

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

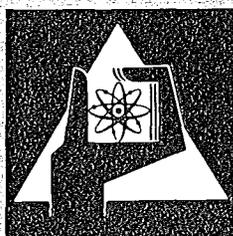
März 1974

KFK 1831

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

**Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Stählen mit
simulierten Spaltprodukten in Gegenwart von UO_2 , $(U,Pu)O_2$ und UC
und Möglichkeiten zur Verbesserung des Verträglichkeitsverhaltens
von oxidischen Brennstäben**

P. Hofmann



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK - 1831

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Stählen mit simulierten
Spaltprodukten in Gegenwart von UO_2 , $(U,Pu)O_2$ und UC und Möglich-
keiten zur Verbesserung des Verträglichkeitsverhaltens von oxidi-
schen Brennstäben^{*)}

von

P. Hofmann

unter Mitarbeit von:

H. Metzger

B. Scheckel

H. Strömann

Frau H. Schneider

} Metallographie

Mikrosonde

Chemische Analyse

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

^{*)} Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität
Karlsruhe genehmigte Dissertation

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung	
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Spaltprodukt-Ausbeute und Zusammensetzung	4
3. Thermodynamische Abschätzungen	8
3.1 Oxidischer Brennstoff	8
3.2 Stöchiometrie des Brennstoffs im Temperaturgradienten	10
3.3 Karbidischer Brennstoff	11
4. Stöchiometrierverschiebung des Brennstoffs während des Abbrandes	11
4.1 Oxidbrennstoff	11
4.2 Karbidbrennstoff	14
5. Übersicht über die vorliegende Literatur von Nachuntersuchungen an bestrahlten Brennelementen	16
5.1 Oxidbrennstoff	16
5.2 Karbidbrennstoff	17
6. Ergebnisse von Vorversuchen mit metallischen Spaltprodukten und Oxidbrennstoff	17
7. Versuchsdurchführung (Versuchsprogramm)	17
7.1 Versuchsmaterialien	21
7.1.1 Kernbrennstoffe	21
7.1.2 Spaltprodukte	22
7.1.3 Hüllmaterialien	22

8.	Reaktionsverhalten von spaltproduktfreiem Oxidbrennstoff und einzelnen Spaltproduktelementen bzw. Verbindungen ohne Brennstoff mit austenitischen Stählen	27
8.1	Reaktionen mit UO_2 und $(\text{U,Pu})\text{O}_2$	27
8.2	Reaktionen mit Cs und oxidischen Cs-Verbindungen	30
8.2.1	Reaktionen mit Cs	30
8.2.2	Reaktionen mit Cs_2CO_3 , CsOH , Cs_2CrO_4 , $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	31
8.3	Reaktionen mit Jod und Brom	33
8.4	Reaktionen mit CsJ und CsBr	34
8.5	Reaktionen mit Sb, Sn, In, Cd	35
8.6	Reaktionen mit Pd, Rh, Ru	37
8.7	Reaktionen mit Tellur	38
8.7.1	Zur thermodynamischen Stabilität der Telluride	41
8.7.2	Diskussion der Ergebnisse	42
8.8	Reaktionen mit Selen	43
8.8.1	Zur thermodynamischen Stabilität der Selenide	46
8.8.2	Diskussion der Ergebnisse	47
9.	Reaktionsverhalten von einzelnen Spaltprodukten in Anwesenheit von UO_2 und $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ mit austenitischen Stählen	48
9.1	Reaktionsverhalten von Cs und/oder Mo in Anwesenheit von Oxidbrennstoff	49
9.1.1	$\text{UO}_2 + \text{Cs}$	49
9.1.2	Diskussion der Ergebnisse	50
9.1.3	$\text{UO}_2 + \text{Mo} / \text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{Cs}$	52
9.1.3.1	$\text{UO}_2 + \text{Mo}$	52
9.1.3.2	$\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{Cs}$	53
9.2	Reaktionsverhalten von Jod bzw. CsJ in Anwesenheit von Oxidbrennstoff	54
9.2.1	Jod	54
9.2.2	CsJ	55
9.3	Reaktionsverhalten von Se oder/und Te in Anwesenheit von Oxidbrennstoff	56

	Seite	
9.3.1	UO ₂ + Se/Te	56
9.3.2	Diskussion der Ergebnisse	59
9.3.3	UO ₂ /(U,Pu)O ₂ + Se + Te + Cs	60
9.3.4	UO ₂ /(U,Pu)O ₂ + Se + Te + Mo	61
9.4	Reaktionsverhalten von Sb, Sn, In, Cd, Pd, Ru, Rh in Anwesenheit von Oxidbrennstoff	62
10.	Reaktionsverhalten von teil- und vollsimulierten oxidischen Abbrandsystemen mit austenitischen Stählen	62
10.1	Herstellung von teil- und vollsimulierten oxidischen Abbrandsystemen	63
10.1.1	UO ₂	63
10.1.2	(U,Pu)O ₂	64
10.2	Reaktionsverhalten von teilsimulierten oxidischen Abbrandsystemen gegenüber austenitischen Stählen	65
10.2.1	Versuchsergebnisse	65
10.2.2	Diskussion der Ergebnisse	68
10.3	Reaktionsverhalten von vollsimulierten oxidischen Abbrandsystemen gegenüber austenitischen Stählen	70
10.3.1	Versuchsergebnisse	70
10.3.2	Diskussion der Ergebnisse	72
11.	Möglichkeiten der Verbesserung des Verträglichkeits- verhaltens von oxidischen Brennstoffen mit austeni- tischen Stählen	73
11.1	Einleitung	73
11.2	Getterauswahl	74
11.3	Versuchsergebnisse mit Gettermaterialien	75
11.4	Diskussion der Versuchsergebnisse mit Gettermate- rialien in Oxidbrennstäben	77
12.	Verträglichkeitsverhalten austenitischer Stähle mit karbidischen Abbrandsystemen	78
12.1	Einleitung	78
12.2	Versuchsdurchführung	80
12.3	Versuchsergebnisse der Experimente mit Karbidbrenn- stoff	80

	Seite	
12.3.1	Reaktionen des Karbidbrennstoffs mit den simulierten Spaltprodukten	80
12.3.2	Reaktionsverhalten von spaltproduktfreiem UC gegenüber austenitischen Stählen	82
12.3.3	Reaktionsverhalten von simulierten Spaltprodukten in hohen Konzentrationen in Gegenwart von UC_{1+x} gegenüber austenitischen Stählen	83
12.3.3.1	UC + Cs	85
12.3.3.2	UC + CsJ/J	85
12.3.3.3	UC + Te/Se	86
12.3.4	Reaktionsverhalten von teil- und vollsimulierten karbidischen Abbrandsystemen mit austenitischen Stählen	88
13.	Kinetische Auswertung der Spaltproduktreaktionen mit austenitischen Stählen	90
13.1	Allgemeines	90
13.2	Auswertungsverfahren	92
13.3	Kinetik der Korngrenzenkorrosion von austenitischen Stählen durch Cs_2CO_3 und CsOH	94
13.4	Kinetik der Cs-Reaktionen mit dem Stahl 1.4988 in Gegenwart von Oxidbrennstoff	96
13.5	Kinetik der Te- und Se-Reaktionen mit Stählen	98
13.6	Kinetik des Hüllangriffs von 1.4988 durch teil- und vollsimulierte oxidische Abbrandsysteme	100
13.6.1	Teilsimulierte Abbrandsysteme	100
13.6.2	Vollsimulierte Abbrandsysteme	101
13.7	Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse der kinetischen Auswertung	102

	Seite
14. Zusammenfassung aller Versuchsergebnisse und Schlußfolgerung	107
14.1 Oxidbrennstoff	107
14.2 Karbidbrennstoff	111
14.3 Kinetische Untersuchungen	113
14.4 Schlußfolgerungen	114
 Literaturverzeichnis	 115
 Abbildungen	 117



Zusammenfassung

Es wurde das Reaktionsverhalten von Uranoxid, Uran-Plutonium-Oxid und Uran-karbid mit und ohne simulierte Spaltprodukte gegenüber rostfreien austenitischen Stählen untersucht. Zunächst wurden anhand der verfügbaren thermodynamischen Daten die Stabilitätsverhältnisse in den verschiedenen Hüllmaterial-Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Systemen abgeschätzt. Mit den thermodynamisch instabilen Systemen wurden umfangreiche out-of-pile Verträglichkeitsversuche durchgeführt. Die Versuchstemperaturen variierten zwischen 200 und 1000 °C, die Glühzeiten zwischen 10 und 3000 h. Der simulierte Abbrand betrug 10 und 20 At.%. Als Hüllmaterialien kamen die austenitischen Stähle 1.4401, 1.4541, 1.4970, 1.4981 und 1.4988 zum Einsatz.

Von den etwa 30 Spaltprodukten, die während der Kernspaltung im Brennstoff vorliegen, erweisen sich beim Oxidbrennstoff nur die Elemente Cs, Rb, J, Br, Te und Se als reaktiv gegenüber den Stählen. Das Reaktionsverhalten dieser Spaltprodukte ist, neben der Temperatur und Zeit, z.T. stark vom Sauerstoffpotential des Systems abhängig. Mit steigendem O/M-Verhältnis des Brennstoffs nimmt der Reaktionsumfang mit den Stählen zu. Bei überstöchiometrischem Oxidbrennstoff erweist sich Cäsium als gefährlichstes Spaltprodukt; bei unterstöchiometrischem das Tellur. Erste chemische Wechselwirkungen des simulierten oxidischen Abbrandsystems mit den Hüllmaterialien finden ab 400 °C statt.

Die kinetische Auswertung der Spaltprodukt-Reaktionen mit den Stählen ergibt für den Hüllangriff bei Temperaturen ≤ 700 °C ein parabolisches Zeitgesetz ($n = 0,5$). Oberhalb 700 °C ist eine Abnahme des Exponenten n des Zeitgesetzes von 0,5 auf 0,2 bis 0,3 festzustellen.

Bei O/M-Verhältnissen des Brennstoffs < 2.00 sind, selbst bei 800 °C, nur schwache chemische Wechselwirkungen der Spaltprodukte mit den Stählen zu beobachten. Durch den Einsatz geeigneter Sauerstoffgetter im Brennstab ist es daher möglich, das Sauerstoffpotential des Brennstoffs während des gesamten Reaktoreinsatzes so klein zu halten, daß die gefährlichen Cs-Reaktionen mit der Hülle nicht stattfinden. Es wurden 2 Methoden der Getter-einbringung in den Brennstab untersucht: lokaler Getter (Ti, Zr) und Hüllrohr-Innenbeschichtung (Nb).

Beim Karbidbrennstoff bestimmen nicht die Spaltprodukte das Verträglichkeitsverhalten gegenüber den Stählen, sondern allein das Kohlenstoffpotential des Brennstoffs. Es findet nur eine Aufkohlung der Hülle statt, die nicht durch die Spaltprodukte beeinflusst wird. Im Karbidbrennstoff reagieren die Spaltprodukte nur miteinander oder mit dem UC bzw. (U,Pu)C.

Der Einsatz von Karbidbrennstoff in schnellen Brutreaktoren hat deshalb in Bezug auf die chemische Verträglichkeit - besonders bei hohen Temperaturen und Abbränden - große Vorteile gegenüber dem Oxidbrennstoff.

Investigations on the reaction behaviour of steels with simulated fission products in the presence of UO_2 , $(U,Pu)O_2$, and UC and possibilities to improve the compatibility behaviour of oxide fuel pins

Abstract

The reaction behaviour of uranium oxide, uranium plutonium mixed oxide and uranium carbide with and without the addition of simulated fission products against austenitic stainless steels was investigated. First, an assessment of the compatibility conditions in the various cladding material-fuel-fission product systems was made using the available thermodynamic data.

Out-of-pile compatibility tests were performed with the thermodynamically unstable systems. The test temperatures varied between 200 and 1000°C, the annealing periods between 10 and 3000 h. The simulated burn-up was 10 and 20 at.%. As cladding materials the austenitic steels 1.4401, 1.4541, 1.4970, 1.4981 and 1.4988 were tested.

From the approx. 30 fission product elements which are in the fuel during irradiation, only the elements Cs, Rb, I, Br, Te and Se prove themselves as reactive against the steels if an oxide fuel is used. The reaction behaviour of a part of these fission products is strongly dependent on the oxygen potential in the system in addition to time and temperature. With increasing O/M-ratio of the fuel, the amount of reaction with the steels increases. With overstoichiometric oxide fuel caesium proved to be the most dangerous fission product, with substoichiometric fuel tellurium did so. First chemical interactions of the simulated burn-up systems with the cladding materials take place at 400°C.

The kinetic evaluation of the fission product reactions with steels results in a parabolic time law for the cladding attack at temperatures up to 700°C ($n = 0,5$). Above 700°C a decrease of the exponent n of the time law from 0.5 to 0.2 and 0.3 can be found.

With O/M-ratios of the fuel below 2.00 only weak interaction of the fission products with the steels can be observed even at 800°C. With

the use of suitable oxygen getters in the fuel pin it is therefore possible to keep the oxygen potential in the fuel low enough that the dangerous Cs-reactions with the cladding do not take place. Two methods of inserting getters into the fuel pin were investigated: local getters (Ti,Zr) and inner coating of the tube (Nb).

With the carbide fuel not the fission products determine the compatibility behaviour with the steels but alone the carbon potential of the fuel. Only a carburization of the cladding takes place which is not influenced by the fission products. In the carbide fuel the fission products react only with themselves or with the UC or (U,Pu)C, resp.

The use of carbide fuel in fast breeding reactors therefore has an advantage against the oxide fuel in respect to the compatibility behaviour especially at high temperatures and burn-up.

1. Einleitung und Problemstellung

Bei der Entwicklung von Brennelementen schneller Brutreaktoren treten Werkstoffprobleme besonderer Art auf, die durch die hohe Leistungskonzentration im Brennstoff und die dabei auftretenden hohen Temperaturen, durch die starken mechanischen Belastungen und chemischen Angriffe der Hülle durch den Kernbrennstoff und Spaltprodukte, durch das Kühlmittel, durch die lange Betriebsdauer und durch das Strahlungsfeld bedingt sind.

In Brutreaktoren werden die Brenn- und Brutstoffe nicht in der neutronenphysikalisch und bezüglich der Wärmeleitfähigkeit günstigen Metallform eingesetzt, sondern, wegen der geringen Temperatur- und Bestrahlungsbeständigkeit sowie der geringeren Verträglichkeit der Metalle mit dem Hüllmaterial, in Form von keramischen Verbindungen. Zum Einsatz kommen bisher ausschließlich Oxide. Die Karbide und Nitride befinden sich noch im technologischen Entwicklungsstadium. Sie besitzen jedoch aufgrund ihrer höheren Schwermetалldichte und besseren Wärmeleitfähigkeit gegenüber den Oxiden ein Zukunftspotential und werden möglicherweise bei späteren Reaktorgenerationen zum Einsatz kommen.

Der Brennstab eines Brütters besteht aus einer Verbindung des Spaltstoffes Pu-239 und Pu-241 und des internen Brutstoffes U-238, wobei der Pu-Anteil der Mischbrennstoffe 15 bis 30 At.-% beträgt, sowie der Brennelement-Hülle. Die Hülle wird sowohl mechanisch - durch Schwellen des Brennstoffes infolge Einlagerung von Spaltprodukten, durch den Spaltgasdruck, durch thermische Spannungen infolge des Temperaturgradienten - als auch chemisch durch Reaktionen mit dem Kernbrennstoff, den Spaltprodukten und dem Kühlmittel beansprucht, und sie ist für das sicherheitsmäßig einwandfreie Funktionieren des Brennstabes verantwortlich.

Für die Lebensdauer eines Brennelementes ist es wichtig, daß das Hüllmaterial nicht zu stark durch chemische Angriffe geschwächt wird, da sonst die Spannungen in der Hülle zu groß werden. Dem Verträglichkeitsverhalten des Hüllmaterials gegenüber dem Brennstoff und den Spaltprodukten kommt deshalb eine große Bedeutung zu, besonders bei Brutreaktoren mit angestrebten Abbränden von mehr als 10 At.-%. Als Hüllmaterialien kommen heute rostfreie, austenitische Stähle zum Einsatz, da sie bei den hohen Einsatztemperaturen

von 600 - 700 °C die erforderlichen mechanischen und chemischen Eigenschaften, besonders bezüglich der Natriumkorrosion, besitzen und neutronenphysikalisch günstige Werte aufweisen. Bei noch höheren Einsatztemperaturen bieten sich für Karbid- und Nitrid-Brennstoff Vanadium-Legierungen an. Gegenüber den Stählen haben sie außerdem den Vorteil, daß sie keine strahleninduzierte Hochtemperaturversprödung erfahren [46].

Der Kernbrennstoff wird durch die Spaltprodukte chemisch verändert, was zur Folge hat, daß die Verträglichkeit zwischen Brennstoff und Hülle nach einem bestimmten Abbrand in Frage gestellt ist. Hinzu kommt, daß im Brennstab durch den Temperaturgradienten die flüchtigen Spaltprodukte zur Phasengrenze Kernbrennstoff-Hüllmaterial wandern. Dies führt zu lokalen Spaltprodukt-Konzentrationen, die höher sind als es dem Abbrandzustand des Brennelementes entspricht.

Da in einem oxidischen Brennstoff die Spaltprodukte im gewichteten Mittel nicht die gleich hohe Affinität zum Sauerstoff haben wie die gespaltenen U- und Pu-Atome, kommt es zu einer Sauerstoffpotentialerhöhung im Brennstab. Diese Sauerstoffpotentialerhöhung stellt für das Verträglichkeitsverhalten des Systems die wahrscheinlich kritischste Veränderung dar, denn viele Spaltproduktreaktionen mit der Hülle sind erst bei einem hinreichend hohem O/M-Verhältnis des Brennstoffes möglich.

Für das Verträglichkeitsverhalten des Systems spielen neben dem Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffes der Abbrand und die Temperatur eine entscheidende Rolle. Der Abbrand schafft die Möglichkeit für die Hüllmaterialreaktionen (Spaltprodukte, O/M-Erhöhung), die Temperatur bestimmt die Reaktionskinetik. Unterhalb einer gewissen Temperatur laufen die Reaktionen so langsam ab, daß keine nennenswerten chemischen Wechselwirkungen zwischen dem Brennstoff, den Spaltprodukten und dem Hüllmaterial stattfinden.

In dieser Arbeit sollen die möglichen chemischen Reaktionen zwischen den Brennstoffen, den Spaltprodukten und den Hüllmaterialien zunächst thermodynamisch abgeschätzt und mit den thermodynamisch instabilen Systemen sollen in Abhängigkeit verschiedener Parameter wie Temperatur, Abbrand und Stöchiometrie der Kernbrennstoffe Verträglichkeitsuntersuchungen durchgeführt werden. Für die hauptsächlichen Reaktionen sind die entsprechenden kinetischen Daten zu ermitteln. Außerdem sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie die verschiedenen Reaktionen zwischen Brennstoff und Spaltprodukten mit dem Hüllmaterial vermindert oder sogar verhindert werden können.

Da man bestrebt ist, die notwendigen Ergebnisse mit möglichst geringem Aufwand zu bekommen, wurden die out-of-pile Verträglichkeitsuntersuchungen hauptsächlich mit Uranoxid und Urankarbid durchgeführt. Unterschiede im Reaktionsverhalten des oxidischen Brennstoffes gegenüber dem U-Pu-Mischoxid werden nur bei unterstöchiometrischer Zusammensetzung erwartet, da bei diesen Bedingungen das $(U,Pu)O_2$ ein höheres Sauerstoffpotential besitzt als das UO_2 . Da man es bei hochabgebrannten Brennstoffen praktisch immer mit einem überstöchiometrischen Brennstoff zu tun hat, wird der größte Teil der Simulationsversuche sowieso mit überstöchiometrischem Brennstoff durchgeführt, bei dem kein Unterschied zwischen UO_{2+x} und $(U,Pu)O_{2+x}$ erwartet wird, da beide Verbindungen ein sehr ähnliches Sauerstoffpotential besitzen¹⁾.

Beim Karbid werden die Untersuchungen generell mit überstöchiometrischem Brennstoff durchgeführt, da unterstöchiometrisches Uran-Karbid als Brennstoff nicht in Frage kommt.

Ein wesentliches Ziel der Untersuchungen ist es festzustellen, wie die einzelnen Spaltprodukte mit der Hülle in Abhängigkeit der Temperatur, des Sauerstoff- bzw. des Kohlenstoffpotentials des Brennstoffs sowie der Konzentration reagieren. Es wird deshalb nicht nur das Verhalten von vollständig simuliertem abgebranntem Brennstoff getestet, sondern auch das einzelner Spaltproduktelemente mit und ohne Brennstoff, wie auch das von Spaltproduktverbindungen (z.B. CsJ) und von Spaltproduktgruppen. Die Versuche werden unter isothermen Temperaturbedingungen durchgeführt. Die Notwendigkeit eines Temperaturgradienten erscheint für diese Simulationsversuche nicht unbedingt erforderlich. Außer für Hüllangriffe nach Art eines van Arkel de Boer Prozesses verstärkt der Temperaturgradient lediglich den Aktivitätsgradienten der reaktiven Elemente hin zur Hülle. Für reaktive Elemente stellt sich jedoch auch im isothermen Fall ein Aktivitätsgradient ein, da die Hülle für diese Elemente eine Senke darstellt. Der Transport dauert möglicherweise etwas länger, doch das kann durch entsprechend lange Glühzeiten ausgeglichen werden.

1) Verbindungen, deren Zusammensetzung von ganzzahligen Atomverhältnissen abweicht und daher einen Nichtmetallüberschuß oder Mangel besitzen, nennt man über- bzw. unterstöchiometrisch, unabhängig davon, ob sie einphasig oder mehrphasig sind.

2. Spaltprodukt-Ausbeute und Zusammensetzung

Um thermodynamische Betrachtungen über das komplexe Vielstoffsystem Hüllmaterial - Kernbrennstoff - Spaltprodukte anzustellen, und Verträglichkeitsuntersuchungen mit simulierten Spaltprodukten durchführen zu können, sowie zur Ermittlung der Stöchiometrieverschiebung während des Abbrandes, ist es wichtig zu wissen, welche und mit welcher Häufigkeit die Spaltprodukte bei der Spaltung von U und Pu gebildet werden. Beim Spaltvorgang zerfällt jedes Spaltstoffatom in zwei unterschiedlich schwere Bruchstücke und 2 - 3 Neutronen. Die Aufspaltung ein- und derselben Art von Spaltatomen kann dabei auf verschiedene Weise erfolgen.

Die Spaltprodukt nuklide, die direkt bei der Uranspaltung entstehen, bilden etwa 90 isobare Zerfallsketten mit Massenzahlen zwischen 72 und 165. Die meisten von ihnen sind instabil, da sie trotz der abgestrahlten Neutronen noch ein Neutronen- zu Protonenverhältnis besitzen, das größer ist als es einer stabilen Kernkonfiguration entspricht. Die instabilen Nuklide erleiden infolgedessen negative β -Zerfälle (Umwandlung eines Kernneutrons in ein Kernproton), um in den stabilen Bereich zu gelangen. Der Übergang von einer isobaren Zerfallskette zur anderen ist durch Absorption von Neutronen - (n, γ) Reaktionen- und durch Emission von Neutronen - verzögerte Neutronen - möglich. Die Spaltprodukt-Zerfallskette endet deshalb bei einem Nuklid, das einen kleinen Neutroneneinfangsquerschnitt und eine große Halbwertszeit besitzt.

Die Spaltprodukt-Ausbeute ist von verschiedenen Parametern, wie der Massenzahl des gespaltenen Isotops, dem Neutronenspektrum, der Dauer des Neutronenflusses, der Wirkungsquerschnitte für Neutroneneinfang-Reaktionen und der Abklingzeit abhängig. Die Spaltprodukt-Ausbeuten für die Spaltung verschiedener Nuklide wie U-235, Pu-239 und Pu-241 durch Neutronen verschiedener Energien wurden für verschiedene Abklingzeiten berechnet und in einem Bericht zusammengestellt [1].

Die Ausbeuten der Spaltprodukte werden i.a. nach der Massenzahl anstatt nach der Ordnungszahl geordnet (Abb. 1), da durch den radioaktiven Zerfall der Spaltprodukte die Massenzahlen nicht beeinflußt werden, während sich die Ordnungszahlen mit der Zeit ändern. Für Verträglichkeitsuntersuchungen mit

simulierten Spaltprodukten müssen jedoch die Spaltproduktausbeuten der einzelnen Elemente nach einem bestimmten Abbrand bekannt sein, und man wählt deshalb die Darstellung der Spaltprodukte als Funktion der Ordnungszahlen (Abb. 2). Abb. 2 zeigt die kumulative Ausbeute an stabilen und langlebigen Spaltprodukten in Prozent (bezogen auf 200%) bei der Spaltung von Pu-239 nach einer Abklingzeit von 1 Jahr in Abhängigkeit der Spaltneutronenenergie.

Ein Mischbrennstoff für Brüter-Brennelemente enthält überwiegend Pu-239 als spaltbares Isotop, danach folgen Pu-241 und in geringerem Umfang auch U-235. Das durchschnittliche Isotopenverhältnis von Pu-239 zu Pu-241 beträgt etwa 26:1. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Spaltquerschnitte für Pu-239 und Pu-241 erhält man bei einem schnellen Neutronenfluß ($E_N \sim 1 \text{ MeV}$) ein Wahrscheinlichkeitsverhältnis für die Spaltung von Pu-239 zu Pu-241 von etwa 28,5:1. Das bedeutet, daß die Spaltprodukt-Zusammensetzung zu mehr als 96% durch die Spaltprodukt-Ausbeute von Pu-239 bestimmt wird. Für die Verträglichkeitsuntersuchungen sollen deshalb die Spaltprodukt-Konzentrationen zugrunde gelegt werden, die man bei der Spaltung von Pu-239 durch schnelle Neutronen, unter Berücksichtigung von (n, γ) -Reaktionen, nach einer Abklingzeit von 1 Jahr erhält (Tabelle 1, Abb. 3). Die Abklingzeit von 1 Jahr wurde gewählt, weil für diese Bedingung die Spaltprodukt-Ausbeuten für das Verträglichkeitsverhalten am ungünstigsten ist. Sie ermöglicht den größten rechnerischen Anstieg des O/M-Verhältnisses in oxidischen Brennstoffen während des Abbrandes (Tabelle 2). Zur Durchführung der Experimente sind jedoch die Spaltproduktausbeuten in Gewichtsprozent erforderlich, wie sie in Abb. 4 und Tabelle 1 angegeben sind. Zum Vergleich sind neben den Pu-239 Spaltproduktausbeuten in Abb. 3 und 4 noch die U-235 Ausbeuten (thermischer Neutronenfluß) angegeben.

Die bei der Kernspaltung freiwerdende Bindungsenergie beträgt ca. 200 MeV, die hauptsächlich als kinetische Energie auf die Spaltprodukte übertragen wird.

Die energiereichen Spaltprodukte werden im Brennstoff und Hüllmaterial abgebremst und erzeugen lokal, d.h. längs ihres Weges, sehr hohe Temperaturen, die einige Tausend Grad betragen können. Die Eindringtiefen der Spaltprodukte im Hüllmaterial allein durch diesen recoil-Prozess betragen ca. 10 μm .

Tabelle 1: Spaltproduktausbeuten bei der Spaltung von Pu-239 mit schnellen Neutronen (Spaltspektrum) unter Berücksichtigung von (n,γ)-Reaktionen nach einer Abklingzeit von 1 Jahr [Lit. 1]

Spaltprod.	Ordnungs- zahl	Ausbeute in Atom-%	Ausbeute in Gewichts-%
Se	34	0,16	0,108
Br	35	0,05	0,034
Kr	36	0,81	0,581
Rb	37	0,72	0,526
Sr	38	1,68	1,259
Y	39	0,89	0,677
Zr	40	9,89	7,720
Nb	41	0,07	0,059
Mo	42	15,07	12,372
Tc	43	-	-
Ru	44	9,85	8,519
Rh	45	5,05	4,447
Pd	46	4,62	4,206
Ag	47	0,77	0,710
Cd	48	0,24	0,230
In	49	0,07	0,070
Sn	50	0,12	0,122
Sb	51	0,15	0,156
Te	52	4,90	5,350
J	53	3,96	4,300
Xe	54	8,81	9,898
Cs	55	6,81	7,745
Ba	56	3,17	3,725
La	57	2,88	4,423
Ce	58	8,45	10,132
Pr	59	2,80	3,376
Nd	60	5,43	6,702
Pm	61	1,85	2,295
Sm	62	0,83	1,068
Eu	63	0,09	0,117
Gd	64	0,10	0,134

Tabelle 2: Vergleich der Ausbeuten an stabilen und langlebigen Spaltprodukten bei der Spaltung von Pu-239 mit Spaltspektrum-Neutronen unter Berücksichtigung von (n,γ)-Reaktionen nach einer Abklingzeit von 1 Monat und 1 Jahr. [1]

Spaltprodukte	Abklingzeit	
	1 Monat	1 Jahr
Alkalimetalle: Cs, Rb	15,07	15,07
^x Erdalkalimetalle: Ba, Sr	12,08	9,72
Chalkogene: Se, Te	10,10	10,11
Halogene: J, Br	8,30	8,04
Pt-Metalle: Ru, Rh, Pd	40,05	39,05
^x Lanthanide:	43,75	44,87
^x Zr	21,02	19,79
Mo	25,29	30,14
^x Y	2,37	1,78
Summe der sauerstoffbindenden Elemente (^x):	79,22	76,16

Angabe der Spaltproduktausbeuten in Atom % bezogen auf insgesamt 200%.

3. Thermodynamische Abschätzungen

Als Triebkraft einer Reaktion ist der Abbau an chemischem Potential in einem System anzusehen, d.h.

$$\text{freie Enthalpie}_{\text{Endprodukte}} < \text{freie Enthalpie}_{\text{Ausgangsprodukte}}.$$

Dieses Kriterium führt zu der Ungleichung

$$\Delta G_{\text{Endprod.}} - \Delta G_{\text{Ausgangsprod.}} < 0 \quad (G = \text{freie Enthalpie})$$

Die Differenz der freien Enthalpiewerte muß deshalb negativ sein, wenn in dem betrachteten System eine Reaktion stattfinden soll.

Die Verträglichkeit zwischen UO_2 und dem Hüllmaterial kann man aus der partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs im UO_2 $-\bar{\Delta}G_{\text{O}_2}(\text{UO}_2)$ - und der freien Reaktionsenthalpie des Sauerstoffs bei der Bildung von Hüllmaterialoxiden $-\bar{\Delta}G_{\text{O}_2}(\text{Metalloxid})$ - abgeleitet werden. Reaktionen werden stattfinden, wenn

$$\bar{\Delta}G_{\text{O}_2}(\text{Metalloxid}) < \bar{\Delta}G_{\text{O}_2}(\text{UO}_2).$$

3.1 Oxidischer Brennstoff

UO_2 besitzt einen Homogenitätsbereich im überstöchiometrischen Gebiet, der sich oberhalb 1000 °C auch auf das unterstöchiometrische Gebiet ausdehnt (Abb. 5). Mischoxid $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ hingegen kann in jedem Temperaturbereich unter- und überstöchiometrisch sein, weil eine Oxidation zu einer Erhöhung der Uran-Wertigkeit, eine Reduktion zu einer Erniedrigung der Plutonium-Wertigkeit innerhalb des einphasigen Bereiches führt. Dabei wird davon ausgegangen, daß das Uran die Wertigkeit 4 nicht unterschreiten, das Plutonium die Wertigkeit 4 nicht überschreiten wird.

Um die Möglichkeit chemischer Reaktionen in einem System abzuschätzen, bedient man sich entsprechender thermodynamischer Daten, d.h. man trägt die Sauerstoffpotentiale $\bar{\Delta}G(\text{O}_2) = RT \ln p_{\text{O}_2}$ verschiedener Metalloxide und UO_2 bzw. $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ über der Temperatur auf (Abb. 6; 8). Ein Oxid mit hohem Sauerstoffpotential kann ein Metall aufoxidieren, dessen Oxid noch bei einem

tiefer liegenden Potential existiert. Dem Diagramm 6 kann man entnehmen, daß UO_2 von den Legierungspartnern im rostfreien austenitischen Stahl (Fe, Cr, Ni) nicht unter ein O/M-Verhältnis von 2.00 reduziert werden kann. Überstöchiometrisches UO_{2+x} ist in der Lage, diese Metalle bei entsprechenden Temperaturen aufzuoxidieren.

$(U,Pu)O_2$ hat einen ausgedehnten Homogenitätsbereich und es wird angenommen, daß bei Pu-Anteilen bis zu 30 At.-% das Sauerstoffpotential im Mischoxid allein eine Funktion der Wertigkeit des Urans und Plutoniums sowie der Temperatur ist [5]. Für ein gegebenes O/M-Verhältnis kann für Pu-Anteile bis zu 0,3 der Metallkomponente die U- bzw. Pu-Wertigkeit mit den folgenden Beziehungen berechnet werden [2,3]:

Für überstöchiometrisches $(U,Pu)O_{2+x}$ ist die U-Wertigkeit

$$WK_U = 2 \cdot \frac{O/M - 2 \cdot (Pu\text{-Anteil})}{U\text{-Anteil}},$$

für unterstöchiometrisches $(U,Pu)O_{2-x}$ ist die Pu-Wertigkeit

$$WK_{Pu} = 2 \cdot \frac{O/M - 2 \cdot (U\text{-Anteil})}{Pu\text{-Anteil}}.$$

Diese Beziehungen sind in Abb. 7 graphisch dargestellt.

In Abb. 8 sind die Sauerstoffpotentiale verschiedener Wertigkeiten der Metallatome im Mischoxid mit den Sauerstoffpotentialen verschiedener Metalloxide aufgetragen. Dem Diagramm kann man entnehmen, daß das Mischoxid von Stahl (Cr gelöst im Stahl), Cr, Nb und Ti zu unterstöchiometrischer Zusammensetzung $(U,Pu)O_{2-x}$ reduziert werden kann, bzw. stöchiometrisches Mischoxid ist in der Lage, Stahlhüllen aufzuoxidieren.

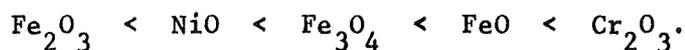
Um die Oxidation von Vanadium-Legierungen zu verhindern, ist ein wesentlich tieferes Sauerstoffpotential des Brennstoffes erforderlich als bei den Stählen (Abb. 8).

Da außerdem die wichtigsten V-Legierungen u.a. mit Ti, Si und Zr legiert sind, die eine noch größere Sauerstoff-Affinität besitzen als Vanadin, ist es möglich, daß das Pu bis zur Dreiwertigkeit reduziert wird. Nicht berücksichtigt ist dabei die Sauerstoff-Umverteilung durch den Temperaturgradienten, die eine weitere Verschlechterung des Verträglichkeitsverhaltens zur

Folge hat. Auch ohne die Sauerstofffreigabe während des Abbrandes steht somit genügend Sauerstoff zur Verfügung, um die Hülle aufzuoxidieren. V-Legierungen sind deshalb wahrscheinlich keine geeigneten Hüllwerkstoffe für Oxidbrennstäbe [4].

