapsel eine maximal zulässige Vergleichsspannung $\sigma_{v, zul} = 337 \text{ MPa}$.

6.3 Ergebnisdarstellung

In der Abb. 6.2 - 6.4 sind die radialen Temperaturprofile des Brennelementes mit den drei Hüllrohrvarianten entlang der horizontalen Symmetrieachse für die verschiedenen Belastungsfälle dargestellt. Neben der Darstellung der Temperaturverläufe in dem Normal- und dem Heißkanal sind zusätzlich die Ergebnisse für die unterschiedlichen Betriebszustände der Materialien (bestrahlt/unbestrahlt) aufgeführt.

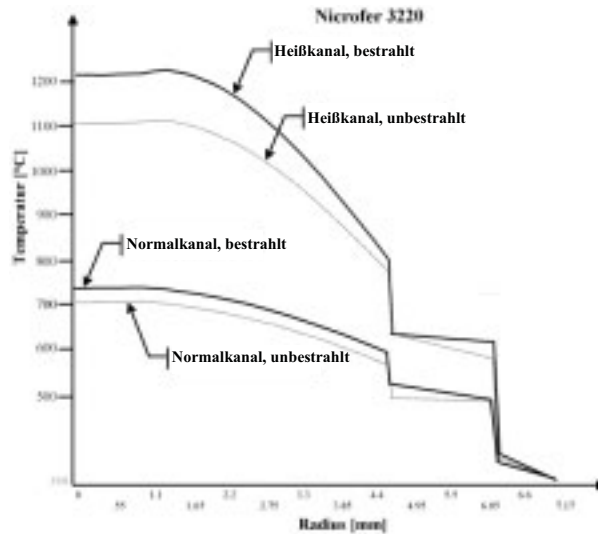


Abb. 6.2 Radiales Temperaturprofil des Brennelementes mit Nicrofer 3220 H-Hüllrohr

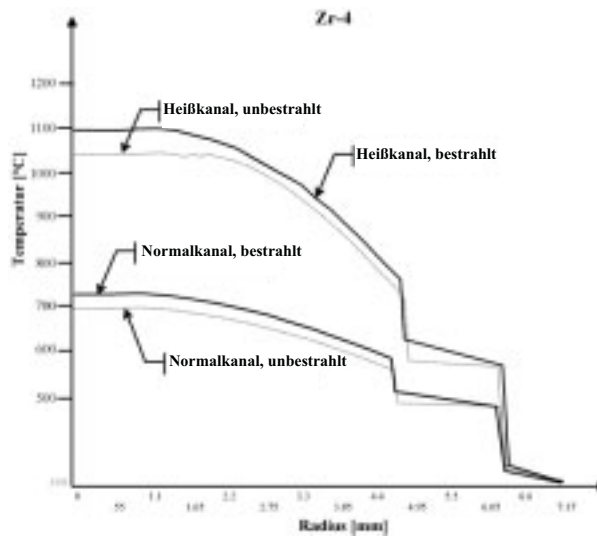


Abb. 6.3 Radiales Temperaturprofil des Brennelementes mit Zr-4-Hüllrohr

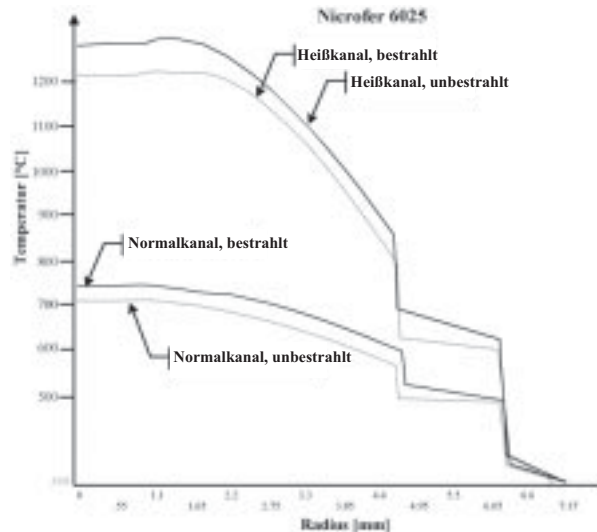


Abb. 6.4 Radiales Temperaturprofil des Brennelementes mit Microfer 6025 HT-Hüllrohr

Die Berechnungen zeigen erwartungsgemäß, dass die höchsten Temperaturen im Heißkanal zu beobachten sind, und zwar für den Fall, dass sich die Materialien im bestrahlten Zustand befinden. Dabei treten bei der Verwendung von Microfer 6025 HT als Claddingmaterial mit 1283°C die maximalen Werte auf. Bei den beiden anderen Hüllrohrvarianten liegen diese Werte 63°K (für Microfer 3220 H) bzw. 185°K (für Zr-4) niedriger.

Die Differenzen der Ergebnisse für die verschiedenen Betriebszustände sind im Wesentlichen auf die sich ändernden Materialeigenschaften des Kapselmaterials zurückzuführen. Während die Wärmeleitfähigkeit von SSiC im Temperaturbereich von 600° - 1250°C für den bestrahlten Zustand relativ konstant bei ca. 20 W/mK liegt, ist bei der unbestrahlten Keramik ein temperaturbedingtes Absinken der Wärmeleitfähigkeit von 65 W/mK auf 41 W/mK festzustellen. Dies ist zwar eine Reduzierung von über 30%, aber die Wärmeleitfähigkeit des unbestrahlten Materials ist bei 1200°C immer noch doppelt so hoch wie die des unbestrahlten SSiCs. Dementsprechend erfolgt die Wärmeabfuhr aus dem Brennstoffpellet bei dem unbestrahlten Kapselmaterial effektiver als bei dem bestrahlten Material und es treten geringere Maximaltemperaturen auf.

