

Physical Properties of Steel and Concrete up to Melting and Ablation

U. Schneider, U. Diederichs

*Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz,
Technische Universität Braunschweig,
Beethovenstr. 52, D-3300 Braunschweig, Germany*

Summary

The safety concept of reactor pressure vessels is still under discussion. In this connection the risk of a hypothetical core failure has been estimated. During the course of research it became obvious that certain failure conditions - e.g. loss of offsite power - may cause an unrestricted core heatup whereby core temperatures exceeding 3000 °C are to be expected. The concrete structure of the PCRV can be heated up to such an extent, that its ablation temperature is reached. The melting point of the steel liner is also exceeded in this case.

The behaviour of concrete structures exposed to extremely high temperatures has been studied in connection with fire research and by simulating the failure conditions of reactor pressure vessels. Typical observations made were the decomposition of concrete, accompanied by a rapid moisture and vapour transport, the loss of strength and elasticity and a significant increase of creep and relaxation. At very high temperatures the ablation of concrete occurs. Melting of concrete might be expected about 1350 °C, whereby the type of aggregate seems to have a significant influence.

In this report the relevant physical properties of typical steels and concretes which are used in HTGR constructional design are presented. Special consideration has been given to the properties and phenomena concerning thermal behaviour e.g. thermal diffusivity and conductivity, heat capacity, density, thermal expansion and decomposition effects. Data from the literature and recent test results will be discussed. A temperature range from 20 °C up to the melting points is considered.

1. Einleitung

In einer Sicherheitsstudie für Hocht.-Reaktoren wurden Risiko-Mittelwerte für den HTGR-1160 ermittelt und mit den Ergebnissen der AIPA-Studie verglichen [1, 2]. Im Rahmen der durchgeführten Störfallbetrachtungen wird für die Störfälle "Verlust der Fremdenergie" und "Erdbeben" u. a. auch der Fall einer ungehinderten Core-Aufheizung betrachtet, d.h. als Folge des Ausfalls verschiedener Systeme heizen sich der Brennstoff, der Moderator, die Reaktoreinbauten und das Primärkühlgas entsprechend der Spaltproduktzerfallswärme bei fehlender Zwangskonvektion auf.

Für die Core-Aufheizung wurden verschiedene Modelle entwickelt. Fig. 1 zeigt die Ergebnisse einer theoretischen Analyse nach [1]. Fig. 2 zeigt die ortsabhängige Temperaturverteilung im Reaktor Core, wie sie 24 Stunden nach Eintritt des Störfalls zu erwarten ist. Für den Temperaturanstieg im Core bei Störfallbeginn wurden Werte um $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ermittelt [1].

Die unter solchen Bedingungen zu erwartenden Materialbeanspruchungen gehen weit über die unter Betriebsbedingungen zu erwartenden Beanspruchungen hinaus. Prinzipiell muß davon ausgegangen werden, daß die verwendeten Baustoffe - insbesondere die Reaktorstähle und -betone im Bereich des Cores - Temperaturen unterworfen werden, die bis an die Schmelztemperatur der Materialien heranreichen. Es besteht somit die Notwendigkeit, auch für diese extremen Temperaturen die physikalischen Eigenschaften der Konstruktionsbaustoffe zu ermitteln, weil die Sicherheitsbetrachtungen und -berechnungen auf solchen Werten aufbauen (vergl. Div. H, paper no. 215). Der vorliegende Bericht behandelt die wesentlichen Eigenschaften der im Reaktorbau üblichen Stähle und Betone, soweit diese aus der Literatur und aus eigenen Arbeiten bekannt sind.

2. Physikalische Eigenschaften von Stahl

2.1 Allgemeines

In dem folgenden Abschnitt werden die physikalischen Eigenschaften von vier Stählen unterschiedlicher Zusammensetzung erarbeitet. Grundlage des Berichts sind die in der Literatur vorliegenden Erkenntnisse über die Dichte, Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit und thermische Ausdehnung von Stählen sowie die Ergebnisse aus eigenen Untersuchungen [2, 3]. Bei den betrachteten Stählen handelt es sich um folgende Sorten:

- a) warmfester, schweißbarer Feinkornbaustahl (normalgeglüht) 22 NiMoCr 37,
- b) alterungsarmer, kaltzäher Liner Stahl TT St E 43,
- c) Betonstahl BST 420/500 RU,
- d) warmfester, austenitischer Stahl X 8 CrNiNb 16 13.