Nicht berücksichtigt wurden bei diesen Vergleichen die Sauerstoffpotentiale für die Lösung von Sauerstoff in den Metallen, die i.a. deutlich kleiner sind als die entsprechenden Metalloxide.

I.A. wird das Reaktionsprodukt, das sich durch Oxidation der Stahlhülle bildet, nicht im Gleichgewicht mit dem Sauerstoffpotential des Brennstoffes stehen. Bei Ungleichgewichtszuständen ist aber das Sauerstoffpotential in der Reaktionszone nicht konstant, und es besteht daher die Möglichkeit zur Ausbildung verschiedener Metalloxide. Die Oxide der Legierungskomponenten des rostfreien Stahles besitzen unterschiedliche Sauerstoffpotentiale und die Sauerstoffaffinität nimmt wie folgt zu:



Es wird sich deshalb hauptsächlich Cr_2O_3 bilden. Spinelle vom Typ $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ können aber ebenfalls entstehen.

3.2 Stöchiometrie des Brennstoffes im Temperaturgradienten

Die thermodynamischen Verhältnisse, wie sie in Abb. 6 und 8 dargestellt sind, verändern sich durch den Temperaturgradienten, der sich im Brennstoff während der Bestrahlung einstellt. Das O/M-Verhältnis des Brennstoffes wird, über den Querschnitt betrachtet, nicht konstant, sondern eine Funktion der Temperatur sein. Das hat zur Folge, daß die betrachteten Systeme, die unter isothermen Bedingungen thermodynamisch stabil sind, bei Anwesenheit eines Temperaturgradienten thermodynamisch instabil werden können, da eine Sauerstoff-Umverteilung im Brennstoff stattfindet. Der dazu erforderliche Sauerstofftransport kann durch Thermodiffusion und Transport über die Gasphase erfolgen.

Berechnungen zeigen, daß im Brennelement durch den Sauerstofftransport über die CO_2/CO -Gasphase (C als Verunreinigung im Brennstoff), unabhängig vom Pu/U-Verhältnis, an der Hüllmaterial-Innenseite ein O/M-Verhältnis von ca. 2.00 gebildet wird [5]. Die Gasgleichgewichte führen im Innern des Brennstoffes (Zentralkanal) zu einer Sauerstoffanreicherung bei anfänglicher Überstöchiometrie und zu einer Sauerstoffabreicherung bei anfänglicher Unter-

stöchiometrie. Für das Verträglichkeitsverhalten eines Brennstabes hat diese Tatsache eine besondere Bedeutung, da man das durchschnittliche O/M-Verhältnis des Brennstoffes sehr klein machen muß, um das Sauerstoffpotential an der Phasengrenze Brennstoff/Hüllmaterial unter den Wert von 2.00 abzusinken. Neuere Überlegungen zeigen, daß der Sauerstofftransport über die CO_2/CO -Gasphase nur am Anfang der Bestrahlung zustande kommt [6,47]. Nach einer bestimmten Zeit wird der Kohlenstoff durch das Hüllmaterial abgebunden und der Sauerstofftransport wird durch andere Mechanismen erfolgen. In welchem Umfang Spaltprodukte (Cs, Mo) als Sauerstoffträger in Frage kommen, ist noch nicht geklärt.

3.3 Karbidischer Brennstoff

UC besitzt unterhalb 1200°C einen engen Homogenitätsbereich, was zur Folge hat, daß bereits geringe Abweichungen von der Stöchiometrie zur Bildung von zweiten Phasen im Karbid führen (Abb. 9).

Die Anwesenheit von zweiten Phasen im Karbidbrennstoff hat in Bezug auf die Verträglichkeit grundsätzliche Nachteile, da sie das "Reaktionspotential" gegenüber dem einphasigen UC erhöhen. Bei unterstöchiometrischer Zusammensetzung liegt freies Metall, bei überstöchiometrischer Zusammensetzung M_2C_3 oder MC_2 als zweite Phase vor. Unterstöchiometrisches Karbid wird von vornherein ausgeschlossen, da man in Verbindung mit Stählen eutektische Reaktionen befürchtet und das freie Uranmetall zu einer starken Erhöhung der Schwellrate führt. Bei überstöchiometrischem Brennstoff ist eine raschere Aufkühlung der Hülle möglich. Anhand der ΔG -Werte der Abb. 10 kann man entnehmen, daß Reaktionen mit MC_2 eher stattfinden als mit M_2C_3 . Außerdem kann man erkennen, daß Fe, Cr und Ni nicht mit einphasigem UC unter Bildung entsprechender Karbide reagieren, sofern sich keine intermetallischen Phasen (UFe_2 , UNi_5) bilden. Dagegen reagieren Ti, Zr, Ta, Nb und V mit UC und PuC.

4. Stöchiometrieverschiebung des Brennstoffs während des Abbrandes

4.1 Oxidbrennstoff

Bei den vorausgegangenen thermodynamischen Betrachtungen darf man nicht vergessen, daß der Brennstoff während des Abbrandes durch die Spaltprodukte chemisch verändert wird. Es ist deshalb erforderlich, diese Veränderungen in die Betrachtungen mit einzubeziehen.

Bei der Kernspaltung eines oxidischen Brennstoffes wird Sauerstoff frei, der von den entstandenen Spaltprodukten, dem Kernbrennstoff und dem Hüllmaterial gebunden wird. In welchem Umfang der Sauerstoff mit den verschiedenen Substanzen reagiert, ist von der thermodynamischen Stabilität der Oxide, der Konzentration der sauerstoffbindenden Spaltprodukte und dem Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffes abhängig. Die Art der Reaktionen wird durch die Größe der partiellen freien Enthalpie $\Delta\bar{G}(O_2)$ des Sauerstoffs im Brennstoff (Abb. 6,8), durch die freie Bildungsenthalpie ΔG^0 der Spaltproduktoxide (Abb. 11) und durch die partiellen freien Enthalpien der Spaltstoff-Spaltprodukt-Mischphasen $(U,Pu,Me)O_{2+x}$ bestimmt. Der freiwerdende Sauerstoff verteilt sich im stabilen Gleichgewichtszustand so, daß der Energieinhalt des Systems $\Delta\bar{G}(O_2)$ einem Minimum entspricht.

Die freien Bildungsenthalpien der verschiedenen Spaltprodukt-Oxide sind in Abhängigkeit der Temperatur in Abb. 11 dargestellt. Durch einen Vergleich dieser Werte mit der partiellen freien Enthalpie des Brennstoffs ergibt sich, daß alle diejenigen Spaltprodukte als Oxide vorliegen, deren Betrag der freien Bildungsenthalpie negativer ist als die freie Enthalpie des Oxidbrennstoffs.

Die Spaltprodukte kann man nach der Stabilität ihrer Oxide in drei Gruppen unterteilen:

1. die sehr stabilen Lanthanide einschließlich Y, Zr, Ba und Sr, die als Oxide entweder als Mischkristalle mit dem Brennstoff oder als reine Spaltproduktphasen vorliegen.
2. Spaltprodukte, deren integrale freie Bildungsenthalpien in der Nähe der partiellen freien Enthalpie des stöchiometrischen Brennstoffs (O/M ~ 2) liegen, wie Cs, Rb und Mo. Mo kontrolliert bzw. bestimmt wahrscheinlich das O/M-Verhältnis des Brennstoffs, wenn die Aufoxidation des Hüllmaterials vernachlässigt wird.
3. Ru, Rh und Pd, die keine stabilen Oxide bilden und deshalb als Metalle oder intermetallische Phasen im Brennstoff vorliegen.

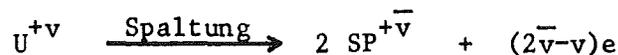
Der Abb. 11 kann man entnehmen, daß keine Oxidation von Mo, Cs, Rb und Tc erfolgt, solange das O/M-Verhältnis des Brennstoffes kleiner 2.00 ist. Bei O/M-Verhältnissen von ca. 2.00 und Temperaturen unterhalb etwa 800 °C sind die Spaltproduktoxide MoO_2 , Cs_2O und Rb_2O thermodynamisch stabiler als der Brennstoff.

Da die mittlere Wertigkeit der Spaltprodukte von der Wertigkeit des Brennstoffs verschieden ist, hat der Abbrand einen entscheidenden Einfluß auf das chemische Verhalten des abgebrannten Systems. Mit den Spaltproduktkonzentrationen und ihrer wahrscheinlichen Wertigkeit in der Brennstoffmatrix kann man die mittlere Wertigkeit der Spaltprodukte berechnen [7].

$$\bar{v} = \frac{\sum c_i \cdot v_i}{\sum c_i}$$

- c_i = Spaltprodukt-Konzentration von i
 v_i = Wertigkeit des Spaltprodukts i
 \bar{v} = mittlere Wertigkeit aller Spaltprodukte.

$(2\bar{v})$ ist mit der Wertigkeit des Kernbrennstoffs $v = 4.00 + x$ zu vergleichen, um die Stöchiometrieverschiebung zu erhalten.



v = Wertigkeit des Urans.

Die Elektronenneutralität fordert, daß folgende Bedingung erfüllt ist:

$$(2\bar{v}-v) = 0.$$

Falls $2\bar{v} < v$ - was im allgemeinen der Fall ist - ist es notwendig, daß $(2\bar{v}-v)$ -Elektronen pro Spaltung von der Umgebung zur Verfügung gestellt werden. Die fehlenden Elektronen müssen durch Änderung in der Wertigkeit der Spaltprodukte, des Kernbrennstoffs oder des Hüllmaterials ausgeglichen werden.

Die Berechnung der mittleren Wertigkeit der Spaltprodukte für die Spaltung von Pu-239 durch schnelle Neutronen für unter- und überstöchiometrischen Brennstoff (Tab. 3) ergibt die folgenden Werte:

$$O/M < 2.00 : 2\bar{v} = 3.14; \quad O/M > 2.00 : 2\bar{v} = 3.46.$$

$2\bar{v}$ ist selbst bei überstöchiometrischem Brennstoff deutlich kleiner als die Wertigkeit von Uran im Kernbrennstoff ($v \sim 4.00$). Da von den Spaltprodukten weniger Sauerstoff abgebunden wird als bei der Spaltung von $(U,Pu)O_2$ oder UO_2 entsteht, reagiert der überschüssige Sauerstoff mit dem Kernbrennstoff und Hüllmaterial.

Die Aufoxidation des Brennstoffs kann während der Bestrahlung recht beträchtlich sein, wie aus der Abb. 12 zu ersehen ist [8]. Das Diagramm gibt an, nach welchem Abbrand bei vorgegebener unterstöchiometrischer Ausgangszusammensetzung des Brennstoffs ein O/M-Verhältnis von 2.00 erreicht wird. Man erkennt außerdem, daß die Spaltung von U-235 zu einer geringeren Aufoxidation des Brennstoffs führt als bei der Spaltung von Pu-239. Die Sauerstoffpotentialerhöhung des Brennstoffs hat zur Folge, daß das anfänglich thermodynamisch stabile System instabil wird und Reaktionen mit dem Hüllmaterial stattfinden. Das Gleichgewicht des Brennstoffs wird sich wahrscheinlich bei einem O/M-Verhältnis von 2.00 einpendeln; der überschüssige Sauerstoff reagiert bevorzugt mit dem Chrom der Hülle und dem Spaltprodukt Mo und verhindert so zunächst eine weitere O/M-Erhöhung des Brennstoffs. Erst dann, wenn kein Sauerstoff mehr von der Hülle aufgenommen wird, und das Mo vollständig oxidiert ist, kommt es zu einer weiteren Sauerstoffpotentialerhöhung im System. Dann finden bestimmte Spaltprodukt-Reaktionen (Cs, Rb) mit der Hülle statt, die erst oberhalb eines bestimmten Sauerstoffpotentials möglich sind.

4.2 Karbidbrennstoff

In welchem Umfang der bei der Spaltung von karbidischem Brennstoff freierwerdende C mit den Spaltprodukten reagiert und welche Verbindungen entstehen, wurde in out-of-pile Experimenten mit simulierten karbidischen Abbrandsystemen untersucht [48]. Soweit vorläufige Ergebnisse zeigen, stellt die Kohlenstoff-Potentialerhöhung des Brennstoffs während des Abbrandes kein Problem dar. Die Versuche ergaben, daß das Kohlenstoffpotential bei überstöchiometrischen Karbiden abnimmt. Die Spaltprodukte binden mehr Kohlenstoff ab, als bei der Spaltung des UC bzw. (U,Pu)C freigesetzt wird [9,40,48]. Untersuchungen an bestrahlten Karbid-Brennstäben ergaben ebenfalls eine Verringerung des C-Angebots des Abbrandsystems mit zunehmenden Abbrand [24].

Tabelle 3: Mittlere Wertigkeit der Spaltprodukte im Oxidbrennstoff

Spaltprodukte	Wahrscheinliche Wertigkeit		Spaltproduktausbeute bei der Spaltung von Pu-239 durch schnelle Neutronen; Abklingzeit 1 Jahr $\bar{\nu}$ [At.-%]
	O/M <2.00	O/M >2.00	
Cs, Rb	0	1	15.07
Ba, Sr	2	2	9.72
Se, Te	0	0	10.11
J, Br	0	0	8.04
Lanthanide	3	4	44.87
Zr	4	4	19.79
Mo	0	4	30.14
Y	3	3	1.78
Ru, Rh, Pd	0	0	39.05
mittlere Wertigkeit der Spaltprodukte $\bar{\nu}$	1.57	1.73	

5. Übersicht über die vorliegende Literatur von Nachuntersuchungen an bestrahlten Brennelementen

5.1 Oxidbrennstoff

Nachbestrahlungsuntersuchungen an abgebrannten oxidischen Brennelementen zeigten, daß es selbst bei ursprünglich thermodynamisch stabilen Systemen nach einem bestimmten Abbrand (abhängig vom O/M-Verhältnis des eingesetzten Brennstoffs) zu chemischen Wechselwirkungen des Brennstoff-Spaltprodukt-Systems mit dem Hüllmaterial kommt. Dies ist nach den bisherigen Ausführungen auch zu erwarten. Neben Oxidationsreaktionen wurden auch Spaltprodukt-Reaktionen festgestellt. An der Phasengrenze Kernbrennstoff-Hüllmaterial, in der Reaktionszone und in den Korngrenzen des Hüllmaterials wurden Cs und/oder Mo, z.T. auch Sauerstoff, eindeutig mit der Mikrosonde nachgewiesen [10,17,21]. Tellur wurde an der Phasengrenze [10,13,14,15,16] und in den Korngrenzen [10,12,15] gemeinsam mit Cs und/oder Mo beobachtet. Jod war in Verbindung mit Cs [13,16] an der Phasengrenze und in den Korngrenzen der Hülle nachzuweisen. Z.T. konnte auch Pd gemeinsam mit Cs und Te in den Korngrenzen des Hüllmaterials (1.4988) mit der Mikrosonde nachgewiesen werden [21].

Die bisher durchgeführten eigenen Untersuchungen an bestrahlten Oxid-Brennstäben wurden hinsichtlich des Verträglichkeitsverhaltens gegenüber der Hülle ausgewertet, und die Ergebnisse in einem getrennten Bericht [23] zusammengefaßt. Auf weitere Einzelheiten soll deshalb hier nicht eingegangen werden.

Die Ergebnisse der Nachuntersuchungen an bestrahlten Brennelementen zeigen, daß offenbar nur die Gruppe der leicht flüchtigen Spaltprodukte (Cs, Rb, Se, Te, J, Br, Mo-Oxide) für die starken Reaktionen mit der Hülle verantwortlich sind und wahrscheinlich das Verträglichkeitsverhalten des abgebrannten Brennstoffs bestimmen.

Um das Verträglichkeitsverhalten des komplexen Vielstoffsystems, Kernbrennstoff und Spaltprodukte, gegenüber der Hülle besser deuten zu können, werden in letzter Zeit deshalb zunehmend out-of-pile-Experimente mit simulierten Spaltprodukten durchgeführt [19,20,26,27,28,29,30,31,37].

Ein klares Bild über den Einfluß der verschiedenen Spaltprodukte auf das Verträglichkeitsverhalten des abgebrannten Systems mit der Stahlhülle in Abhängigkeit des Sauerstoffpotentials, der Spaltproduktkonzentration und der Temperatur konnte bisher aber nicht ermittelt werden.

5.2 Karbidbrennstoff

Nachbestrahlungsuntersuchungen an abgebrannten karbidischen Brennelementen zeigten nur eine Aufkohlung des Hüllmaterials, jedoch keine Spaltproduktreaktionen mit der Stahlhülle [18,24].

6. Ergebnisse von Vorversuchen mit metallischen Spaltprodukten und Oxidbrennstoff

Untersuchungen an Pulvermischungen von UO_2 , rostfreiem Stahl und verschiedenen simulierten metallischen Spaltprodukt-Verbindungen bzw. Elementen (Cs_2CO_3 , SrO , CeO_2 , ZrO_2 , Mo , Pd) bei Temperaturen zwischen 750 und 1250 °C und Glühzeiten bis 1000 h ergaben, daß alle Reaktionen mit dem Hüllmaterial und Kernbrennstoff unterhalb 1000 °C nur durch die Alkali- und Erdalkaliverbindungen verursacht wurden [19]. In Gegenwart von Cs_2CO_3 fanden schon bei 750 °C/25 h starke Reaktionen mit dem rostfreien Stahl statt, wobei sich Cs-Chromate bildeten. Bei Anwesenheit von Mo bildete sich außerdem Cs-Molybdat. SrO reagierte bevorzugt mit dem UO_2 unter Bildung von Sr-Uranaten; in Gegenwart von ZrO_2 bildete sich jedoch Sr-Zirkonat. Beim gleichzeitigen Zusammentreffen mehrerer Spaltproduktverbindungen wurden vorwiegend Reaktionen zwischen diesen beobachtet und es bildeten sich hauptsächlich folgende Verbindungen: Cs_2MoO_4 , $SrZrO_3$, $Ce_2O_3 \cdot 2 ZrO_2$, $(Ce,Zr)O_2$, $SrCeO_3$ [19].

7. Versuchsdurchführung

Entsprechend der Versuchskonzeption sollten die Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Systeme Sauerstoffpotentiale besitzen, die einem unterstöchiometrischen und einem überstöchiometrischen U-Pu-Mischoxid entsprechen. Die Sauerstoffbilanz dieser Systeme kann durch die Form der Spaltprodukte (metallisch oder oxidisch), die Stöchiometrie des Brennstoffs und durch geeignete Sauerstoffgetter eingestellt werden. Es wird davon ausgegangen, daß sich das thermodynamische Gleichgewicht im Brennstoff schneller einstellt als die Reaktionen mit den Hüllmaterialien ablaufen. Bei Anwesenheit von metallischen Spaltprodukten wurden die Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen vor dem Einsatz bei 1500 - 1700 °C homogenisiert.

Die Spaltprodukt-Brennstoffmischungen wurden in Nöpfchen mit zylindrischer Bohrung (6-8 mm \emptyset) eingepreßt (70-80 th.D.), mit einem konischen Stöpsel gasdicht verschlossen (Kaltverschweißung) und in gasdicht verschraubbare Glühkapseln gelegt (vgl. Abb. 13). Zum Teil wurden die Mischungen auch direkt in verschraubbare Glühkapseln aus dem entsprechenden Hüllmaterial eingepreßt (Abb. 13).

Die Glühkapseln wurden zusätzlich unter Vakuum in Quarzampullen eingeschweißt, die dann bei den verschiedenen Temperaturen in Muffelöfen isotherm geglüht wurden (+ 5 °C). Die Herstellung der Brennstoff-Spaltprodukt-Gemische und die Präparation der Nöpfchen und Glühkapseln erfolgte in Handschuhboxen unter hochreinem Schutzgas (H_2O - und O_2 -Gehalt im Argon kleiner als 5 ppm).

Das Versuchsprogramm ist in Tabelle 4 dargestellt.

Nach der Glühung wurden die Proben für die metallographischen Untersuchungen speziell präpariert. Um das Ausbrechen einzelner Pulverteilchen zu vermeiden, wurden die Nöpfchen zunächst mit Araldit unter Vakuum getränkt. Anschließend wurden die Proben bis zur Keramikoberfläche abgedreht und unter wasserfreiem Öl geschliffen und poliert.

Tabelle 4: Versuchsprogramm

Durchgeführte Verträglichkeitsexperimente mit simulierten Spaltprodukten, Spaltproduktmischungen sowie UO_2 , $(U,Pu)O_2$, UC und verschiedenen Hüllmaterialien.

Versuchsbedingungen

Glühtemperatur: 200 - 1000 °C
Glühzeit: 10 - 3000 h

Stöchiometrie der Brennstoffe

UO_2 : O/M = 2.00 - 2.30
 $(U_{0,7},Pu_{0,3})O_2$: O/M = 1.95 - 2.08
UC: O/M = 1.00 - 1.05

Analysen der Brennstoffe Tabelle 5

Hüllmaterialien

HM = Hüllmaterial: 1.4401, 1.4541, 1.4970, 1.4981, 1.4988,

Analysen der Hüllmaterialien Tabelle 9

Materialkombinationen in den Versuchsproben

1.) Verträglichkeitsuntersuchungen mit reinen Kernbrennstoffen

HM + UO_2 , $(U,Pu)O_2$, UC

2.) Verträglichkeitsuntersuchungen mit reinen Spaltprodukten bzw. Spaltproduktverbindungen

HM + Se, Te, Cs, Rb, J, Br, CsJ, CsBr, Cs_2CO_3 , CsOH, Cs_2CrO_4 , $Cs_2Cr_2O_7$,
Cd, Sn, Sb, In, Mo, MoO_3 , Mo_2C , CeO_2 , Nd_2O_3 , BaO, BaO_2 , SrO, ZrO_2 ,
ZrC, Ru, Rh, Pd.

Analysen der Spaltprodukte Tabelle 8.

3.) Verträglichkeitsuntersuchungen mit simulierten Abbrandsystemen. Die Spaltprodukte wurden einzeln oder in Gruppen dem Kernbrennstoff hinzugefügt, in Mengen, die einem simulierten Abbrand von 10 und 20 At.-% entsprechen. Spaltprodukteinwaagen siehe Tabelle 6 und 7

HM + $\overline{\text{UO}}_2$, (U,Pu) $\overline{\text{O}}_2$, UC $\overline{\text{O}}$ + Se, Te, Cs, J, CsJ, Mo, Sb, Sn, In, Cd,
Pd, Ru, Rh

HM + $\overline{\text{UO}}_2$, UC $\overline{\text{O}}$ + Se + Te / + Se + Te + Cs / + Se + Te + CsJ

HM + $\overline{\text{UO}}_2$, (U,Pu) $\overline{\text{O}}_2$, UC $\overline{\text{O}}$ + Se + Te 9 Cs + CsJ (teilsim. oxidisches
Abbrandsystem)

HM + $\overline{\text{UO}}_2$ + Se + Te + Cs + CsJ + Mo + Ru

HM + $\overline{\text{UO}}_2$, (U,Pu) $\overline{\text{O}}_2$ + Se + Te β Cs β CsJ + Mo + Ru β Pd + BaO + ZrO $_2$
+ CeO $_2$ + Nd $_2$ O $_3$ (vollsim.oxidisches Abbrandsystem)

HM + $\overline{\text{UC}}$ + Se + Te + Cs + CsJ + Mo $_2$ C + Ru + Rh + Pd + Ba + ZrC
+ Ce + Nd + Nb + Y. (vollsim. karbidisches Abbrandsystem)

Die Verträglichkeitsuntersuchungen mit vollsimulierten Abbrandsystemen wurden sowohl mit homogenisierten als auch mit nichthomogenisierten Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen durchgeführt. Durch die Homogenisierung bei 1500 - 1700 °C reagieren die Spaltprodukte z.T. untereinander oder mit dem Brennstoff, und es stellt sich ein gleichmäßiges Sauerstoffpotential in den Mischungen ein.

Herstellung der vollsimulierten Abbrandsysteme:

- a) Oxidbrennstoff. s. Seite 67
- b) Karbidbrennstoff s. Seite 87

Art und Umfang der chemischen Wechselwirkungen, wie die Bildung neuer Phasen und Lösungsvorgänge durch Diffusion, wurden metallographisch, röntgenographisch, mit der Mikrosonde, durch Mikroanalyse mit einem Rasterelektronenmikroskop und durch Mikrohärtemessungen untersucht.

7.1 Versuchsmaterialien

7.1.1 Kernbrennstoffe

Es wurde sowohl geschmolzenes wie auch gesintertes Urandioxid mit verschiedenen O/M-Verhältnissen verwendet. Für die Versuche wurde der Brennstoff auf Korngrößen <100 µm unter Schutzgas gemahlen. Durch Reduktion von $UO_{2.1}$ im Wasserstoffstrom bei 900 - 1000 °C wurden die verschiedenen O/M-Verhältnisse erhalten. Stöchiometrisches UO_2 wurde auch durch Hinzufügen eines geeigneten Sauerstoffgetters zum UO_{2+x} hergestellt. Das Sauerstoffpotential des UO_2 war durch das Sauerstoffpotential des Getteroxids festgelegt. Das O/M-Verhältnis der verschiedenen Oxidbrennstoffe wurde polarographisch über die VI-Wertigkeit des Urans ermittelt.

Der Metallgehalt der Mischoxide $(U,Pu)O_2$ bestand zu 30 At.-% aus Pu. Die verschiedenen O/M-Verhältnisse des $(U,Pu)O_2$ wurden durch Zusammenmischen von $PuO_{1.71}$, $PuO_{2.00}$, $UO_{2.03}$ und $UO_{2.3}$ hergestellt. Eine Homogenisierung der Pulvermischungen vor dem Einsatz war nicht erforderlich. Das O/M-Verhältnis des $(U,Pu)O_2$ wurde thermogravimetrisch bestimmt.

Das Urankarbid war geschmolzen, leicht überstöchiometrisch und enthält als zweite Phase UC_2 . Nach dem Mahlen auf Korngrößen < 100 µm unter Schutzgas kam das UC ohne weitere Vorbehandlung zum Einsatz.

Tabelle 5: Analysen der Kernbrennstoffe [Gew.-%]

Kernbrennstoff	O	C	N	H
$UO_{2.00 - 2.08}$	11.85 - 12.26	0.008	< 0.3	< 0.03
$UO_{2.30}$	13.39	0.023	-	< 0.001
$(U,Pu)O_{2+x}$	11.7. - 12.2	-	-	-
UC_{1+x}	0.05	4.88 freier C: 0.01	0.3	0.01

7.1.2 Spaltprodukte

Für die simulierten Abbranduntersuchungen wurde eine Spaltproduktverteilung zugrundegelegt, die bei der Spaltung von Pu-239 mit schnellen Neutronen entsteht (Tabelle 1). Die Konzentrationen der verschiedenen Spaltprodukte nach einem Abbrand von 10 und 20 At.-% pro 1 g Kernbrennstoff sind in Tab. 6 und 7 angegeben. Die Spaltprodukte kamen hochrein zum Einsatz. Außer Jod, das in Form dünner Plättchen sowie Cs, Rb und Br, die flüssig eingesetzt wurden, kamen alle anderen Spaltprodukte als feine Pulver zum Einsatz. Die Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte der verschiedenen Verbindungen sowie die H₂- und N₂-Verunreinigungen sind in Tab. 8 angegeben. Einige Spaltproduktverbindungen wie BaO, SrO und Nd₂O₃ wurden durch thermische Zersetzung von BaO₂, BaCO₃, SrCO₃ und stark überstöchiometrischem Nd₂O_{3+x} im Hochvakuum hergestellt. Die stark hygroskopischen Cs-Verbindungen wurden vor dem Einsatz durch entsprechende Wärmebehandlung unter Hochvakuum getrocknet.

7.1.3 Hüllmaterial

Für die Verträglichkeitsuntersuchungen wurden folgende Hüllmaterialien verwendet:

- 1.4401 (V4A; SS 316)
- 1.4541 (V2A; SS 321)
- 1.4970 (Sandvik 12 R 72 HV)
- 1.4981
- 1.4988

Die Hüllmaterialien kamen im Anlieferungszustand (lösungsgeglüht, rekristallisiert) zum Einsatz, d.h. ohne spezielle thermische oder mechanische Vorbehandlung. Es wurden auch Vergleichsproben ohne Kernbrennstoff oder Spaltprodukte geglüht, um thermisch bedingte Gefüge- und Ausscheidungsänderungen feststellen zu können.

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen der Hüllmaterialien sind in Tab. 9 wiedergegeben.

Tabelle 6: Simulierte Spaltprodukte im Oxidbrennstoff

Angabe der Einwaagen pro 1 g UO_2 für den reinen Spaltprodukt-Element-anteil in g.

Simulierte Spaltprodukte	eingesetzte Form	Elementanteil pro 1g UO_2	
		sim.Abbr. 10 At.-%	20 At.-%
Ba(Sr)	BaO_2	0,0056	0,0125
Mo	Mo	0,0121	0,0273
Ru(Rh,Ag)	Ru	0,0133	0,0299
Pd	Pd	0,0041	0,0093
Ce(La)	CeO_2	0,0133	0,0299
Nd(Pr,Pm,Sm,Eu)	Nd_2O_3	0,0134	0,0302
Zr	Zr, ZrO_2	0,0075	0,0170
Te	Te	0,0052	0,0118
Se	Se	0,0001	0,0002
J(Br)	J	0,0042	0,0096
J(Br)	CsJ	0,0087	0,0196
Cs(Rb)	Cs	0,0084	0,0188
Cs(Rb)	CsJ+Cs	0,0045 } + 0,0039 }	0,0100 } + 0,0188 }

Elemente mit ähnlichem chemischen Verhalten werden durch das Element repräsentiert, das entsprechend der Spaltproduktausbeute in größerer Konzentration vorliegt.

Tabelle 7: Simulierte Spaltprodukte im Karbidbrennstoff

Angabe der Einwaagen pro 1 g UC für den reinen Spaltprodukt-Element-anteil in g.

Simulierte Spaltprodukte	eingesetzte Form	Elementanteil pro 1g UC	
		sim.Abbr. 10 At.-%	20 At.-%
Ba(Sr)	Ba	0,0060	0,0135
Mo	Mo ₂ C	0,0131	0,0294
Ru	Ru	0,0090	0,0203
Rh	Rh	0,0047	0,0106
Pd	Pd	0,0044	0,0100
Ce(La)	Ce	0,0144	0,0323
Nd(Pr, Pm, Sm, Eu)	Nd	0,0145	0,0326
Zr	ZrC	0,0082	0,0184
Nb	Nb	<0,0001	0,0001
Y	Y	0,0007	0,0016
Te	Te	0,0056	0,0127
Se	Se	0,0001	0,0002
J(Br)	J	0,0046	0,0104
J(Br)	CsJ	0,0094	0,0212
Cs(Rb)	Cs	0,0091	0,0204
Cs(Rb)	CsJ+Cs	0,0048 } + 0,0043 }	0,0108 } + 0,0096 }

Elemente mit ähnlichem chemischen Verhalten werden durch das Element repräsentiert, das entsprechend der Spaltproduktausbeute in größerer Konzentration vorliegt.

Tabelle 8: Analyse der eingesetzten Spaltprodukte bzw.
Spaltproduktverbindungen [Gew.-%]

Spaltprodukt- Elemente / Verbindungen	O	H	N	C
Se	0,15	0,009	0,03	-
Te	0,12	0,005	0,06	-
CsJ	<0,01	<0,01	-	-
CsBr	<0,01	<0,01	-	-
Sn	0,23	-	-	<0,01
Sb	0,29	<0,01	-	<0,01
In	<0,01	<0,01	-	0,009
Cd	0,18	<0,01	-	0,019
Cs ₂ CrO ₄	16,6	0,2	-	-
Cs ₂ Cr ₂ O ₇	21,9	<0,2	-	-
CsOH	18,6	1,8	-	-
Cs ₂ CO ₃	15,7	0,33	-	3,50
Mo	0,20	<0,01	0,02	0,001
MoO ₃	32,5	-	-	-
Mo ₂ C	0,22	0,01	0,02	5,88
Ba	1,00	-	<0,05	0,35
BaO ₂	19,5	<0,1	-	-
SrO ₂	16,0	0,10	-	0,03
Ce	0,40	-	<0,05	0,15
CeO ₂	19,50	0,1	-	-
Nd				
Nd ₂ O ₃	15,5	0,05	-	-
Zr	0,95	0,96	0,25	0,04
ZrC	0,27	<0,01	0,44	11,62
ZrO ₂	26,4	<0,1		-
Pd	0,05	<0,01		0,018
Rh	0,06	<0,02		0,013
Ru	0,06	0,01	-	0,035
Nb	0,35	<0,01	0,02	-
Y ₂ O ₃	21,8	-	-	-
Y	1,04	0,05	-	0,046

Tabelle 9: Analysen der für die Verträglichkeitsuntersuchungen
verwendeten Hüllmaterialien (in Gew.-%)

Hüllmaterial	Fe	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Nb	Si	Mn	C
1.4401	Rest	16,8	12,3	2,21	-	-	-	0,56	1,2	0,044
1.4541	Rest	18,1	9,3	-	-	0,47	-	0,55	1,1	0,060
1.4970	Rest	16,1	14,9	1,1	0,04	0,57	-	0,52	1,9	0,055
1.4981	Rest	17,2	16,7	1,77	-	-	0,70	0,40	1,2	0,094
1.4988	Rest	17,4	12,8	1,4	1,84	-	0,89	0,48	1,2	0,08

8. Reaktionsverhalten von spaltproduktfreiem Oxidbrennstoff und einzelnen Spaltproduktelementen bzw. Verbindungen ohne Brennstoff mit austenitischen Stählen

Ein Teil der hier beschriebenen Experimente wurde bereits veröffentlicht [20]. Auf eine vollständige Dokumentation der Ergebnisse durch Bildmaterial soll deshalb verzichtet werden.

8.1 Reaktionen mit UO_2 und $(U,Pu)O_2$

Mit dieser Versuchsserie sollte herausgefunden werden, wieweit die Reaktionen allein durch den überstöchiometrischen Sauerstoffgehalt im Brennstoff verursacht werden und in welchem Ausmaß die verschiedenen Hüllmaterialien ein unterschiedliches Reaktionsverhalten zeigen. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 400 und 1000 °C mit Glühzeiten bis 1000 h.

Bei den Stählen hat sich gezeigt, daß sie mit stöchiometrischem UO_2 und unterstöchiometrischem $(U,Pu)O_2$ bis 1000 °C, der maximalen Versuchstemperatur, gut verträglich sind. Die Wechselwirkungen mit überstöchiometrischem UO_2 und $(U,Pu)O_2$ können je nach dem O/M-Verhältnis, der Hülltemperatur und der Glühzeit beträchtlichen Umfang erreichen. Je höher der Sauerstoffgehalt im Brennstoff war, desto stärker waren die Reaktionen. Bei 700 °C sind auch mit stark überstöchiometrischem $UO_{2,30}$ nur sehr schwache, gleichmäßige Reaktionen (Oxidschicht ~ 1 µm) beobachtet worden. Unterhalb 700 °C finden keine meßbaren Reaktionen mehr statt. Der Reaktionsumfang von Uranoxid und Mischoxid mit den untersuchten Stählen ist in Tabelle 10 wiedergegeben. Der Reaktionsumfang wurde durch Ausmessen der Reaktionszonen unter dem Lichtmikroskop ermittelt. Zur besseren Sichtbarmachung der maximalen Reaktions-tiefen wurden die Proben teilweise ausgeätzt.