Abb. 6.5 zeigt exemplarisch die Temperaturverteilung eines Brennstabsegmentes mit Nicrofer 6025 HT - Cladding im bestrahlten Zustand. Die Temperaturverteilung für die übrigen Varianten des Brennelementes mit Nicrofer 3220 H und Zr-4 als Hüllrohrmaterial zeigen ein ähnliches Bild, unterscheiden sich aber hinsichtlich des entstehenden Temperaturniveaus (vergl. Abb. 6.2). Innerhalb des Brennstoffpellets ist ein Temperaturgradient von ca. 510 Kelvin festzustellen. Die Temperaturen der Keramik kapselung liegen im Bereich der Stirnseite (= Kontaktfläche zu der nächstliegenden Kapsel) bei maximal 821°C und an der Außenseite, über die die Wärmeabfuhr erfolgt, maximal bei 657°C und somit weit unterhalb der maximal zulässigen Temperaturen für SSiC. Das Temperaturniveau der Hüllrohre liegt auf dem des Kühlmediums und wird durch die Wärmeproduktion im inneren des Brennstoffpellets weit weniger beeinflusst. Der maximal auftretende Temperaturgradient aller Claddingmaterialien über die Hüllrohrwanddicke beträgt 52 Kelvin für Nicrofer 6250 HT.

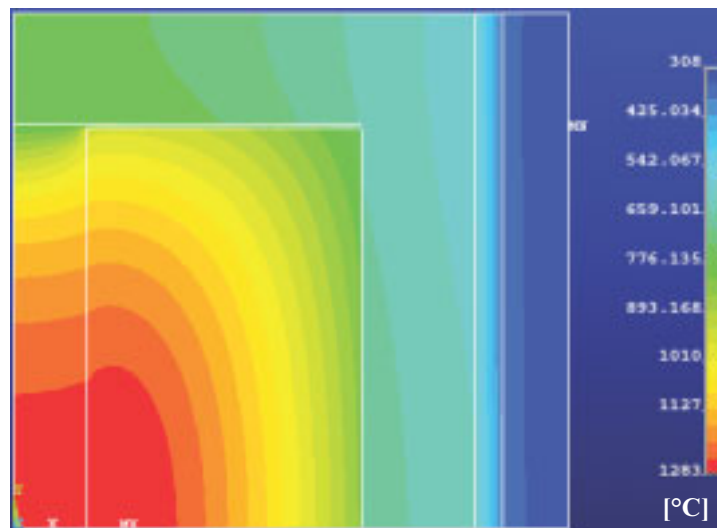


Abb. 6.5 Temperaturverteilung im Brennstabsegment mit Nicrofer 6025 HT-Cladding (Heißkanal, bestrahlt)

Bei der Ermittlung der Dimensionsänderungen und der resultierenden Spannungsfelder wurde nur noch der Heißkanal im bestrahlten Zustand für die verschiedenen Hüllrohrvarianten betrachtet, da für diese Fälle die höchsten Tempe-

aturgradienten beobachtet werden konnten und dementsprechend auch die maximalen Belastungen auf das Brennelement wirken.

Analog zu den Berechnungen der Temperaturverteilungen weisen die Analysen für die Zr-4 - bzw. Nicrofer 3220 H - Hüllrohrvarianten einen ähnlichen Verlauf der Spannungsfelder in dem Brennelement auf wie die des Nicrofer 6025 HT - Claddings, jedoch auf einem geringeren Niveau. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur auf die Variante, die den höchsten thermischen Belastungen unterliegt, vertiefend eingegangen.

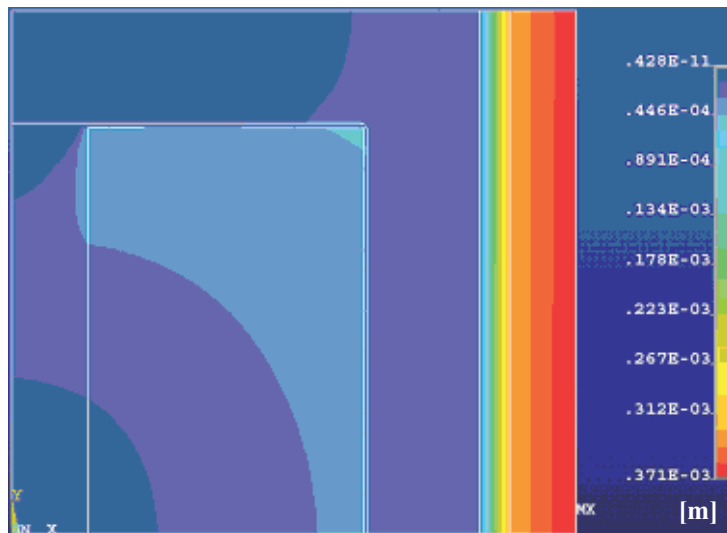


Abb. 6.6 Resultierende Ausdehnung des Brennstabsegmentes mit Nicrofer 6025-Cladding (Heißkanal, bestrahlt)

Abb. 6.6 zeigt die Ausdehnung eines Brennstabsegmentes in X- und Y-Richtung und die daraus resultierende Gesamtausdehnung.

Die Expansion des Hüllrohres erfolgt in radialer Richtung weitgehend ungehindert und erreicht einen Maximalwert von $0,371 \cdot 10^{-3}$ m. Dies ist für die mechanische Stabilität des Brennelementes unkritisch, da sich durch die freie Ausdehnung in X - Richtung kaum thermisch induzierte Spannungen aufbauen. Den höchsten Belastungen unterliegt die keramische Kapselung. Zum einen ist die Ausdehnung in axialer Richtung durch die Konstruktion des Brennelementes und die wirkenden Druckkräfte als auch durch die Brennstabfedern und die darüber liegenden

Kapseln stark eingeschränkt. Zum anderen wird durch die Ausdehnung der UO_2 -Pellets innerhalb der Kapseln eine mehrachsige mechanische Belastung auf die Innenseite der Keramik ausgeübt. UO_2 besitzt in dem relevanten Temperaturbereich einen mehr als doppelt so hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie SSiC (UO_2 : $11 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, SSiC : $4,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Das Pellet wird sich zunächst frei in radialer und axialer Richtung ausdehnen, bis es bei ca. 700°C an der inneren Seite der Kapsel anliegt. Da im Heißkanal Temperaturen von 1283°C im UO_2 entstehen, werden sowohl auf die Stirnseite als auch auf die Wandung der Kapseln Druckspannungen ausgeübt, die wegen der Geometrie der Kapselung zu einem mehrdimensionalen Spannungszustand innerhalb der Keramik führen.

Für die Beurteilung der mechanischen Stabilität ist die resultierende 1. Hauptspannung als entscheidende Bewertungsgröße für keramische Bauteile herangezogen worden. Abb. 6.7 zeigt das Ergebnis der FEM-Berechnungen für den Heißkanal der Brennelementvariante mit Nicrofer 6025 HT - Hüllrohr im bestrahlten Zustand.