2.2 Eigenschaften

Dichte: Die Dichte der untersuchten Stähle ändert sich im gesamten Temperaturbereich bis zur Schmelze vergleichsweise wenig, nämlich um maximal 13 %, das entspricht etwa $1 \text{ Mg}/\text{m}^3$.

Mittlere spezifische Wärmekapazität: Die mittlere spezifische Wärmekapazität, bezogen auf 20°C , der verschiedenen Stähle liegt zwischen $0,45$ und $0,50 \text{ kJ}/\text{kgK}$ bei 20°C und ca. $0,61$ und $0,70 \text{ kJ}/\text{kgK}$ bei 1200°C . Geringe Änderungen in der chemischen Zusammensetzung sind nahezu ohne Einfluß. Geringe sprunghafte Änderungen der Wärmekapazität treten bei den Ac_3 - und A_4 -Umwandlungen auf. Die sprunghafte Änderung von \bar{c}_p beim Schmelzen entspricht dem aufzubringen-

den Enthalpieanteil der Schmelzwärme. Die Schmelze hat eine Wärmekapazität von ca. 0,83 kJ/kgK.

Wärmeleitfähigkeit: Die Wärmeleitfähigkeit nimmt bei konstanter Temperatur mit zunehmendem Legierungsgehalt ab (Fig. 3). Bei niedrig legierten Stählen tritt ein Maximum auf, welches bei höheren Legierungsgehalten deutlicher ausgebildet ist. Ursache dafür ist die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit verschiedener Wechselvorgänge der Elektronen und Phononen. Oberhalb 800 °C verliert die Abhängigkeit der Wärmeleitung vom Legierungsgehalt an Bedeutung; bei allen Stählen ist dann der Temperaturkoeffizient stets positiv. Im Bereich der α - γ -Umwandlung beträgt die Abnahme von λ für reines Eisen etwa 7 %, während beim Schmelzen eine Zunahme von 4 % beobachtet wurde. Die Wärmeleitfähigkeit der Eisenschmelze liegt bei 35 W/mK.

Temperaturleitfähigkeit: Die Temperaturleitfähigkeit (Fig. 4) verhält sich ähnlich wie die Wärmeleitfähigkeit. Dies zeigt sich insbesondere im Hinblick auf den jeweiligen Legierungsgehalt. An Umwandlungspunkten treten infolge der un stetigen Änderung der Wärmekapazität ggf. sprunghafte Veränderungen in der Temperaturleitfähigkeit auf. Beim Übergang in die Schmelze nimmt die Temperaturleitfähigkeit von Eisen um rund 20 % zu. Das Minimum der Temperaturleitfähigkeit tritt am Curiepunkt auf. Oberhalb 800 °C läßt sich eine von der chemischen Zusammensetzung nahezu unabhängige Temperaturleitfähigkeit errechnen.

Wärmeausdehnung: Bei dem auf Fig. 5 angegebenen Werten handelt es sich um mittlere lineare Wärmeausdehnungskoeffizienten mit 20 °C als Bezugstemperatur. Danach läßt sich die Wärmeausdehnung der unlegierten und niedriglegierten Stähle durch das eingezeichnete Streuband beschreiben. Am Rande dieses Streubandes liegend ist gestrichelt der Verlauf eines kohlenstoffarmen Stahls eingetragen. Oberhalb 600 °C erreichen alle Werte ein relatives Maximum. Der anschließende Abfall wird durch die α - γ -Umwandlung verursacht. Bei der γ - δ -Umwandlung tritt eine deutliche Dilatation auf. Der hochlegierte, austenitische Stahl besitzt dagegen nahezu im gesamten Temperaturbereich einen um ca. 30 % höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten. Sprünge fehlen, da bei diesem Stahl die entsprechenden Kristallumwandlungen nicht auftreten.