Der Hüllmaterialangriff erfolgte in vielen Fällen bei Temperaturen oberhalb 700 °C nicht gleichmäßig am Probenumfang. Der Grund hierfür ist nicht bekannt. Eine Abhängigkeit vom O/M-Verhältnis oder vom Stahltyp konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden [20]. Es ist denkbar, daß sich zu Beginn der Reaktion zunächst eine homogene Oxidschicht ausbildet, die den Sauerstofftransport zur unreaktierten Hülle stark verzögert (Ionendiffusion im Oxid). Bricht an einer Stelle die Oxidschicht auf, ist ein stärkerer lokaler Angriff möglich, der zu Verspannungen und weiteren Ausbrüchen in der Oxidschicht führt.

Wie die Mikrosondenuntersuchungen gezeigt haben, handelt es sich bei den chemischen Wechselwirkungen im wesentlichen um eine Oxidation des Chroms im Hüllmaterial (Abb. 14). Bei den höheren O/M-Verhältnissen ist die Bildung eines Eisen-Chrom-Spinells nicht auszuschließen. Diese dürfte jedoch nach längeren Glühzeiten zu gunsten einer weiteren Oxidation des Chroms rückgängig gemacht werden.

Die verschiedenen Stahltypen zeigten (bei gleichem O/M-Verhältnis des Brennstoffs) ein durchaus unterschiedliches Reaktionsverhalten (Abb. 15 - 17). Das beste Verträglichkeitsverhalten gegenüber dem überstöchiometrischem Oxidbrennstoff war beim Stahl 1.4988 festzustellen (Tabelle 10).

Tabelle 10: Reaktionsumfang von UO_{2+x} und $(U,Pu)O_{2+x}$ mit Stählen \bar{l} in μm

Stahl	Brennstoff	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
1.4401	$UO_{2.08}$	< 1	ca. 20		
1.4541	$UO_{2.08}$		20 - 30		
1.4970	$UO_{2.08}$ $UO_{2.04}$ $UO_{2.01}$ $UO_{2.00}$		2 - 4 5 - 55 2 - 4 -	20-40(500h)/30-50 ⁺ -	30-40 (6 h) <40(500h)/ca.40 ⁺ -
1.4981	$UO_{2.08}$ $UO_{2.04}$ $UO_{2.00}$	< 1	3 - 60 -	-	10 - 15 (6 h) -
1.4988	$UO_{2.30}$ $UO_{2.08}$ $UO_{2.04}$ $UO_{2.01}$ $UO_{2.00}$	~ 1 < 1 < 1	2 - 50 1 - 3 2 - 25 ⁺ 1 - 3 -	2-5 (500h)/5-25 -	<20 ⁺ (500h)/23-30 ⁺ -
1.4988	$(U,Pu)O_{2.05}$ $(U,Pu)O_{2.02}$ $(U,Pu)O_{1.97}$	< 1 - -	4 - 5 -1 - 2 -		

Glühzeit - wenn nicht anders angegeben - einheitlich 1000 h.

⁺) Reaktionszone plus Ausscheidungszone im Hüllmaterial; Reaktionsumfang: sichtbare Reaktionszone

8.2 Reaktionen mit Cäsium und oxidischen Cäsiumverbindungen

8.2.1 Reaktionsverhalten von Cäsium

Aus der Literatur ist bekannt [25], daß Reaktionen zwischen sauerstoffhaltigem Cs und rostfreiem Stahl erst oberhalb eines bestimmten Sauerstoffpotentials des Systems stattfinden ($\Delta\bar{G}(O_2) \sim -93$ kcal/mol bei 800 °C), das höher ist als es für reine Oxidationsreaktionen mit Stählen erforderlich ist ($\Delta\bar{G}(O_2) \sim -120$ kcal/mol bei 800 °C).

Was aus thermodynamischen Überlegungen vermutet und durch vereinzelte Versuche auch bestätigt wurde, hat sich bei diesen Versuchen ebenfalls gezeigt: Die Reaktionen von Cäsium mit Hüllmaterialien sind eindeutig abhängig vom Sauerstoffpotential und -angebot im System. Darüberhinaus ist aus den Versuchen zu ersehen, daß das Vorhandensein von Cäsium ganz allgemein die Oxidationsreaktionen wesentlich beschleunigt. Die Abhängigkeit vom Sauerstoffpotential kommt deutlich in den Schlifffilmaufnahmen der Abbildungen 18 und 19 zum Ausdruck. Zwischen einer Stahlhülle und stöchiometrischem UO_2 , dem Cäsium zugesetzt wurde, fanden keine Reaktionen statt (Abb. 20). Wird die gleiche Menge jedoch überstöchiometrischem UO_2 zugegeben, sind die Reaktionen schon beachtlich. Je höher der Sauerstoffgehalt, desto stärker ist der Reaktionsumfang (Abb. 18, 19). Ohne Cäsiumzusatz sind die Reaktionen viel geringer (Reaktionszone $< 3 \mu m$) (vgl. Abb. 17).

Aus den Mikrosondenaufnahmen (Abb. 21) ist zu sehen, daß es zur Bildung eines chromreichen Reaktionsproduktes in der Reaktionszone und in den Korngrenzen der Hülle kam. Cäsium konnte, wahrscheinlich wegen der zu geringen Empfindlichkeit der Mikrosonde (Cambridge-Modell Mark 2), in den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden. Mit einem Rasterelektronenmikroskop gelang jedoch der Nachweis von Cäsium in der Reaktionszone und in den Korngrenzen eindeutig. Es lag dort zusammen mit Chrom und etwas Fe vor; Nickel war an den gleichen Stellen nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden.

Sauerstofffreies Cäsium reagiert bis zu Temperaturen von 1000 °C und Glühzeiten von 3000 h nicht mit den Stählen. Mit zunehmender Sauerstoffverunreinigung finden auch chemische Wechselwirkungen mit dem Hüllmaterial statt. Bei sehr kleinen Sauerstoffgehalten im Cäsium kommt es zu vermehrten Cr-reichen Ausscheidungen in der Nähe der Phasengrenze. Der Umfang der Ausschei-

dungen nimmt mit dem Sauerstoffgehalt zu, bis sich oberhalb etwa 3 Gew.-% Cs_2O im Cs eine metallisch aussehende Reaktionszone bildet. Die Mikrosondenanalyse der Reaktionszone beim Stahl 1.4541 zeigt eine deutliche Abnahme der Eisen- und Nickel-Intensitäten und eine starke Zunahme der Chrom-Intensität gegenüber dem ungestörten Hüllmaterial (Abb. 22). Gleichzeitig ist in einem Teil dieser Reaktionszone eine Cs-Anreicherung festzustellen. Mikrohärtemessungen ergeben eine größere Härte in der Reaktionszone als im restlichen Hüllmaterial, was auf ein oxidisches Reaktionsprodukt schließen läßt; sehr wahrscheinlich bildet sich Cäsiumchromat. Auch bei den anderen Stählen wurden ähnliche Reaktionszonen gefunden, teilweise war jedoch die Härte in der Reaktionszone geringer als im Hüllmaterial.

Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt im Cs wird auch der Reaktionsumfang mit der Hülle größer, und es finden Korngrenzenreaktionen bis zu 1000 μm bei 800 °C statt. Der Kornverband des Hüllmaterials wird durch diese Reaktionen vollständig zerstört.

8.2.2 Reaktionsverhalten von Cs_2CO_3 , CsOH , Cs_2CrO_4 , $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Auch Cs-Sauerstoffverbindungen wie Cs_2CO_3 , CsOH , Cs_2CrO_4 und $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reagieren mit den Stählen. Bei 800 °C/1000 h waren die chemischen Wechselwirkungen der Cs-Verbindungen mit der Hülle - mit Ausnahme von $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - sehr stark (Tabelle 11). Es kam zur Auflösung des Kornverbandes der Hülle bis in Tiefen von 1400 μm (Abb. 23 - 26). Darüber hinaus waren Zonen mit vermehrten Ausscheidungen im Hüllmaterial zu sehen.

Tabelle 11: Reaktionsumfang einiger Cs-Verbindungen mit dem Stahl 1.4988 bei 800 °C nach 1000 h Glühzeit [in μm]

Cs-Verbindung (Schmelzpunkt)	Reaktionszone im Hüllmaterial
Cs_2CO_3 (~ 800 °C)	500 - 1200
CsOH (275 °C)	~ 1400
Cs_2CrO_4 (954 °C)	800 - 1000
$\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (387 °C)	< 40

Erste Reaktionen fanden in Verbindung mit CsOH bei 300 °C, bei Cs_2CO_3 bei 600 °C statt, wobei die Reaktionen bevorzugt entlang der Korngrenzen ablaufen (Abb. 27 - 29). Der Reaktionsumfang der chemischen Wechselwirkungen zwischen Cs_2CO_3 mit den rostfreien Stählen, ist in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit in der Abb. 210 wiedergegeben. Die Cs-Eindringtiefen sind bei CsOH deutlich größer als bei Cs_2CO_3 . Die kinetische Auswertungen (Abschnitt 13.3) zeigen, daß die Hüllangriffe diffusionskontrolliert sind.

Ganz allgemein sind die Reaktionen der Cs-Verbindungen mit den Stählen nicht gleichmäßig am Umfang der Proben (Abb. 23,26,28). Bei Anwesenheit von CsOH kam es in einigen Fällen zu lokalen Korngrenzenangriffen von ca. 3000 µm (Abb. 28).

Die Mikrosondenanalysen der Reaktionszonen ergaben mehrere Phasen metallischer und oxidischer Art. In den Proben mit Cs_2CO_3 , CsOH und Cs_2CrO_4 konnte eindeutig ein Cs- und Cr-haltiges Produkt in den Korngrenzen des Hüllmaterials nachgewiesen werden, das wenig oder kein Eisen und Nickel enthält (Abb. 30). Die Hüllmaterialkörner in der Reaktionszone sind stark an Chrom verarmt. Röntgenfeinstrukturuntersuchungen des Reaktionsproduktes lassen neben dem Austenit die Bildung einer ferritischen und martensitischen Phase erkennen [19]. Bei den Proben mit Cs_2CO_3 wurde auch die Bildung von großen Mengen Cs-monochromat Cs_2CrO_4 ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$) und geringer Mengen Cs-dichromat $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{CrO}_3$) und Cs-trichromat $2 \text{CsCr}_3\text{O}_8$ ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) nachgewiesen [19]. Cs_2CrO_4 wurde auch als Reaktionsprodukt bei den CsOH-Proben festgestellt. Die Reaktionen in der Probe mit Cäsiumdichromat $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sind anders. Das Reaktionsprodukt besteht aus einer oxidischen Eisen- und Chromphase mit sehr geringer Cs-Konzentration. Unmittelbar am Hüllmaterial bildete sich eine metallische nickelreiche Phase aus. Eisen diffundiert bis zu etwa 200 µm ins $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Es war keine Überraschung, daß Reaktionen zwischen Stählen und Cs_2CO_3 ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$) bzw. CsOH auftreten. Schon allein die hohen Sauerstoffpotentiale dieser Verbindungen lassen chemische Wechselwirkungen als möglich erscheinen. Die große Reaktionsgeschwindigkeit - besonders beim CsOH - ist vermutlich auf einen durch einen flüssigen Elektrolyten beschleunigten Angriff zurückzuführen. Eher überraschend waren die Ergebnisse der Glühungen mit Cs_2CrO_4 und $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Beide Verbindungen werden als mutmaßliche Reaktionsprodukte in abgebrannten Brennstäben diskutiert. Hier hat sich jedoch heraus-

gestellt, daß besonders Cs_2CrO_4 mit den Stählen heftig reagiert, während der Reaktionsumfang mit $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ deutlich geringer ist. Beide Verbindungen sind also offensichtlich nicht als stabile Endprodukte von Cs-Sauerstoff-Reaktionen mit Stahlumhüllungen anzusehen. Im Cs_2CrO_4 und im $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist Chrom bis zur 6-Wertigkeit aufoxidiert. Möglicherweise ist Cs-trichromat CsCr_3O_8 als stabiles Endprodukt zu betrachten. In dieser Verbindung ist das Chrom im Mittel 5-wertig. Überschüssiger Sauerstoff im Cs_2CrO_4 bzw. $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist für die beobachteten Reaktionszonen nicht verantwortlich zu machen, da beide Verbindungen nach der Analyse unterstöchiometrische Sauerstoffgehalte hatten (Tabelle 8).

Die kinetische Auswertung der Cs_2CO_3 - und CsOH-Reaktionen mit dem Stahl 1.4988 und die Deutung der Diffusionsmechanismen werden im Abschnitt 13 behandelt.

8.3 Reaktionen mit Jod und Brom

Jod und Brom sollten im Brennelement nicht elementar, sondern an das Cäsium gebunden, in Form von CsJ und CsBr vorliegen. Da jedoch nicht auszuschließen ist, daß bei hohen Sauerstoffpotentialen CsJ und CsBr zugunsten der Bildung von Cäsiumoxiden unter Freigabe von Jod und Brom aufgespalten werden, soll auch das Reaktionsverhalten von elementaren Halogenen gegenüber den Stählen untersucht werden.

Die Reaktionen von Jod und Brom mit den Stählen sind nicht gleichmäßig am Umfang der Proben. Die chemischen Wechselwirkungen laufen bevorzugt entlang der Korngrenzen des Hüllmaterials ab. Es kommt teilweise zu einem Reaktionsbild, das dem des Lochfraßes ähnelt (Abb. 33, 34). Durch die ausgeprägten Korngrenzenreaktionen wird der Kornverband des Hüllmaterials so stark aufgelockert, daß sich einzelne Körner herauslösen (Abb. 32, 35, 36).

Die Experimente haben gezeigt, daß das Reaktionsverhalten von Jod und Brom gegenüber den Stählen nahezu gleich ist. Erste schwache Jod-Reaktionen finden ab $400^\circ\text{C}/1000\text{ h}$ mit dem Stahl 1.4988 statt (Abb. 31). Bei höheren Temperaturen (700 und 800°C) kommt es zum Teil zu recht erheblichen Hüllangriffen (Abb. 32-36). In der Reaktionszone sind metallisch erscheinende Phasen von geringerer Härte als das Hüllmaterial zu beobachten (Abb. 36).

Der Reaktionsumfang der chemischen Wechselwirkungen von Jod und Brom mit den Stählen kann der nachfolgenden Tabelle 12 entnommen werden.

Tabelle 12: Reaktionstiefe von Jod und Brom in rostfreien Stählen [in μm]

Spaltprodukt Hüllmat. \ Temp.	Jod				Brom	
	400 °C	600 °C	700 °C	800 °C	600 °C	800 °C
1.4401		~65		~250		
1.4541		~20		~250	30-40	200-400
1.4970			~ 50	90-120		
1.4988	<20	20-30	30-55	90-200	20-30	~150

Glühzeit einheitlich 1000 h.

Die Reaktionsanalyse läßt sowohl beim Jod als auch beim Brom eine starke Abnahme der Cr-Konzentration in der Reaktionszone erkennen (Abb. 37). Parallel dazu wird eine Fe- und Ni-Anreicherung gefunden. Jod und Brom reagieren bevorzugt mit dem Chrom des Hüllmaterials, da Chromjodid und Chrombromid thermodynamisch stabiler sind als die entsprechenden Fe- oder Ni-Halogenverbindungen. Die durch die Reaktionen losgelösten Hüllmaterialkörner sind stark an Chrom verarmt und liegen hauptsächlich als ferritische Mischkristalle in der Reaktionszone vor.

8.4 Reaktionen mit Cäsiumjodid und Cäsiumbromid

CsJ und CsBr sind thermodynamisch sehr stabile Verbindungen. Das während des Abbrandes von Kernbrennstoffen entstehende Jod und Brom dürfte deshalb nicht elementar vorliegen, da Cäsium im Überschuß erzeugt wird. Da aber bei Nachbestrahlungsuntersuchungen Hüllmaterialkomponenten im Brennstoff gefunden werden, wird unter anderem ein Hüllmaterialtransport nach Art eines van Arkel de Boer Prozesses diskutiert. Dieser Prozeß setzt jedoch einen genügend hohen Jodpartialdruck im System voraus, der nicht vorhanden ist, wenn Cäsium zur Reaktion mit dem Jod zur Verfügung steht. Kann also nachgewiesen werden, daß Cs anderweitig abgebunden wird, dann wird auch die Deutung des Transports von Hüllmaterialkomponenten in den Brennstoff und ein entsprechender Angriff des Hüllmaterials über einen van Arkel de Boer Prozeß wahrscheinlicher.

Versuche mit dem Stahl vom Typ 1.4988 ergaben, daß wasser- und sauerstoffarmes CsJ und CsBr bei 800 °C während 1000 h nicht mit der Stahlhülle reagieren, obwohl beide Verbindungen flüssig vorlagen (Schmelzpunkt CsJ: 621 °C, CsBr: 636 °C). Die angeätzten Schliffe zeigen an der Phasengrenze bis ca. 30 µm im Hüllmaterial lediglich einen Ring von vermehrten, stark chromhaltigen Ausscheidungen (Abb. 38, 39). Mikrosonden-Untersuchungen der Verträglichkeitsproben lassen keine chemischen Wechselwirkungen von CsJ und CsBr mit dem Stahl 1.4988 erkennen.

Geringe Verunreinigungen an Sauerstoff und/oder Wasser im System geben aber sofort zu Reaktionen von CsJ und CsBr mit den Stählen Anlaß, wie die Versuche im Abschnitt 9.2 zeigen.

8.5 Reaktionen mit Antimon, Zinn, Indium und Cadmium

Ein Hüllmaterialtransport in den Brennstoff könnte auch durch Wechselwirkungen mit niedrig schmelzenden Metallen zustande kommen, die die Hüllmaterialkomponenten lösen, d.h. mit ihnen Legierungen oder auch intermetallische Verbindungen mit niederem Schmelzpunkt bilden und ihnen dadurch eine hohe Mobilität verleihen. Diese 4 Spaltprodukte liegen im oxidischen Brennstoff sehr wahrscheinlich metallisch in Konzentrationen vor, die etwa der des Selens entsprechen. Es ist bekannt, daß Zinn bereits in geringen Konzentrationen mit Stahl reagiert und sich auch bei niederen Temperaturen mit Jod, Brom, Selen und Tellur verbindet. In dieser Versuchsgruppe sollte das Verhalten der 4 Spaltprodukte gegenüber dem Hüllmaterial näher untersucht werden. Die Versuche wurden mit dem Stahl vom Typ 1.4988 bei 800 °C und Glühzeiten von 1000 h durchgeführt.

Der Reaktionsumfang der Spaltprodukte mit dem Stahl 1.4988 ist in Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13: Reaktionsumfang von Sb, Cd, Sn, In mit dem Stahl 1.4988 bei 800 °C nach 1000 h Glühzeit [in µm].

Spaltproduktelemente (Schmelzpunkt)	Reaktionszone im Hüllmaterial	bevorzugte Löslichkeit für
Antimon (630 °C)	< 15	Fe, Cr
Cadmium (321 °C)	< 15	Cr, Fe
Indium (156 °C)	~120	Ni
Zinn (232 °C)	100-400	Fe, Ni (Cr)

Antimon und Cadmium zeigten gegenüber dem Stahl ähnliches chemisches Verhalten; mit ihnen traten die geringsten Reaktionen auf (Tabelle 13; Abb. 40, 41). Im Sb und Cd lösen sich vor allem Cr und etwas Fe und diffundieren bis ca. 50 µm ins Antimon bzw. Cadmium. Beim Antimon bilden das aus dem Hüllmaterial diffundierte Fe und Cr eine dunkelgraue Phase, die direkt an der Hülle anliegt (Abb. 44). Nickel beteiligt sich höchstens geringfügig an den Reaktionen. Beim Cadmium diffundiert bevorzugt Cr und fast kein Fe und Ni aus dem Hüllmaterial (Abb. 45). Die im Schlifffbild (Abb. 40) erkennbaren grauen Ausscheidungen im Antimon bestehen aus Eisen. Offensichtlich hat sich das in flüssigen Antimon (Schmelzpunkt 630 °C) gelöste Eisen bei der Abkühlung elementar und/oder in Form von Fe Sb₂ ausgeschieden.

Bei den Versuchen mit Indium kommt es zu einer bevorzugten Diffusion von Ni aus dem Stahl in das flüssige Indium (Schmelzpunkt 156 °C). Die Reaktionszone im Hüllmaterial ist stark an Ni verarmt bzw. nickel-frei (Abb. 46). Sie ist deutlich auf den Schlifffbildaufnahmen (Abb. 42) und Mikrosondenaufnahmen (Abb. 46) zu erkennen. Nach Hansen [22] ist bekannt, daß sich bei 800 °C ca. 15 At.% Ni im flüssigen Indium lösen können, und daß sich während der Wärmebehandlung und bei der Abkühlung verschiedene Ni-In-Phasen bilden, die bei diesen Untersuchungen nicht indiziert wurden. Die Löslichkeit von Fe und Ni im Indium ist sehr gering.

Zinn führt zu den stärksten chemischen Wechselwirkungen mit dem Stahl (Abb. 43). Es kommt sowohl zu einer Lösung von Hüllmaterialkomponenten im Zinn wie auch zu einer Diffusion von Zinn in das Hüllmaterial hinein. Die Diffusionszone, die bei den genannten Glühbedingungen 100 bis 400 µm erreichte, besteht aus mehreren Phasen, wie aus den Schlifffbildern und auch aus den Mikrosondenaufnahmen (Abb. 43, 47) zu erkennen ist; diese Phasen konnten aber nicht identifiziert werden. Fe und besonders Ni scheinen sich in stärkerem Maße in flüssigem Zinn (Schmelzpunkt 232 °C) gelöst zu haben. Bei der Abkühlung sind zwei verschiedene Ausscheidungsphasen entstanden, die auf den Schlifffbildern (Abb. 43) deutlich zu erkennen sind. Eine besteht überwiegend aus Nickel und etwas Zinn, die andere aus einer Mischung mit überwiegend Eisen, etwas Nickel und Chrom und mehr Zinn als die erstgenannte Phase.

8.6 Reaktionen mit Palladium, Rhodium und Ruthen

Die Verträglichkeitsversuche wurden mit dem Stahl 1.4988 bei 800 °C und Glühzeiten bis 1000 h durchgeführt, der Reaktionsumfang ist der Tabelle 14 zu entnehmen.

Tabelle 14: Reaktionsumfang von Pd, Rh und Ru mit dem Stahl 1.4988 bei 800 °C nach 1000 h Glühzeit [in µm]

Spaltproduktelement (Schmelzpunkt)	Reaktionszone im Hüllmaterial	bevorzugte Löslich- keit für
Palladium (1550 °C)	120 - 140	Ni, Fe
Rhodium (1960 °C)	< 50	Cr, Fe
Ruthen (2500 °C)	< 30	Cr, Fe (Ni)

Die drei Edelmetalle werden in erheblichen Mengen während der Kernspaltung gebildet. So beträgt der Anteil von Pd, Rh und Ru ca. 17 Gew.% aller gebildeten Spaltprodukte. Im Brennelement werden sie bei Nachbestrahlungsuntersuchungen im Brennstoff in metallischer Form gemeinsam mit Mo und Tc beobachtet. Die Pt-Metalle zeichnen sich durch hohe Dampfdrücke aus, besonders Pd, das meistens an den kälteren Stellen im Brennstoff und in der Reaktionszone zusammen mit Fe und Ni, manchmal auch mit Cs und Te gefunden wird [21].

Von den drei Pt-Metallen reagiert das Pd am stärksten mit dem rostfreien Stahl (Tabelle 14). Die Reaktionen laufen bevorzugt entlang den Korngrenzen des Hüllmaterials ab (Abb. 48). Die Mikrosondenuntersuchungen ergeben, daß Pd in den Korngrenzen gemeinsam mit Ni und Fe vorliegt; Cr und Mn waren nicht nachzuweisen. Die Ni-Konzentration in der entstandenen Ni-, Fe-Palladiumphase ist deutlich größer als im Hüllmaterial (Abb. 51). Nach Hansen [22] besteht für das System Ni-Pd bei 800 °C vollkommene Mischbarkeit. Im System Fe-Pd existiert vollkommene Mischbarkeit erst oberhalb 910 °C, bei 800 °C sind bis zu 20 At.% Fe im Pd löslich.

Die geringsten Reaktionen mit dem Stahl wurden durch das Ruthen verursacht (Abb. 49). Die Reaktionszone ist stark an Fe und Cr abgereichert, die in das Ru diffundieren. Cr diffundiert in größeren Mengen und am tiefsten in das Ru (Abb. 52).

Etwas stärker waren die Reaktionen des Rhodiums mit dem Stahl (Abb. 50). Die Mikrosondenaufnahmen und Schlifffilmbildaufnahmen lassen zwischen dem Rh und der Hülle eine Phase aus Rh, Cr und Fe erkennen, die nur sehr wenig Ni enthält (Abb. 53). Über diese Phase hinaus diffundierten keine Hüllmaterialkomponenten in das Rh.

8.7 Reaktionen mit Tellur

Tellur gehört mit zu den häufiger auftretenden Spaltprodukten, vor allem bei der Kernspaltung im schnellen Neutronenfluß (5.35 Gew.%). Es ist schon öfter in den Reaktionszonen der Hüllen gefunden worden, und man nimmt an, daß es sich auch am Hüllangriff beteiligt. Sein Anteil bzw. seine Rolle dabei ist aus den Nachbestrahlungsuntersuchungen an Brennstäben nicht klar hervorgegangen. Die hier aufgeführten Versuche sollten den speziellen Tellurangriff bei Hüllmaterialien verdeutlichen und Auskunft über die Reaktionsprodukte geben.

Das Reaktionsverhalten des Tellurs wurde gegenüber den Stählen 1.4401, 1.4541, 1.4970, 1.4981 und 1.4988 bei Temperaturen zwischen 300 und 900 °C untersucht; die Glühzeiten variierten zwischen 10 und 3000 h.

Die verschiedenen Stähle verhielten sich, was die Reaktionsproduktbildung betrifft, völlig gleich [20], nur im Reaktionsumfang waren Unterschiede festzustellen. Die Ergebnisse der metallographischen-, der röntgenographischen- und der Mikrosonden-Untersuchungen werden daher hauptsächlich für den Stahl 1.4988 dargestellt und beschrieben. Eine kinetische Auswertung der Te-Reaktionen mit den Hüllmaterialien erfolgte für die Stähle 1.4970 und 1.4988 (Abschnitt 13.5). Der Reaktionsumfang in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit ist in Abb. 79, 80 wiedergegeben.

Den Schlifffilmbildaufnahmen kann man entnehmen, daß bei 300 °C selbst nach 1000 h keine chemischen Wechselwirkungen zwischen dem Te und dem Stahl 1.4988 stattfinden, während bei 400 °C bereits nach 10 h Glühzeit Reaktionen zu beobachten waren (Abb. 54, 55). Der Schmelzpunkt von Te liegt bei etwa 450 °C, so daß in den Proben mit 500 °C und höher das Te flüssig und teilweise sogar dampf-

förmig vorlag. Die Reaktionen des Te mit der Hülle waren deshalb bei 500 °C auch schon deutlich stärker (Abb. 56). Bei 600 °C und 700 °C wurde eine den höheren Temperaturen entsprechende Steigerung des Angriffs beobachtet (Abb. 57, 58). Die Art des Te-Angriffs blieb jedoch bis zu Glühzeiten von 1000 h die gleiche, d.h. die Hüllmaterialkomponenten lösen sich im Tellur unter Bildung entsprechender Phasen. Bei diesem Reaktionsverlauf (homogene Reaktionen) wandert die Phasengrenze gleichmäßig ins Hüllmaterial (Abb. 57, 58). Im Tellur bilden sich dabei deutlich verschiedene Phasen (Abb. 58). Bei 800 °C und 900 °C tritt zusätzlich noch ein Angriff entlang den Korngrenzen des Hüllmaterials auf (Abb. 58, 65; Tabelle 15).

Der Reaktionsumfang ist bei den untersuchten Stählen unterschiedlich groß und scheint vom Nickelgehalt der Stähle abzuhängen. Das Reaktionsverhalten der Stähle gegenüber dem Te, nach Verträglichkeitsglühungen bei 800 °C/1000 h, kann man deutlich den Schliffbildaufnahmen (Abb. 60 bis 64) entnehmen. Der Kornverband des Hüllmaterials wird bis in große Tiefen (200 - 400 µm) vollständig zerstört.

Verfolgt man den Reaktionsablauf des Tellurs mit der Hülle bei einer konstanten Temperatur in Abhängigkeit der Glühzeit, so kann man feststellen, daß sich ab einer bestimmten Zeit (von der Temperatur abhängig; siehe Tabelle 15) dem homogenen flächenförmigen Hüllmaterialangriff⁺ ein selektiver Korngrenzenangriff überlagert (Abb. 66 - 71).

Die Röntgenfeinstruktur- und Mikrosonden-Untersuchungen der Verträglichkeitsproben ergeben folgenden Aufschluß über den Reaktionsablauf und die Phasenbildung (Abb. 72 - 75): Alle Hauptkomponenten der Hülle Fe, Cr und Ni sowie Mangan sind an den Reaktionen mit Tellur beteiligt. Ab 400 °C bilden sich im Hüllmaterial und im Tellur verschiedene Phasen, die z.T. nur sehr geringe Homogenitätsbereiche zu besitzen scheinen, und unterschiedliche Löslichkeit für die Hüllmaterialkomponenten zeigen.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte im Hüllmaterial ist von der Temperatur abhängig. Bis 600 °C wird an der Reaktionsfront im Stahl eine chromreiche Phase beobachtet, die nur sehr wenig oder kein Ni enthält und

⁺) Homogene Reaktion bedeutet, daß durch die Diffusion der Hüllmaterialkomponenten in das Te sich - unter teilweiser Bildung neuer Phasen - eine flächenförmige ebene Reaktionsfront bildet, die gleichmäßig in das Hüllmaterial wandert.

Tabelle 15: Reaktionen von Tellur mit dem Stahl 1.4988

Temperaturbereich: 300 - 900 °C

Glühzeiten: 10 - 3000 h

Reaktionsumfang: Abb. 54 - 59; 79

Temperatur	Art des Hüllmaterialangriffs	Reaktionsprodukte an der Reaktionsfront/ im Tellur (gelöste Elemente)	Fe-,Ni- und Cr-Konzentrationen im Hüllmaterial an der Phasengrenze
300 °C	keine Reaktionen	-	-
400 °C	homogene Reaktionen	Cr-Tellurid (kein Fe, Ni)/ Ni-Tellurid (Fe)	keine Änderungen
500 °C	homogene Reaktionen	Cr-Tellurid (kein Fe, Ni)/ Ni-Tellurid (Fe)	keine Änderungen
600 °C	homogene Reaktionen; ab 3000 h Korngrenzenreaktionen	Cr-Tellurid (etwas Fe, kein Ni)/ Ni-Tellurid (Fe)	schwache Ni-Abnahme Fe-Anreicherung
700 °C	homogene Reaktionen; ab 2000 h Korngrenzenreaktionen	Cr-Tellurid (etwas Fe, kein Ni)/ Ni-Tellurid (Fe), Fe-Ausscheidungen	starke Cr-, Ni-Abnahme Fe-Anreicherung
800 °C	bereits nach 10 h Korngrenzenreaktionen	Cr-Tellurid/ Ni-Tellurid (Fe); Fe-Ausscheidungen (Ni)	starke Cr-, Ni-Abnahme Fe-Anreicherung
900 °C	bereits nach 1 h Korngrenzenreaktionen	wie bei 800 °C; stärker	wie bei 800 °C; stärker

deren Eisengehalt mit der Temperatur ansteigt (Abb. 72). Bei 400 °C war neben der Cr-Te-Phase an den gleichen Stellen der Reaktionszone kein Eisen nachzuweisen. Bei 700 °C und höheren Temperaturen war die Eisenkonzentration an der Reaktionsfront größer als im ungestörten Hüllmaterial, die Cr-, Te-Konzentration nahm dagegen stark ab (Abb. 73, 75). Metallische Eisenausscheidungen waren in einem Abstand von der Hüllmaterialoberfläche im Tellur nachzuweisen (Abb. 74).

Verlaufen die Te-Reaktionen entlang der Korngrenzen, so ist Cr gemeinsam mit Te in den Korngrenzen angereichert, während die angrenzenden Bereiche stark an Chrom verarmt sind (Abb. 75). In den Korngrenzen ist nur sehr wenig oder kein Eisen und Nickel nachzuweisen.

Die Mikrosondenaufnahmen zeigen in einer bestimmten Entfernung vom Hüllmaterial im Tellur eine sprungartige Änderung der Konzentrationsverhältnisse, d.h. es findet ein Phasenwechsel statt. An die Hüllmaterial-Oberfläche angrenzend bildet sich eine Cr-Te-Phase, daran anschließend eine Fe-Ni-Te-Phase, die über den gesamten Probenquerschnitt erhalten bleibt (Abb. 74). Ab 700 °C sind an der Übergangsstelle metallische Fe-Partikel zu beobachten (Abb. 56, 69, 70), deren Nickelgehalt mit der Temperatur zunimmt.

8.7.1 Zur thermodynamischen Stabilität der Telluride

Thermodynamische Daten über die Stabilität der verschiedenen Hüllmaterial-Telluride existieren nicht. Es wurden deshalb Experimente mit Pulvermischungen aus Eisen-Tellur, Nickel-Tellur und Chrom-Tellur in Gegenwart von rostfreiem Stahl 1.4988 durchgeführt, um Aussagen über die Affinität des Tellurs zu den Hüllmaterialkomponenten und damit über die relative thermodynamische Stabilität der Telluride machen zu können. Bei der Zugabe von Cr und Ni zum Te waren nur sehr geringe oder keine Reaktionen des Tellurs mit dem Stahl festzustellen, d.h. Cr und Ni haben das Te abgebunden. Nicht so beim Eisen. Das Tellur reagierte nicht mit dem Eisen, sondern es kam zu starken Reaktionen mit dem Stahl unter Bildung von Cr-Telluriden.

Die thermodynamische Stabilität der Hüllmaterialtelluride nimmt mit der Reihenfolge ab:



wobei die Cr- und Ni-Telluride ähnliche Stabilität besitzen.

Das tellurärmste Cr-Tellurid hat die Form CrTe_{1+x} ; stöchiometrisches oder unterstöchiometrisches CrTe (Cr-Monotellurid) waren nicht nachzuweisen. Nach Hansen [22] ist bekannt, daß der Homogenitätsbereich von CrTe_{1+x} zwischen 52 und 61 At.% Te liegt, und daß sich oberhalb 600°C diese Verbindung in Cr und Cr_5Te_6 zersetzt. Die Cr-Telluride besitzen nur eine sehr geringe Löslichkeit für Fe und Ni; Ni-Telluride besitzen dagegen eine große Löslichkeit für Eisen.

8.7.2 Diskussion der Ergebnisse

Entsprechend den auf diese Art ermittelten thermodynamischen Stabilitätsverhältnissen der Telluride von Fe, Cr und Ni bilden sich an der Reaktionsfront, bei niedrigen Tellur-Aktivitäten, Chromtelluride, daran anschließend, bei höheren Tellur-Aktivitäten, Nickeltelluride (Abb. 72, 73, 74). Eisen bildet keine eigene Phase mit dem Tellur, sondern liegt gelöst im Nickeltellurid vor. Die Chrom- und Nickeltelluride bilden keine Mischverbindungen [20].