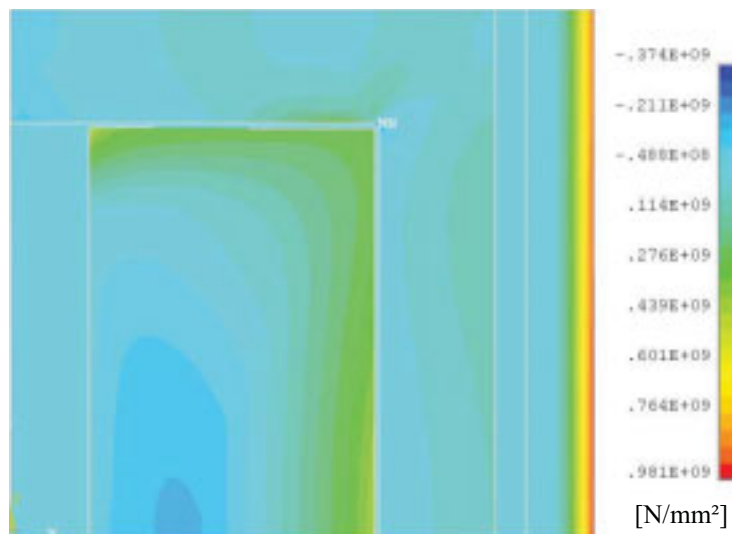


Abb. 6.7 Resultierende 1. Hauptspannung im Brennelementsegment mit Nicrofer 6025 HT-Cladding (Heißkanal, bestrahlt)

Die höchsten Belastungen der Kapselungen treten an der Innenseite auf. Die maximale Druckspannung von 291 MPa an der inneren Ecke des SSiC -Bauteils (in

der Abbildung mit "MN" gekennzeichnet) ist für die Integrität unkritisch. Als maximale Zugbelastungen der Kapselung wurden 308 MPa ermittelt. Dies entspricht 90% der maximal zulässigen Vergleichsspannung $\sigma_{v, zul}$ von 337 MPa, was bedeutet, dass die mechanische Stabilität der Brennstoffkapselung als erfüllt angesehen werden kann.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Um die friedliche Nutzung der Kernenergie als eine Option für die zukünftige Energieversorgung aufrecht zu erhalten, bedarf es einer deutlichen Steigerung der Sicherheitseigenschaften kerntechnischer Anlagen. Katastrophale Kernschmelzunfälle müssen entweder ausgeschlossen werden oder, falls dies nicht möglich ist, ihre Auswirkungen auf die Anlage selbst beschränkt bleiben.

Dies bedeutet, dass die vier Stabilitätskriterien der Reaktorsicherheit zu jedem Zeitpunkt und in jedem Anlagenzustand erfüllt sein müssen. Dabei stellt die langfristige Nachwärmeabfuhr nach einem extremen Störfall ein zentrales Problem dar. Aus diesem Grund kommen in der Kerntechnik vermehrt passive Anlagenkonzepte zum Einsatz, die die langfristige Nachwärmeabfuhr durch selbsttätig wirkende Mechanismen wie Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Naturkonvektion sicherstellen, so dass auf die Verwendung aktiver Systeme, die immer eine potenzielle Ausfallwahrscheinlichkeit besitzen, verzichtet werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Konzept für einen modifizierten Druckwasserreaktor vorgestellt, das gegenüber konventionellen Systemen deutlich verbesserte Sicherheitseigenschaften aufweist. Die wesentlichen Änderungen bestehen zum einen in einem innovativen Brennelementkonzept, bei dem der Urandioxid-Brennstoff mit drucklos gesintertem Siliziumcarbid (SSiC) gekapselt wird, und zum anderen in der Bleiverfüllung des Reaktorcores im Falle eines extremen Störfalles, wodurch die Nachwärmeabfuhr deutlich verbessert werden kann.

Die Schwerpunkte der Untersuchungen lagen in dem Nachweis der chemischen und mechanischen Stabilität des vorgestellten Brennelementkonzeptes. Zu diesem Zweck wurde in dem experimentellen Teil der Arbeit zunächst die bei Henkel [2] beschriebene Hochtemperaturfügetechnik für die SSiC dahingehend optimiert, dass eine Kapselung des UO_2 in reproduzierbar hoher Qualität erreicht wurde. Bei diesem Verfahren werden die Fügeflächen der SSiC-Formkörper mit einer hochkohlenstoffhaltigen Zwischenschicht versehen und anschließend aufeinander positioniert. Um die Fügezone herum wird eine Siliziumspendermasse appliziert. In dem darauf folgendem Hochtemperaturprozess diffundiert das Silizium in die Fügezone und es erfolgt eine Reaktivsilizierung der Zwischenschicht. Durch Variation der Haupteinflussparameter Temperatur, Haltezeit, Zusammen-

setzung des Kohlenstoffschlickers und Zusammensetzung der Siliziumspendermasse konnten mit dieser Technik Werkstoffverbunde in reproduzierbar hoher Qualität hergestellt werden. Bei einer Temperatur von 1650°C und einer Haltezeit von 15 Minuten konnte anhand von Querschliffanalysen eine weitgehend porenfreie Fügezone nachgewiesen werden, die einen maximalen Anteil an freiem Silizium von 5% besitzt. Die mechanische Festigkeit wurde in 4-Punkt-Biegeversuchen mit 389 MPa bei einem Weibull-Modul von 6,5 bestimmt.

Mit den optimierten Versuchsparametern wurden mehrere Chargen von SSiC-Kapseln mit innen liegenden Graphit- und/oder UO₂-Pellets gefügt und auf ihr Verhalten unter reaktortypischen Normalbedingungen und unter Störfallbelastungen hin untersucht.

Bei den Proben, die einer Strahlungsexposition ausgesetzt wurden, die der eines einjährigen Betriebes in einem DWR entspricht, konnte die Gasdichtheit der Kapseln durch Heliumlecktests bestätigt werden. Die Festigkeit verringerte sich um ca. 35% auf 252 MPa bei einem Weibull-Modul von 5. Die Einbußen der mechanischen Kennwerte der SSiC-Kapseln lagen in dem gleichen Bereich wie die der monolithischen Referenzproben.