3. Physikalische Eigenschaften von Beton

3.1 Allgemeines

Betrachtet wird im folgenden der Temperaturbereich von 20 °C bis zum Schmelzen des Betons (~ 1350 °C). Zunächst wird die thermische Stabilität von Beton behandelt. Untersucht werden Abbaureaktionen infolge der Wasser- und CO₂-Freisetzung im Beton sowie Kristallumwandlungen und Rekristallisationsvorgänge. Die bei den einzelnen Vorgängen auftretenden Wärmetönungen, einschließlich der Schmelz- und Ablationswärme, werden so weit wie möglich quantitativ bestimmt und diskutiert.

Anschließend werden die physikalischen Eigenschaften von Beton wie Dichte, spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit, thermische Dehnung sowie thermischer Ausdehnungskoeffizient behandelt und zusammengestellt. In Betracht gezogen wurden kalzitische und quarzitische Normalbetone sowie Basaltbetone.

3.2 Abbau- und Umwandlungsreaktionen im Beton bei hohen Temperaturen

Bei einer thermischen Beanspruchung von hochofen- oder portlandzementgebundenen Betonen tritt bereits bei mäßigen Temperaturerhöhungen eine ganze Reihe von Umwandlungen und Reaktionen auf. Die Abbaureaktionen (Reaktionen, die einen sukzessiven Abbau der Betonstruktur bewirken), laufen vorzugsweise im Zementstein, entsprechend der vorliegenden Gesteinsart, aber auch im Be-

tonzuschlag ab, wobei bei niedrigen Temperaturen Entwässerungs- und Dehydratationsreaktionen im Vordergrund stehen. Bei höheren Temperaturen tritt in karbonatischen Zuschlägen die Entsäuerung des Kalksteins in den Vordergrund [5]. Oberhalb von 1200 bis 1300 °C beginnen einige Komponenten des Betons zu schmelzen. Die einzelnen Reaktionen lassen sich qualitativ und auch quantitativ durch verschiedene thermoanalytische Meßmethoden, wie Differentialthermoanalyse, Thermogravimetrie und Dilatometrie, bestimmen. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse solcher Untersuchungen für einen typischen Reaktorbeton mit kalzitischem Zuschlag angegeben. Für Quarzit- und Basaltbeton erhält man ähnliche Ergebnisse, jedoch entfällt hier die "Kalksteinsäuerung", dafür ergeben sich höhere Anteile bei der α - β -Quarzumwandlung (diese entfällt beim mikrokristallin strukturierten Basalt).

Tabelle 1: Umwandlungs- und Zersetzungsreaktionen von kalzitischem Beton (Massenbeton) mit Hochofenzement

Temperaturbereich [°C]	Umwandlungs- oder Zersetzungsreaktion	Reaktions-/Umwandlungswärme [kJ/kg]	umgesetzte Menge [kg/m ³ Beton]
30 - 120	Verdunstung bzw. Verdampfung von physikalisch gebundenem H ₂ O	Verdampfungswärme von Wasser ca. 2258	ca. 130 kg Wasser
30 - 300	Gelabbau, Dehydratation 1. Stufe	Hydratationswärme ca. 250	> 78 kg "Zementstein"
120 - 600	Abgabe von zeolithisch gebundenem bzw. chemisorbiertem H ₂ O	Verdampfungswärme von Wasser > 2258	ca. 60 kg Wasser
450 - 550	Portlanditzerersetzung $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	ca. 1000	< 40 kg CaO
570	Quarzumwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ S ₁ O ₂	5,9	ca. 200 kg Quarzit
600 - 700	Zersetzung der CSH-Phasen Bildung von β -C ₃ S	Hydratationswärme ca. 500	< 240 kg "Zementstein"
um 780	Rekristallisation der Reste der glasartig erstarrten Hochofenschlacke	Rekristallisationswärme ca. 50	< ca. 100 kg unhydratisierter Hüttensand
600 - 900	Entsäuerung des Kalksteins $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	Zersetzungswärme 1637	1600 kg Kalkstein CaCO ₃ -Anteil ca. 90 %
ab 1100 - 1200	Schmelzen des Betons unter Bildung glasartiger Substanzen	Schmelzwärme ca. 750 (500 - 1000)	ca. 1500 kg Beton