Die Kinetik der Reaktionen ist derart, daß bis 600°C die Grenzfläche der Chromtelluridphase in die Hülle vordringt. Fe und Ni diffundieren durch diese Phase ins Te, und es kommt zur Bildung von Nickeltelluriden, in denen das Fe gelöst vorliegt. Ab 600°C scheint die Bildung von Cr- und Ni-Telluriden schneller zu sein als die Diffusion des Fe durch das Chromtellurid und die Lösung im Nickeltellurid. Außerdem kommt es zu einer Absättigung im Nickeltellurid an Eisen. An der Reaktionsfront liegen daher das Cr- und Ni-abgereicherte Eissenskelett der Hülle und das Chromtellurid nebeneinander vor (Abb. 73, 75). Die Lösung der eisenreichen Hüllmaterialreste im Nickeltellurid erfolgt - wenn überhaupt - erst in einem späteren Stadium der Reaktionen. Im Nickeltellurid kommt es infolge von Fe-Übersättigung ab $700^\circ\text{C}/1000\text{ h}$ zur Ausscheidung von elementarem Eisen (Abb. 58, 62, 63, 74).

Der Reaktionsmechanismus des Tellurs mit den Stählen ist eine Funktion der Temperatur und Glühzeit (Tabelle 15). Bei tiefen Temperaturen finden bevorzugt homogene Reaktionen mit dem Hüllmaterial statt, bei hohen Temperaturen verlaufen die Reaktionen bevorzugt entlang der Korngrenzen. Die Ursache für das unterschiedliche Reaktionsverhalten ist das abnehmende Te-Potential mit zunehmender Glühzeit.

Sinkt die Tellur-Aktivität an der Reaktionsfront ab, so erfolgen die weiteren Reaktionen des Te mit der Hülle bevorzugt entlang den Korngrenzen, da dort eine größere Cr-Aktivität herrscht als an der stark chromverarmten Reaktionsfront.

Bei 800 und 900 °C wird das Te-Reaktionspotential durch die Bildung von Ni- und Cr-Telluriden stark reduziert. Ein Teil des Nickel-Tellurids wird dann nach längeren Glühzeiten, zugunsten thermodynamisch stabileren Chromtelluriden, reduziert. Das freigesetzte Nickel ist teilweise in den metallischen Fe-Ausscheidungen zu finden, deren Nickelgehalt mit steigender Temperatur zunimmt [20]. Verlaufen die Reaktionen zwischen dem Tellur und dem Hüllmaterial entlang der Korngrenzen, so ist die Te-Eindringtiefe von der Korngröße des Hüllmaterials abhängig. Bei homogenen Reaktionen (700 °C/1000 h) waren zwischen grob- und feinkörnigem Hüllmaterial keine Unterschiede im Reaktionsumfang festzustellen (Abb. 76, 77). Bei Korngrenzenreaktionen (800 °C/1000 h) waren die Te-Eindringtiefen bei grobem Hüllmaterialkorn (Korngröße 8 bis 60 µm) etwa 40% größer als bei feinem Korn (Korngröße 1 bis 12 µm; Abb. 78).

Von den untersuchten Stählen zeigte der Stahl 1.4988 das beste Verträglichkeitsverhalten, d.h. den geringsten Reaktionsumfang. Danach folgen die Stähle 1.4541, 1.4401, 1.4970 und 1.4981 (vgl. Abb. 79 und 80).

8.8 Reaktionen mit Selen

Selen wird nicht in großen Mengen während der Kernspaltung im Reaktor erzeugt (ca. 0,01 Gew.% nach 10 At.% Abbrand). Wie diese Versuche aber gezeigt haben, ist seine chemische Reaktivität etwas größer als die des Tellurs. Es wird daher sehr wahrscheinlich die Te-Reaktionen verstärken. Auf welche Weise die Selen-Reaktionen mit den Stählen ablaufen und welche Reaktionsprodukte dabei entstehen, soll hier untersucht werden. Aufgrund der großen chemischen Verwandtschaft des Se zum Te sollte der Reaktionsablauf mit den Hüllmaterialien vergleichbar sein.

Die Versuchsbedingungen und Hüllmaterialien waren die gleichen wie beim Tellur. Abgesehen vom Reaktionsumfang verhalten sich die Stähle gegenüber dem Selen völlig gleich. Die Ergebnisse der Verträglichkeitsuntersuchungen werden daher hauptsächlich für den Stahl 1.4988 beschrieben.

Eine kinetische Auswertung der Se-Reaktionen mit den Hüllmaterialien erfolgte nur für den Stahl 1.4988 (Abschnitt 13). Der Reaktionsumfang der chemischen Wechselwirkungen in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit ist für den Stahl 1.4988 in Abb. 105 wiedergegeben.

Erste Reaktionen des Se (Schmelzpunkt 217 °C) mit den Stählen waren schon bei 300 °C nach 1000 h sichtbar (Abb. 81). Die Reaktionen nehmen mit steigender Temperatur stark zu (Abb. 81 - 86). Bis 400 °C sind die Se-Angriffe mit der Hülle homogen, d.h. die Hüllmaterialkomponenten diffundieren in das Se und die Reaktionsfront wandert gleichmäßig ins Hüllmaterial. Ab 500 °C/1000 h verlaufen die weiteren Reaktionen dann bevorzugt entlang den Korngrenzen (Abb. 83). Die Korngrenzenreaktionen mit der Hülle finden beim Se bei etwa 100 °C tieferen Temperaturen statt als beim Te (vergleiche Tabelle 15 und 16). Sehr ausgeprägt sind die Korngrenzenreaktionen bei 600 und 700 °C (Abb. 84, 85). Bei 800 °C wurde bei den Stählen 1.4541 und 1.4988 eine Koagulation der Reaktionsprodukte in den Korngrenzenzwickeln beobachtet (Abb. 86), sodaß der Reaktionsumfang auf geringere Tiefen beschränkt bleibt. Findet keine Koagulation statt, so sind die Se-Eindringtiefen erheblich größer (Abb. 87 - 92; Tabelle 17).

Welcher Stahl gegenüber dem Selen das beste Verträglichkeitsverhalten zeigte, läßt sich nicht eindeutig sagen, da die Se-Eindringtiefen bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Verhältnisse zeigten.

Der Reaktionsmechanismus des Selen mit den Stählen ist - wie beim Tellur - eine Funktion der Temperatur und Glühzeit (Tabelle 16; Abb. 93 - 98). Ab 700 °C/500 h findet man im Selen besonders gerichtete, metallische Ausscheidungen (Abb. 97, 98). Darüber hinaus werden noch metallische Phasen in den Korngrenzen des Selen und als große Agglomerate gefunden (Abb. 97, 98).

Die chemischen Wechselwirkungen des Selen mit den Stählen werden durch die Mikrosondenaufnahmen gut beschrieben (Abb. 99 - 102). Alle Hauptkomponenten der Hülle Fe, Cr und Ni sowie Mangan sind an den Reaktionen mit Selen beteiligt. Eisen und Chrom lösen sich bevorzugt im Selen und es kommt dadurch zu starken Ni-Anreicherungen in der Reaktionszone der Hülle, besonders bei höheren Temperaturen. An der Phasengrenze Selen-Hüllmaterial bildet sich eine Cr-Se-Phase, deren Eisengehalt eine Funktion der Temperatur ist, die aber kein Ni enthält. Das Hüllmaterial ist an der Phasengrenze bzw. in der Reaktionszone oberhalb 500 °C stark an Cr verarmt und an Fe und besonders an Ni stark angereichert (Tabelle 16).

Tabelle 16: Reaktionen von Selen mit dem Stahl 1.4988

Temperaturbereich: 300 - 900 °C

Glühzeiten: 10 - 3000 h

Reaktionsumfang: Abb. 81 - 86; 105

Temperatur	Art des Hüllmaterialangriffs	Reaktionsprodukte an der Reaktionsfront/ im Tellur (gelöste Elemente)	Fe-, Ni- und Cr-Konzentrationen im Hüllmaterial an der Phasengrenze
300 °C	homogene ⁺ Reaktionen	Cr-Selenid (Fe, Ni)/ Fe-Selenid	keine Änderungen
400 °C	homogene Reaktionen	Cr-Selenid (Fe, Ni)/ Fe-Selenid (Ni)	starke Ni-Anreicherung, schwache Cr-Abnahme
500 °C	homogene Reaktionen; ab 1000 h Korngrenzenreaktionen	Cr-Selenid (Fe, Ni)/ Fe-Selenid (Ni)	starke Fe-, Cr-Abnahme Ni-Anreicherung
600 °C	homogene Reaktionen; ab 500 h Korngrenzenreaktionen	Cr-Selenid (Fe)/ Fe-Selenid (Ni)	starke Fe-, Cr-Abnahme (Cr < Fe) Ni-Anreicherung
700 °C	homogene Reaktionen; ab 144 h Korngrenzenreaktionen	Cr-Selenid (Fe), Fe- und Fe-Ni-Ausscheidungen/ Fe-Selenid	starke Cr-Abnahme Fe-, Ni-Anreicherung (Ni > Fe)
800 °C	bereits nach 10 h Korngrenzenreaktionen	Cr-Selenid (Fe), Fe- und Fe-Ni-Ausscheidungen/ Fe-Selenid	starke Cr-Abnahme Fe-, Ni-Anreicherung (Ni > Fe)
900 °C	bereits nach 1 h Korngrenzenreaktionen	wie bei 800 °C; stärker	wie bei 800 °C; stärker

⁺) Homogene Reaktion bedeutet, daß durch die Diffusion der Hüllmaterialkomponenten in das Selen sich eine flächenförmige ebene Reaktionsfront ausbildet, die gleichmäßig in das Hüllmaterial wandert.

Tabelle 17: Reaktionsumfang bei den chemischen Wechselwirkungen zwischen Selen und verschiedenen Stählen bei 800 °C nach 1000 h [in μm]

Hüllmaterial	Reaktionszone
1.4401	500
1.4541	300
1.4970	850
1.4981	650
1.4988	400-650 (je nach Korngröße des Hüllmaterials)

Die metallischen Phasen im Cr- und Fe-Selenid sind unterschiedlich zusammengesetzt. Eine Phase besteht aus Fe und Ni und ist in den Korngrenzen des Chromselenides festzustellen, die andere besteht hauptsächlich aus Eisen und bewirkt ein orientiertes Ausscheidungsgefüge im Cr-Selenid (Abb. 97, 98, 101, 102).

8.8.1 Zur thermodynamischen Stabilität der Selenide

Thermodynamische Daten über die Stabilität der verschiedenen Hüllmaterial-Selenide existieren nicht. Es wurden deshalb mit Se ähnliche Experimente wie beim Te durchgeführt (s. Seite 41), um Aussagen über die relativen Stabilitätsverhältnisse machen zu können. Dabei wurde folgende Stabilitätsreihenfolge der Selenide festgestellt (abnehmende Stabilität):



8.8.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Nickelanreicherung an der Phasengrenze bzw. Reaktionszone der Hülle kommt durch die bevorzugte Abdiffusion von Cr und Fe unter Bildung entsprechender Selenide zustande. Bei niedrigen Selenpotentialen, wie sie an der Reaktionsfront herrschen, bilden sich Chromselenide, bei hohen Selenpotentialen Eisenselenide. Zur Bildung von Nickelseleniden kommt es sehr wahrscheinlich nur zu Beginn der Reaktionen bei sehr hohen Selenpotentialen, die jedoch in einem späteren Zeitpunkt, zugunsten thermodynamisch stabilerer Verbindungen, wieder reduziert werden. Eisen scheint sich bis zu Temperaturen von 600 °C ähnlich schnell im Selen zu lösen, wie die Reaktionen zwischen dem Se und Cr an der Reaktionsfront (geschwindigkeitsbest. Schritt) ablaufen (Abb. 99, 100). Im Hüllmaterial entsteht ein chromfreies eisenarmes Nickelskelett (Abb. 100). Auch hier sind - wie beim Te - in bestimmten Abständen von der Phasengrenze un stetige Änderungen der Konzentrationsverhältnisse festzustellen (Abb. 99, 100). Das Nickel in der Eisenselenidphase liegt sehr wahrscheinlich nur gelöst vor (Abb. 100, 101). Mit zunehmender Temperatur verläuft die Chromselenidbildung erheblich schneller als die Diffusion von Fe und Ni durch diese Phase (Abb. 101). Aufgrund des sinkenden Se-Potentials mit der Glühzeit findet eine teilweise Reduzierung des Eisenselenids zugunsten von thermodynamisch stabileren Chromseleniden statt. Eisen und Nickel lösen sich offensichtlich nur in geringem Maße im Chromselenid und scheiden sich deshalb als metallische Phasen aus. Diese Phasen sind deutlich auf den Schliffbild- und Mikrosonden-Aufnahmen zu erkennen (Abb. 97, 98, 101, 102). Die gerichteten metallischen Eisenausscheidungen im Cr-Selenid sind sehr wahrscheinlich während der Abkühlung entstanden. Bei tieferen Temperaturen als den Versuchstemperaturen existieren andere Löslichkeitsbereiche für das Eisen im Cr-Selenid.

Die Koagulation der Reaktionsprodukte in den Korngrenzen der Hülle bei hohen Temperaturen ist sicherlich eine Folge der abnehmenden Triebkraft für die Cr-Diffusion aus dem Hüllmaterial. Die Cr-Aktivitäten in den Cr-verarmten Hüllmaterialbereichen und in den Cr-Seleniden nähern sich einander an und die Potentialunterschiede werden stetig kleiner. Hinzu kommt, daß die Diffusion des Cr durch die chromverarmte und an Fe und Ni angereicherte Zone stark behindert wird. Die hauptsächlich aus Fe und Ni bestehende Zone verdichtet sich bei längeren Glühzeiten und sieht auf den Schliffbildaufnahmen (Abb. 104)

relativ ungestört aus (keine Poren, keine Reaktionsprodukte). Das in den Korngrenzen des Hüllmaterials entstandene Cr-Selenid hat keine Verbindung mehr zu den Phasen im Innern der Proben, und der weitere Reaktionsablauf kommt durch Gleichgewichtseinstellungen zum Stillstand.

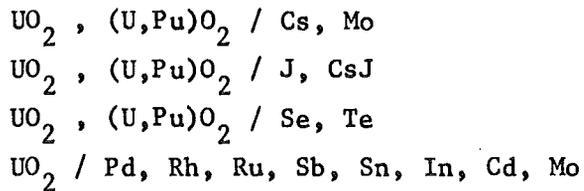
Die chemischen Wechselwirkungen von Selen mit den Stählen sind bis 800 °C deutlich stärker als die von Tellur. Oberhalb 800 °C liegen die Verhältnisse umgekehrt (Abb. 104, 104a). Bei hohen Temperaturen nimmt die Selen-Eindringtiefe in die Hülle durch die Koagulation der Reaktionsprodukte in den Korngrenzen z.T. wieder ab [20].

Der Reaktionsumfang der Selen-Reaktionen mit den Stählen variiert stark (Tabelle 17). Ein Grund sind sicherlich die unterschiedlichen Korngrößen der Hüllmaterialien, die zu verschiedenen Se-Eindringtiefen führen. So war der Reaktionsumfang beim Stahl 1.4988 nach Verträglichkeitsglühungen bei 800 °C nach 1000 h bei grobem Hüllmaterialkorn (Korngröße 8 bis 60 µm), ca. 60% größer als bei feinem Korn (Korngröße 1 bis 12 µm) und betrug etwa 650 µm (Abb. 90 - 92).

9. Reaktionsverhalten von einzelnen Spaltprodukten in Anwesenheit von UO₂ und (U,Pu)O₂ mit rostfreien austenitischen Stählen

Die sehr starken Reaktionen, die mit den reinen Spaltprodukt-Elementen beobachtet wurden, geben ein übertriebenes Bild von den Reaktionsmöglichkeiten im Brennstab wieder. Die aggressiven Spaltprodukte sind meist nur in geringen Konzentrationen im Brennstoff vorhanden. Außer dem Cäsium, das jedoch nur bei einem bestimmten Sauerstoffpotential zur Wirkung kommt, sind es noch Tellur und Jod die in nennenswertem Umfang im Brennstoff vorliegen können. Um ein realistisches Bild der möglichen chemischen Wechselwirkungen im Brennstoff zu erhalten, wurden die Spaltprodukte einzeln und in Gruppen in Konzentrationen dem Brennstoff zugemischt, wie sie einem Abbrand von 10 oder 20 At.% entsprechen (s. Tab. 6). Untersucht wurden hauptsächlich die aggressiven Spaltprodukte Cs, J, Se und Te, aber auch die Platinmetalle Ru, Rh und Pd sowie Mo, Sb, Sn, In und Cd. Der größte Teil der Untersuchungen wurde mit Uranoxid durchgeführt, da bei stöchiometrischem und überstöchiometrischem Brennstoff zwischen dem Uranoxid und Mischoxid keine großen Unterschiede im Reaktionsverhalten zu erwarten sind.

Aus der Vielzahl der Versuche, die mit Brennstoff-Spaltprodukt-Mischungen in Kontakt mit rostfreien austenitischen Stählen durchgeführt wurden, sollen nur die Ergebnisse der nachfolgenden Kombinationen dargestellt werden.



9.1 Reaktionsverhalten von Cäsium und/oder Molybdän in Anwesenheit von Oxidbrennstoff

9.1.1 UO₂ + Cäsium

Das Cs wurde dem Brennstoff stets in metallischer Form zugegeben, was bei stark überstöchiometrischem UO₂ und (U,Pu)O₂ zu einer geringfügigen Erniedrigung des Sauerstoffpotentials führte (Reduzierung des O/M-Verhältnisses bei einem simulierten Abbrand von 10 At.% kleiner 0.008). Das O/M-Verhältnis des Brennstoffs variierte beim UO₂ zwischen 2.00 und 2.30, beim (U,Pu)O₂ zwischen 1.97 und 2.08. Der PuO₂-Anteil betrug im Mischoxid ca. 30 Mol %. Die Versuche wurden bei Temperaturen von 600 bis 800 °C und Glühzeiten bis 1000 h durchgeführt. Als Hüllmaterial wurde hauptsächlich der rostfreie Stahl vom Typ 1.4988 eingesetzt. Der simulierte Abbrand betrug 10 und 20 At.%.

Wie bereits mehrfach erwähnt, finden die ersten Reaktionen zwischen dem sauerstoffhaltigen Cäsium und dem rostfreien Stahl erst oberhalb eines bestimmten Sauerstoffpotentials statt, das höher ist als es für die Oxidation des Hüllmaterials erforderlich ist. So waren in Verbindung mit unterstöchiometrischem und stöchiometrischem UO₂ in Gegenwart von Cäsium keine Reaktionen mit dem Hüllmaterial zu beobachten, auch nicht bei 800 °C/1000 h. Erste chemische Wechselwirkungen waren ab 600 °C/144 h bei einem O/M-Verhältnis von etwa 2.01 festzustellen (Abb. 106). Der Reaktionsumfang ist vom O/M-Verhältnis des Brennstoffs, der Temperatur und Glühzeit sowie der Cs-Konzentration abhängig (Abb. 107 - 109; Tabelle 18). Überstöchiometrisches Uranoxid und Mischoxid zeigen etwa das gleiche Reaktionsverhalten (vgl. Abb. 108, 111), der Reaktionsumfang ist etwa gleich groß, und es bilden sich die gleichen Reaktionsprodukte (Cs-Chromat, Cs-Uranat, ferritischer Mischkristall aus Fe und Ni). Der Reaktionsumfang der verschiedenen untersuchten (UO_{2+x} + Cs)-Systeme ist in Abhängigkeit der Temperatur und Glühzeit in Tabelle 18 wiedergegeben. Die Ergebnisse der kinetischen Auswertung sind in Abschnitt 13 dargestellt.

Tabelle 18: (UO_{2+x}+Cs)-Reaktionen mit dem rostfreien, austenitischen Stahl vom Typ 1.4988 in Abhängigkeit von der Temperatur, der Glühzeit und dem O/M-Verhältnis. Simulierter Abbrand 10 At.%.

Temperatur	Glühzeit	UO _{2.01} +Cs	UO _{2.08} +Cs	UO _{2.30} +Cs
600 °C	144 h	6 µm	-	-
	500 h	10 µm	-	-
	1000 h	x	x	-
700 °C	144 h	10 µm	-	-
	500 h	18 µm	42 µm	-
	1000 h	x	60 µm	-
800 °C	144 h	20 µm	70 µm	x
	500 h	25 µm	100 µm	<100 µm
	1000 h	x	120 µm	120 µm

(x) bei diesen Bedingungen wurden keine Versuche durchgeführt

(-) keine Reaktionen festzustellen.

9.1.2 Diskussion der Ergebnisse:

Wie man der Tabelle 18 entnehmen kann, wird der Reaktionsbeginn in den (UO_{2+x}+Cs)-Systemen mit dem Hüllmaterial mit steigendem O/M-Verhältnis des UO_{2+x} zu höheren Temperaturen bzw. längeren Glühzeiten verschoben. Obwohl Cs-Chromat wahrscheinlich bei allen Temperaturen thermodynamisch stabiler ist als Cs-Uranat, bildet sich bei hohen Sauerstoffpotentialen des Brennstoffs und tiefen Temperaturen bevorzugt Cäsiumuranat, und es finden keine Reaktionen mit dem Hüllmaterial statt.

Die Komplexoxide Cs-Uranate (Cs₂UO₄, Cs₂U₂O₇) und Cs-Chromate (Cs₂CrO₄, Cs₂Cr₂O₇, CsCr₃O₈) sind nur bei bestimmten Sauerstoffpotentialen und Temperaturen thermodynamisch stabil. Mit abnehmendem Sauerstoffpotential und/oder zunehmender Temperatur werden diese Verbindungen instabiler. Wird das Sauerstoffpotential im System abgesenkt, so ist bei entsprechenden Temperaturen der Zerstdruck des Komplexoxids größer als der Sauerstoffpartialdruck

und die Verbindung zersetzt sich. Aufgrund der größeren thermodynamischen Stabilität von Cs-Chromat gegenüber dem Cs-Uranat wird sich bei fallendem Sauerstoffpotential zuerst Cs-Uranat zersetzen. Daß es zu Beginn der chemischen Wechselwirkungen überhaupt zur Bildung von Cs-Uranat kommt, hat u.a. seinen Grund in der Versuchsanordnung. Cs ist homogen im Brennstoff verteilt und die Oberfläche des UO_{2+x} ist erheblich größer als die des Hüllmaterials. Ist das Sauerstoffpotential des Brennstoffs für die Bildung von Cs-Uranat ausreichend groß, so bildet sich, bedingt durch die Oberflächen-Kontaktverhältnisse, mehr Cs-Uranat als Cs-Chromat. Das Cäsium liegt dann abgebunden in kondensierter Form im UO_2 vor und die Reduktion des Cs-Uranats zugunsten der Bildung von Cs-Chromat erfolgt hauptsächlich über die Gasphase. Wie die Versuche zeigten, sind die Partialdrücke des reaktiven Elements (Cs,O) unter diesen Bedingungen sehr klein, so daß die Reaktionen über die Gasphase nur sehr langsam ablaufen.

Sehr wahrscheinlich ist auch die Kinetik der Cs-Uranatbildung günstiger, d.h. die Reaktionen laufen schneller ab, als die der Cs-Chromatbildung. Cs-Uranat bildet sich aus Uranoxid (VI) und Cs-Oxid, Cs-Chromat aus Chromoxid (V, VI) und Cs-Oxid.

Bei geringen Temperaturen und großen O/M-Verhältnissen des UO_{2+x} bildet sich bevorzugt Cs-Uranat und Reaktionen mit dem Hüllmaterial werden überhaupt nicht oder erst nach großer zeitlichen Verzögerung stattfinden, obwohl die Reaktionsprodukte mit dem Hüllmaterial thermodynamisch stabiler sind. Bei entsprechend hohen Temperaturen zersetzt sich bei gleichem Sauerstoffpotential das Cs-Uranat, und das freiwerdende Cs-Oxid kann dann mit dem Hüllmaterial reagieren. Bei tieferen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpotentialen kommt es nur zur Bildung von Cs-Chromat, da bei diesen Sauerstoffpotentialen das Cs-Uranat nicht stabil ist (s. System $UO_{2.01}+Cs$ bei $600^\circ C$ nach 144 h; Abb. 106).

Es finden bei bestimmten Versuchsbedingungen verzögerte Reaktionen des ($UO_{2+x}+Cs$)-Systems mit dem Hüllmaterial statt (Tabelle 18). Zu Beginn bildet sich im System aufgrund der Reaktionskinetik und der Versuchsanordnung Cs-Uranat. Während der Glühung entsteht auf der Hüllmaterial-Oberfläche Chromoxid (Cr_2O_3), was zur Folge hat, daß sich der Sauerstoff-Partialdruck im System stetig verkleinert. Bei Unterschreitung des Gleichgewichtsaerstoff-

partialdruckes zersetzt sich dann das Cs-Uranat. Dadurch steigt die Cs- bzw. Cs-Oxid-Aktivität stark an, und es kommt zu der beobachteten starken - durch das Cs beschleunigte - Oxidation der rostfreien Stahlhülle.

Der Hüllangriff durch das $(\text{UO}_{2+x}+\text{Cs})$ -Systems ist stark vom Sauerstoffpotential des UO_{2+x} sowie der Temperatur und Glühzeit abhängig. Oberhalb eines bestimmten O/M-Verhältnisses des Brennstoffs und Glühzeit bleibt, bei gleicher Cs-Konzentration, der Reaktionsumfang konstant. Die chemischen Wechselwirkungen sind in diesem Bereich allein vom Cs-Angebot abhängig.

Diese out-of-pile Versuchsergebnisse sind in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Nachbestrahlungsuntersuchungen an bestimmten Brennelementen, die zeigen, daß sich im Brennstab am kalten Ende Cs-Uranat und an der heißesten Stelle Cs-Chromat bildet [42].

9.1.3 UO_2 + Molybdän / UO_2 +Cäsium+Molybdän

Molybdän wurde bei der Planung dieser Versuche nicht als gefährliches Spaltprodukt betrachtet. Nach dem Bekanntwerden einiger amerikanischer Ergebnisse über Reaktionen in bestrahltem Brennstoff [10, 11, 13, 14] wurden auch einige Versuche mit Mo durchgeführt. Dabei hat sich herausgestellt, daß generell eine Reduzierung der Spaltproduktreaktionen mit dem Hüllmaterial eingetreten ist, wenn man den verschiedenen Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen noch metallisches Mo-Pulver in Mengen hinzugegeben hat, die dem simulierten Abbrand entsprechen. In keinem Fall konnte Mo an der Reaktionsfront oder in den Korngrenzen der Reaktionszone im Hüllmaterial nachgewiesen werden.

9.1.3.1 UO_2 + Molybdän

Versuche mit $\text{UO}_{2.08}$ und $\text{UO}_{2.30}$ in Gegenwart von Mo bei einem simulierten Abbrand von 20 At.% ergaben keinen Hinweis dafür, daß Mo Reaktionen mit dem Hüllmaterial verursacht. Mo ist lediglich ein Sauerstoffträger (Bildung von MoO_2 und MoO_3 im überstöchiometrischen UO_2) mit einer bestimmten Affinität des Sauerstoffs der Mo-Verbindungen zum Cr des Hüllmaterials. Mo wird deshalb angereichert an der Phasengrenze festgestellt. Die Mikrosondenaufnahmen ($\text{UO}_{2.3}+\text{Mo}$; 800 °C/1000 h) zeigen die Bildung von Cr-Oxid auf der Stahloberfläche, daran anschließend ist im UO_2 Mo gemeinsam mit Fe und etwas Ni nachzuweisen (Abb. 112). Wahrscheinlich kommt es zur Bildung von Fe-Molybdat, in dem Ni gelöst oder als Verbindung vorliegt. Im Hüllmaterial ist kein Mo nachzuweisen.

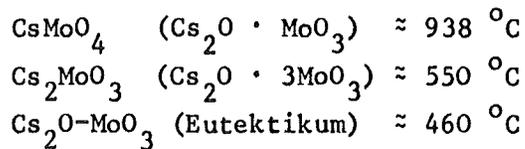
Untersuchungen mit reinem MoO_3 (Schmelzpunkt 795°C) bei 600°C über 1000 h mit rostfreiem Stahl 1.4988 ergaben eine ca. $5\ \mu\text{m}$ dicke Chromoxidschicht auf der Hüllmaterialoberfläche. Fe sowie etwas Cr und Ni diffundieren etwa $50\ \mu\text{m}$ in das MoO_3 wahrscheinlich unter Bildung von Eisenmolybdat (Abb. 113). Auch bei höheren Temperaturen (800°C) bleibt das Reaktionsbild erhalten, nur finden stärkere chemische Wechselwirkungen mit dem Hüllmaterial statt (ca. $60\ \mu\text{m}$), wobei es zu einer starken Cr-Anreicherung in der Reaktionszone der Stahlhülle kommt. Auch hier war kein Mo mit der Mikrosonde im Stahl nachzuweisen (Abb. 113).

9.1.3.2 UO_2 + Cäsium + Molybdän

In den Abb. 114 und 115 sind die Reaktionen von $\text{UO}_{2+x} + \text{Cs}$ - mit und ohne Mo - mit dem rostfreien Stahl 1.4988 nach $800^\circ\text{C}/1000\ \text{h}$ wiedergegeben (sim. Abbrand 20 At.%). Man erkennt deutlich, daß durch die Zugabe von Mo die Reaktionen mit dem Hüllmaterial erheblich verringert wurden (Abb. 115). Die Mikrosondenaufnahmen zeigen eine starke Cr-Anreicherung in der Reaktionszone. Mo liegt gemeinsam mit Fe - sehr wahrscheinlich in Form von Eisenmolybdat - an der Phasengrenze angereichert vor. Cs ist gemeinsam mit Cr in der Reaktionszone und in den Korngrenzen des Hüllmaterials nachzuweisen (Abb. 116). Ni beteiligt sich nicht an den Reaktionen. Mo konnte nicht im Hüllmaterial nachgewiesen werden.

Das elementare Mo bindet einen Teil des Sauerstoffs ab, was zu einer Sauerstoffpotential-Erniedrigung im System führt. Das hat zur Folge, daß geringere chemische Wechselwirkungen des sauerstoffhaltigen Cs mit dem rostfreien Stahl stattfinden. MoO_2 ist bei 800°C thermodynamisch stabiler als Cs_2O . Es bildet sich daher neben dem Cs-Chromat und Cs-Uranat auch noch Cs-Molybdat, das bei Experimenten mit höheren Spaltproduktkonzentrationen röntgenographisch eindeutig nachgewiesen werden konnte [19].

Die Tatsache, daß Mo an der Phasengrenze unmittelbar am Hüllmaterial angereichert gefunden wird und nicht homogen verteilt im überstöchiometrischen Brennstoff vorliegt, ist sicherlich ein Sekundäreffekt: teilweise Reduzierung der Mo-Verbindungen durch das Cr des rostfreien Stahles. Bevor sich die thermodynamisch stabileren Cs-Chromate bilden können, entstehen zunächst MoO_2 , MoO_3 , Cs-Oxide und Cs-Molybdate. Diese Verbindungen besitzen z.T. niedrige Schmelzpunkte und damit hohe Dampfdrucke:



Sie werden dadurch leicht zur Hülle transportiert, und der Sauerstoff und das Cäsium können dort mit dem Cr reagieren. Mo liegt dadurch angereichert an bzw. in der Reaktionszone des Hüllmaterials vor. Fanden keine chemischen Wechselwirkungen mit dem Stahl statt, wie es bei stöchiometrischem UO_2 der Fall ist, so war auch keine Mo-Anreicherung an der Phasengrenze festzustellen.

Mo dürfte daher in Gegenwart von überstöchiometrischem UO_2 bzw. $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ reaktionsverzögernd wirken, da es ein Teil des Sauerstoffs und Cs abbindet. Aber auch bei unterstöchiometrischem Brennstoff bindet elementares Mo reaktive Spaltprodukte ab, wodurch die Reaktionen mit dem Hüllmaterial reduziert werden (s. Abschnitt 9.3.4).

9.2 Reaktionsverhalten von Jod bzw. CsJ in Anwesenheit von Oxidbrennstoff

9.2.1 Jod

Jod reagiert bei $800 \text{ }^\circ\text{C}/1000 \text{ h}$ sowohl in Gegenwart von stöchiometrischem als auch mit überstöchiometrischem Uranoxid mit dem rostfreien austenitischen Stahl 1.4988. Der Reaktionsumfang ist beim $\text{UO}_{2.08}$ etwa 5 mal größer (ca. $50 \text{ } \mu\text{m}$) als beim stöchiometrischen $\text{UO}_{2.00}$ (Abb. 117, 118). Die chemischen Wechselwirkungen des Jods mit dem Hüllmaterial sind offenbar stark vom Sauerstoffpotential des UO_2 abhängig, d.h. es findet eine durch das Jod beschleunigte Oxidation des Hüllmaterials statt. Das Reaktionsbild ähnelt dem einer Lochfraß-Korrosion (vgl. Abb. 118 mit Abb. 33, 34). Die Reaktionen des Jod mit der Hülle verlaufen bevorzugt entlang der Korngrenzen, wobei das Jod jedoch nur mit dem Chrom reagiert. Die Cr-Jodide sind thermodynamisch stabiler als die Fe- und Ni-Jodide. Cr diffundiert bis ca. $60 \text{ } \mu\text{m}$ aus dem Hüllmaterial in das $\text{UO}_{2.08}$ und liegt dort gemeinsam mit Jod in Form von Chromjodid vor. Im Hüllmaterial kommt es durch die Abdiffusion von Cr zu einer starken Cr-Abreicherung (Abb. 119).

In Gegenwart von stöchiometrischem UO_2 kommt es im Hüllmaterial an der Phasengrenze zu einer Chrom-Anreicherung. Eisen und Nickel beteiligen sich auch hier nicht an den Reaktionen mit dem Jod.

9.2.2 Cäsiumjodid

Jod liegt im Brennstoff jedoch nicht elementar vor, sondern in Form von CsJ. Die Experimente mit CsJ zeigen, daß bei O/M-Verhältnissen des Brennstoffes ≤ 2.01 selbst bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}/1000\text{ h}$ keine Reaktionen des CsJ mit der Stahlhülle stattfinden (Abb. 120, 121). Reaktionen zwischen dem CsJ und Hüllmaterial sind erst dann möglich, wenn das CsJ zugunsten thermodynamisch stabilerer Cs-Verbindungen aufgespalten und dadurch das Jod freigesetzt wird. Bei entsprechend hohen Sauerstoffpotentialen ist die Aufspaltung des CsJ möglich, unter Bildung von Cs-Komplexverbindungen (Cs-Uranate), die jedoch nur als Zwischenprodukte entstehen (Kinetik). Zu einem späteren Zeitpunkt werden sie zugunsten der thermodynamisch stabileren Cs-Chromate wieder reduziert. Das UO_2 sieht nach den Glühungen stark verändert aus (Abb. 122 -124).

Der Reaktionsumfang des Systems $\text{UO}_{2+x} + \text{CsJ}$ mit dem Hüllmaterial ist eine Funktion des O/M-Verhältnisses des Brennstoffes (Abb. 120 - 123) sowie der Temperatur (vgl. Abb. 123, 124; Tabelle 19).