Zur Beurteilung der chemischen Stabilität des Brennelementes unter Störfallbedingungen wurden SSiC, Zirkalloy und die als Alternative vorgeschlagenen Hüllrohrwerkstoffe Nicrofer 3220 H und Nicrofer 6025 HT Bleischmelzen in einem Temperaturbereich bis 1100°C bei einer maximalen Haltezeit von 5 Stunden ausgesetzt. Unter Luftabschluss war bis zur Maximaltemperatur bei SSiC nur eine äußerst geringe korrosive Schädigung festzustellen. Bei den Nickelbasislegierungen sank die Korrosionsbeständigkeit ab 1000°C deutlich ab.

Für die automatisierte Qualitätskontrolle der gefügten SSiC-Kapseln hat sich die Computertomographie (CT) als zerstörungsfreies Verfahren im Hinblick auf eine Fertigung im industriellen Maßstab als grundsätzlich geeignet erwiesen. Bewusst eingebrachte Defekte konnten eindeutig detektiert werden. Für eine optimale Nutzung dieses Verfahrens sollten allerdings spezielle Adaptionen der Gerätetechnik erfolgen, um das Auflösungsvermögen des CT-Verfahrens vollständig nutzen zu können.

FEM-Analysen des Brennelementkonzeptes lieferten Ergebnisse bezüglich der resultierenden Temperaturfelder und den dadurch thermisch induzierten Spannungen. Dabei treten die maximalen Belastungen bei der Verwendung von Nicrofer 6025 HT als Hüllrohrwerkstoff im Heißkanal im bestrahlten Zustand auf. Innerhalb des UO₂-Pellets steigen die Temperaturen im stationären Zustand bis auf 1283°C. Die keramische Kapselung unterliegt unter diesen Bedingungen einer Zugspannung von 308 MPa. Dieser Wert entspricht ca. 90% der maximal zulässigen Vergleichsspannung.

Aufgrund der erzielten Ergebnisse kann festgestellt werden, dass das vorgestellte Brennelementkonzept deutlich verbesserte Sicherheitseigenschaften gegenüber den konventionellen Systemen besitzt. Durch die Kapselung des Brennstoffes mit SSiC wird eine sehr korrosionsbeständige Spaltproduktbarriere eingeführt, die höchsten thermischen und mechanischen Belastungen standhält.

Wird das Reaktorcore derart konzipiert, dass die Brennelemente im Störfall komplett durch das eingespeiste Bleigranulat bzw. die entstehende Bleischmelze bedeckt wird und somit ein Sauerstoffabschluss gewährleistet ist, kann die mechanische Stabilität der SSiC-Kapselung deutlich erhöht werden.

Weiterführende Untersuchungen sollten folgende Punkte detaillierter behandeln: Die verwendeten SSiC-Kapseln können hinsichtlich ihrer Geometrie verbessert werden. Speziell im Bereich des Überganges von der zylindrischen Wandung zur Stirnseite muss die Kapselung derart gestaltet werden, dass die resultierenden thermischen Spannungen gesenkt werden und somit eine höhere Sicherheit gegenüber mechanischem Versagen der Keramik erzielt wird.

Die Substitution der metallischen Hüllrohrwerkstoffe durch SSiC sollte eingehender untersucht werden. Da SSiC sehr korrosionsbeständig gegenüber Wasserdampf ist, könnte durch seinen Einsatz die Gefahr der Wasserstoffbildung im Containment während eines Störfalles und somit die Möglichkeit einer Deflagration deutlich gesenkt werden.

Abschließend muss noch eine Bewertung des Konzeptes bezüglich der Endlagerung der abgebrannten Brennelemente erfolgen. Obwohl SSiC eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen besitzt, sind Experimente bezüglich des Langzeitverhaltens von SSiC unter den chemischen Bedingungen einer Endlagerstätte notwendig.

8 Literatur

- [1] Heinloth, K.
Die Energiefrage - Bedarf und Potentiale, Nutzen, Risiken und Kosten,
Braunschweig, Vieweg-Verlag, Wiesbaden, (1997)
- [2] Henkel, N.
Einsatz keramischer Werkstoffe für Corestrukturen innovativer Druckwasserreaktoren,
Dissertation, RWTH Aachen, (1998)
- [3] BP
Statistical Review of World Energy
<http://www.bp.com/worldenergy>; (03/2001)
- [4] Statistisches Bundesamt Deutschland
Auslandsstatistische Daten
<http://www.statistik-bund.de/basis/ausl/auslueb.htm>, (03/2001)
- [5] Deutsche Stiftung Weltbevölkerung
Weltbevölkerung; Entwicklung und Projektionen
<http://www.dsw-online.de/wbprojektionbg.pdf>, (10/2001)
- [6] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
Klimaschutz
<http://www.bmu.de/fset1024.htm>, (10/2001)
- [7] Protokoll der 3. Vertragsstaatenkonferenz zur Klimarahmenkonvention
Kyoto, (1997)
- [8] World Nuclear Association
World Nuclear Power Reactors 2005-06 and uranium Requirements
<http://www.world-nuclear.org/info/reactors.htm>, (08/2006)
- [9] Bundesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe
Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 1998
Hannover, (1998)
- [10] Kugeler, K.
Die sicherheitstechnischen Prinzipien der Kerntechnik,
Nordrhein-Westfälische Akademie der Wissenschaften
Westdeutscher Verlag, (1999)
- [11] Götzann, C. A.
On safety principles for future reactors - A contribution to the current discussion,
Nuclear power development Section, Division of nuclear power
IAEA, (1993)