Der Schmelzvorgang von Beton ist bis heute weitgehend ungeklärt. Fest steht jedoch, daß zuerst die Zementsteinmatrix und anschließend die größeren Zuschlagsteine schmelzen [5, 6, 7, 8]. Die Gesteine haben naturgemäß unterschiedliche Schmelzpunkte. Basalt 1060 °C, reiner Quarz 1700 °C, Quarz mit verschiedenen Beimengungen 1310 °C, reines CaO 2570 °C, CaO mit SiO₂- und Eisenbeimengungen 1400 °C. Nach eigenen Messungen liegt Basaltbeton bei 1250 °C fast vollständig als Schmelze vor; beim quarzitären Beton sind bei 1250 °C die Zementsteinmatrix und Kontaktbereiche Zuschlag-Zementsteinmatrix geschmolzen; beim kalzitischen Beton ist nur die Zementsteinmatrix geschmolzen, der Kalksteinzuschlag liegt als pulverförmiges CaO vor.

Die Schmelzwärme, hierunter wird in der Betonliteratur [6, 7, 8] i.a. die für den Übergang erhitzter, fester Beton \rightarrow Betonschmelze aufzubringende latente Wärme verstanden, wurde von uns

zu 750 (+ 250) kJ/kg bestimmt. Die Zuschlagsart ist dabei von untergeordneter Bedeutung. In der Literatur sind für quarzitischen Beton Werte von 200 kJ/kg [8] und 2500 ± 500 kJ/kg [6,7] bekannt geworden. Für kalzitischen Beton werden Werte zwischen - 1100 kJ/kg (exotherme Reaktion!) [8] und 1300 - 2300 kJ/kg [6, 7] genannt.

Im Zusammenhang mit dem Katastrophenfall Kernschmelzen im Reaktorcore interessiert vor allem, welche Energie der Beton als Umfassungsbauteil maximal dissipieren kann (Ablationswärme). Die Ablationswärme ist als die einfallende Wärme, die während eines stationären Erosionsprozesses von der Masseneinheit des Stoffes dissipiert wird und zur Abtragung dieser Masseneinheit führt, definiert. Sie setzt sich aus der aufzubringenden fühlbaren Wärme und den Reaktions- und Umwandlungswärmen zusammen (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: Ablationswärmern für Beton nach verschiedenen Autoren

Betonart	Ablationswärme [MJ/kg]	Quelle
Basalt- bzw. Kalksteinbeton	6 + 3	Muir [6]
Basalt- bzw. Kalksteinbeton	4,5 ± 0,5	Chu [7]
quarzitischer Beton	2,2	Hildenbrand [8]
kalzitischer Beton	1,5	Hildenbrand [8]
quarzitischer Beton	2,4	Verfasser
kalzitischer Beton	3,2	Verfasser

3.3 Physikalische Eigenschaften von Beton

Dichte: Die Dichte der verschiedenen Betone kann je nach Feuchtigkeitsgehalt im Temperaturbereich 20 bis 120 °C bis zu 0,1 Mg/m³ abnehmen. Im Bereich von 120 °C bis 550 °C nimmt die Dichte weiter um 0,1 Mg/m³ ab (Grund: nahezu Gewichtskonstanz bei Probekörperdehnung). Quarzhaltige Betone zeigen u.U. nach der Quarzinversion (573 °C) noch einmal einen Dichtesprung um ca. 0,1 Mg/m³. Im Zuge der Kalksteinentsäuerung fällt die Dichte von Kalksteinbetonen beginnend bei 700 °C auf ca. 1,4 g/cm³ ab. Bei quarzitischen Betonen wird oft noch ein Dichteabfall um ca. 0,1 g/cm³ bei 780 °C (Zersetzung der CSH-Phasen) beobachtet. Die Dichte der Betonschmelze dürfte zwischen 2,2 und 2,4 g/cm³ liegen.

Mittlere spezifische Wärmekapazität: Die mittlere spezifische Wärmekapazität liegt bei 20 °C oberhalb 0,8 kJ/kgK. Der Wert 0,8 kJ/kgK entspricht etwa der spezifischen Wärme von kristallinem SiO₂. CaCO₃ hat fast den gleichen Wert. Das im Beton enthaltene Wasser (spezifische Wärme des Wassers c_p = 4,19 kJ/kgK) trägt anteilmäßig zu dieser Erhöhung bei. Zu höheren Temperaturen hin steigt die spezifische Wärme entsprechend der Anharmonizität der Gitterschwingungen leicht an. Sie dürfte für geschmolzenen Beton bei ca. 1,2 bis maximal 1,4 kJ/kgK liegen.