Tabelle 19: ($\text{UO}_{2+x} + \text{CsJ}$)-Reaktionen mit dem Stahl 1.4988 in Abhängigkeit vom O/M-Verhältnis des UO_2 und der Temperatur [in μm]

	$\text{UO}_{2.01} + \text{CsJ}$	$\text{UO}_{2.08} + \text{CsJ}$	$\text{UO}_{2.30} + \text{CsJ}$
sim. Abbrand [At.-%]	20 %	20 %	10 %
$700\text{ }^{\circ}\text{C}/1000\text{ h}$	keine Reaktion	< 5	< 20
$800\text{ }^{\circ}\text{C}/1000\text{ h}$	keine Reaktion	~20	~ 50

Die chemischen Wechselwirkungen mit dem Hüllmaterial sind bei entsprechend hohen Sauerstoffpotentialen ($\text{O/M} > 2.01$) deutlich stärker als die Oxidationsreaktionen des UO_{2+x} allein (vgl. Abb. 123, 125). Durch die Aufspaltung des CsJ finden stärkere Reaktionen mit der Hülle statt, wobei die Angriffe unter Beteiligung von Cs und Jod entlang der Korngrenzen ablaufen (Abb. 123, 124). Damit ist auch der Beweis gegeben, daß in einem Brennstab, beim Vorhandensein eines Temperaturgradienten, Reaktionen nach einem sogenannten van Arkel de Boer-Prozeß stattfinden können.

Mikrosondenaufnahmen der Probe 1.4988 + $\text{UO}_{2.30}$ + CsJ (800 °C/1000 h) zeigen eine starke Cr- und Cs-Anreicherung in der Reaktionszone. Fe diffundiert in stärkerem Maße aus dem Hüllmaterial ins UO_2 (ca. 20 μm) und liegt dort gemeinsam mit Cr vor. Jod und Ni waren nicht nachzuweisen. Das Reaktionsprodukt besteht offenbar aus Cr-Oxid und Cs-Chromat, sowie einem Fe-Cr-Spinell (Abb. 126).

9.3 Reaktionsverhalten von Selen und Tellur in Anwesenheit von Oxidbrennstoff

Die Versuche wurden mit Selen oder/und Tellur in Gegenwart von UO_2 und $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ bei Temperaturen zwischen 400 und 800 °C durchgeführt. Die Glühzeiten betragen einheitlich 1000 h. Als Hüllmaterial wurde der rostfreie Stahl vom Typ 1.4988 verwendet. Der simulierte Abbrand variierte zwischen 10 und 20 At.-%.

9.3.1 UO_2 + Selen/Tellur

Die Schlifffildaufnahmen der Verträglichkeitsproben nach den Auslagerungen bei 400 und 800 °C lassen erkennen, daß sich bei stöchiometrischem Brennstoff im Hüllmaterial und UO_2 verschiedene Phasen gebildet haben (Abb. 127, 129, 130), während sich bei überstöchiometrischem Brennstoff auf der Hüllmaterial-Oberfläche eine homogene Oxidschicht bildete (Abb. 128, 131). Die Ergebnisse mit überstöchiometrischem UO_2 sind etwas überraschend, da man erwartet hat, daß sich die Spaltprodukt- und Sauerstoffreaktionen mit dem Stahl überlagern, und daher stärkere Reaktionen als bei stöchiometrischem UO_2 stattfinden würden.

Die Mikrosonden-Aufnahmen beschreiben die chemischen Wechselwirkungen der $(\text{UO}_{2+x} + \text{Se/Te})$ -Systeme mit der Hülle sehr gut. Alle Hauptkomponenten der Hülle, Fe, Cr und Ni sowie Mangan, sind an den Reaktionen mit dem Selen und Tellur beteiligt (Abb. 132 - 135). In der Tabelle 20 sind die Reaktionsprodukte, die sich an der Phasengrenze UO_2 /Stahl gebildet haben, angegeben. Se und Te reagieren außerdem noch mit dem UO_{2+x} unter Bildung von Uran-Oxidseleniden und -Telluriden.

Tabelle 20: Reaktionsproduktbildung bei den chemischen Wechselwirkungen der (UO₂+Se und/oder Te)-Systeme mit dem Stahl 1.4988 in Abhängigkeit vom O/M-Verhältnis des UO₂ und der Temperatur. Simulierter Abbrand 20 At.%.
 Reaktionsprodukte im Hüllmaterial und UO₂

Reaktionsprodukte im Hüllmaterial und UO₂

Temperatur	400 °C / 1000 h		800 °C / 1000 h	
Kernbrennstoff Spaltprodukte	UO _{2.00}	UO _{2.08}	UO _{2.00}	UO _{2.08}
	Se	Cr-Selenide	Cr ₂ O ₃ ($\ll 1\mu\text{m}$)	Cr-Selenide Cr ₂ O ₃ (2-5 μm)
Te	Cr-Telluride	Cr ₂ O ₃ ($\ll 1\mu\text{m}$)	Cr-Telluride Ni-Telluride (Fe) Mn-Telluride	Cr ₂ O ₃ (2-5 μm); an einer Stelle Bildung von Cr-Tellurid (~60 m)
Se+Te	-	-	Cr-Telluride (Cr-Selenide) Mn-Telluride Metallische Fe,Ni-Partikel im UO ₂	Cr ₂ O ₃ (2-5 μm)

Bleibt das Sauerstoffpotential des Brennstoffs unterhalb des Wertes, der zur Oxidation der Hülle führt (Bildung von Cr₂O₃), so kommt es bereits bei 400 °C zu chemischen Wechselwirkungen des Se und Te mit der Stahlhülle (Abb. 129, 133). Bei höheren Sauerstoffpotentialen dagegen bildet sich auf der Hüllmaterial-Oberfläche - auch bei 400 °C - eine dünne Cr₂O₃-Schicht, die die Reaktionen des Se und Te mit dem Hüllmaterial verhindert.

Die Reaktionsproduktbildung bei stöchiometrischem UO_2 entspricht derjenigen, die bei den Untersuchungen mit reinem, elementarem Se und Te beobachtet wurde (vgl. Tabelle 15 und 16 mit 20). Bei niedrigen Spaltproduktpotentialen bilden sich Cr-Selenide und Cr-Telluride, bei hohen Potentialen Fe-Selenide und Ni-Telluride (Abb. 132 - 135), in denen teilweise noch Hüllmaterialkomponenten gelöst sind (Abb. 133). Im Hüllmaterial bilden sich z.T. graue Nester, die hauptsächlich aus Mn-Tellurid bestehen (Abb. 135-137). Außerdem kommt es zu einer Hüllmaterialdiffusion (Fe, Ni) bis etwa 100 μm in das UO_2 , wobei das Se und Te als Diffusionsmedien dienen (Abb. 132 - 135). Obwohl die Se-Konzentration in den Proben nur 0,01 bis 0,02 Gew.% betrug, konnte Se an der Phasengrenze angereichert, gemeinsam mit Cr (Cr-Selenid), nachgewiesen werden (Abb. 132). Uranoxidchalkogenide entstehen bei diesen Versuchsbedingungen nicht, da das Sauerstoffpotential des $\text{UO}_{2,00}$ zu klein ist.

Bei der Probe mit überstöchiometrischem $\text{UO}_{2,08} + \text{Te}$ (sim. Abbrand 20 At.%) ist bei 800 °C nach 1000 h deutlich die Schutzschichtwirkung des Cr_2O_3 auf der Hüllmaterialoberfläche zu erkennen (Abb. 131, 134). Kommt es an irgendeiner Stelle zum Aufbrechen der schützenden Oxidschicht, so sind starke lokale Hüllmaterialangriffe (ca. 60 μm tief) durch das Tellur zu beobachten. Tellur ist mit der Mikrosonde eindeutig an der Reaktionsfront gemeinsam mit Chrom nachzuweisen (Abb. 134). Der überwiegende Teil des Reaktionsproduktes besteht jedoch aus Cr_2O_3 . In der Umgebung der lokalen Angriffsstellen und der Hüllmaterialoberfläche kommt es durch die bevorzugte Reaktionen mit Chrom zu starken Chrom-Abreicherungen im Hüllmaterial (Abb. 134). Daß Reaktionen des Tellurs mit dem Stahl auch in Gegenwart von überstöchiometrischem Brennstoff stattfinden bzw. möglich sind, liegt wahrscheinlich an dem durch die Cr_2O_3 -Bildung abgesunkenen Sauerstoffpotential des Brennstoffs, bei dem keine Oxidationsreaktionen mit der Hülle mehr stattfinden.

Auch die gleichzeitige Anwesenheit von Selen und Tellur im Brennstoff ändert nichts an dem Reaktionsverhalten des Systems gegenüber dem Hüllmaterial. Sowohl die Schliffbildaufnahmen als auch die Mikrosonden-Untersuchungen zeigen das gleiche Reaktionsbild im Hüllmaterial und Kernbrennstoff wie mit Tellur allein (Abb. 135-137). Der Reaktionsumfang mit dem Stahl ist stark von der Spaltproduktkonzentration im Brennstoff abhängig (vgl. Abb. 136, 137). Eine Verstärkung der chemischen Wechselwirkungen des Systems ($\text{UO}_2 + \text{Se} + \text{Te}$) mit dem Hüllmaterial in Vergleich zu dem System ($\text{UO}_2 + \text{Te}$) war nicht festzustellen.

9.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Experimente mit Se und Te in geringen Konzentrationen im Oxidbrennstoff haben gezeigt, daß das Reaktionsverhalten gegenüber dem Hüllmaterial stark vom O/M-Verhältnis des Brennstoffs abhängig ist. Ganz allgemein finden in Gegenwart von überstöchiometrischem Brennstoff ($O/M = 2.08$) geringere chemische Wechselwirkungen mit der Stahlhülle statt als mit stöchiometrischem Oxid. Die Reaktionen mit der Hülle, die in Verbindung mit überstöchiometrischem UO_2 ablaufen, sind hauptsächlich Sauerstoffreaktionen; Se und Te nehmen an den Reaktionen nicht teil, sie reagieren mit dem UO_{2+x} . Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Se und Te mit dem Hüllmaterial, bei verschiedenen O/M-Verhältnissen des Brennstoffs, hat seinen Grund offensichtlich in der unterschiedlichen thermodynamischen Stabilität der Reaktionsprodukte (Cr_2O_3 , $CrTe_x$, $CrSe_y$).

Versuche mit voroxidierten Stahlproben, in Gegenwart von Selen und Tellur, haben ergeben, daß durch die Cr_2O_3 -Schicht auf der Hüllmaterial-Oberfläche die chemischen Wechselwirkungen von Se und Te mit dem Hüllmaterial verhindert werden. Das deutet darauf hin, daß Cr_2O_3 thermodynamisch stabiler ist als die entsprechenden Chrom-Chalkogenide. Versuche mit (Cr_2O_3+Se/Te) -Mischungen haben ergeben, daß Se und Te nicht in der Lage sind das Cr_2O_3 zu reduzieren. Bei überstöchiometrischem Brennstoff bildet sich ausreichend schnell eine Cr_2O_3 -Schutzschicht, um die Reaktionen von Se und Te mit der Hülle zu verhindern. Bei unterstöchiometrischem - und stöchiometrischem Brennstoff kommt es nicht zur Bildung einer schützenden Oxidschicht, und Se sowie Te reagieren mit dem Hüllmaterial unter Bildung entsprechender Cr-Selenide bzw. Cr-Telluride.

Daß sich bei überstöchiometrischem Brennstoff zu Beginn der Reaktionen neben den Oxiden nicht auch Chalkogenide bilden kann zwei Gründe haben: Einmal besteht die Möglichkeit, daß die Kinetik der Oxidbildung erheblich rascher ist als die der Chalkogenidbildung, zum anderen können sich, bei entsprechend hohen Sauerstoffpotentialen des UO_{2+x} , Uranoxidselenide bzw. Uranoxidtelluride bilden, wodurch das Se und Te abgebunden werden. Wird die Cr_2O_3 -Schutzschicht durch andere Spaltprodukte, wie z.B. durch Cs oder durch mechanische Spannungen zerstört, so können lokal starke Se- und Te-Reaktionen mit dem Hüllmaterial stattfinden (Abb. 131, 134). Besonders dann, wenn nach längeren Glühzeiten das Sauerstoffpotential durch die Cr_2O_3 -Bildung so stark abgesenkt

wurde, daß die Reaktionen von Se und Te mit dem Cr der Hülle thermodynamisch wahrscheinlicher sind als die des Sauerstoffs. Eine katalytische Wirkung des Se oder Te bei den Oxidationsreaktionen konnte nicht festgestellt werden.

In Reaktorbrennelementen wird der Brennstoff hauptsächlich als stöchiometrisches UO_2 oder leicht unterstöchiometrisches $(U,Pu)O_{2-x}$ eingesetzt. Bei diesen Sauerstoffpotentialen bildet sich auf der Hülloberfläche aber keine schützende Cr_2O_3 -Schicht. Aber auch dann, wenn es dazu käme, würde diese Schutzschicht durch das während des Abbrandes entstehende Cäsium zerstört werden. Es ist deshalb sinnvoll und notwendig, neben den Experimenten mit einzelnen dem Brennstoff zugefügten Spaltprodukten, ganze Spaltproduktgruppen einzusetzen, um deren Reaktionsverhalten gegenüber dem Hüllmaterial zu untersuchen.

9.3.3 $UO_2/(U,Pu)O_2$ + Selen + Tellur + Cäsium

Die bei überstöchiometrischem Brennstoff beobachtete Cr_2O_3 -Schutzschichtwirkung gegenüber den Reaktionen von Se und Te, findet in Gegenwart von Cs nicht statt. Im System $UO_{2.08} + Se + Te + Cs$ (sim. Abbrand 10 At.%) sind bei $800^\circ C$ nach 1000 h sehr starke Korngrenzenreaktionen bis ca. 200 μm im Hüllmaterial festzustellen [20]. Die chemischen Wechselwirkungen der einzelnen Spaltprodukte mit dem Hüllmaterial überlagern sich. Te und Cs konnten gemeinsam mit Cr in den Korngrenzen der Hülle eindeutig mit der Mikrosonde nachgewiesen werden. Die weitere Zugabe von elementarem Mo - entsprechend dem simulierten Abbrand - hatte wieder eine Verringerung der chemischen Wechselwirkungen des teilsimulierten Abbrandsystems mit dem austenitischen Stahl zur Folge, da Mo als Getter für die reaktiven Spaltprodukte wirkt (s. 9.3.4).

Bei unterstöchiometrischem Oxidbrennstoff reagieren Se und Te - in Anwesenheit von Cs - nicht mehr mit dem Hüllmaterial, sondern mit dem Cs. Die Cs-Chalkogenide sind demnach thermodynamisch stabiler als die Cr-Chalkogenide. Se und Te reagieren bereits bei Raumtemperatur sehr heftig mit dem Cs; Cs wirkt als Getter für Se und Te ($O/M \leq 2,00$). Daß bei diesen Untersuchungen trotzdem ein schwacher Hüllangriff durch Se und Te zu beobachten war, hat seine Ursache in den Cs-, Se- und Te-Ausbeuten. Entsprechend der Spaltproduktausbeuten, ist im bestrahlten Brennstoff nicht genügend freies Cs vorhanden, um das Se und Te vollständig abzubinden. Se und Te sind jedoch nicht in der Lage mit dem Cs des CsJ zu reagieren.

Versuche mit Cs und Te in verschiedenen Verhältnissen, bei 600 bis 800 °C/500 h, ergaben, daß oberhalb eines Cs/Te-Verhältnisses von ca. 2.00 keine chemische Wechselwirkungen des Te mit der Stahlhülle (1.4988) stattfinden (ohne Cs entstand durch das Te ein Hüllangriff von etwa 110 bzw. 240 µm). Als Reaktionsprodukt entsteht ein Cs-Tellurid der Form Cs_2Te_{1+x} .

9.3.4 UO₂/(U,Pu)O₂ + Selen + Tellur + Molybdän

Werden der Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischung UO_{2,00}+Se+Te (sim. Abbrand 20 At.%) noch elementares Mo hinzugefügt, in Mengen, die dem simulierten Abbrand entsprechen, so werden die chemischen Wechselwirkungen von Se und Te mit dem Hüllmaterial erheblich verringert (vgl. Abb. 137, 138).

Versuche mit Pulvermischungen aus Mo-Se und Mo-Te, in Gegenwart von rostfreiem Stahl, haben ergeben, daß durch das Mo die Reaktionen des Se und Te mit dem Stahl verhindert werden. Das bedeutet: Mo-Selenide und Mo-Telluride sind thermodynamisch stabiler als die entsprechenden Cr-Verbindungen. Elementares Mo ist daher in der Lage, bei bestimmten Sauerstoffpotentialen des Brennstoffs (O/M-Verhältnis ≤ 2.00), als Getter für Se und Te zu wirken.

Da Mo in ausreichenden Mengen im Brennstoff vorhanden ist, finden in Gegenwart von unterstöchiometrischem (U,Pu)O₂ keine Reaktionen des Se und Te mit der Stahlhülle statt. Se und Te werden durch das Mo vollständig abgebunden.

Die Zugabe von elementarem Molybdän zu den (MO₂+Cs)- bzw. (MO₂+Se+Te)-Mischungen hatte sowohl bei überstöchiometrischem als auch bei unterstöchiometrischem Oxidbrennstoff eine Abschwächung des Hüllangriffs durch die Spaltprodukte zur Folge. Bei O/M-Verhältnissen des Brennstoffs größer 2.00 reagiert das Mo mit dem Sauerstoff und Cs zu Komplexverbindungen, die nicht stabil sind und ihrerseits wieder mit dem Hüllmaterial reagieren. Bei O/M-Verhältnissen kleiner 2.00 reagiert Mo mit Se und Te zu Mo-Chalkogeniden, die thermodynamisch stabil sind und nicht mit der Hülle reagieren.

Mo wirkt aber nur dann als Se- und Te-Getter, wenn es frei, d.h. ungebunden, im Brennstoff vorliegt. Bei Nachbestrahlungsuntersuchungen wird Mo jedoch - je nach dem O/M-Verhältnis des Brennstoffs - gemeinsam mit Ru, Rh, Tc und Pd in Form von intermetallischen Phasen oder in Form von Mo-Oxid beobachtet. Die intermetallischen Phasen bilden sich nur bei entsprechend hohen Temperaturen (≥ 1000 °C). Es ist deshalb denkbar, daß Mo im Brennstoff an der Phasengrenze zur Hülle - wo die Brennstoff-Temperaturen entsprechend niedrig sind - als Se- und Te-Getter wirkt. Dies gilt besonders für Brennelemente von thermischen Reaktoren, bei denen die Brennstofftemperaturen deutlich kleiner sind als in Brüterbrennelementen.

9.4 Reaktionsverhalten von Sb, Sn, In, Cd, Pd, Rh, Ru in Anwesenheit von Oxidbrennstoff

Die Experimente wurden bei 800 °C/1000 h mit dem austenitischen Stahl 1.4988 durchgeführt. In Gegenwart von stöchiometrischem UO_2 , dem einzeln die Spaltprodukte Antimon, Zinn, Indium, Cadmium, Palladium, Rhodium und Ruthen in Konzentrationen entsprechend einem Abbrand von 20 At.% zugefügt wurden, waren keine chemischen Wechselwirkungen mit dem Hüllmaterial festzustellen. Bei überstöchiometrischem Brennstoff wurden die Oxidationsreaktionen mit der Stahlhülle durch die zugefügten Spaltprodukte nicht beeinflusst. Man kann daher sagen, daß die oben genannten Spaltprodukte - unter diesen Versuchsbedingungen - als verträglich mit dem Hüllmaterial zu betrachten sind.

Auch alle anderen Spaltprodukte bzw. Spaltproduktverbindungen, die im Brennstoff durch die Kernspaltung entstehen, sind mit dem Hüllmaterial verträglich, selbst in sehr hohen Konzentrationen (siehe Abschnitt 6.; [19]).

10. Reaktionsverhalten von teil- und vollsimulierten oxidischen Abbrandsystemen mit rostfreien Stählen

Die Versuche mit einzelnen Spaltprodukten bzw. Spaltproduktgruppen, in Anwesenheit von Oxidbrennstoff, haben gezeigt, daß von den ca. 30 Spaltproduktelementen, die im bestrahlten Brennstoff vorliegen, nur ein kleiner Teil für chemische Wechselwirkungen mit dem Hüllmaterial in Frage kommt; es sind dies die Spaltprodukte Cs, J, Se und Te. Die Reaktionen dieser Spaltprodukte mit der Hülle hängen in unterschiedlicher Weise vom O/M-Verhältnis des Brennstoffs ab.

Um das Reaktionsverhalten aller reaktiven Spaltprodukte in Gegenwart vom Brennstoff gegenüber dem Hüllmaterial kennenzulernen, wurden sie dem UO_2 bzw. $(U,Pu)O_2$ in Konzentrationen, die einem Abbrand von 10 bis 20 At.% entsprechen, zugegeben. Insbesondere sollte untersucht werden, wie sich bei Anwesenheit mehrerer Spaltprodukte die chemischen Wechselwirkungen mit der Hülle überlagern oder eventuell abschwächen.

Die Experimente wurden mit Uranoxid und Mischoxid durchgeführt. Die Temperaturen variierten zwischen 400 und 1000 °C bei Glühzeiten bis 2000 h. Als Hüllmaterialien wurden die rostfreien Stähle 1.4401, 1.4970 und 1.4988 verwendet.

10.1 Herstellung von voll- und teilsimulierten oxidischen Abbrandsystemen

Die teilsimulierten Systeme enthalten nur die reaktiven Spaltprodukte Cs, J, Se und Te. Im vollsimulierten Abbrandsystem sind neben den reaktiven Spaltprodukten nahezu alle während der Kernspaltung gebildeten Spaltprodukte dem Brennstoff in oxidischer oder elementarer Form zugegeben (Tabelle 6). Aufgrund thermodynamischer Abschätzungen sollten das teil- und vollsimulierte Abbrandsystem - bei gleicher Spaltproduktkonzentration und gleichem O/M-Verhältnis des Brennstoffs - das gleiche Reaktionsverhalten gegenüber dem Hüllmaterial zeigen. Elementares Mo wurde den teilsimulierten Systemen nicht zugegeben, da Mo als Getter für Se und Te wirkt. Mo wird in Brennstäben nicht elementar, sondern in Form von intermetallischen Phasen ($O/M < 2.00$) oder von Sauerstoffverbindungen ($O/M > 2.00$) nachgewiesen.

10.1.1 Uranoxid

Während die teilsimulierten Abbrandsysteme ohne thermische Vorbehandlung zum Einsatz kamen, wurden bei den vollsimulierten Abbrandsystemen die Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen (ohne die flüchtigen Spaltprodukte Cs, J, Se und Te) bei 1500 °C/16 h bzw. 1700 °C/12 h unter Argon homogenisiert. Bei diesen Bedingungen wurde kein vollständiges Gleichgewicht der Spaltprodukte untereinander oder mit dem Brennstoff erreicht (außer dem Sauerstoffpotential), was aber für diese Verträglichkeitsuntersuchungen nicht notwendig ist. Auf den Schlifffilmaufnahmen erkennt man nach dem Homogenisieren deutlich die Bildung neuer Phasen im gesinterten UO_2 (Abb. 139, 140). Das gewünschte O/M-Verhältnis des vollsimulierten Abbrandsystems wurde durch das Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffs und die Form der eingesetzten Spaltprodukte (metallisch oder oxidisch) eingestellt.

Mikrosonden- und Röntgenfeinstrukturuntersuchungen der homogenisierten Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen zeigten, daß sich das Nd_2O_3 im UO_2 löst. CeO_2 liegt dagegen hauptsächlich in Verbindung mit ZrO_2 und Ba-Oxid vor (Ba- und Ce-Zirkonate). Pd wird in Verbindung mit Ru und etwas Mo beobachtet. Der überwiegende Teil des Mo scheint nach den Mikrosondenaufnahmen frei, d.h. ungebunden, im UO_2 vorzuliegen (Abb. 145). Zwischen den bei 1500 und 1700 °C homogenisierten Proben ist kein wesentlicher Unterschied festzustellen.

Nach der Homogenisierung wurden die UO_2 -Spaltprodukt-Pellets gemahlen, und die leicht flüchtigen Spaltprodukte Jod (in Form von CsJ), Tellur und Selen hinzugefügt. Cäsium wurde dem verpreßten Pulver als Metall in flüssiger Form zugegeben (Schmelzpunkt: 28 °C).

10.1.2 Mischoxid

Die $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Spaltprodukt-Mischungen wurden bei 1500 °C/15 h und danach bei 1600 °C/1 h unter einer reduzierenden Argon-Wasserstoff-Atmosphäre homogenisiert. Das Mischoxid hatte nach der Glühung ein O/M-Verhältnis von 1.95. Da aber Verträglichkeitsversuche mit unter- und überstöchiometrischem simulierten Abbrandsystemen durchgeführt werden sollten, wurde ein Teil der Proben in einer reinen CO_2 -Atmosphäre bei 900 °C (24 h) wieder aufoxidiert. Das O/M-Verhältnis des Mischoxids wurde dabei von 1.95 auf 2.03 erhöht. Schlifffilmbildaufnahmen des reinen Mischoxids und des simulierten abgebrannten Brennstoffs nach der Glühung, sind in den Abb. 141 - 144 wiedergegeben. Man erkennt sehr deutlich die metallischen und oxidischen Spaltprodukt-Phasen im $(\text{U,Pu})\text{O}_{2+x}$. Beim unterstöchiometrischen Oxid ist der Anteil der metallischen Spaltprodukte im Brennstoff sichtbar größer (Abb. 142) als beim überstöchiometrischen Mischoxid (Abb. 144). Beim überstöchiometrischen Brennstoff liegt ein Teil des Mo als Mo-Oxid vor.

10.2 Reaktionsverhalten von teilsimulierten oxidischen Abbrandsystemen gegenüber austenitischen Stählen

10.2.1 Versuchsergebnisse:

Werden alle reaktiven Spaltprodukte dem Brennstoff gleichzeitig zugegeben, so ist eine Überlagerung der verschiedenen Spaltproduktreaktionen mit dem Hüllmaterial zu beobachten. Der Reaktionsumfang ist erheblich größer als bei den Untersuchungen mit einzelnen dem Kernbrennstoff zugefügten Spaltprodukten. Die chemischen Wechselwirkungen des teilsimulierten Abbrandsystems mit der Hülle sind, neben der Temperatur und Zeit, stark vom O/M-Verhältnis des Brennstoffes sowie der Spaltproduktkonzentration abhängig (Abb. 146-150). Der Reaktionsumfang kann der Tabelle 21 entnommen werden. In Verbindung mit $\text{UO}_{2.08}$ waren die ersten Reaktionen mit dem Stahl 1.4988 bereits bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}/1000\text{ h}$ festzustellen (Abb. 146), mit $\text{UO}_{2.01}$ erst bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}/1000\text{ h}$.

Bei Temperaturen unterhalb $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ kommt es zu homogenen Reaktionen der Spaltprodukte (siehe Anmerkung Seite 39) mit der Hülle, oberhalb $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ finden neben den homogenen Reaktionen auch Korngrenzenreaktionen statt. Durch den Reaktionsverlauf entlang der Korngrenzen wird der Hüllmaterialverband bis in große Tiefen zerstört. Die Reaktionsprodukte sammeln sich in den Korngrenzen an; sie sind die Ursache für den Festigkeitsverlust der Hülle. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten (homogene Reaktionen - Korngrenzenreaktionen) bei niedrigen und hohen Temperaturen soll ausführlicher anhand der beiden teilsimulierten Abbrandsysteme ($\text{UO}_{2.08} + \text{Se} + \text{Te} + \text{Cs} + \text{J}$), die bei 600 und $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegläht wurden, beschrieben werden.

Bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}/1000\text{ h}$ kommt es zu einem homogenen Angriff des Stahls 1.4988 durch die Spaltprodukte (Abb. 148). Bei dieser Temperatur werden die Reaktionen hauptsächlich durch das Se und Te verursacht. Cs reagiert bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ bevorzugt mit dem UO_{2+x} (s. 9.1.1). Die Mikrosonden-Aufnahmen beschreiben den Reaktionsablauf sehr gut (Abb. 151). Im Hüllmaterial bildet sich an der Reaktionsfront eine oxidische Phase, die hauptsächlich aus Cr, Cs und Te besteht (Cs-Chromat, Cr-Tellurid), die etwas Eisen, aber kein Nickel enthält. Die Chromkonzentration in dieser keramischen Phase ist deutlich größer als

Tabelle 21: Reaktionsumfang teilsimulierter Abbrandsysteme mit dem Stahl 1.4988 in Abhängigkeit der Temperatur und des O/M-Verhältnisses des Brennstoffs \bar{L} in μm

Simulierte Spaltprodukte: Se, Te, Cs und J (in Form von CsJ)
 O/M-Verhältnis des Brennstoffs: 2.01; 2.08
 Glühzeit: 1000 h
 Temperatur: 400 bis 800 °C
 Simulierter Abbrand: 10 At.-%
 Hüllmaterial-Innen ϕ : 8 mm

Abbrandsystem	$\text{UO}_{2.01} + \text{Se} + \text{Te} + \text{Cs} + \text{J}$	$\text{UO}_{2.08} + \text{Se} + \text{Te} + \text{Cs} + \text{J}$
Temperatur		
400 °C	-	homogene Reaktionen < 5
500 °C	homogene Reaktionen < 20	homogene Reaktionen < 25
600 °C	homogene Reaktionen < 40	homogene Reaktionen < 60
700 °C	Korngrenzenreaktionen < 70	homogene Reaktionen ~ 70 Korngrenzenreaktionen < 30 $\Sigma = \sim 100$
800 °C	Korngrenzenreaktionen < 100	Korngrenzenreaktionen < 200

im ungestörten Hüllmaterial. An die oxidische Phase anschließend wird - zum UO_2 hin - eine chromfreie, metallische Phase aus Fe und Ni beobachtet. Die metallische Phase besitzt oft eine Faserstruktur, die von oxidischen Reaktionsprodukten durchsetzt ist (Abb. 149, 150). Die Fe-Ni-Phase entsteht infolge Reduktion der Fe-Ni-Spinelle durch das Cr bei abnehmendem Sauerstoffpotential.

Bei gleicher Temperatur und Spaltproduktkonzentration sind in Verbindung mit $\text{UO}_{2.01}$ die chemischen Wechselwirkungen mit dem Stahl deutlich geringer als mit $\text{UO}_{2.08}$. An der Phasengrenze zwischen Brennstoff und Hüllmaterial bildet sich bei niedrigen Temperaturen eine hellgraue Phase, wie sie oft bei Nachbestrahlungsuntersuchungen beobachtet wird. Sie besteht aus Cs, J, Se und Te, sowie geringen Mengen Fe und Ni. An der Reaktionsfront im Hüllmaterial bilden sich Cs-Chromate und Cr-Telluride.

Bei $800\text{ }^\circ\text{C}/1000\text{ h}$ finden bevorzugt Korngrenzenreaktionen mit dem Hüllmaterial statt. In den Korngrenzen konnte mit der Mikrosonde und einem Rasterelektronenmikroskop durch Mikroanalyse Te, Cs und Jod eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 152). Die Spaltprodukte liegen dort gemeinsam mit Cr vor; Fe und Ni sind nicht oder nur in geringem Umfang in den Reaktionsprodukten zu finden. Werden diesem Abbrandsystem noch Mo und Ru zugegeben, entsprechend dem simulierten Abbrand, so finden ebenfalls starke Reaktionen mit dem rostfreien Stahl statt. Die Reaktionsproduktbildung in den Korngrenzen ist jedoch deutlich geringer als ohne Mo und Ru, die Angriffstiefe ist aber etwa 30% größer. Die Zugabe von Mo allein hatte eine Reduzierung der Spaltproduktreaktionen mit der Hülle zur Folge. In den Korngrenzen ist auch hier Cs und Te eindeutig mit der Mikrosonde nachzuweisen (Abb. 153). An der Phasengrenze Hülle-Kernbrennstoff werden im Brennstoff starke Mo- und Cs-Anreicherungen beobachtet. Mo und Cs liegen dort sehr wahrscheinlich in Form von Cs-Molybdat vor [19]. Fe, Cr und Ni diffundieren z.T. aus dem Hüllmaterial und liegen im UO_2 gemeinsam mit Mo und Ru in Form intermetallischer Phasen vor.

Bei Auslagerungstemperaturen oberhalb $800\text{ }^\circ\text{C}$ findet eine starke Hüllmaterialdiffusion (die Hüllmaterialpartikel im Brennstoff enthalten keine Spaltprodukte) in den Brennstoff statt. So waren bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ bereits nach 15 h über den gesamten Probenquerschnitt (8 mm \varnothing) Hüllmaterialpartikel festzustellen. Bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ waren dazu längere Glühzeiten erforderlich (Abb. 154). Die bei Temperaturen bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ gefundenen metallischen Phasen zwischen Brennstoff und

Hüllmaterial diffundieren bei 900 und 1000 °C in den Brennstoff. In Verbindung mit reinem überstöchiometrischem UO_2 war bei 1000 °C selbst nach 1000 h keine Hüllmaterialdiffusion in das UO_2 festzustellen. Mikrosonden-Untersuchungen zeigen, daß die starken chemischen Wechselwirkungen hauptsächlich durch das Cs verursacht werden. Im Hüllmaterial kommt es zu einem Reaktionsbild das dem des Lochfraßes ähnelt.

Diese Ergebnisse zeigen erneut, daß es auch unter isothermen Verhältnissen Reaktionsmechanismen gibt, die zu einer starken Hüllmaterialdiffusion in den Brennstoff Anlaß geben, was normalerweise dem Temperaturgradienten zugeschrieben wird.

Die Versuche mit teilsimulierten Mischoxid-Abbrandsystemen zeigen sehr deutlich die Abhängigkeit der (Cs, J, Se, Te)-Reaktionen mit der Hülle vom Sauerstoffpotential des Brennstoffes (Abb. 155 - 157). In Gegenwart von unterstöchiometrischem Mischoxid ($O/M = 1.97$) reagieren die aggressiven Spaltprodukte selbst bei 800 °C nur sehr schwach mit dem Hüllmaterial. Der Reaktionsumfang ist kleiner 10 µm (Abb. 155).

10.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Ursache für das unterschiedliche Reaktionsverhalten des Hüllmaterials gegenüber dem teilsimulierten Abbrandsystem, in Abhängigkeit von der Temperatur, (homogene Reaktionen-Korngrenzenreaktionen; siehe Tabelle 21) ist das abnehmende Reaktionspotential der Spaltprodukte und des Sauerstoffs mit zunehmender Auslagerungszeit. Bei stark erniedrigten Reaktionspotentialen ist der Verlauf der Reaktionen entlang der Korngrenzen thermodynamisch wahrscheinlicher.

Bei den zu Beginn der Versuche herrschenden hohen Sauerstoffpotentialen bilden sich neben den Hüllmaterialspinellen auch Cs-Molybdate, die bei geringeren Sauerstoffpotentialen wieder zugunsten thermodynamisch stabilerer Chromverbindungen reduziert werden. Die Cs-Molybdate sind z.T. flüchtig und gelangen daher rasch zum Hüllmaterial, um dort zu reagieren. Mo beteiligt sich jedoch primär nicht selbst an den Reaktionen mit der Hülle, es dient lediglich als Sauerstoffträger.