- [12] Atomgesetz vom 03. Mai 2000
Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren (Atomgesetz) in der Fassung der Bekanntmachung vom 15. Juli 1985, Berlin, (2000)
- [13] Atomgesetz - Gesetzesänderung vom 11. September 2001
Gesetzentwurf der Fraktionen SPD und BÜNDNIS 90/DIE GRÜNEN, Entwurf eines Gesetzes zur geordneten Beendigung der Kernenergienutzung zur gewerblichen Nutzung von Elektrizität,
Drucksache 14/6890, Deutscher Bundestag, Berlin, (2001)
- [14] International Atomic Energy Agency (IAEA)
Development of safety principles for the design of future nuclear power plants,
IAEA-TECDOC-801, Wien, (1995)
- [15] Bundesamt für Strahlenschutz
www.bfs.de/berichte/kkw_me/ineskal.htm, (06/2001)
- [16] Phlippen, P.-W.
Technische Konzepte für Anlagen zur passiv sicheren Kernenergienutzung
Habilitationsschrift, RWTH Aachen, (1991)
- [17] Kugeler, K.
Energiewirtschaft, Teil I
RWTH Aachen, (2001)
- [18] Hutardo, A.
Untersuchungen zu innovativen Konzepten in der Kerntechnik - Beiträge zur zukünftigen Energieversorgung
Habilitationsschrift, RWTH Aachen, (1996)
- [19] C. S. Olsen, S.M. Jensen, E.R Carlson, B.A. Cook
Materials Interactions and Temperatures in the Three Mile Island Unit 2 core, TMI-2: Core End-State Configuration,
Nuclear Technology, Band 87, S. 57-94, (1989)
- [20] P. Hoffmann, S.J.L. Hagen, G. Schanz
Reactor Core Materials Interactions at very high Temperatures, TMI-2: Core End-State Configuration,
Nuclear Technology, Band 87, S 147-184, (1989)
- [21] SWR 1000
Ein fortschrittlicher Siedewasserreaktor mittlerer Leistung mit passiven Sicherheitsmerkmalen
Firmenschrift der Firma Framatome ANP, (Januar 2001)
- [22] Brettschuh, W., Schneider, D.
Moderne Leichtwasserreaktoren - EPR und SWR 1000
ATW 46.Jg., Heft 8-9, (2001)
- [23] Bilger, H., Hartel, W., Ringeis, W.
Neue Leichtwasserreaktorkonzepte mit passiven Sicherheitseigenschaften
VGB Kraftwerkstechnik 74, (1994)
- [24] HTR-GmbH
Hochtemperatur-Modul-Anlage - Band 3 - Die Sicherheit der Anlage
(Dezember 1990)

-
- [25] Kugeler, K.
Reaktorsicherheit II
Vorlesungsskript, RWTH Aachen, (1991)
- [26] Kugeler, K., Hurtado, A.M., Schwarz, M.A., Henkel, N., Alkan, Z.
Untersuchungen zum Einsatz keramischer Materialien in innovativen Leichtwasserreaktoren mit verbesserten Sicherheitseigenschaften,
Abschlussbericht Reaktorsicherheitsforschung - Vorhaben-Nr.:15NU0965,
(1997)
- [27] Schwarz, M.A.
Auslegung und Störfallberechnung eines innovativen Druckwasserreaktors mit modifizierten Corestrukturen
Dissertation, RWTH Aachen, (1998)
- [28] Kugeler, K., Alkan, Z., Manter, C., Kaulbarsch, R., Zucker, A.
Untersuchungen zum Einsatz keramischer Materialien in innovativen Leichtwasserreaktoren -Einsatz von SiC-Kapseln in Brennelementen zur Verbesserung der Nachwärmeabfuhr beim Störfall-
Abschlussbericht Reaktorsicherheitsforschung - Vorhaben-Nr.: 1501107,
(2001)
- [29] Salamng, H., Scholze, H.
Keramik, Teil 1 und 2
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, (1982)
- [30] Kaulbarsch, R.
Untersuchung zur Verbesserung des Wärmetransportes durch flüssiges Blei im Stabgitter eines Druckwasserreaktors nach einem schweren Kühlmittelverluststörfall
Dissertation, RWTH Aachen, (2004)
- [31] Kriegesmann, J.
Siliciumcarbidkeramik
in DKG - Technische keramische Werkstoffe
Deutscher Wirtschaftsdienst, Köln, (1989)
- [32] Krupp VDM
Werkstoffdatenblatt Nr.4129
Ausgabe Mai 1998
- [33] Krupp VDM
Werkstoffdatenblatt Nr. 4137
Ausgabe November 2000
- [34] DIN 8593, Teil 0
Fertigungsverfahren Fügen; Einordnung, Unterteilung, Begriffe,
September 1985
- [35] DIN 8514, Teil 1,
Lötbarkeit; Begriffe
Juli 1978
- [36] DIN 8528, Blatt 1
Schweißbarkeit; metallische Werkstoffe, Begriffe
Juni 1973

- [37] Schäfer, W.
Fügetechnik für Bauteile aus technischer Keramik
Jahrbuch „Technische Keramik“, Vulkan Verlag, Essen, (1988)
- [38] Maier, H. R.
Fügen von keramischen Bauteilen mit Elementen aus gleichen oder anderen
Werkstoffen
Werkstoff und Innovation 5/6, (1990)
- [39] Boretius, M., Tillmann, W., Lugscheider, E.
Fügen von Hochleistungskeramik
VDI-Verlag, Düsseldorf, (1995)
- [40] Tillmann, W.
Aspekte des Aktivlötens nichtoxidischer Ingenieurkeramiken
Dissertation RWTH Aachen, (1992)
- [41] Ito, M.
Metal/Ceramic Joining for Automotice Applications
Vortrag: Second European Colloquium „Designing Ceramic Interfaces“
Petten-NL, (1991)
- [42] Schwarz, M. M.
Ceramic Joining
ASM International, Materials Park, Ohio 44073, (1990)
- [43] Turwitt, M., Jansing, T.
Fügen von Keramik mit Keramik und Metall bei Temperaturen oberhalb
800°C
Abschlußbericht BMFT-Projekt 03 M 2030, Bergisch-Gladbach, (1991)
- [44] de Leeuw, D.
Effects of Pressure and Deformation on the Strength and Microstructure of
Diffusion Bonded Silicon Carbide
Journal of the American Ceramic Society, 75, (1992)
- [45] Moore, T. J.
Feasible Study of Welding SiC
Journal of the American Ceramic Society, 68, (1985)
- [46] van Konijnenburg, J. T.
The formation of silicon carbide out of its elements at temperatures below the
melting point of silicon
Science of Ceramics, 9, (1977)
- [47] Dietzel, A., Poch, W.
Die Bildung von Siliziumkarbid aus Siliziumoxid und Kohlenstoff
Bericht der Deutschen Keramik Gesellschaft 39, H. 8, 413-446, (1962)
- [48] Hong, J. D., Hon, M. H., Davis, R. F.
Self-Diffusion in Alpha and Beta Silicon Carbide
Ceramurgia International 5, pp. 155-160, (1979)