Wärmeleitfähigkeit: Die Wärmeleitfähigkeit von Beton (Fig. 6) ist besonders im Temperaturbereich von 20 °C bis 200 °C stark von der Betonzusammensetzung und der Betonfeuchte abhängig. So gibt Hundt beispielsweise für einen Kalksteinbeton Werte zwischen 1,4 W/mK für einen trockenen Beton und 2,0 bis 2,3 W/mK für einen feuchten Massenbeton an. Die Autoren selbst haben in einem Großversuch (Basaltbeton, bauwerksfeucht) für den Temperaturbereich 20 °C bis 250 °C Werte zwischen 1,15 und 2,0 W/mK gefunden. Im Temperaturbereich 200 °C bis 900 °C klaffen die Werte für λ noch weiter auseinander. Alle Meßwerte liegen jedoch in einem Band von 1,2 ±

0,5 W/mK. Für Betonschmelzen liegen keine Literaturdaten vor, jedoch dürfte λ im Bereich von 1,0 bis 1,2 W/mK liegen.

Temperaturleitfähigkeit: Die Temperaturleitfähigkeit (Fig. 7) weist in etwa die gleiche Tendenz auf wie die Wärmeleitfähigkeit. Von relativ hohen Werten bei Raumtemperatur ($0,60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ bis $1,10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) sinkt sie nahezu monoton auf Werte um $0,35 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 1000°C ab. Aufgrund des großen Einflusses der Feuchtigkeit auf die Wärmeleitfähigkeit und Dichte sind die größten Unterschiede für a im Temperaturbereich unterhalb 200°C zu beobachten. Bei höheren Temperaturen liegen die Meßwerte für a (abgesehen von den Werten der Argonne National Lab. und der Sandia Lab.) wohl aufgrund des jetzt einheitlichen Trocknungszustands relativ eng zusammen. Für Betonschmelzen sind Temperaturleitzahlen von $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 1300 bis 1400°C zu erwarten.

Wärmedehnung: Die thermische Dehnung von Kalksteinbetonen zeigt Fig. 8. Bis etwa 900°C steigen alle Kurven mit der Temperatur an. Mit zunehmender Kalksteinentsäuerung fällt dann die thermische Dehnung wieder ab. Sie kann dabei je nach Anteil und Reinheit des Kalksteins bzw. der Art seiner Verunreinigungen im Temperaturbereich von 1000°C bis 1300°C bis auf Null zurückgehen. Bei weiterer Temperatursteigerung nimmt die Porosität des Branntkalks durch Sinterprozesse weiter ab. Die thermische Dehnung verläuft analog. Beim Schmelzen tritt eine weitere Verdichtung des Materials ein. Nimmt man die Dichte von geschmolzenem Tafelglas ($\rho \approx 2,2 \text{ g/cm}^3$) für geschmolzenen Beton an, so errechnet sich, ausgehend von der Masse und dem Volumen des Betons bei Raumtemperatur, eine Material schrumpfung bis zum Schmelzpunkt von ca. -100% . Die Schmelze selbst dehnt sich wahrscheinlich mit ca. 10^{-5} K^{-1} aus. Die mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_T von Kalksteinbetonen sind auf Fig. 9 dargestellt. Im Bereich niedriger Temperaturen sind die Streuungen von α_T wohl im wesentlichen auf den unterschiedlichen Wasser- und Zementleimgehalt sowie u.U. auf einen geringen Quarzgehalt des Zuschlag zurückzuführen. - Bei Beginn der Kalksteinentsäuerung fallen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten deutlich ab.

4. Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht umreißt die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Stahl und Beton von 20°C bis hin zum Schmelzen. Insbesondere wurde der Ablauf der thermischen Zersetzung, der Ablationsvorgang und die Schmelzvorgänge von Beton behandelt. Die in diesem Zusammenhang gefundenen Kennwerte und Daten sind vergleichsweise unsicher und bedürfen weiterer Untersuchungen.