Die reduzierten Hüllmaterialspinnelle (metallische Fe, Ni-Phase) sind deutlich bei den bei 600 und 700 °C geglühten Proben zu erkennen (Abb. 148, 149).

Der Einfluß des freien Mo und Ru auf das Reaktionsverhalten des teilsimulierten Abbrandsystems gegenüber dem Hüllmaterial kommt in Brüter-Brennelementen - bei Brennstofftemperaturen oberhalb 1000 °C - nicht zum Tragen. Das zeigen auch die Experimente mit den vollsimulierten Systemen, bei denen die Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen vor dem Einsatz bei hohen Temperaturen homogenisiert wurden. Mo und Ru liegen dann nicht mehr elementar vor, sondern als intermetallische Verbindung, gemeinsam mit Rh, Pd, und Tc. Der Mo-Gehalt dieser Phase ist vom O/M-Verhältnis des Brennstoffs abhängig, und bei überstöchiometrischem Brennstoff wird ein Teil des Mo oxidisch vorliegen [37].

Überraschend war die Beobachtung, daß Se und Te, in Gegenwart von unterstöchiometrischem Brennstoff und Cs, nicht in gleicher Weise mit der Hülle reagieren als ohne Cs. Bei niedrigen Sauerstoffpotentialen bilden sich relativ stabile Cs-Selenide und Cs-Telluride. Cs besitzt zu Se und Te große chemische Affinität, was sich u.a. darin äußert, daß diese Elemente bereits bei Raumtemperatur heftig miteinander reagieren. Se und Te liegen dann abgebunden im Brennstoff vor und reagieren nicht mehr mit der Stahlhülle. Die Cs-Chalkogenide sind thermodynamisch stabiler als die Fe-, Cr- oder Ni-Chalkogenide. Cs ist aber nicht in ausreichenden Mengen vorhanden, um Se und Te vollständig abzubinden.

Bei höheren Sauerstoffpotentialen des Brennstoffs bilden sich thermodynamisch stabilere Cs-Komplexverbindungen, wodurch das Se und Te wieder freigesetzt werden und mit der Hülle reagieren können.

Die starke Hüllmaterialdiffusion in den Oxidbrennstoff, die oberhalb 800 °C beobachtet wird, ist nur in Anwesenheit der reaktiven Spaltprodukte Cs, J, Se und Te möglich. Bei spaltproduktfreiem Brennstoff war selbst bei 1000 °C keine Hüllmaterialdiffusion in das UO₂ festzustellen, es fand lediglich eine Oxidation der Hülle statt.

Die untersuchten austenitischen Stähle zeigten gegenüber den teilsimulierten oxidischen Abbrandsystemen ein unterschiedliches Reaktionsverhalten, das von der Spaltproduktkonzentration und der Temperatur abhängt. Nach den Versuchsergebnissen ergibt sich keine eindeutige Bevorzugung für einen bestimmten Stahltyp, der den anderen Stählen bezüglich des Verträglichkeitsverhaltens deutlich überlegen wäre (siehe Abschnitt 13.6.1).

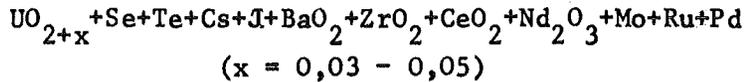
10.3 Reaktionsverhalten von vollsimulierten oxidischen Abbrandsystemen gegenüber rostfreien Stählen

10.3.1 Versuchsergebnisse:

Die Reaktionen der vollsimulierten Abbrandsysteme mit den austenitischen Stählen sind - wie bei den teilsimulierten Abbrandsystemen - stark vom O/M-Verhältnis des Brennstoffs sowie von der Temperatur, der Spaltproduktkonzentration und dem Hüllmaterial abhängig (Abb. 158 - 165; Tabelle 22, 23). Bei unterstöchiometrischen Brennstoffen bilden sich relativ stabile Verbindungen der Spaltprodukte untereinander, und die chemischen Wechselwirkungen mit der Hülle werden dadurch stark verzögert (vgl. Abb. 164, 165). Erste Reaktionen der Spaltprodukte mit den Stählen finden in Gegenwart von überstöchiometrischem Brennstoff ab 400 °C statt (Abb. 158; Tabelle 22).

Tabelle 22: Reaktionsumfang vollsimulierter Abbrandsysteme mit dem Stahl 1.4988 in Abhängigkeit der Temperatur [° in µm]

Simulierter Abbrand: 10 und 20 At.-%
 Temperatur: 400 bis 800 °C
 Glühzeit: 1000 h
 Hüllmaterialinnen-φ: 8 mm



sim. Abbrand Temperatur [°C]	10 At.-%	20 At.-%
400	homogene Reaktionen < 5	homogene Reaktionen < 10
500	homogene Reaktionen ~ 7	homogene Reaktionen ~ 10
600	Korngrenzenreaktionen ~ 16	Korngrenzenreaktionen ~ 25
700	Korngrenzenreaktionen ~ 30	Korngrenzenreaktionen ~ 50
800	Korngrenzenreaktionen ~ 75	Korngrenzenreaktionen ~ 90

Werden die Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen vor dem Einsatz nicht bei hohen Temperaturen (1500 - 1700 °C) homogenisiert, so finden geringere Reaktionen mit den Hüllmaterialien statt als bei den homogenisierten Abbrandsystemen (vgl. Abb. 166, 167). Ein Teil der metallischen Spaltprodukte - besonders Molybdän - wirkt als Getter für Se und Te (O/M < 2.00), sowie für Sauerstoff und Cäsium (O/M > 2.00), wenn sie frei im Brennstoff vorliegen.

Werden dem Kernbrennstoff alle während der Kernspaltung gebildeten Spaltprodukte - nicht aber Cs, J, Se und Te - zugegeben, so sind selbst bei hohen Spaltproduktkonzentrationen (sim. Abbrand 20 At.%) und hohen Versuchstemperaturen (800 °C) keine, durch die Spaltprodukte verursachten, Reaktionen festzustellen (Abb. 168, 169). Es findet bei O/M-Verhältnissen > 2.00 lediglich eine schwache Oxidation des Hüllmaterials statt, ähnlich wie sie mit reinem überstöchiometrischem Brennstoff beobachtet wird, unabhängig davon, ob die Brennstoff-Spaltproduktmischungen homogenisiert wurden oder nicht. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, daß für die beschleunigte Oxidation der Hülle und die beobachteten starken chemischen Wechselwirkungen nur die Spaltprodukte Cs, J, Se und Te verantwortlich sind.

Von den untersuchten Stählen zeigt bei 800 °C/1000 h der Stahl vom Typ 1.4401 (SS 316) ein besseres Verträglichkeitsverhalten gegenüber den vollsimulierten Abbrandsystemen als die Stähle 1.4970 und 1.4988, die sich bei einem simulierten Abbrand von 10 At.-% etwa gleich verhalten (Tabelle 23).

Tabelle 23: Vergleich des Reaktionsumfanges verschiedener austenitischer Stähle in Abhängigkeit des simulierten Abbrandes [$\bar{\text{in}} \mu\text{m}$]

Simulierter Abbrand:	10 und 20 At.-%
Temperatur:	800 °C
Glühzeit:	1000 h
Hüllmaterial:	1.4401, 1.4970, 1.4988
O/M-Verhältnis des Brennstoffs:	~ 2.04
Simulierte Spaltprodukte:	Se, Te, Cs, J, BaO ₂ , CeO ₂ , Nd ₂ O ₃ , Mo, Ru, Pd, ZrO ₂

sim. Abbrand	10 At.-%	20 At.-%
Stahl		
1.4401 (SS 316)	< 60	< 100
1.4970 (12R72HV)	~ 80	~ 100
1.4988	~ 80	< 130

10.3.2 Diskussion der Ergebnisse:

Die Versuchsergebnisse mit den vollsimulierten Abbrandsystemen bestätigen die thermodynamischen Abschätzungen, daß für die Reaktionen mit dem Hüllmaterial nur die reaktiven Spaltprodukte Cs, J, Se und Te verantwortlich sind (vgl. Abb. 166 mit 168). In Gegenwart von überstöchiometrischem Brennstoff finden die ersten Spaltproduktreaktionen mit der Hülle - wie bei den teilsimulierten Abbrandsystemen - ab etwa 400 °C statt (Tabelle 22; Abb. 158). Der Reaktionsumfang mit der Hülle ist bei den vollsimulierten Abbrandsystemen kleiner als bei den teilsimulierten (vgl. Abb. 158-163 mit 146-150). Die chemischen Analysen der verschiedenen Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen, vor und nach den Gleichgewichtsglühungen, haben ergeben, daß durch das Homogenisieren bei ca. 1700 °C das O/M-Verhältnis des Brennstoffs reduziert wird (O/M = 2.08 → O/M ~ 2.04). Ein kleineres O/M-Verhältnis des Brennstoffs

hat aber geringere chemische Wechselwirkungen der reaktiven Spaltprodukte mit dem Hüllmaterial zur Folge, da das Reaktionsverhalten dieser Spaltprodukte stark vom Sauerstoffpotential abhängig ist (Abb. 164, 165).

Die Getterwirkung des freien Mo gegenüber Se, Te, Cs und Sauerstoff war nur bei den nichthomogenisierten Proben festzustellen. Bei Brennstofftemperaturen ≥ 1000 °C bilden sich jedoch intermetallische Phasen aus Mo, Ru, Rh, Pd und Tc ($O/M \leq 2.00$) bzw. Mo-Oxide ($O/M > 2.00$); Mo reagiert dann nicht mehr mit den Spaltprodukten Se und Te.

Bei den nichthomogenisierten vollsimulierten Abbrandsystemen bilden sich bei O/M-Verhältnissen > 2.00 - aus kinetischen und versuchsbedingten Gründen - Zwischenprodukte (Mo-Oxide, Cs-Molybdat), die zu einem späteren Zeitpunkt der Reaktionen, zugunsten thermodynamisch stabilerer Verbindungen mit dem Hüllmaterial, wieder reduziert werden. Durch die erniedrigten Partialdrücke der Spaltprodukte in den Zwischenprodukten werden die Reaktionen mit der Hülle aber stark verzögert. Bei O/M-Verhältnissen < 2.00 wirkt Mo - neben dem Cäsium - als Getter für Se und Te, da die Mo-Chalkogenide thermodynamisch stabiler sind als die Cr-Chalkogenide.

Diese Versuche haben gezeigt, daß bei einer homogenen Verteilung der Spaltprodukte im Brennstoff, auch ohne die Wirkung eines Temperaturgradienten, die reaktiven Spaltprodukte zur Hülle wandern, um mit ihr zu reagieren. Es sollte demnach möglich sein, out-of-pile durch entsprechende Zumischung von Spaltproduktelementen, den chemischen Zustand eines bis zu einem bestimmten Abbrand bestrahlten Brennstabes zu simulieren und ohne Temperaturgradienten das Ausmaß der möglichen Reaktion in einem solchen System zu bestimmen. Die Glühzeiten dafür werden, je nach der Temperatur, verschieden groß sein.

11. Möglichkeiten der Verbesserung des Verträglichkeitsverhaltens von oxidischen Brennstoffen mit austenitischen Stählen

11.1 Einleitung

Gelingt es, das Sauerstoffpotential im Oxid-Brennstab während des Reaktorbetriebes so niedrig zu halten, daß die Cs-verstärkte Oxidation der Hülle nicht stattfinden kann, dann dürfte das größte Verträglichkeitsproblem gelöst sein.

Es gibt zwei Möglichkeiten, das Sauerstoffangebot im Brennstab gering zu halten. Entweder man setzt einen Brennstoff mit einem niedrigen O/M-Verhältnis ein, oder man bringt zusätzlich im Brennstab Getter an, die das Sauerstoffpotential auf einem bestimmten Niveau stabilisieren, bei dem es nicht zu Oxidationsreaktionen mit der Hülle kommt. Beide Methoden verteuern die Brennstabkosten; möglicherweise aber unterschiedlich stark. Auch in ihrer Auswirkung auf das Verträglichkeitsverhalten werden Unterschiede erwartet. Je nach der Anordnung und Auswahl des Getters ist er auch in der Lage, die Spaltprodukte Se und Te abzubinden, was durch ein niedriges Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffs allein nicht erreicht werden kann. Außerdem ist die O/M-Erhöhung des Brennstoffs bei den angestrebten Abbränden von 10 At.% so groß, daß die Oxidation der Hülle nicht zu vermeiden ist, da das Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffs nicht beliebig klein gemacht werden kann.

11.2 Getterauswahl

Als Gettermaterialien eignen sich grundsätzlich alle Stoffe, die eine höhere Affinität zum Sauerstoff haben als die Hülle, dabei aber das Sauerstoffpotential nicht so stark reduzieren, daß sich intermetallische Phasen aus Uran und den Hüllmaterialkomponenten bilden können. Nach den thermodynamischen Daten erfüllen die Metalle Cr, Nb, V und Ti diese Forderung (Abb. 170), d.h. solange im Brennelement noch freies Gettermetall vorliegt, sollte es nicht zu einer Oxidation der Stahlhülle kommen. Auch Uran und Zirkonium erfüllen diese Forderung; bei ihrem Einsatz besteht jedoch die Gefahr der Bildung intermetallischer Phasen. Uran und Zr können daher nur mit Vorbehalt in Betracht gezogen werden.

Nb und Zr besitzen außerdem die angenehme Eigenschaft, stabile Verbindungen mit Te und Se einzugehen, d.h. sie können auch diese Spaltprodukte abbinden. Versuche mit überstöchiometrischem Brennstoff in Gegenwart dieser Gettermetalle (Cr, Nb, V, Ti, Zr, U) haben - bis auf das Chrom - positive Ergebnisse gezeigt. Chrom war zwar in der Lage die Oxidationsreaktionen mit dem Hüllmaterial zu reduzieren, sie sind aber nicht, wie bei den übrigen Gettermaterialien, vollständig verhindert worden [32].

Bestrahlungsversuche mit UO_2 -Cr-Cermetbrennstoff bestätigen die out-of-pile-Ergebnisse mit Chrom. Cr-beschichtete kugelförmige UO_2 -Partikel (Ausgangsstöchiometrie: O/M = 2.005), die in eine Hülle aus Inconel 625 oder Hastelloy X eingepresst waren, liessen nach einem Abbrand von ca. 60 000 MWd/t deutliche Reaktionen mit dem Hüllmaterial erkennen, obwohl Cr im Überschuss (20 - 30 Vol.%) im Brennstoff vorhanden war. Cr ist deshalb kein geeigneter Stabilisator, die chemischen Wechselwirkungen des Abbrandsystems mit der Hülle in dem gewünschten Maße zu unterdrücken [32, 33, 34].

Bei der Verwendung von Gettern spielt auch deren Einbringung in den Brennstab eine Rolle. Sie kann auf verschiedene Weise erfolgen. Eine homogene Verteilung des Gettermaterials im Brennstoff ist bei der jetzigen Brennstoffpellet-Herstellungstechnik nicht möglich. Sie wirkt sich bei den nichtisothermen Verhältnissen im Brennstab auch ungünstig aus. Als Schutz gegen korrosive Angriffe scheint am wirkungsvollsten eine Beschichtung des Brennstoffpellets oder der Hüllrohrinnenoberfläche mit dem Gettermaterial zu sein.

Bei der Verwendung von Zr im direkten Kontakt mit Hülle und Brennstab besteht jedoch - wie bereits erwähnt - die Befürchtung, daß Reaktionen zu intermetallischen Phasen stattfinden, weil das Zr das Sauerstoffpotential zu stark reduziert. Bei der Verwendung von Niob und Titan gibt es dagegen keine Bedenken. Zr sollte daher nur als sogenannt lokaler Getter eingesetzt werden, d.h., in Form von Getterpatronen in einer bevorzugten Stelle im Brennstab. Eine solche bevorzugte Stelle wäre der Übergang Brennstoff/Brutstoff im heißen Teil des Brennstabes. Durch einen lokalen Getter können aber nicht alle Hüllangriffe verhindert werden, wie dies durch eine Beschichtung der Hüllinnenoberfläche oder des Brennstoffpellets der Fall wäre.

11.3 Versuchsergebnisse mit Gettermaterialien

Es wurden umfangreiche Versuche mit der unterschiedlichen Anbringung von Gettern im Brennstab durchgeführt. Eine Nb-Folie, die an die Innenseite der Hülle gelegt wurde (Versuchsordnung Abb. 171), konnte Reaktionen mit dem überstöchiometrischen Brennstoff, dem Spaltprodukte entsprechend einem Abbrand von 10 und 20 At.% zugemischt waren, verhindern. Die Experimente wurden mit teilsimulierten und vollsimulierten oxidischen Abbrandsystemen durchgeführt.

Die Nb-Folie zwischen Brennstoff und Hüllmaterial reduziert das Sauerstoffpotential im Brennstab bis zu den untersuchten Temperaturen von 800 °C ausreichend schnell, sodaß die durch das Cs beschleunigte Oxidation der Hülle verhindert wird. Außerdem werden die Spaltprodukte Se und Te durch das Nb abgebunden; auch bei sehr hohen simulierten Abbränden von 20 At.%. Die Schliffbildaufnahmen zeigen diesen Sachverhalt sehr deutlich (Abb. 172 - 179). Auch im geätzten Zustand sind keine chemischen Wechselwirkungen der Spaltprodukte und des Brennstoffs mit dem Hüllmaterial zu erkennen (Abb. 173, 175, 177). Die starken Reaktionen der unstabilisierten, simulierten Abbrandssysteme mit der Hülle werden in Gegenwart einer Nb-Folie vollständig verhindert. Selbst dann, wenn Brennstoff und Spaltprodukte zwischen die Nb-Folie und das Hüllmaterial gelangen, wie es beim Mischoxid teilweise der Fall war, sind nur sehr schwache oder keine Reaktionen mit dem rostfreien Stahl festzustellen (Abb. 178, 179).

Die Mikrosondenaufnahmen beschreiben sehr deutlich die Getterwirkung der Nb-Folie (Abb. 180). An der Phasengrenze Hüllmaterial-Kernbrennstoff kommt es zu keinen Konzentrationsänderungen von Fe, Cr oder Ni im Hüllmaterial. An der Nb-Folie im Brennstoff liegen die Spaltprodukte Cs, J und Tellur angereichert vor. Welche Verbindungen bei den Reaktionen der Spaltprodukte und des Sauerstoffs mit der Nb-Folie entstanden sind, wurde bei diesen Untersuchungen nicht festgestellt.

Neben dem Nb als Schichtgetter - zwischen Brennstoff und Hüllmaterial - wurden Ti und Zr als sogenannte lokale Getter untersucht. Ti und Zr wurden in Form von Sinterpellets im Brennelement eingesetzt, die keinen direkten Kontakt mit dem Brennstoff hatten (Versuchsordnung Abb. 171). Die Sauerstoffpotentialerniedrigung des Brennstoffes war so nur über die Gasphase möglich. Bei den hohen Reaktionspotentialen, wie sie zu Beginn der out-of-pile Versuche herrschen, läßt sich die Wirksamkeit von Ti und Zr als lokale Sauerstoffgetter aber nur ungenügend ermitteln. Das O/M-Verhältnis des Brennstoffs wird durch das Ti und Zr zwar reduziert, jedoch nicht so schnell, daß auch die durch das Cs beschleunigte Oxidationsreaktionen mit der Hülle verhindert werden (Abb. 181 - 183). Zirkonium zeigt eine bessere Getterwirkung als Titan.

Ähnlich wie Zr kann man auch metallisches Uran als lokalen Getter verwenden. In den Brennstoff wurde eine metallische Uranscheibe eingebracht, die jedoch im Gegensatz zum Zr und Ti direkten Kontakt mit dem Brennstoff, nicht aber mit dem Hüllmaterial hatte. Die Ergebnisse waren mit Uran wesentlich besser als mit Zr und Ti. Die Hüllangriffe konnten fast vollständig verhindert werden (Abb. 184, 185).

Die eingesetzten Gettermaterialien nehmen durch die Sauerstoff- und Spaltproduktreaktionen an Volumen zu. Für eine Hüllrohrinnenbeschichtung ist das nicht von großer Bedeutung. Bei dem Einsatz von lokalen Gettern kann die Reaktion mit dem Sauerstoff dagegen zu einer beträchtlichen Anschwellung der Sinterpellets führen. Unter der Voraussetzung eines 100 % dichten Oxidationsprodukts nimmt Zr, nachdem es zu ZrO_2 aufoxidiert ist, fast 58 % mehr Volumen ein, Ti bei der Oxidation zu TiO_2 (Rutil) ca. 77 %. Das Hüllrohr soll aber während der Oxidation der Getter durch die Volumenzunahme nicht über 0,5% gedehnt werden. Das hat zur Folge, daß die maximale Ausgangsschmierdichte der Zr- und Ti-Sinterpellets 30% (ZrO_2 -Enddichte ca. 50%) bzw. 37% TD (TiO_2 -Enddichte ca. 75%) nicht überschreiten darf [35, 36].

Die Oxidationsversuche mit Ti- und Zr-Pellets an Luft haben außerdem ergeben, daß die Geschwindigkeit der Oxidation beim Zr erheblich schneller ist. So findet eine vollständige Oxidation des Zirkons ab 500 °C, des Titans erst oberhalb 700 °C statt. Durch die erforderliche hohe Einsatztemperatur der Ti-Sinterpellets als Sauerstoffgetter, muß deren Verwendung in einem Brennelement eventuell in Frage gestellt werden [35, 36].

11.4 Diskussion der Versuchsergebnisse mit Gettermaterialien in Oxidbrennstäben

Die Bedingungen, die bei diesen out-of-pile Untersuchungen herrschen, sind relativ ungünstig, um die Wirksamkeit der lokalen Getter zu testen. Bei den Proben mit simuliertem abgebranntem Brennstoff kommt gleich zu Beginn der Verträglichkeitsglühungen das ganze Sauerstoff- und Spaltproduktpotential zur Wirkung. Die Reaktionen mit dem Gettermaterial laufen dann in Konkurrenz mit dem Hüllmaterial ab. Während des Reaktorbetriebes dagegen, fallen die reaktiven Spaltprodukte und der Sauerstoff entsprechend der Abbrandgeschwindigkeit an. Das Reaktionspotential dürfte dort, durch die Wirkung des Getters, immer unter dem für die Hülle notwendigen Potential gehalten werden können. Dies gilt zumindest bei der Beschichtung der Hüllinnenoberfläche mit Niob, wo sogar bei den extrem ungünstigen out-of-pile Bedingungen alle Reaktionen mit der Hülle verhindert werden konnten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß durch geeignete Gettermaterialien im Brennelement die chemischen Wechselwirkungen des abgebrannten Brennstoffs mit dem Hüllmaterial stark verringert oder sogar vollständig verhindert werden können. Als optimale Getter haben sich für die Hüllrohrinnenbeschichtung Nb und als lokaler Getter Zr erwiesen.

Der Einsatz von unterstöchiometrischem Brennstoff stellt für niedrige und mittlere Abbrände ebenfalls ein geeignetes Mittel dar, die Oxidation- und Spaltproduktreaktionen mit dem Hüllmaterial zu reduzieren. Das Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffs kann aber nicht beliebig klein gemacht werden, um auch für höhere Abbrände diese Wirkung zu besitzen. Die untere Grenze wird durch den Pu-Gehalt im Mischoxid und dessen niedrigste Wertigkeit bestimmt. Außerdem ist zu beachten, daß einige wichtige physikalische Materialeigenschaften des Brennstoffs, wie z.B. die Wärmeleitfähigkeit und der Schmelzpunkt, mit abnehmendem O/M-Verhältnis ungünstig beeinflusst werden.

12. Verträglichkeitsverhalten austenitischer Stähle gegenüber karbidischen Abbrandsystemen

Da ein Teil der hier beschriebenen Experimente bereits veröffentlicht wurde [49], soll an dieser Stelle auf eine vollständige Dokumentation der Ergebnisse durch Bildmaterial verzichtet werden.

12.1 Einleitung

Die Untersuchungen mit simulierten abgebrannten Oxidsystemen ergaben, daß es bei höheren Abbränden (~ 10 At.%) stets zu starken chemischen Wechselwirkungen des Brennstoffs und der Spaltprodukte mit den Hüllmaterialien kommt. Das Ausgangssystem kann nicht so gewählt werden, daß die Reaktionen des Abbrandsystems mit der Hülle - während des gesamten Reaktoreinsatzes - nicht die zulässigen Grenzen überschreiten. Soll aber Oxidbrennstoff auch für hohe Abbrände verwendet werden, so ist das nur durch den Einsatz entsprechender Gettermaterialien im Brennstab möglich, wie es im Abschnitt 11 vorgeschlagen wurde.

Die Verbesserung des Verträglichkeitsverhaltens von Oxidbrennstoff mit den Stählen durch diese Maßnahmen hat jedoch eine Verteuerung der Brennstab-Herstellungskosten zur Folge. Es erhebt sich daher die Frage, ob nicht andere keramische Kernbrennstoffe Vorteile gegenüber dem Oxid besitzen, die so groß sind, daß der Nachteil der evt. höheren Herstellungskosten ausgeglichen wird. Als besonders geeignet erscheint karbidischer Brennstoff, da er u.a. eine bessere Wärmeleitfähigkeit und höhere Schwermetалldichte als oxidischer Brennstoff besitzt.

In Bezug auf das Verträglichkeitsverhalten mit den Hüllmaterialien ist die Situation beim Karbid anders als beim Oxid. Das Ausgangssystem, das ist stöchiometrisches Urankarbid oder überstöchiometrisches Uran bzw. Uran-, Plutonium-Karbid und austenitischer Stahl, ist mit Ausnahme von stöchiometrischem UC nach den thermodynamischen Daten nicht stabil (Abb. 9). Genau stöchiometrisches UC ist aber nur sehr schwer herzustellen und kommt deshalb für den großtechnischen Einsatz nicht in Frage. Leicht überstöchiometrisches UC enthält aber als 2. Phase UC₂ und/oder U₂C₃, die ebenso wie das Mischkarbid gegenüber den Hüllmaterialkomponenten thermodynamisch nicht stabil sind. Es werden daher chemische Wechselwirkungen zwischen dem karbidischen Kernbrennstoff und der Hülle von Anfang an stattfinden. I.A. müssen aber thermodynamisch instabile Systeme - wie z.B. UC_{1+x}/Stahl - noch lange nicht für den praktischen Einsatz ungeeignet sein, da die Unverträglichkeitsreaktionen erst oberhalb einer bestimmten Temperatur ablaufen. Unter diesen Umständen stellt die Kinetik der ablaufenden Reaktionen den bestimmenden Faktor für die Lebensdauer dar. Laufen die Reaktionen so langsam ab, daß der Reaktionsumfang entsprechend klein bleibt, so kann man das System als quasi verträglich betrachten. Wichtig ist dabei, daß die Aufkohlung der Stahlhülle unterhalb eines kritischen Wertes bleibt (bei Stählen ca. 0,6 Gew.% C), da es sonst zur Versprödung des Hüllwerkstoffes kommt.

Es gibt gute Gründe für die Annahme, daß in Karbidbrennstäben die Spaltprodukte für den Hüllangriff nur eine geringe Bedeutung haben. Cäsium, das man beim oxidischen Brennstoff als das gefährlichste Spaltprodukt bezeichnen kann, kommt sehr wahrscheinlich in Karbidbrennstäben nicht zur Wirkung, da das für die Cs-Reaktionen notwendige Sauerstoffpotential fehlt. Daher ist auch Natrium als Bindemittel in Karbidbrennstäben mit dem Hüllmaterial verträglich. Aber auch die Spaltprodukte der Sauerstoffgruppe, das sind Tellur und Selen, wie auch die Halogene, sollten in Karbidstäben weniger gefährlich sein, da sie zum UC eine höhere Affinität besitzen als zu UO₂, also leichter Verbindungen mit dem UC eingehen als mit dem UO₂. Das Problem der Verträglichkeit in einem

karbidischen Brennstab bleibt sehr wahrscheinlich hauptsächlich auf die Aufkohlung der Hülle beschränkt. Man hat bisher noch nicht darüber berichtet, daß in bestrahlten Karbidproben Reaktionen zwischen dem Karbidbrennstoff und der Hülle stattgefunden haben, an denen Spaltprodukte maßgeblich beteiligt waren. Bei den beobachteten Hüllangriffen handelte es sich immer um eine Aufkohlung [18, 24].

12.2 Versuchsdurchführung

Die Spaltprodukte wurden in der Menge und Form eingesetzt, wie es in der Tabelle 7 angegeben ist, Der überwiegende Teil der Brennstoff-Spaltprodukt-Mischungen (vollsimulierte Abbrandsysteme) wurde vor dem Einsatz im Lichtbogenofen geschmolzen und anschließend bei 1400 °C über 68 h unter Argon homogenisiert. Danach wurden die Proben gemahlen und die leicht flüchtigen Spaltprodukte wie Jod (in Form von CsJ), Tellur und Selen hinzugefügt. Cs wurde dem verpreßten Pulver in flüssiger Form zugegeben. Das gewünschte C/M-Verhältnis des Brennstoffs wurde durch die Ausgangszusammensetzung des UC und die Form der eingesetzten Spaltprodukte (metallisch oder karbidisch) eingestellt. In einigen Fällen wurde auch freier Kohlenstoff hinzugefügt. Zum Vergleich wurden auch Brennstoff-Spaltprodukt-Mischungen ohne vorheriges Schmelzen und Homogenisieren untersucht. Mit den Spaltprodukten Cs, J, Se und Te wurden auch Verträglichkeitsversuche in hohen Konzentrationen durchgeführt. Ansonsten betrug der simulierte Abbrand 10 und 20 At.%.

Als Hüllmaterialien wurden hauptsächlich die austenitischen Stähle 1.4401, 1.4970 und 1.4988 untersucht. Die Temperaturen variierten zwischen 600 und 900 °C, die Glühzeiten betragen 500 und 1000 h.

V-Legierungen wurden ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse wurden in einem zusätzlichen Bericht genau beschrieben [37].

12.3 Versuchsergebnisse der Experimente mit Karbidbrennstoff

12.3.1 Reaktionen des Karbidbrennstoffs mit den simulierten Spaltprodukten

Mikrosonden- und Röntgenfeinstrukturuntersuchungen der geschmolzenen und/oder homogenisierten Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen zeigten in Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur [9, 38, 39, 40, 48] folgende Phasenbildungen im überstöchiometrischen, karbidischen Abbrandsystem (Abb. 186-188):

- a) Zr reagiert zu Zr-Monokarbid und bildet mit UC ein Mischkristall (feste Lösung).
- b) Mo liegt in Form von $UMoC_2$ -Ausscheidungen vor. Ein geringer Teil löst sich im $(U,Zr)C_{1+x}$.
- c) Die Platinmetalle Ru, Rh und Pd verhalten sich unterschiedlich. Ru und Rh scheiden sich als Komplexkarbide $U_2(Ru,Rh)C_2$ aus; Pd reagiert mit dem $(U,Zr)C_{1+x}$ zu $(U,Zr)Pd_{3-4}$.
- d) Die S.E.-Metalle treten bevorzugt als Di- oder Sesquikarbide in Form von Ausscheidungen auf. Ein Teil löst sich im $(U,Zr)C_{1+x}$.
- e) In welcher Form die Erdalkalimetalle in den homogenisierten Brennstoffproben vorliegen, konnte nicht nachgewiesen werden.
- f) Selen und Tellur reagieren mit dem UC unter Bildung von intermetallischen Phasen und Komplexkarbiden. Se reagiert mit UC zu USE_3 ($<450^\circ C$), USE_2 ($<1000^\circ C$), U_3Se_5 ($>1000^\circ C$) und freiem Kohlenstoff; U_3Se_5 ist bis zu $1600^\circ C$ stabil [39].

Te reagiert mit UC zu UTe_3 ($<700^\circ C$), UTe_{2-x} ($<1000^\circ C$), U_7Te_{12} sowie $U_3Te_4-U_2Te_3$ ($<1200^\circ C$) und U_2TeC_2 ($>1200^\circ C$); die Verbindungen, die oberhalb $1000^\circ C$ entstehen, sind zumindest bis $1400^\circ C$ stabil. Wenn Se neben dem Te in größeren Mengen vorhanden ist, verhindert es die Bildung von U_2TeC_2 . Falls eine Verbindung der Form $U_2Te_{1-y}Se_yC_2$ existiert, ist diese Verbindung nur für kleine y möglich. Te löst sich in geringen Mengen in den Uranseleniden [38].

Darüber hinaus entstanden, sowohl bei den Selen- als auch bei den Tellur-Reaktionen mit UC_{1+x} , noch Komplex-Karbide, die nicht identifiziert werden konnten.

- g) Cäsium und Rubidium liegen zum überwiegenden Teil in elementarer Form im UC vor; ein Teil reagiert mit den Halogenen Jod und Brom.
- h) Jod und Brom reagieren mit den Alkalimetallen unter Bildung von Jodiden und Bromiden. Inwieweit die Halogene auch mit dem UC reagieren, konnte nicht nachgewiesen werden.

Als Folge dieser Reaktionen sollte die Kohlenstoffaktivität bei überstöchiometrischem Urankarbid mit steigendem Abbrand abnehmen [9, 40, 48].

12.3.2 Reaktionsverhalten von spaltproduktfreiem Urankarbid gegenüber austenitischen Stählen

Es hat sich gezeigt, daß die verschiedenen Stahltypen ein durchaus unterschiedliches Aufkohlungsverhalten zeigen. Aufkohlungseffekte konnten bereits bei 600 °C festgestellt werden. Die Reaktionen beschränken sich bis 900 °C hauptsächlich auf die Bildung von Karbidausscheidungen im Hüllmaterial. Die Kohlenstoffaufnahme lag hier zwischen 0,2 und 0,4 Gew.% [8]. Erst oberhalb 900 °C kam es zu katastrophalen Reaktionen, unter bevorzugter Bildung von intermetallischen Phasen der Form $U(Fe,Ni)_2$, besonders bei den Ti-stabilisierten Stählen.

Das Reaktionsverhalten der Stähle 1.4401, 1.4970 und 1.4988 gegenüber dem UC_{1+x} bei 800 °C/1000 h kann man deutlich den Schliffbildaufnahmen entnehmen (Abb. 189-191). Man erkennt gut die vermehrten Karbidausscheidungen im Hüllmaterial an der Phasengrenze zum Urankarbid, die sich bevorzugt entlang der Korngrenzen bilden. Mikrohärteuntersuchungen ergaben für die Stähle 1.4401 und 1.4970 den größten Härteanstieg von etwa 85-90% direkt an der Phasengrenze; die Aufhärtungszone in der Hülle hat eine Tiefe von ca. 400 µm. Der Stahl 1.4988 zeigte einen maximalen Härteanstieg von etwa 40%, die Aufhärtungszone beträgt hier etwa 350 µm (Abb. 192). Die Mikrosondenanalyse der Stahlproben ergab eine bevorzugte Diffusion von Fe und Ni sowie etwas Cr aus dem Hüllmaterial in das UC_{1+x} bis etwa 30 µm (Abb. 193, 194). Im Urankarbid entstanden neue Phasen der Form $U(Fe,Cr)C_2$, sowie $U(Fe,Ni)_2$. Die Komplexkarbidphase entsteht durch Diffusion von Chrom in das UC_{1+x} , wobei die makroskopische Struktur der UC-Körner nicht verändert wurde, sie verfärbten sich lediglich weiß (Abb. 193). Beim Stahl 1.4401 zeigen die Mikrosondenaufnahmen sehr deutlich die Cr-Karbidbildung ($Cr_{23}C_6$) in den Korngrenzen und auf der Hüllmaterialoberfläche (Abb. 194). Beim Stahl 1.4988 war auf der Hüllmaterialoberfläche neben dem Cr-Karbid auch noch Nb-Karbid nachzuweisen (Abb. 194).