-
- [49] Samsonov, W. P., Fedotova, L. I., Rekov, A. I., Prokhorova, I. V., Rozenblat, A. G., Lukin, B. V.
Structure of a material based on titanium-alloyed silicon carbide (Ti-alloyed SiC based material microstructure investigation by X ray metallography, optical and electron microscopy)
Akademiia Nauk SSSR, Izvestiia, Neorganicheskie Materialy. Vol. 7, pp. 2175-2178, (1971)
- [50] Baumann, H. N.
The Relationship of Alpha and Beta Silicon Carbide
Journal of the Elektrochemical Society, 99, pp. 109-114, (1952)
- [51] Taylor, A., Laidler, D. S.
The Formation and Crystal Structure of Silicon Carbide
British Journal of Applied Physics, (1950)
- [52] Gadow, R.
Die Silizierung von Kohlenstoff
Dissertation Universität Karlsruhe, (1986)
- [53] Brown, W. G., Olson, D. L.
Effect of Initial Carbon Content on the Strength of Reaction-Bonded Silicon-Carbide
Ceramic Bulletin 55, pp. 311-312, (1976)
- [54] Gugel, E., Leimer, G., Cohrt, H., Grathwohl, G., Thümmel, F.
Gasturbinenbauteile aus reaktionsgesintertem Si-SiC und deren mechanische Hochtemperatureigenschaften
Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II.
Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, (1981)
- [55] Heider, W., Böder, H.
Entwicklung hochwarmfester Formkörper aus Siliziumkarbid, insbesondere für den Gasturbinenbau
BMFT-FB-T 82-244, (1982)
- [56] Sawyer, G. R., Page, T. F.
Microstructural characterization of "REFEL" (reaction-bonded) silicon carbides
Journal of Materials Science 13, pp. 885-904, (1978)
- [57] Rosenblatt, U.
Siliciumcarbid/Graphit-Verbundwerkstoffe
Sprechsaal 113, pp. 866-872, (1980)
- [58] Ness, J. N., Page, T. F.
Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide
Journal of Materials Science 21, pp. 1377-1397, (1986)
- [59] Pampuch, R., Walasek, E., Bialoskorski, J.
Reaction Mechanism in Carbon-Liquid Silicon Systems at Elevated Temperatures
Ceramics International 12, pp. 99-106, (1986)

- [60] Pyzalski, M., Bialoskorski, J., Walasek, E.
Reaction between carbon fibres and molten silicon: heat determination using DTA
Journal of Thermal Analysis, 31, pp. 1193-1196, (1986)
- [61] Sato, H., Shinozaki, S., Yessik, M., Noakes, J. E.
"Silicon Carbide 1973", Proceedings of Conference,
Miami Beach, edited by R. C. Marshall, J. W. Faust, Jr and C. E. Ryan (University of South Carolina Press, Columbia, South Carolina, USA, (1974)
- [62] Hase, T., Suzuki, H., Iseki, T.
Formation process of β -SiC during reaction-sintering
Journal of Nuclear Materials 59, pp. 42-48, (1976)
- [63] Dienst, W.
Materialverhalten unter Bestrahlung
KfK-Bericht 5403, (1994)
- [64] Scholz, H.W.
Eignung von Verbundwerkstoffen aus Siliziumkarbid für Kernfusionsreaktoren
Dissertation TH Karlsruhe, (1997)
- [65] Porz, F., Gratewohl, G., Hamminger, R.
Siliziumkarbid als Strukturmaterial im Bereich der ersten Wand von Kernfusionsanlagen
Journal of Nuclear Materials 124, (1984)
- [66] Thorne, R.P., Howard, V.C., Hope, B.
Radiation-induced changes in porous cubic silicon carbide
Proc. British Ceramic Society 7, (1967)
- [67] Matthews, R.B., Hutchins, W.G.
Neutron irradiation reduces the mechanical properties of reaction-bonded silicon carbide
Journal of Nuclear Materials 45, (1972/73)
- [68] Rohde, M.
Reduction of the thermal conductivity of SiC by radiation damage
Journal of Nuclear Materials 182, (1991)
- [69] Morell, R.
An Introduction for the Engineer and Designer
Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics, Part 1
Her Majesty's Stationery Office, London, UK, (1985)
- [70] Bruchverhalten keramischer Werkstoffe - Methoden und Ergebnisse
Fortschr.-Ber. VDI-Z., Reihe 18, Nr. 11,
VDI-GmbH, Düsseldorf, (1981)
- [71] Maier, H.R.
Werkstoffkunde II, Keramik
Vorlesungsumdruck RWTH Aachen, (1990)
- [72] Bagnall, C.
Corrosion in liquid metals, Metals Handbook, 13,
Corrosion ASM International, Metals Park, Ohio, (1987)

-
- [73] Tortorelli, P. F.
Fundamentals of High-Temperature Corrosion in Liquid Metals
Metals Handbook, 13,
Corrosion ASM International, Metals Park, Ohio, (1987)
- [74] Friend, W. Z.
Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys
John Wiley & Sons, New York, (1980)
- [75] Khan, I. A.
Korrosionsverhalten von Stählen in stationären Bleischmelzen
Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, 694, (1970)
- [76] Asher, R. C., Davies, D., Beetham, S. A.
Some observations on the compatibility of structural materials with molten lead
Corrosion Science, 17, Pergamon Press, (1977)
- [77] Rahmel, A., Schwenk, W.
Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen
Verlag Chemie, Weinheim, (1977)
- [78] Kishan Reddy, N., Mulay, V. N., Jaleel, M. A.
Corrosion behaviour of infiltrated reaction sintered silicon carbide
Journal Of Material Science Letters 13, Chapman & Hall, (1994)
- [79] Müller, G., Groth, C.
FEM für Praktiker - Die Methode der Finiten Elemente mit dem
FE-Programm ANSYS, 4., aktualisierte Auflage,
Edition expertsoft Nr. 23, expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, (1999)
- [80] ANSYS, Inc.
ANSYS Theory Reference, Release 5.6, Canonsburg, USA, (1998)
- [81] Renz, U.
Grundlagen der Wärmeübertragung, Vorlesungsskript RWTH Aachen,
(1998)
- [82] Groth, C., Müller, G.
FEM für Praktiker - Band 3: Temperaturfelder - Basiswissen und
Arbeitsbeispiele zu FEM-Anwendungen der Temperaturfeldberechnung,
Lösung mit dem Programm ANSYS 5.5, 3., aktualisierte Auflage,
Edition expertsoft Nr. 45, expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, (2000)
- [83] Iseki, T., Maruyama, T., Yano, T., Suzuki, T.
Effects of neutron radiation and subsequent annealing on strength and toughness of SiC-ceramics
Journal of Nuclear Materials 170, (1990)
- [84] Ziegler, A.
Lehrbuch der Reaktortechnik; Band 2: Reaktortechnik
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, (1984)