5. Schriftum

- [1] Kröger, W.; Albs, J. et al.: "Sicherheitsstudie für Hochtemperaturreaktoren unter deutschen Standortbedingungen". KFA Jülich, Bericht Nr. 1497, August 1978.
- [2] Houghton, W.J., et al.: "AIPA - Status Report". Gen. Atomic Proj. 3219, Vol. I bis VIII, San Francisco, Januar 1976.
- [3] Richter, F.: Arch. Eisenhüttenwesen 41, S. 709/712, 1970.
- [4] Griffith, E.: "Physical constants of some commercial steels at elevated temperatures." BISRA, Nat. Phys. Lab., Tedd.; Butterworths Scientific Publ., London, 1953.
- [5] Schneider, U.; Diederichs, U.: "Physikalische Eigenschaften von Beton von 20°C bis zum Schmelzen", Betonwerk + Fertigteil-Technik, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, 1981.
- [6] Muir, J.F.: Response of concrete exposed to a high heat flux on surface". Research Paper SAND 77-1467, Sandia Laboratories, Albuquerque NM, USA, 1977.

- [7] Tze Yao Chu: "Radiant heat evolution of concrete - a study of the erosion of concrete due to surface heating", Research Paper SAND 77-0922, Sandia Laboratories, Albuquerque NM, USA, 1978.
- [8] Hildenbrand, G., et al.: "Untersuchung der Wechselwirkung von Kernschmelze und Reaktorbeton", Abschlußbericht - Förderungsvorhaben BMFT RS 154, KWU, Erlangen, Mai 1978.