In Gegenwart von stöchiometrischem Urankarbid waren bei 800 °C/1000 h weder metallographisch noch mit der Mikrosonde chemische Wechselwirkungen mit den Hüllmaterialien festzustellen.

Auch bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}/1000\text{ h}$ haben keine katastrophalen Reaktionen des UC_{1+x} mit den Stählen stattgefunden [49]. Die erkennbaren Reaktionen beschränken sich auf kleine Zonen im Hüllmaterial und im Karbidbrennstoff ($<30\text{ }\mu\text{m}$). Mikrohäртеuntersuchungen ergaben bei allen Stählen eine Abnahme der Härte in einem Bereich von 60 bis $100\text{ }\mu\text{m}$ von der Phasengrenze (Abb. 195).

Die Härteabnahme der Stähle bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ kommt wahrscheinlich durch die Auflösung der ursprünglich vorhandenen Ausscheidungen TiC , NbC und V(C,N) im Hüllmaterial zustande. Diese Ausscheidungen waren nach den Verträglichkeitsglühungen in der Umgebung der Phasengrenze nicht mehr festzustellen. Offenbar diffundieren Ti, Nb und Vanadin in den Brennstoff und bilden mit dem UC Mischverbindungen.

12.3.3 Reaktionsverhalten von simulierten Spaltprodukten in hohen Konzentrationen in Gegenwart von UC_{1+x} gegenüber austenitischen Stählen

Beim Oxidbrennstoff haben sich die Elemente Cs, J, Te und Se als die Spaltprodukte erwiesen, die das Verträglichkeitsverhalten des Brennstabes bestimmen. Es war deshalb interessant zu erfahren, wie sich diese Spaltprodukte im Karbidbrennstoff gegenüber dem Hüllmaterial verhalten. Es wurden deshalb mit Cs, J, Te und Se Verträglichkeitsuntersuchungen in hohen Spaltproduktkonzentrationen in Gegenwart von UC_{1+x} durchgeführt. Die Gewichtsverhältnisse Spaltprodukte zu UC_{1+x} sind der Tabelle 24 zu entnehmen.

Diese Untersuchungen wurden hauptsächlich mit dem Stahl 1.4988 bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, die Glühzeiten betragen 500 und 1000 h. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in der Tabelle 24 zusammengefaßt.

Tabelle 24: Reaktionen von Cs, CsJ, Jod, Se und Te mit dem Stahl 1.4988 in Gegenwart von UC_{1+x} nach Verträglichkeitsglühungen bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}/500\text{ h}$

Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischung	Spaltprodukt-einwaage [Gew.-%] (sim. Abbrand)	Spaltprodukt-Reaktionen m. dem Stahl (Reaktionsprod.)	Aufhärtungszone in der Stahlhülle [μm]	maximale Härtezunahme [%]
$UC_{1.05}$	-	-	350	40
$UC_{1.05} + \text{Cs}$	33	nein	>500	65
$UC_{1.05} + \text{CsJ}$	80	nein	0-100 100-300	-25 +10
$UC_{1.05} + \text{J}$	67	ja (Cr-Jodid)	0-60 60-100	-10 +10
$UC_{1.05} + \text{Te}$	20	nein	250	25
$UC_{1.05} + \text{Se}$	34	ja (Cr-Selenid)	200	20
$UC_{1.05} + \text{Te} + \text{Se}$	Te:19,5; Se:0,5	nein	250	10
$UC_{1.05} + \text{Te} + \text{Se}$	Se+Te:0,57 (10 At.% Abbr.)	nein	350	15
$UC_{1.05} + \text{Cs} + \text{CsJ} + \text{Te} + \text{Se}$	Cs+CsJ:0,91 (10 At.% Abbr.)	ja (Cr-Jodid)	350	15

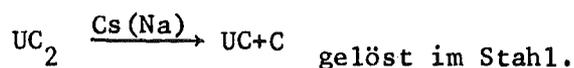
-: Härteabnahme

Bei der Angabe von zwei Werten fand eine Härteabnahme direkt an der Phasengrenze und eine Härtezunahme im Hüllmaterial statt.

12.3.3.1 UC_{1+x} + Cäsium

Nach den Glühungen waren weder metallographisch noch mit der Mikrosonde chemische Wechselwirkungen des (UC_{1+x}+Cs)-Systems mit dem Hüllmaterial festzustellen [49]. Mikrohärteuntersuchungen lassen über eine deutliche Härtezunahme des Hüllmaterials erkennen, die aber der in den Proben, die mit UC_{1+x} geglüht wurden, liegt (Tabelle 24; Abb. 196). In Gegenwart von Cs sind die Karbidausscheidungen im Stahl wesentlich stärker.

Sehr wahrscheinlich liegt der Grund für die schnellere Aufkohlung des austenitischen Stahles durch das UC_{1+x} im schnelleren Transport des Kohlenstoffs über das flüssige Cs zum Hüllmaterial.



Auch bei Versuchen von UC in Gegenwart von Natrium (Na-Bonding) wurden ähnliche Ergebnisse gefunden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Aufkohlung der Hülle, bei Anwesenheit von Cs oder Na, stellt die Lösung des Kohlenstoffs im Cs bzw. Na dar, nicht der Transport zur Hülle bzw. die Kohlenstoffaufnahme [41].

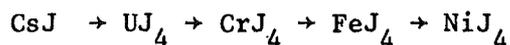
Cäsium ist in Gegenwart von UC mit dem Stahl verträglich. Das Sauerstoffpotential des UC ist zu gering, um Cs-Cr-O-Komplexverbindungen zu erhalten. Die beim Oxidbrennstoff beobachteten starken - vom Sauerstoffpotential abhängigen - Cäsiumreaktionen mit der Hülle finden beim Karbidbrennstoff nicht statt.

12.3.3.2 UC_{1+x} + Cäsiumjodid, Jod

Jod sollte während der Bestrahlung im UC in Form von CsJ vorliegen. CsJ ist in Gegenwart von UC_{1+x} mit dem Hüllmaterial und Kernbrennstoff verträglich. Auch durch Mikrosondenanalysen waren keine chemischen Wechselwirkungen mit dem Stahl festzustellen [49]. Die Schlifffildaufnahmen zeigen eine gleichmäßige Verteilung der Karbidausscheidungen im Hüllmaterial. Mikrohärteuntersuchungen ergeben eine geringe Härteabnahme im Hüllmaterial direkt an der Phasengrenze (Tabelle 24, Abb. 196).

Wird dem Urankarbid elementares Jod zugegen, so finden Reaktionen des (UC+J)-Systems mit dem Stahl statt (Abb. 197), die jedoch geringer sind als mit Jod allein. Die Mikrosondenuntersuchungen ergeben eine bevorzugte Diffusion von Cr aus dem Hüllmaterial aus einer Tiefe von 40 - 50 μm (Abb. 197). Fe und Ni sind an den Reaktionen ebenfalls beteiligt. Im Hüllmaterial wird direkt an der Phasengrenze eine Härteabnahme festgestellt (Tabelle 24, Abb. 196).

In dem untersuchten System aus UC+Jod+Stahl ergibt sich für die möglichen Jodide folgende thermodynamische Stabilität (abnehmend):



Da zu Beginn der Verträglichkeitsglühungen Jod in hohen Konzentrationen in der Probe vorliegt, ist es nicht zu vermeiden, daß sich neben dem Uran- auch Chrom-jodid bildet. Die Uranjodidbildung ist nicht schnell genug, um die Bildung von Cr-Jodid zu verhindern. Während der Bestrahlung im Reaktor fällt Jod entsprechend der Abbrandgeschwindigkeit an; die Jod-Aktivität dürfte dort stets unter der liegen, die zu Hüllmaterialreaktionen erforderlich ist. Da gleichzeitig Cs im Überschuß entsteht, sollte das Jod durch das Cäsium abgebunden werden (CsJ), falls Cs keine stabileren Verbindungen mit anderen Elementen bildet.

12.3.3.3 UC_{1+x} + Te und/oder Se

Bei diesen Untersuchungen sollte herausgefunden werden, ob bei den Reaktionen von Se und Te mit dem Urankarbid Komplexkarbide der Form Se_2UC_2 bzw. Te_2UC_2 entstehen. Te und Se werden dem UC deshalb in Mengen zugegeben, die den genannten Verbindungen entsprechen. Nach [38] soll U_2TeC_2 erst bei Temperaturen oberhalb 1200 °C entstehen. In dem System UC-Se wurde bisher kein Komplexkarbid festgestellt [39].

Wurde dem Karbidbrennstoff Te zugefügt (20 Gew.% Te), so waren nach den Glühungen weder metallographisch (Abb. 199) noch mit der Mikrosonde Reaktionen mit den Hüllmaterialien festzustellen. Mikrohärteuntersuchungen ergeben einen geringeren Härteanstieg im Hüllmaterial direkt an der Phasengrenze als mit spaltproduktfreiem überstöchiometrischem Urankarbid (Tabelle 24, Abb. 202).

Die geringere Aufkohlung der Hülle durch die Zugabe von Te zum UC_{1+x} deutet darauf hin, daß das Kohlenstoffangebot des Systems durch das Tellur verringert wird, was nur durch Bildung von Karbidverbindungen möglich ist. Nach der Literatur [38] sollten bei 800 °C nur intermetallische Phasen der Form UTe_x entstehen und keine Komplexkarbide der Form U_2TeC_2 . Da die Versuche jedoch in abgeschlossenen Systemen, bei Glühzeiten, die 20 bis 100 mal länger waren, durchgeführt wurden, bestand hier offenstichtlich die Möglichkeit, daß auch unter diesen Versuchsbedingungen Komplexkarbide entstehen.

Die Experimente mit dem System UC_{1+x} -Te-Stahl (Fe, Cr, Ni) haben ergeben, daß die Uran-Tellur-Verbindungen thermodynamisch stabiler sind als die Verbindungen mit den Hüllmaterialkomponenten. Außerdem sind die Te-Reaktionen mit dem UC_{1+x} erheblich schneller als die mit dem Hüllmaterial.

Bei der Zugabe von Selen zum Urankarbid (34 Gew.% Se) waren im Stahl graue Ausscheidungen bis in eine Tiefe von ca. 20 µm festzustellen (Abb. 198). Die Mikrosondenuntersuchungen ergaben die Bildung von Chromseleniden, die zu starken Chrom- und Selen-Anreicherungen an der Phasengrenze Anlaß gaben; Fe und Ni sind an den Reaktionen nicht beteiligt. (Abb. 201). Mikrohärteuntersuchungen zeigten eine geringere Aufhärtung des Hüllmaterials als mit spaltproduktfreiem UC_{1+x} (Abb. 202).

Nach der Literatur [39] sollten sich im U-Se-C-System keine Komplexkarbide bilden, sondern nur intermetallische Phasen der Form USE_y . Die Bildung von intermetallischen Phasen hätte die Freisetzung von Kohlenstoff zur Folge ($UC+y \cdot Se \rightarrow USE_y + C$), der dann die Hülle aufkarburieren würde. Da die Härteuntersuchungen aber eine geringere Aufhärtung des Stahles zeigen als nach Reaktionen mit spaltproduktfreiem UC_{1+x} - ähnlich wie beim Tellur - ist dieser Effekt nur durch die Bildung von Karbiden erklärbar, die eine Absenkung des Kohlenstoffpotentials des Systems zur Folge hat. Wie beim Tellur haben sich offenbar auch beim Selen, durch die hier angewandten Versuchsbedingungen, z.T. Verbindungen gebildet, die anderer Natur sind als in der Literatur [38, 39] beschrieben.

In Gegenwart beider Spaltprodukte Se und Te im Karbidbrennstoff (19,5 Gew.% Te; 0,5 Gew.% Se), in Verhältnissen entsprechend der Spaltproduktausbeute, waren weder metallographisch noch mit der Mikrosonde chemische Wechselwirkungen mit dem austenitischen Stahl festzustellen (Abb. 200). Mikrohärteuntersuchungen der Hülle ergaben keine wesentliche Änderung der Härte über den Hüllmaterialquerschnitt (Abb. 202).

Tellur und Selen sind demnach in einem karbidischen Brennstab - auch bei sehr hohen Abbränden - keine reaktiven Spaltprodukte gegenüber den austenitischen Stählen, da sie durch das Urankarbid abgebunden werden. Die Verbindungen von Te und Se mit dem UC sind thermodynamisch stabiler als die mit den Hüllmaterialkomponenten Cr, Fe und Ni.

12.3.4 Reaktionsverhalten von teil- und vollsimulierten karbidischen Abbrandsystemen mit austenitischen Stählen

Es kamen die Spaltprodukte in Konzentrationen zum Einsatz, die einem simulierten Abbrand von 10 und 20 At.% entsprechen (s. Tabelle 7). Untersucht wurde das Verträglichkeitsverhalten der Stähle 1.4401, 1.4970 und 1.4988 gegenüber den simulierten Abbrandsystemen bei 700 und 800 °C und Glühzeiten von 1000 h.

Wurden dem überstöchiometrischen Urankarbid nur die Spaltprodukte Te und Se - entsprechend einem Abbrand von 10 oder 20 At.% - zugegeben, so waren keine Reaktionen mit dem Stahl festzustellen (Abb. 204). Mikrohärteuntersuchungen zeigen eine geringere Härtezunahme der Hülle als durch spaltproduktfreies UC_{1+x} (Tabelle 24, Abb. 207). Auch optisch konnte man die geringere Anzahl von Karbidausscheidungen im Hüllmaterial bei den geätzten Proben deutlich feststellen (vgl. Abb. 203 und 204).

Die Zugabe von CsJ und Cs zum $(UC_{1+x} + Te + Se)$ -System hatte überraschenderweise chemische Wechselwirkungen des teilsimulierten Abbrandsystems mit dem Hüllmaterial zur Folge (Abb. 205). Die Reaktionszone variierte je nach Hüllmaterial zwischen 20 und 25 μm . Die Ausscheidungen im Hüllmaterial entsprechen jenen, wie sie bei der Auslagerung ohne Reaktionspartner unter den gleichen Versuchsbedingungen entstehen. Die Mikrohärtemessungen zeigen, daß in Gegenwart von Cs, J, Te und Se eine geringere Aufkohlung der Hülle stattfindet als durch spaltproduktfreies UC_{1+x} (Abb. 207).

Obwohl CsJ, Cs, Te und Se mit dem Hüllmaterial verträglich waren, wenn sie einzeln dem UC_{1+x} zugegeben wurden, fanden in Gegenwart all dieser Spaltprodukte Reaktionen mit der Hülle statt. Sehr wahrscheinlich wurden die chemischen Wechselwirkungen durch das Jod verursacht, denn Jod war das einzige Element, das in Anwesenheit von UC mit der Hülle reagierte. Mikrosondenuntersuchungen ergaben eine bevorzugte Diffusion von Cr und etwas Fe in das

Urankarbid (Abb. 206). Offenbar bildete sich eine Phase der Form $U(Cr,Fe)C_2$, wie sie auch mit reinem UC_{1+x} beobachtet wurde. Te und Cs liegen z.T. angereichert gemeinsam an der Phasengrenze vor (Abb. 206). Offenbar kam es zur Bildung von Cs-Tellurid. Das würde bedeuten, daß CsJ im UC bei Anwesenheit von Tellur aufgespalten wird. Sehr wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das durch diese Reaktion freigesetzte Jod kann dann mit dem Cr des Hüllmaterials und dem UC reagieren. Mikrohärteuntersuchungen des Hüllmaterials nach Verträglichkeitsglühungen mit den Systemen $UC_{1+x} + Te + Se$ und $UC_{1+x} + Te + Se + Cs + J$ ergaben eine geringere Härtezunahme als mit spaltproduktfreiem UC_{1+x} (Tabelle 24, Abb. 207).

Die Feststellung ist erneut ein Hinweis darauf, daß durch die Spaltproduktreaktionen mit dem UC_{1+x} das Kohlenstoffangebot im System verkleinert wird. D.h., die im überstöchiometrischen Urankarbid vorhandenen Phasen UC_{2-x} und U_2C_3 bilden Komplexverbindungen mit den Spaltprodukten, wodurch das Kohlenstoffpotential der höheren Karbide reduziert wird.

Bei der weiteren Zugabe aller während der Kernspaltung entstandenen Spaltprodukte (vollsim. Abbrandsystem) waren keine Spaltproduktreaktionen mit dem Hüllmaterial festzustellen. Sowohl bei 700 als auch bei 800 °C und Abbränden bis 20 At.% handelte es sich hauptsächlich um eine Aufkohlung der Hüllmaterialien. Lediglich beim Stahl 1.4970 waren bei 800 °C im UC noch Reaktionsprodukte festzustellen. Offenbar handelte es sich dabei um die mehrfach festgestellte $UCrC_2$ -Phase, in der noch etwas Fe gelöst ist, wie sie auch mit UC_{1+x} entsteht [49].

Die Mikrosondenuntersuchungen ließen keine chemischen Wechselwirkungen des vollsimulierten karbidischen Abbrandsystems mit dem Stahl erkennen.

Die Aufkohlung und die Versprödung der Hüllmaterialien durch die Karbidausscheidungen zeigte nach Auslagerungen bei 600 °C den maximalen Härteanstieg. Mit zunehmender Temperatur ging die Härtesteigerung zurück, die Härtezone drang aber dafür bis in größere Tiefen vor. Die Stähle 1.4401 und 1.4988 zeigten bei 700 °C eine geringere Aufhärtung als der Stahl 1.4970, sowohl bei 10 als auch bei 20 At.% Abbrand (Abb. 208). Der Härteanstieg an der Phasengrenze war zwar etwa gleich groß, die vermehrten Ausscheidungen traten aber bis in eine größere Tiefe auf. Bei 800 °C zeigte der Stahl 1.4401 die größte Härtezunahme (Abb. 209).

Zum Vergleich wurden auch Vanadinlegierungen untersucht, deren Ergebnisse in [8] genauer beschrieben sind. Das Verträglichkeitsverhalten der V-Legierungen (VTi3Si1; VZr2Cr15) mit dem simulierten abgebrannten Karbidsystem ist nach ersten Ergebnissen besser als dasjenige der austenitischen Stähle. Eine Bewertung des unterschiedlichen Verträglichkeitsverhaltens von Stählen und Vanadinlegierungen wird erst nach Abschluß der Versuche über die Änderung der mechanischen Eigenschaften infolge von Unverträglichkeitsreaktionen mit dem Brennstoff möglich sein. Da die Vanadinlegierungen bei hohen Temperaturen (> 700 °C) eine bessere Zeitstandfestigkeit besitzen als die austenitischen Stähle, sind sie besonders als Hüllmaterialien für hohe Temperaturen geeignet.

13. Kinetische Auswertung

13.1 Allgemeines

Finden in einem System chemische Wechselwirkungen statt, so strebt das System einen Ausgleich lokaler Potentialunterschiede an. Die Ausgleichvorgänge können solange stattfinden, bis zwischen den verschiedenen Phasen das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird. Dieser Ausgleich erfolgt durch Diffusion. Die Ursachen der Diffusion, d.h. die treibenden Kräfte, lassen sich auf die Gesetze der Thermodynamik zurückführen. Die Thermodynamik beschreibt aber nur die grundsätzliche Möglichkeit eines Ausgleichvorganges. Die tatsächlich ablaufenden Prozesse werden weitgehend durch die Kinetik bestimmt.

Der bei der Diffusion auftretende Stofftransport wird durch die Fickschen Gesetze beschrieben [43]. Das 1. Ficksche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Zahl der Atome bzw. Moleküle dn , die pro Zeiteinheit durch den Querschnitt q senkrecht zur Diffusionsrichtung wandern. Der Massentransport ist dem Konzentrationsgefälle $\partial c / \partial x$ (x = Wegkoordinate), dem Querschnitt q und der Zeit t proportional

$$dn = - D \cdot q \cdot dt \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

D ist der Diffusionskoeffizient, eine für ein bestimmtes System charakteristische Größe, die i.a. konzentrationsabhängig ist und die Dimension $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ hat. In nichtstationären Systemen, in denen der Konzentrationsgradient $\partial c / \partial x$ von der Zeit abhängt, werden Diffusionsprozesse durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

Betrachtet man D als konzentrationsunabhängig, was streng genommen nur für die Selbstdiffusion, in erster Näherung aber auch für viele praktische Fälle der Fremddiffusion zutrifft, so kann man schreiben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Da die Diffusion ein thermisch aktivierter Prozess ist, liefern alle Theorien der Diffusionskoeffizienten einen Boltzmanfaktor. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$D = D_0 \cdot \exp \left(- \frac{Q_A}{R \cdot T} \right)$$

D_0 $\left[\text{cm}^2/\text{s} \right]$ Frequenzfaktor (temperaturunabhängig)

Q_A $\left[\text{cal/mol} \right]$ Aktivierungsenergie der chemischen Diffusion

$R = 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$; allgemeine Gaskonstante.

Die Auswertung des 2. Fickschen Gesetzes ($D = \text{konst.}$) ist unter Festlegung bestimmter Randbedingungen möglich. Es ist durch Anwendung der Gausschen Fehlerfunktion integrierbar. Als spezielle Lösungen des 2. Fickschen Gesetzes seien die Lösungen für das Diffusionsmodell der beiden unendlichen Halbräume (der betrachtete Stoff diffundiert bei $x = 0$ aus dem einen ∞ -Halbraum in den zweiten ∞ -Halbraum) und das der sogenannten Punktquelle (zur Zeit $t = 0$ wird an der Stelle $x = 0$ eine definierte, begrenzte Menge des diffundierenden Stoffes auf einen unendlich ausgedehnten Körper aufgebracht).

Da bei den hier untersuchten Systemen der Diffusions- bzw. Eindringkoeffizient als konzentrationsabhängig angenommen werden muß, ist die Lösung der 2. Fickschen Gleichung jedoch nicht mehr geschlossen darstellbar.

13.2 Auswertungsverfahren

Das unmittelbare Ergebnis einer kinetischen Untersuchung liefert die Änderung der Konzentration mit der Zeit, oder, wenn man die Stelle im Diffusionsmedium an der die Konzentration der eindiffundierenden Elemente gleich Null ist, als die maximale Diffusionstiefe festlegt, die Änderung der maximalen Spaltprodukt-Eindringtiefe mit der Zeit.

Zeitgesetz für
den Hüllangriff

$$x = k \cdot t^n$$

x = Eindringtiefe [cm]
k = Geschwindigkeitskonstante [cm·h⁻ⁿ]
t = Glühzeit [h]

Das primäre Ziel der Untersuchungen ist die Ermittlung der Reaktionsordnung (n) und, daran anknüpfend, die Aufstellung des Geschwindigkeitsgesetzes $x = k \cdot t^n$. Es ist dann möglich die Geschwindigkeitskonstante k ($x^{1/n}/t$) zu bestimmen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten können schließlich die Aktivierungsenergien ermittelt werden. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur T ist nach Arrhenius, in weiten Temperaturbereichen gegeben durch

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q_A}{R \cdot T^2} ; \quad T \text{ [K]}$$

Durch Integration innerhalb des Temperaturintervalls T_1 - T_2 erhält man

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{Q_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Diese Beziehung gestattet es, die Aktivierungsenergie durch Messung der Geschwindigkeitskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen zu berechnen.

Für die ablaufende chemische Reaktion wurde zunächst der Exponent n des Zeitgesetzes $x = k \cdot t^n$ für jeweils eine konstante Temperatur ermittelt. Danach wurde für zusammenhängende Temperaturbereiche, in denen der Exponent n konstant ist, die Geschwindigkeitskonstante $k = x^{1/n}/t$ logarithmisch über $1/T$ aufgetragen, um die Aktivierungsenergie Q_A und K_0 bzw. D_0 zu erhalten. Der Quotient ($x^{1/n}/t$) soll hier Eindringkoeffizient der chemischen Diffusion genannt werden.

Für $n = 0,5$, d.h. bei Vorliegen eines parabolischen Zeitgesetzes, stellt Q_A die tatsächliche Aktivierungsenergie für die chemische Diffusion dar. Bei $n \neq 0,5$ ist Q_A hier lediglich eine Rechengröße, der kein einheitlicher Reaktionsmechanismus zugrunde liegen kann (gestörte Systeme).

Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und damit der Aktivierungsenergie nach der hier angewandten Methode setzt voraus, daß für das Diffusionssystem das Modell der beiden unendlichen Halbräume gilt. Dieses Modell gilt sicherlich für kurze Glühzeiten. Für sehr lange Glühzeiten trifft auf das Diffusionssystem das Modell der Punktquelle zu [50].

Die maximale Reaktionstiefe wurde an zylindrischen Proben ermittelt. Das bedeutet, daß die so ermittelten Spaltprodukteindringtiefen kleiner sind als diejenigen, die man bei Versuchen mit Systemen mit eindimensionaler Konzentrationsänderung erhalten würde. Für sehr große Eindringtiefen müßte daher eine Korrektur der Meßwerte durchgeführt werden. Korrigiert man die radial gemessenen Reaktionszonen nicht, so beträgt der Fehler bei der Ermittlung der Eindringtiefen bei Proben mit einem Innendurchmesser von $400 \mu\text{m}$ etwa 5%. I.a. liegen die Reaktionstiefen deutlich unter den angegebenen Werten, eine Korrektur der Meßwerte ist deshalb nicht erforderlich.

Die maximalen Spaltprodukteindringtiefen im Hüllmaterial wurden durch geeignete metallographische Präparation der Proben nach dem Glühen sichtbar gemacht und unter dem Lichtmikroskop ausgemessen.

Da Spaltproduktreaktionen mit dem Hüllmaterial nur in Gegenwart von oxidischem, nicht aber bei karbidischem Brennstoff stattfinden, beschränkt sich die kinetische Auswertung auf Oxidsysteme und darüber hinaus auf einige wichtige Spaltproduktreaktionen.

13.3 Kinetik der Korngrenzenkorrosion von austenitischen Stählen durch Cs_2CO_3 und CsOH

Untersucht wurde die Kinetik des Hüllmaterialangriffs der austenitischen Stähle 1.4401, 1.4970, 1.4981 und 1.4988 durch Cs_2CO_3 und von 1.4988 durch CsOH. Die Temperaturen variierten zwischen 500 und 800 °C bei Glühzeiten bis zu 3000 h.

Versuchsergebnisse:

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen sind der Tabelle 25 zu entnehmen. Für 650 °C sind die Zeitgesetze des Hüllangriffs für die verschiedenen Stähle in Abb. 210 wiedergegeben.

Die Auswertung zeigt, daß in bestimmten Temperaturbereichen der Hüllangriff näherungsweise nach einem parabolischen Zeitgesetz verläuft, d.h. ein einheitlicher Diffusionsvorgang den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Nach Tabelle 25 ist bei niedrigen Temperaturen (500 - 600 °C) für den Hüllangriff des Stahles 1.4988 durch Cs_2CO_3 und CsOH ein Zeitgesetz mit dem Exponenten $n \approx 0,33$ gültig.

Der temperaturabhängige Eindringkoeffizient $(x^2/t)_{1h}$ für die Reaktion mit Cs_2CO_3 läßt sich für die Stähle 1.4970 und 1.4988 wie folgt darstellen ($t \leq 1000$ h):

$$\underline{1.4970 + \text{Cs}_2\text{CO}_3} : \frac{x^2}{t} = 11,6 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{95\,100}{R \cdot T}\right); \quad 700 - 750 \text{ °C}$$

$$\underline{1.4988 + \text{Cs}_2\text{CO}_3} : \frac{x^2}{t} = 1,6 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{19\,700}{R \cdot T}\right); \quad 650 - 800 \text{ °C}$$

Bei den Untersuchungen mit Cs_2CO_3 und CsOH war generell festzustellen, daß der Hüllangriff stark vom Vorbehandlungszustand der Stähle abhängt. Der Reaktionsumfang ist dabei eine Funktion der Kaltverformung, der Auslagerungstemperatur, der Korngröße und der Ausscheidungen in den Korngrenzen. Die Übertragung der kinetischen Ergebnisse auf einen Stahl des gleichen Typs, aber anderer Vorbehandlung ist deshalb nur bedingt möglich.

Tabelle 25: Zeitgesetz der Cs_2CO_3 - bzw. CsOH -Reaktionen mit verschiedenen austenitischen Stählen ($x = k \cdot t^n$; $t \leq 1000$ h; x [μm]; t [h])

Hüllmaterial	Spaltprodukt- Verbindung	Temperatur	Exponent n	1/n	Konstante k [$\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-n}$]
1.4401	Cs_2CO_3	650 °C	0,75	1,33	1,8
1.4970	Cs_2CO_3	650 °C	0,34	2,94	11,0
	Cs_2CO_3	700 °C	0,56	1,78	4,2
	Cs_2CO_3	750 °C	0,56	1,78	14,0
1.4981	Cs_2CO_3	650 °C	0,67	1,49	2,7
1.4988	Cs_2CO_3	600 °C	0,33	3,03	11,5
	Cs_2CO_3	650 °C	0,66	1,51	3,6
	Cs_2CO_3	700 °C	0,66	1,51	4,7
	Cs_2CO_3	800 °C	0,57	1,75	22,5
	CsOH	500 °C	0,33	3,03	22,0
	CsOH	600 °C	0,67	1,49	22,0

Die Cs_2CO_3 - bzw. CsOH -Konzentration betrug einheitlich ca. 0,25 g pro 1 cm^2 Hüllmaterial-Oberfläche.

13.4 Kinetik der Cäsium-Reaktionen mit dem Stahl 1.4988 in Gegenwart von Oxidbrennstoff

Der simulierte Abbrand betrug einheitlich 10 At.% (0,84 Gew.% Cs), das O/M-Verhältnis des Brennstoffs 2,01 und 2,08. Die Temperaturen variierten zwischen 600 und 800 °C, die Glühzeiten zwischen 144 und 1000 h.

Versuchsergebnisse:

Die Versuchsergebnisse kann man der Tabelle 26 entnehmen. Der Exponent n des Zeitgesetzes wurde in Abb. 211 als Funktion der Auslagerungstemperatur aufgetragen; n ist stark temperaturabhängig. Bei Temperaturen bis 700 °C ist $n \approx 0,5$ (parabolisches Zeitgesetz), oberhalb 700 °C variiert n - je nach dem O/M-Verhältnis des Brennstoffs - zwischen 0,2 bis 0,3 (Abb. 211).

Der temperaturabhängige Eindringkoeffizient $(x^2/t)_{500h}$ läßt sich für das System 1.4988 + UO_{2.01}+Cs wie folgt darstellen:

$$\frac{x^2}{t} = 1,89 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{21\,700}{R \cdot T}\right); \quad 600 - 700 \text{ °C}$$

Der Reaktionsumfang der (UO_{2+x}+Cs)-Reaktionen mit dem Stahl 1.4988 ist generell vom O/M-Verhältnis des Brennstoffs, von der Temperatur, der Zeit und dem Cs-Angebot abhängig. Der Tabelle 26 kann man entnehmen, daß oberhalb eines bestimmten O/M-Verhältnisses (O/M \approx 2.08) ein größeres Sauerstoffpotential (O/M \approx 2.30) nicht zu größeren Cs-Eindringtiefen führt (gleiches n und k). Bei großen Sauerstoffpotentialen ist der maximale Reaktionsumfang - bei einer bestimmten Temperatur - allein von der Cs-Konzentration abhängig. Eine Erhöhung der Temperatur hat nur dann eine Vergrößerung des Reaktionsumfangs zur Folge, wenn bei höherer Temperatur andere Reaktionsprodukte stabil sind.

Tabelle 26: Zeitgesetz der (UO_{2+x}+Cs)-Reaktionen mit dem austenitischen Stahl 1.4988

$$x = k \cdot t^n ; x \text{ [}\mu\text{m]} ; t \text{ [h]}$$

$$144 \text{ h} \leq t \leq 1000 \text{ h} ;$$

Cs-Konzentration: 0,84 Gew.% Cs (sim. Abbrand 10 At.%)

O/M-Verhältnis des UO _{2+x}	Temperatur [°C]	Exponent n	1/n	Konstante k [μm·h ⁻ⁿ]
2.01	600	0.50	2.00	0.5
	700	0.48	2.08	0.95
	800	0.19	5.26	8.5
2.08	600	-	-	-
	700	0.50	2.00	2
	800	0.29	3.45	18
2.30	600	-	-	-
	700	-	-	-
	800	0.29	3.45	18

(-) Bei diesen Temperaturen fanden bei Glühzeiten von 1000 h keine Reaktionen statt.

13.5 Kinetik der Tellur- und Selen-Reaktionen mit austenitischen Stählen

Es wurden die Stähle 1.4970 und 1.4988 bei Temperaturen zwischen 300 und 900 °C und Glühzeiten bis 3000 h untersucht. Selen und Tellur kamen unverdünnt zum Einsatz. Die Spaltprodukteindringtiefen sind in Abb. 79, 80 und 105 wiedergegeben.

Versuchsergebnisse:

Die Ergebnisse der Auswertung des Hüllmaterialangriffs durch Te und Se sind in Abb. 212 und 213 bzw. in Tabelle 27 wiedergegeben. Die Auftragung der maximalen Spaltprodukt-Eindringtiefen im Hüllmaterial in Abhängigkeit der Temperatur läßt deutlich erkennen, daß der Reaktionsumfang zunächst mit \sqrt{t} zunimmt ($t < 1000$ h), nach Glühzeiten oberhalb 1000 h z.T. aber eine Abweichung vom \sqrt{t} -Gesetz stattfindet (Abb. 212). Der Exponent n des Zeitgesetzes $x = k \cdot t^n$ ändert sich bei allen Temperaturen ab einer bestimmten Glühzeit zu kleineren Werten ($n < 0,5$). Je höher die Temperatur des Systems ist, desto kürzer ist i.a. die Zeit bei der der Übergang von einem parabolischen Zeitgesetz ($n = 0,5$) zu einem anderen Zeitgesetz festgestellt werden kann (Tabelle 27).

Die chemischen Wechselwirkungen von Selen mit den Stählen sind bis 800 °C deutlich stärker als die von Tellur. Oberhalb 800 °C kehren sich die Verhältnisse um (siehe 8.8.2), da durch die Koagulation der Reaktionsprodukte an den Korngrenzenzwickeln die Se-Eindringtiefe abnimmt.

Die temperaturabhängigen Te- und Se-Eindringkoeffizienten (x^2/t) sind für die Stähle 1.4970 und 1.4988 in Abb. 213 dargestellt.