9 Anhang

9.1 Grundlagen der FEM-Berechnung

9.1.1 Temperaturfeldberechnung

Die Grundlage der Temperaturfeldberechnung in ANSYS ist der 1. Hauptsatz der Thermodynamik, nach dem bei physikalischen und technischen Prozessen keine Energie verloren geht. Für ein Kontrollvolumen in einem ruhenden Körper gilt dann in kartesischen Koordinaten:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{q}''' - \frac{\partial \dot{q}_x''}{\partial x} - \frac{\partial \dot{q}_y''}{\partial y} - \frac{\partial \dot{q}_z''}{\partial z}. \quad (\text{Gl. 9.1})$$

In der Gleichung symbolisiert ρ [kg/m³] die Dichte, c_p [J/(kg·K)] die spezifische Wärmekapazität, \dot{q}''' [W/m³] die im Körperinnern produzierten Wärme und $\partial \dot{q}_x''/\partial x$, $\partial \dot{q}_y''/\partial y$, $\partial \dot{q}_z''/\partial z$ die Differenzen zwischen eintretenden und austretenden Wärmeströmen.

Die Wärmeströme in dem ruhenden Körper (Wärmeleitung) können nach dem Fourierschen Gesetz durch die Temperaturgradienten mit der isotropen Wärmeleitfähigkeit λ [W/(m·K)] ausgedrückt werden [80], [81]:

$$\dot{q}_x'' = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (\text{Gl. 9.2})$$

Nach dem Einsetzen dieses Ausdrucks ergibt sich die Differentialgleichung für das Temperaturfeld im kartesischen Koordinatensystem:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{q}''' + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right). \quad (\text{Gl. 9.3})$$

Für die Temperaturfeldberechnung können vier Arten von Randbedingungen an der Oberfläche des Festkörpers angegeben werden [82]:

1. vorgegebene Temperatur
2. vorgegebener Wärmestrom
3. Konvektion
4. Strahlung

Bei der Konvektion wird der von der Oberfläche abgegebene Wärmestrom über die folgende Gleichung bestimmt [82]:

$$\dot{q}'' = \alpha \cdot (T_O - T_U). \quad (\text{Gl. 9.4})$$

Dabei ist T_O [K] die Temperatur der Oberfläche, T_U [K] ist die Temperatur des umgebenden Fluides und α [W/(m²·K)] der meist empirisch ermittelte Wärmeübergangskoeffizient. T_U und α müssen vom Benutzer vorgegeben werden.

Bei der Wärmestrahlung wird der ausgetauschte Wärmestrom von ANSYS über die folgende Gleichung berechnet:

$$\dot{Q}_{i \rightarrow j} = A_i \cdot F_{i \rightarrow j} \cdot \varepsilon_i \cdot \sigma \cdot (T_i^4 - T_j^4). \quad (\text{Gl. 9.5})$$

In dieser Gleichung symbolisiert $\dot{Q}_{i \rightarrow j}$ [W] den Wärmestrom von der Fläche i zur Fläche j , A_i [m²] die Fläche, $F_{i \rightarrow j}$ [-] die Einstrahlzahl (Formfaktor), ε_i [-] den Emissionsgrad der Oberfläche i , σ [= 5,67·10⁻⁸ W/(m²·K⁴)] die Stefan Boltzmann-Konstante sowie T_i und T_j [K] die Temperaturen der Oberflächen i und j . Da die Gleichung die Temperatur in der 4. Potenz enthält, linearisiert ANSYS diesen Ansatz. Außerdem stellt ANSYS verschiedene Methoden zur Berechnung der Einstrahlzahlen bereit. Weitere Informationen hierzu finden sich im Theory Reference Manual [80].

9.1.2 Spannungsfeldberechnung

Grundlage für das linear-elastische Verhalten eines Körpers ist das Hook'sche Gesetz:

$$\{\sigma\} = \{\varepsilon_{el}\} \times [D] \quad . \quad (\text{Gl. 9.6})$$

Es besagt, dass die auftretenden Spannungen $\{\sigma\}$ [N/m²] proportional zu den auftretenden elastischen Dehnungen $\{\varepsilon_{el}\}$ sind, wobei die Proportionalitätskonstante $[D]$ [N/m²] als Elastizitätsmatrix bezeichnet wird. Die Gesamtdehnung $\{\varepsilon\}$ setzt sich aus einem elastischen und einem thermisch indizierten Anteil zusammen:

$$\{\varepsilon\} = \{\varepsilon_{el}\} + \{\varepsilon_{therm}\} \quad (\text{Gl. 9.7})$$

mit

$$\{\varepsilon_{el}\} = \frac{\{\Delta u\}}{u} \text{ mit } u = x, y, z \quad (\text{Gl. 9.8})$$

und

$$\{\varepsilon_{therm}\} = \{\alpha\} \times \Delta T \text{ mit } \Delta T = T - T_{Ref}. \quad (\text{Gl. 9.9})$$

Der elastische Anteil $\{\varepsilon_{el}\}$ ist das Verhältnis der jeweiligen Längenänderung entlang einer Koordinatenachse, die durch die äußeren Lasten hervorgerufen ist, zur ursprünglichen Geometrie. Der zweite Anteil $\{\varepsilon_{therm}\}$ berücksichtigt den Einfluß der Temperaturänderung. Dabei ist die ΔT die Temperaturdifferenz zwischen der augenblicklich betrachteten Temperatur und der Referenztemperatur T_{Ref} , bei der der Körper sich in einem spannungsfreien Zustand befunden hat, und $\{\alpha\}$ der Wärmeausdehnungskoeffizient.