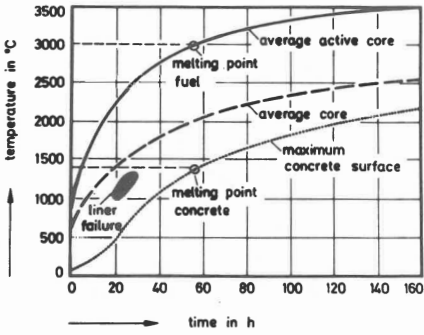


Fig. 1: Temperature transients for the core heatup

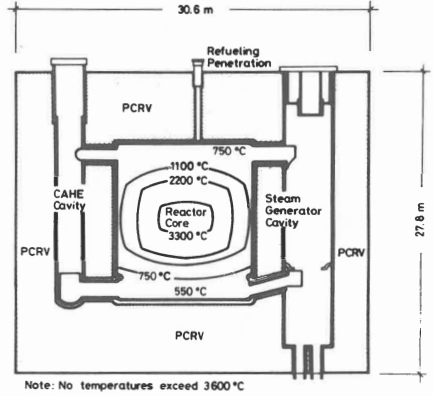


Fig. 2: PCR temperature distributions at 24 h for core heatup

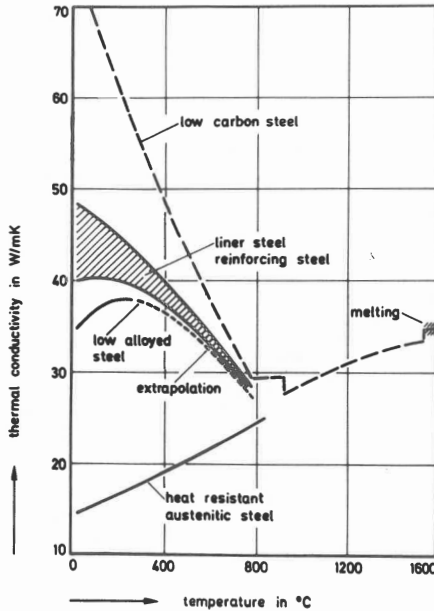


Fig. 3: Thermal conductivity of different steels

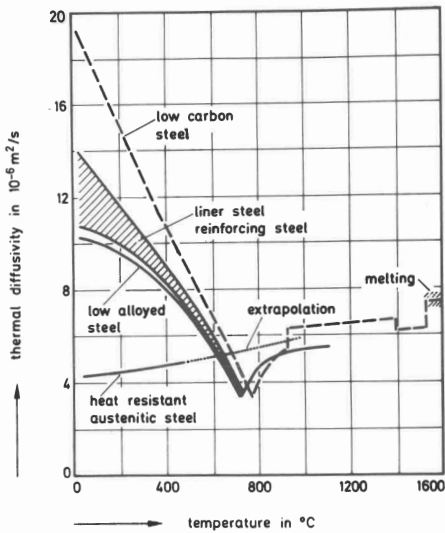


Fig. 4: Thermal diffusivity of different steels

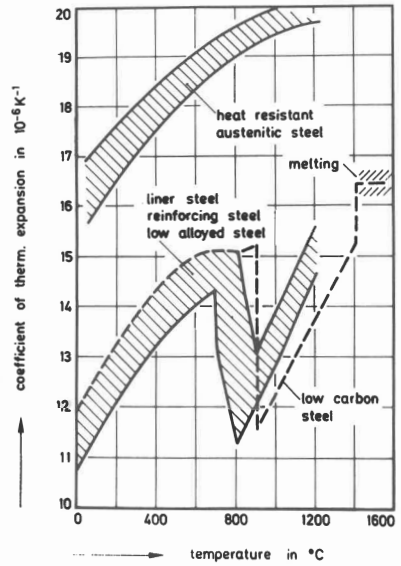


Fig. 5: Coefficient of thermal expansion of different steels

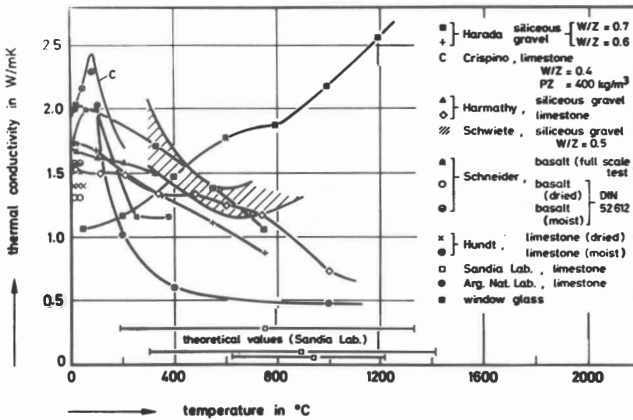


Fig. 6: Thermal conductivity of normal concretes with different aggregates

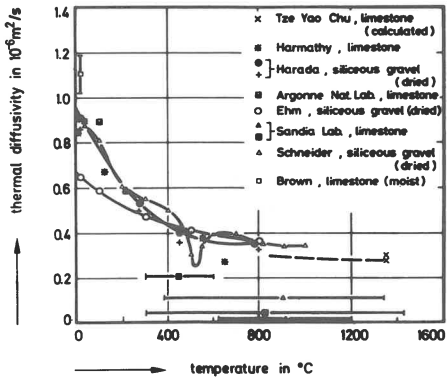


Fig. 7: Thermal diffusivity of normal concretes with different aggregates

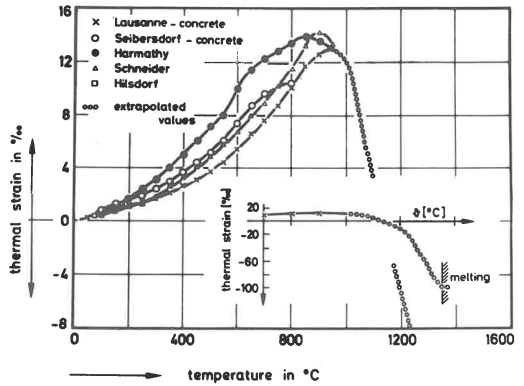


Fig. 8: Thermal strains of different limestone concretes

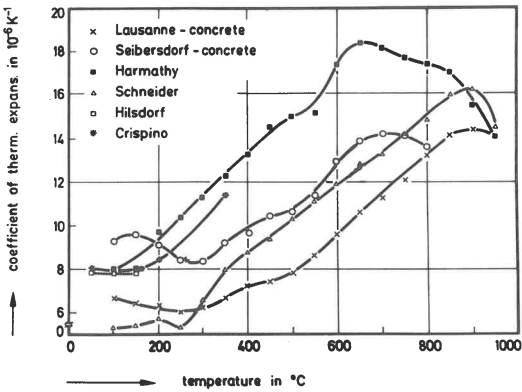


Fig. 9 Coefficient of thermal expansion of different limestone concretes