Die tatsächlich auftretenden Dehnungen und Spannungen berechnet ANSYS mit Hilfe des Prinzips der virtuellen Arbeit [80]. Die durch eine virtuelle Verschiebung geleistete innere Arbeit entspricht der von den äußeren Kräften, die an dem Körper angreifen, geleisteten Arbeit:

$$\delta V = \delta U = \delta U_1 + \delta U_2 \quad (\text{Gl. 9.10})$$

$$\delta U_1 = \int_{vol} \{\delta \varepsilon\}^T \{\sigma\} d(vol) \quad (\text{Gl. 9.11})$$

$$\delta U_2 = \int_{area_f} \{\delta w_n\}^T \{\sigma\} d(area_f). \quad (\text{Gl. 9.12})$$

Die innere Arbeit setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. δU_1 beschreibt den Teil der virtuellen Formänderungsenergie infolge der Dehnungen und δU_2 ist der Teil, der durch die Bewegung einer Oberfläche gegen einen vorgegebenen Widerstand entsteht. Die in (Gl. 9.11) aufgeführten Dehnungen sind über:

$$\{\varepsilon\} = [B] \times \{u\} \quad (\text{Gl. 9.13})$$

mit dem Knotenverschiebungsvektor $\{u\}$ und der Dehnungs-Verschiebungsmatrix $[B]$, die auf dem jeweilig verwendeten Elementtyp basiert, verknüpft. Die Berechnung erfolgt nun über die (Gl. 9.6) und (Gl. 9.13).

Da im Allgemeinen für einen mehrdimensionalen Spannungszustand keine Werkstoffdaten vorliegen, führt man in diesem Fall mit Hilfe verschiedener Festigkeitshypothesen den mehrachsigen Spannungszustand auf eine eindimensionale

Vergleichsspannung σ_v zurück. Wegen des besonderen Festigkeitsverhaltens keramischer Werkstoffe werden zur Bestimmung der Vergleichsspannung entweder die Normalspannungshypothese oder die Weibulltheorie herangezogen (s. Kapitel 5.1.2.2). Letztere erlaubt über die Beziehung:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_{eff2}}{V_{eff1}} \right)^{1/m} \quad (\text{Gl. 9.14})$$

den Vergleich von experimentell ermittelten Werkstoffkennwerten und Berechnungsergebnissen.

9.2 Werkstoffdaten für die thermomechanischen Analysen

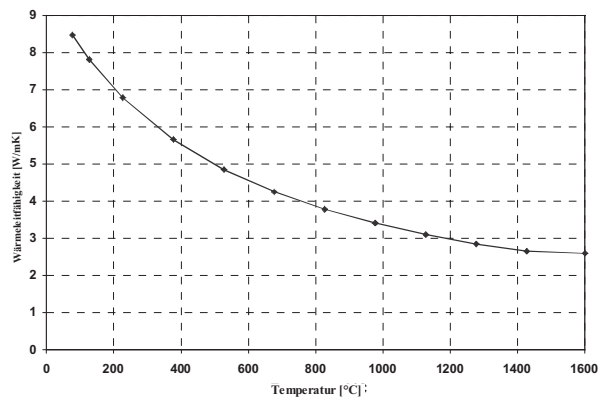


Abb. 9.1 Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von UO_2 [84]

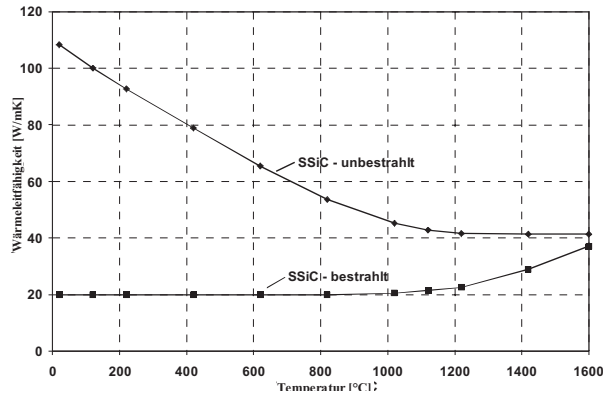


Abb. 9.2 Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von SSiC [64]

Tab. 9.1 Physikalische Eigenschaften von Nicrofer 6025 HT [32]

Temperatur [°C]	spez. Wärme- kapazität c_p [J/kgK]	E-Modul [GPa]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	Wärmeausdehnungs- koeffizient α [$10^{-6}/K$]
20	450	215	11,3	
100	470	209	12,7	11,9
200	500	201	14,4	13,5
300	525	197	16,0	14,0
400	550	192	17,6	14,5
500	580	189	19,2	14,7
600	600	185	20,6	14,9
700	630	169	22,2	15,7
800	660	154	24,5	16,6
900	690	137	26,1	17,1
1000	710	118	27,7	17,5
1100	740	102	29,3	17,6

Tab. 9.2 Physikalische Eigenschaften von Nicrofer 3220 H [33]

Temperatur [°C]	spez. Wärme- kapazität c_p [J/kgK]	E-Modul [GPa]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	Wärmeausdehnungs- koeffizient α [$10^{-6}/K$]
0	467	195		
20	472	194	11,5	
100	501	189	13,1	15,1
200	525	183	14,8	15,7
300	532	177	16,4	16,2
400	555	170	18,1	16,6
500	582	163	19,6	17,0
600	604	156	21,2	17,4
700	610	149	22,8	17,7
800	609	141	24,3	18,0
900	615	134	25,7	18,3
1000	641	127	27,3	18,6

Lebenslauf

Persönliches: Christian Manter
geboren am 27. Januar 1969 in Aachen
ledig

Schulbildung: 1980 - 1988
Gymnasium der Stadt Frechen

Wehrdienst: 1988 - 1989
Nachschubkompanie 160 in Hamburg Wentdorf

Studium: 1989-1998
Studium des Maschinenbaus an der RWTH Aachen

Berufstätigkeit: 1998 - 2001
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für
Reaktorsicherheit und -technik der RWTH Aachen
2001 - 2003
Mitarbeiter der Mercedes-Benz Lenkungen GmbH
seit 2003
Mitarbeiter der Daimler AG

Düsseldorf, im Februar 2009