Tabelle 27: Zeitgesetz der Tellur- und Selen-Reaktionen mit austenitischen Stählen

$$x = k \cdot t^n; \quad x \text{ [}\mu\text{m]}; \quad k \text{ [}\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-n}\text{]}; \quad t \text{ [h]}$$

Hüllmaterial/ Spaltprodukt	Temperatur [°C]	Gültigkeit des Zeitge- setzes [h]	Exponent n	1/n	Konstante k
1.4970/Te	400	≤ 2000	0.5	2.00	2.9
	500	≤ 2000	0.48	2.08	7.5
	600	≤ 2000	0.42	2.38	22
	700	≤ 2000	0.45	2.22	34
	800	≤ 2000	0.27	3.70	120
1.4988/Te	400	< 1000	0.45	2.22	0.5
	400	1000-3000	0.45	2.22	0.5
	500	< 500	0.40	2.50	2.7
	500	500-3000	0.30	3.33	5.7
	600	< 1000	0.42	2.38	7.5
	600	1000-3000	0.15	6.66	50
	700	< 144	0.41	2.44	19
	700	144-3000	0.24	4.17	43
	800	< 144	0.10	10	97
	800	144-3000	0.43	2.32	16
1.4988/Se	400	≤ 1000 h	0.53	1.88	0.72
	500	≤ 500 h	0.53	1.88	2.9
	600	≤ 1000 h	0.50	2.00	9.5
	700	≤ 1000 h	0.46	2.17	18
	800	≤ 50 h	0.37	2.70	42
	800	144-3000 h	0.20	5.00	70

13.6 Kinetik des Hüllmaterialangriffs von 1.4988 in teil- und vollsimulierten oxidischen Abbrandsystemen

Der simulierte Abbrand betrug 10 und 20 At.%, das O/M-Verhältnis des Brennstoffs 2.01 und 2.08. Als Hüllmaterial wurden die austenitischen Stähle 1.4401, 1.4970, 1.4981 und 1.4988 verwendet. Die Temperaturen variierten zwischen 400 und 1000 °C, die Glühzeiten zwischen 50 und 2000 h. Bei allen Proben einer Versuchsserie wurde die Brennstoff- und Spaltproduktkonzentration pro Hüllmaterialoberfläche konstant gehalten.

Bei diesen Untersuchungen sollte - neben der Kinetik des Hüllmaterialangriffs - herausgefunden werden, ob es eine Grenztemperatur und Zeit gibt, oberhalb der der Reaktionsumfang allein durch das Spaltproduktangebot bestimmt wird. Außerdem sollte ein Vergleich des Verträglichkeitsverhaltens der verschiedenen austenitischen Stähle durchgeführt werden.

13.6.1 Teilsimulierte Abbrandsysteme

Die Spaltprodukteindringtiefen in die verschiedenen Stähle sind als Funktion der Temperatur und Glühzeit in den Abb. 214 und 215 wiedergegeben. Ab 2000 h Glühzeit ist praktisch keine Zunahme des Reaktionsumfanges bei der Temperaturerhöhung von 800 auf 1000 °C festzustellen (Abb. 214), d.h. die Reaktionsprodukte befinden sich im Gleichgewicht und sind in dem untersuchten Temperaturbereich stabil.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen ergeben auch hier wieder, wie bei den vorangegangenen Systemen, eine starke Abhängigkeit des Exponenten n des Zeitgesetzes von der Temperatur und Glühdauer (Abb. 216). Bei Temperaturen bis 700 °C gilt für den Hüllangriff ein parabolisches Zeitgesetz. Zwischen 700 und 800 °C ändert sich der Exponent n stark zu kleineren Werten und beträgt zwischen 800 und 1000 °C zwischen 0,2 und 0,3 (Abb. 216). In dem Temperaturbereich 800 bis 1000 °C und bei Glühzeiten oberhalb 2000 h ist der Exponent n sogar Null.

Für den Hüllangriff erhält man die in Abb. 217 und 218 angegebene Temperaturabhängigkeit für den Spaltprodukt-Eindringkoeffizienten (x^2/t). Der Reaktionsumfang ist - neben der Temperatur und Zeit - vom O/M-Verhältnis des Brennstoffs und von der Spaltproduktkonzentration abhängig.

Das Verträglichkeitsverhalten der verschiedenen austenitischen Stähle gegenüber dem simulierten System ist nahezu gleich, d.h. die Unterschiede im Reaktionsumfang betragen z.B. bei 750 °C/1000 h und einem simulierten Abbrand von 10 At.% maximal 45 µm (+ 15%) (Abb. 215). Bei 20 At.% Abbrand oder geringerer Temperatur (< 750 °C) sind die Unterschiede noch kleiner. Mit Ausnahme des Stahles 1.4970 (T > 700 °C) ist der Reaktionsumfang bei 20 At.% simuliertem Abbrand größer als bei 10 At.%.

13.6.2 Vollsimulierte Abbrandsysteme

Der Reaktionsumfang der vollsimulierten oxidischen Abbrandsysteme mit dem Stahl 1.4988 ist insgesamt geringer als bei den teilsimulierten Abbrandsystemen (vgl. Abb. 217 mit 219). Die Spaltprodukteindringtiefe hängt vom simulierten Abbrand ab, sie nimmt mit steigender Spaltproduktkonzentration zu (Abb. 219). Für die Ermittlung des temperaturabhängigen Eindringkoeffizienten (x^2/t) wurde für den Temperaturbereich 500 - 700 °C ein parabolisches Zeitgesetz angenommen (Abb. 219).

Die Aktivierungsenergien für die Reaktionen der vollsimulierten Abbrandsysteme mit dem Stahl 1.4988 entsprechen ungefähr denen der teilsimulierten Systeme (vgl. Abb. 217 und 219).

Daß bei den vollsimulierten Abbrandsystemen bei gleichen angegebenen O/M-Verhältnissen und Hüllmaterialdurchmessern der Hüllangriff geringer ist als bei den teilsimulierten Systemen, hat seinen Grund offenbar in den unterschiedlichen Sauerstoffpotentialen der verschiedenen Systeme. Da die vollsimulierten Systeme vor dem Einsatz bei hohen Temperaturen (1500 - 1700 °C) homogenisiert wurden, hat sich das Sauerstoffpotential erniedrigt, d.h. es entspricht nach dem Glühen nicht mehr einem O/M von 2.08 sondern etwa 2.04. Die Spaltproduktkonzentration sollte nicht die Ursache für das unterschiedliche Reaktionsverhalten sein, da für den Hüllangriff nur die Spaltprodukte Cs, J, Te und Se verantwortlich sind, deren Konzentration in beiden Systemen aber gleich groß war. Nicht ganz auszuschließen ist, daß ein Teil des Mo mit den aggressiven Spaltprodukten und dem überschüssigen Sauerstoff reagierte, wodurch die Reaktionen mit dem Hüllmaterial ebenfalls reduziert werden.

13.7 Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse der kinetischen Auswertung

Die Versuchsergebnisse zeigen eindeutig, daß für die Reaktionen der Spaltprodukte mit den austenitischen Stählen Mindesttemperaturen von ca. 500 °C erforderlich sind, damit überhaupt meßbare chemische Wechselwirkungen stattfinden. Im Temperaturbereich von 500 - 700 °C verläuft der Hüllangriff in nahezu allen Fällen nach einem parabolischen Zeitgesetz ($n = 0,5$), d.h. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Reaktionsablauf ist die Diffusion der Spaltprodukte in das Hüllmaterial. Oberhalb 700 °C ändert sich der Exponent n des Zeitgesetzes $x = k \cdot t^n$ von 0,5 (parabolisch) zu kleinen Werten (0,2 bis 0,3). Nach sehr langen Glühzeiten (≥ 2000 h) ist teilweise keine Zunahme der Reaktionstiefe mit der Temperatur oder Glühdauer festzustellen ($n = 0$).

Die Änderung des Exponenten n des Zeitgesetzes zu kleineren Werten mit zunehmender Glühzeit hat seine Ursache in der Annäherung des Systems an den Gleichgewichtszustand.

Die Potentialunterschiede der verschiedenen Phasen im Probeninnern und im Hüllmaterial nehmen mit der Glühzeit ab und damit auch die Triebkräfte der Diffusion. Das Diffusionssystem strebt - nachdem die reaktiven Elemente verbraucht sind - den Gleichgewichtszustand an. Die Veränderungen im Reaktionsumfang, bis zur Gleichgewichtseinstellung, erfolgen durch Diffusion, auch dann wenn $n \neq 0,5$ beträgt.

Eine Temperaturerhöhung hat unter diesen Bedingungen nur dann eine Veränderung im Reaktionsumfang zur Folge, wenn die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte von der Temperatur abhängig ist, wie es teilweise beim Tellur und Selen der Fall ist. Da bei hohen Temperaturen der Gleichgewichtszustand nach kürzeren Zeiten erreicht wird, erfolgt die Änderung des Exponenten n von 0,5 zu kleineren Werten mit zunehmender Temperatur in kürzeren Zeiten.

Cs₂CO₃-CsOH

Die einzigen Systeme, bei denen auch bei Temperaturen unterhalb 700 °C und kurzen Glühzeiten Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz für den Hüllangriff festzustellen waren ($n \approx 0,33$), sind 1.4988+Cs₂CO₃ bzw. CsOH (siehe Tabelle 25). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Zunahme des Reaktionsumfanges mit der Zeit scheint kein einheitlicher Diffusionsvorgang zu sein, für den der Exponent $n = 0,5$ betragen müßte. Da die Reaktionen von Cs₂CO₃ und CsOH mit den austenitischen Stählen bevorzugt entlang den Korngrenzen ablaufen, ist der Grund für dieses Verhalten im Gefüge und der Korngrenzenstruktur des Hüllmaterials zu suchen. Da die entlang der Korngrenzen in das Hüllmaterial eindiffundierenden Atome bzw. Moleküle nicht nur senkrecht zur Oberfläche vordringen, sondern auch parallel dazu, ist bei kleinen Diffusionsgeschwindigkeiten, d.h. bei niedrigen Temperaturen, eine Abweichung vom \sqrt{t} -Gesetz zu erwarten. Hinzu kommt, daß neben Korngrenzen - auch Volumendiffusion stattfindet. Aus der Literatur [44, 45] ist bekannt, daß unter bestimmten Bedingungen der Hüllangriff durch Korngrenzenreaktionen vom parabolischen Zeitgesetz abweicht. Dies gilt besonders für Systeme bei denen zwischen den Korngrenzen und dem Korn ein intensiver Konzentrationsaustausch stattfindet. Für diesen Fall ist die Eindringtiefe x proportional $t^{1/4}$.

Die unterschiedlichen Zeitgesetze für den Hüllangriff durch Cs₂CO₃ und CsOH bei den Stählen 1.4401, 1.4981 und 1.4988 gegenüber dem Stahl 1.4970 bei 650 °C (s. Abb. 210) haben ihren Grund offenbar in der unterschiedlichen Korngröße des Hüllmaterials. Die Hüllmaterialkörner sind beim 1.4970 deutlich kleiner als die der übrigen Stähle. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Te und Se gefunden. Inwieweit die Ausscheidungen in den Korngrenzen einen Einfluß auf den Reaktionsablauf haben, konnte nicht geklärt werden. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Stähle äußert sich auch in den Aktivierungsenergien. Sie betragen beim 1.4970 ca. 95 kcal/mol, bei den übrigen Stählen ca. 20 kcal/mol.

Tellur, Selen

Neben den bereits erwähnten Gründen für die Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz für den Hüllangriff durch Spaltprodukte, können auch hier, wie beim Cs_2CO_3 und CsOH , durch bevorzugte Korngrenzenreaktionen des Te und Se bei höheren Temperaturen (s. Abschnitt 8.7; 8.8) Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz entstehen. Bei tiefen Temperaturen findet ein homogener Hüllangriff durch das Te und Se statt (s. S. 39), bei hohen Temperaturen überlagert sich diesem Angriff eine ausgeprägte Korngrenzendiffusion. Der Grund ist in der Te- bzw. Se- und Cr-Aktivität zu sehen. Bei hohen Temperaturen sinkt die Te- bzw. Se-Aktivität an der Reaktionsfront relativ schnell ab. Die weiteren Reaktionen von Te und Se mit den Stählen erfolgen dann bevorzugt entlang den Korngrenzen, da dort eine größere Cr-Aktivität herrscht als an der stark chromverarmten Reaktionsfront. Es kommt in den Korngrenzen zu einem selektiven Hüllangriff unter Bildung von Cr-Chalkogeniden.

Simulierte Abbrandsysteme

Der Reaktionsumfang des Hüllangriffs in den simulierten Abbrandsystemen ist bei langen Glühzeiten (≥ 1000 h) vom Spaltproduktangebot abhängig, da für diese Versuchsbedingungen auf das Diffusionssystem das Modell der Punktquelle zutrifft. Das äußert sich deutlich bei den simulierten Abbrandsystemen, bei denen der Abbrand variiert wurde (Abb. 217 - 219). Bei kurzen Glühzeiten sind dagegen keine großen Unterschiede im Reaktionsumfang festzustellen (Modell der beiden unendlichen Halbräume).

Die Spaltproduktkonzentration im System kann aber nicht nur durch den simulierten Abbrand allein, sondern auch durch den Hüllrohr-Innendurchmesser und die Brennstoffdichte beeinflusst werden. Mit dem Durchmesser steigt das Angebot an reaktiven Elementen je Einheit der Hüllfläche linear an, und damit auch der Reaktionsumfang. Aber auch das unterschiedliche O/M-Verhältnis des Brennstoffs (2.01, 2.08) ist die Ursache für die verschiedenen Spaltprodukteindringtiefen in den Stahl (Abb. 217).

Vergleicht man das Reaktionsverhalten der verschiedenen austenitischen Stähle mit dem simulierten Abbrandsystem, so ergibt sich bei einem Abbrand von 10 At.% für den Stahl 1.4988 das beste und für den Stahl 1.4970 das schlechteste Verträglichkeitsverhalten. Die beiden Stähle 1.4401 und 1.4981 liegen dazwischen. Bei einem simulierten Abbrand von 20 At.% zeigen die beiden Stähle 1.4970 und 1.4981 oberhalb 600°C ein besseres Verträglichkeitsverhalten als die Stähle 1.4401 und 1.4988.

Nach diesen Versuchsergebnissen ergibt sich keine eindeutige Bevorzugung für einen bestimmten Stahltyp, der den anderen austenitischen Stähle bezüglich des Verträglichkeitsverhaltens deutlich überlegen wäre.

Hinsichtlich kritischer Betriebsbedingungen eines Brennelementes unter Reaktoreinsatz, wie hohe Hüllmaterialtemperaturen als auch hohe Spaltproduktkonzentrationen, zeigt der Stahl 1.4981 jedoch insgesamt ein etwas besseres Verträglichkeitsverhalten gegenüber dem simulierten abgebrannten Oxidsystem als die übrigen austenitischen Stähle. Aus diesen Gründen wäre bei der Auswahl eines geeigneten Hüllmaterials-anhand dieser Versuchsergebnisse-dem austenitischen Stahl 1.4981 der Vorzug zu geben.

Die Aktivierungsenergien für die chemische Diffusion sind bei vergleichbaren Versuchsbedingungen für die teil- und vollsimulierten Abbrandsysteme etwa gleich groß (ca. 22 kcal/mol). Sie entsprechen ungefähr denen, die bei den $(\text{UO}_{2+x} + \text{Cs})$ -Reaktionen ermittelt wurden. Das deutet darauf hin, daß der Hüllangriff in diesen Systemen durch ähnliche chemische Wechselwirkungen verursacht wird. Offenbar ist das Cs in Gegenwart von überstöchiometrischem Brennstoff für die Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich. Cs war oft das einzige Spaltprodukt-Element, das an der Reaktionsfront mit der Mikrosonde nachgewiesen werden konnte.

Verhältnisse unter Reaktorbedingungen

Da bei diesen out-of-pile Untersuchungen nicht laufend neue reaktive Spaltprodukte erzeugt und an die Hülloberfläche nachgeliefert werden, wie dies bei Brennelementen im Reaktor der Fall ist, sind für den Hüllangriff Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz zu erwarten. Ab einer bestimmten Zeit (von der Temperatur abhängig) sind weniger Spaltprodukte vorhanden als mit der Hülle reagieren könnten.

Ähnliche Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz für den Hüllangriff erfolgen sicherlich auch bei Brennstäben, die im Reaktor bestrahlt werden, obwohl dort stetig neue Spaltprodukte entstehen. Bei hohen Hüllmaterialtemperaturen (> 700 °C) ist nach den out-of-pile Ergebnissen anzunehmen, daß die Reaktionen der Spaltprodukte mit dem Hüllmaterial schneller vonstatten gehen als neue Spaltprodukte erzeugt und zur Hülle gelangen können. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Reaktionsablauf ist daher die Abbrandrate, und der maximale Reaktionsumfang wird deshalb, oberhalb der Übergangs-

temperatur, vom Abbrand bestimmt. Nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen an bestrahlten Brennelementen war es nicht möglich, die Kinetik des Hüllangriffs in-pile zu bestimmen [23]. Sie dürfte aber ähnlich sein, wie die Kinetik die bei diesen Untersuchungen out-of-pile ermittelt wurde. Zu berücksichtigen ist dabei, daß i.a. durch das Strahlungsfeld des Reaktors, speziell aber durch die "thermal spikes" der Spaltprodukte, die Diffusionsprozesse beeinflußt werden. Die untere Temperaturgrenze, ab der Reaktionen zwischen dem abgebrannten Brennstoff und dem Hüllmaterial unter Reaktorbedingungen zu beobachten waren, betrug, wie bei diesen out-of-pile Untersuchungen, etwa 500 °C.

14. Zusammenfassung aller Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen

In dieser Arbeit sollten in erster Linie die Reaktionsmöglichkeiten verschiedener Spaltprodukte mit möglichen Hüllwerkstoffen von Schnellbrüter-Brennelementen in Gegenwart von Oxid- und Karbidbrennstoff untersucht und gedeutet werden.

Von einem Teil der untersuchten Spaltprodukte wurde aufgrund bisheriger Ergebnisse von Nachbestrahlungsuntersuchungen an Oxidbrennstäben und theoretischer Überlegungen chemische Wechselwirkungen des abgebrannten Oxidbrennstoffs mit den austenitischen Stählen erwartet. Die Ergebnisse von Untersuchungen an bestrahlten Karbidbrennstäben ergaben dagegen keinen Hinweis auf Spaltproduktreaktionen mit dem Hüllmaterial.

14.1 Oxidbrennstoff

Die Versuche mit einzelnen, dem UO_2 und $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ zugefügten Spaltprodukten sowie den teil- und vollsimulierten oxidischen Abbrandsystemen ergaben eindeutig, daß für die Reaktionen mit austenitischen Stählen nur die Spaltprodukte Cs, J, Te und Se verantwortlich sind. Alle übrigen Spaltprodukte sind selbst in hohen Konzentrationen im Brennstoff (simulierter Abbrand 20 At.%) mit den austenitischen Stählen verträglich. Die chemischen Wechselwirkungen der reaktiven Spaltprodukte Cs, J, Te und Se mit der Hülle sind stark vom O/M-Verhältnis des Brennstoffs, der Temperatur und - in geringerem Umfang - von der Spaltproduktkonzentration abhängig.

Spaltproduktfreier Oxidbrennstoff:

Stöchiometrischer Oxidbrennstoff ist bis zu den maximalen Versuchstemperaturen von 1000°C mit den austenitischen Stählen chemisch verträglich. Überstöchiometrischer Brennstoff reagiert ab 400°C ; die Reaktionen sind bei Temperaturen unterhalb 700°C jedoch sehr schwach ($\ll 1\mu\text{m}$). Bei 700°C sind auch mit stark überstöchiometrischem UO_2 ($\text{O/M} = 2.30$) nur geringe Reaktionen ($\sim 1\mu\text{m}$) festzustellen. Ab 800°C finden an einigen Stellen lokale Hüllmaterialangriffe bis zu $50\mu\text{m}$ Tiefe statt. Bei den Reaktionen des Oxidbrennstoffs mit austenitischen Stählen kommt es zu einer bevorzugten Oxidation des Chroms.

Cäsium und Cs-Verbindungen

Cs und CsJ reagieren nur oberhalb eines bestimmten Sauerstoffpotentials ($O/M > 2.00$) mit den Stählen. In Verbindung mit unterstöchiometrischem und stöchiometrischem Brennstoff sind Cs und CsJ mit der Hülle verträglich, auch bei $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei überstöchiometrischem Brennstoff findet eine durch das Cs beschleunigte Oxidation der Hülle statt. Diese Reaktionen sind sehr gefährlich, da sie bevorzugt entlang der Korngrenzen der Hülle ablaufen und das Hüllmaterialgefüge bis in große Tiefen zerstören.

Auch Cäsium-Sauerstoff-Verbindungen wie Cs_2CO_3 , Cs_2CrO_4 , $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und CsOH reagieren - bis auf das Cs-Dichromat - sehr heftig mit den Stählen. Erste Reaktionen finden in Verbindung mit CsOH bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, mit Cs_2CO_3 bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt, wobei es zu starken Korngrenzenreaktionen kommt, die das Hüllmaterialgefüge bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis in Tiefen von etwa $1000\text{ }\mu\text{m}$ zerstören.

Jod

Elementares Jod reagiert bereits bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit den Stählen, unabhängig vom O/M-Verhältnis des Brennstoffs, unter bevorzugter Bildung von Cr-Jodid. Der Reaktionsumfang nimmt jedoch mit steigendem Sauerstoffpotential zu. Jod liegt im Brennstab bei O/M-Verhältnissen des Brennstoffs ≤ 2.00 aber nicht frei, sondern an das Cs gebunden, in Form von CsJ, vor. Bei überstöchiometrischem Oxidbrennstoff wird das CsJ z.T. zugunsten von thermodynamisch stabileren sauerstoffhaltigen Cs-Verbindungen aufgespalten, und das freiwerdende Jod reagiert mit der Hülle, wobei es zu einer durch das Jod beschleunigten Oxidation kommt, ähnlich wie beim Cs.

Tellur, Selen

Die Reaktionen von Se und Te mit den Stählen sind vom Sauerstoffpotential relativ unabhängig. In Gegenwart von unterstöchiometrischem Oxid-Brennstoff sind Se und Te die einzigen Spaltprodukte, die mit dem Hüllmaterial reagieren. Erste chemische Wechselwirkungen finden bei elementarem Se ab $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei elementarem Tellur ab $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt, wobei es zu einer bevorzugten Bildung von Chrom-Chalkogeniden kommt. Werden dem Se und Te noch weitere elementare Spaltprodukte wie Cs und Mo zugegeben, so finden, bei niedrigen Sauerstoffpotentialen ($O/M < 2.00$), keine Reaktionen mehr statt. Mo und Cs wirken als Getter für Se und Te. Die Mo- und Cs-Chalkogenide sind thermodynamisch stabiler als die Cr-, Fe- oder Ni-Chalkogenide. Se und Te reagieren aber nicht mit dem CsJ. Selen dürfte wegen seiner geringen Konzentration im Vergleich zum Tellur im Brennstab keine Rolle spielen.

Molybdän

Mo ist im Vergleich zu Cs, J, Te und Se kein reaktives Spaltprodukt. Bei hohen Sauerstoffpotentialen ($O/M > 2.00$) bilden sich aus kinetischen Gründen oxidische Mo-Verbindungen mit dem Brennstoff und einem Teil der Spaltprodukte als Zwischenprodukte, die ihrerseits wieder mit dem Hüllmaterial reagieren. Mo hat deshalb auf die Spaltproduktreaktionen mit der Hülle eine verzögernde Wirkung, da es ein Teil des Sauerstoffs und Cs abbindet und somit nur als Sauerstoffträger zu betrachten ist. Die oxidischen Mo-Verbindungen besitzen z.T. niedrige Schmelzpunkte und gelangen daher rasch zur Hüllmaterialoberfläche.

Bei niedrigen Sauerstoffpotentialen ($O/M < 2.00$) reagiert freies Mo u.a. mit Se und Te. Im Brennstoff ist - entsprechend der Spaltausbeuten - genügend Mo vorhanden, um Se und Te vollständig abzubinden. Bei höheren Brennstofftemperaturen (> 1000 °C) reagiert Mo jedoch bevorzugt mit den Platinmetallen Ru, Rh und Pd unter Bildung von intermetallischen Phasen.

Metallische Spaltprodukte und Spaltproduktverbindungen

Die Spaltprodukte Cd, In, Sn, Sb sowie Pd, Ru und Rh, die als reine Metalle in elementarem Zustand mit den Stählen unterschiedlich stark reagierten, sind bei geringen Konzentrationen im Brennstoff - entsprechend einem simulierten Abbrand von 20 At.% - mit den Stählen verträglich. Bei überstöchiometrischem Brennstoff fand nur eine schwache Oxidation des Hüllmaterials statt, die durch diese Spaltprodukte nicht beeinflusst wurde.

Alle übrigen während der Kernspaltung entstehenden Spaltprodukte bzw. Spaltproduktverbindungen sind selbst in hohen Konzentrationen gegenüber den austenitischen Stählen verträglich.

Simulierte oxidische Abbrandsysteme

Die Experimente mit den teilsimulierten oxidischen Abbrandsystemen, die neben dem Brennstoff nur die reaktiven Spaltprodukte Cs, J, Te und Se enthielten, ergaben bei O/M -Verhältnissen > 2.00 eine Überlagerung der einzelnen Spaltproduktreaktionen mit dem Hüllmaterial. Erste Reaktionen fanden, je nach O/M -Verhältnis, zwischen 400 und 500 °C statt. Bei O/M -Verhältnissen < 2.00 reagierten die Spaltprodukte z.T. miteinander oder waren gegenüber der Hülle verträglich, es fanden daher nur schwache chemische Wechselwirkungen mit dem Hüllmaterial statt. Se und Te liegen als Cs-Selenid bzw. Cs-Tellurid abgebunden im unterstöchiometrischem Brennstoff vor.

Bei Temperaturen oberhalb 800 °C und O/M-Verhältnissen größer 2.00 findet - auch unter isothermen Versuchsbedingungen - eine starke Hüllmaterialdiffusion in den Oxidbrennstoff statt, die allein durch die reaktiven Spaltprodukte verursacht wird. Bei spaltproduktfreiem Oxidbrennstoff war selbst bei 1000 °C keine Hüllmaterialdiffusion festzustellen.

Die untersuchten rostfreien austenitischen Stähle zeigten bei den out-of-pile Verträglichkeitsuntersuchungen ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. Eine eindeutige Bevorzugung für einen bestimmten Stahltyp, der den anderen austenitischen Stählen bezüglich des Verträglichkeitsverhaltens deutlich überlegen wäre, ergibt sich nicht. Bei einem simulierten Abbrand von 10 At.% zeigt der Stahl 1.4988 das beste und der Stahl 1.4970 das schlechteste Verträglichkeitsverhalten. Die beiden Stähle 1.4401 und 1.4970 liegen dazwischen. Bei 20 At.% Abbrand kehren sich die Verhältnisse z.T. um.

Die vollsimulierten oxidischen Abbrandsysteme, die alle Spaltprodukte enthalten, zeigen, bei gleicher Spaltproduktkonzentration der reaktiven Elemente und gleichem O/M-Verhältnis des Brennstoffs, den nahezu gleichen Reaktionsumfang mit den Stählen wie die teilsimulierten Systeme.

Thermodynamische Stabilität der Reaktionsprodukte

Aus den durchgeführten Experimenten ergeben sich für die verschiedenen Reaktionsprodukte in dem System Spaltprodukte-Oxidbrennstoff-Hüllmaterial folgende qualitative Aussagen (abnehmende Stabilität):

Oxidbrennstoff: O/M < 2.00

Cs-Tellurid → Mo-Tellurid → Cr-Tellurid → Ni-Tellurid → Fe-Tellurid

Cs-Jodid → Cr-Jodid

Cs-Jodid → Cs-Tellurid

Oxidbrennstoff: O/M > 2.00

Cs-Chromat → Cs-Uranat → Cs-Molybdat

Cr-Oxid → Cr-Tellurid → Cr-Jodid

Cr-Jodid → Cs-Jodid

Verbesserung des Verträglichkeitsverhaltens von oxidischen Brennstäben durch Gettermaterialien:

Gelingt es, das Sauerstoffpotential im Oxidbrennstab während des gesamten Reaktoreinsatzes so klein zu halten, daß die durch das Cs beschleunigte Oxidation der Hülle nicht stattfindet ($O/M < 2.00$), so ist selbst bei hohen Spaltproduktkonzentrationen nicht zu erwarten, daß die Festigkeit der Stahlhülle durch die Reaktion der Spaltprodukte beeinträchtigt wird.

Da das Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffs aber nicht beliebig klein gewählt werden kann, um auch für höhere Abbrände diese Wirkung zu besitzen, bleibt die Möglichkeit, den während der Kernspaltung freigesetzten Sauerstoff durch Gettermaterialien abzubinden. Durch die Wahl geeigneter Gettermaterialien lassen sich die Reaktionen der Spaltprodukte mit der Hülle vollständig verhindern, da sie auch die reaktiven Spaltprodukte abbinden.

Es wurden zwei Methoden der Gettereinbringung in den Brennstab untersucht: lokaler Getter und Hüllrohr-Innenbeschichtung. Als optimale Gettermaterialien haben sich für die Beschichtung Niob und als lokale Getter Zirkonium und Titan erwiesen.

14.2 Karbidbrennstoff

Die Experimente mit überstöchiometrischem Karbidbrennstoff (UC_{1+x}) und einzelnen dem Brennstoff zugefügten Spaltprodukten, sowie mit den teil- und vollsimulierten karbidischen Abbrandsystemen, ergaben - im Gegensatz zum Oxidbrennstoff- daß das Verträglichkeitsverhalten nicht durch die Spaltprodukte bestimmt wird, sondern hauptsächlich durch das Kohlenstoffangebot des Urankarbids. Bei den Hüllangriffen handelt es sich um eine Aufkarburierung des Hüllmaterials. Bei überstöchiometrischem Urankarbid hat die Entstehung von Spaltprodukten während des Abbrandes eine Verringerung des Kohlenstoffangebots des Systems zur Folge.

Spaltproduktfreier Karbidbrennstoff

Überstöchiometrischer Karbidbrennstoff reagiert bereits bei 600 °C mit den austenitischen Stählen. Die Reaktionen beschränken sich bis 900 °C hauptsächlich auf die Bildung von Karbidausscheidungen im Hüllmaterial. Die Kohlenstoffaufnahme der Hüllmaterialien liegt zwischen 0,2 bis 0,4 Gew.%. Oberhalb 900 °C kommt es z.T. zu katastrophalen Reaktionen des UC_{1+x} mit den austenitischen Stählen, unter bevorzugter Bildung von intermetallischen Phasen der Form $U(Fe,Ni)_2$.

Cäsium

Cäsium ist im Karbidbrennstab kein reaktives Element gegenüber austenitischen Stählen, da für diese Reaktionen das erforderliche Sauerstoffpotential fehlt. Metallisches Cs ist selbst bei Temperaturen von 1000 °C mit den austenitischen Stählen verträglich.

Jod

Jod sollte im Karbidbrennstoff in Form von CsJ vorliegen. CsJ ist in Gegenwart von UC_{1+x} mit der Hülle verträglich. Sollte durch irgendwelche Reaktionen des Cs mit anderen Elementen (Te, Se), zu denen es eine höhere Affinität besitzt als zum Jod, Jod freigesetzt werden, so sind Reaktionen mit dem Chrom des Hüllmaterials u.U. möglich. Elementares Jod war bei diesen out-of-pile Untersuchungen das einzige Spaltproduktelement, das in Gegenwart von UC_{1+x} zu Reaktionen mit den Stählen führte. Eigentlich sollte das Jod nur mit dem UC zu Uranjodid reagieren, da U-Jodid thermodynamisch stabiler ist als Cr-Jodid. Aus kinetischen Gründen bildet sich bei hohen Jodaktivitäten neben dem UC aber auch Chromjodid. Unter Reaktorbedingungen fällt Jod entsprechend der Abbrandgeschwindigkeit langsam an, und es sollte dann bevorzugt mit dem Cs und dem UC zu den entsprechenden Jodiden reagieren.

Tellur, Selen

Tellur und Selen sind bei Anwesenheit von Karbidbrennstoff UC_{1+x} , selbst bei sehr hohen simulierten Abbränden, gegenüber den Hüllmaterialien stabil, da sie Komplexkarbide mit dem UC_{1+x} bilden. Die Te- und Se-Reaktionen mit dem Urankarbid haben eine Verringerung des Kohlenstoffpotentials des Systems zur Folge.

Simulierte karbidische Abbrandsysteme

Wurden dem Urankarbid alle Spaltprodukte zugegeben, so waren selbst bei sehr hohen simulierten Abbränden von 20 At.% und hohen Temperaturen keine Reaktionen der Spaltprodukte mit dem Hüllmaterial nachzuweisen. Es fand lediglich eine Aufkohlung der Hülle statt, die aber kleiner war als bei spaltproduktfreiem UC_{1+x} .

Von den untersuchten austenitischen Stählen zeigten die Stähle 1.4401 und 1.4988 ein etwas besseres Verträglichkeitsverhalten gegenüber dem simulierten Karbidsystem als der Stahl 1.4970.

14.3 Kinetische Untersuchungen

Die kinetische Auswertung beschränkt sich auf Oxidsysteme und darüber hinaus auf einige wichtige Spaltproduktreaktionen, da in Gegenwart von Karbidbrennstoff keine Spaltproduktreaktionen mit der Stahlhülle stattfanden.

Die Auswertung ergab eine starke Abhängigkeit des Exponenten n des Zeitgesetzes $x = k \cdot t^n$ von der Temperatur und Glühzeit. Bis 700°C verläuft der Hüllangriff etwa nach einem parabolischen Zeitgesetz ($n \approx 0,5$), oberhalb 700°C ändert sich der Exponent zu kleineren Werten (0,2 bis 0,3). Auch bei Temperaturen unterhalb 700°C ist nach Glühzeiten oberhalb 2000 h infolge starker Spaltproduktverarmung eine Abweichung vom parabolischen Zeitgesetz für den Hüllangriff festzustellen.

Die Aktivierungsenergien der chemischen Diffusion betragen bei den teil- und vollsimulierten oxidischen Abbrandsystemen ca. 22 kcal/mol; sie entsprechen ungefähr denen, die bei den Reaktionen von Cs mit der Stahlhülle in Gegenwart von überstöchiometrischem Oxidbrennstoff festgestellt wurden.

14.4 Schlußfolgerungen

Diese out-of-pile Verträglichkeitsuntersuchungen haben bestätigt, daß die Spaltproduktreaktionen, die in oxidischen Brennstäben nach höheren Abbränden beobachtet werden können, in karbidischen Brennstäben nicht zustande kommen.

Bei oxidischen Brennstoffen kommt es durch die Kernspaltung zu einer Sauerstoffpotentialerhöhung im Brennstab, da die entstandenen Spaltprodukte weniger Sauerstoff abbinden als freigesetzt wird. Oberhalb eines kritischen Sauerstoffpotentials kommt es zu einer durch das Cäsium beschleunigten Oxidation der Hülle, die sehr gefährlich ist, da sie bevorzugt entlang den Korngrenzen des Hüllmaterials abläuft. Das Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffs kann aber nicht so klein gewählt werden, um auch bei hohen Abbränden die gefährlichen Cs-Reaktionen mit der Stahlhülle zu verhindern. Bei oxidischen Brennstäben sind deshalb starke chemische Wechselwirkungen mit dem Hüllmaterial nur durch in den Brennstab eingebrachte Gettermaterialien zu verhindern, die den überschüssigen Sauerstoff und einen Teil der reaktiven Spaltprodukte abbinden.

Ein Vergleich der out-of-pile Ergebnisse mit denen von Nachbestrahlungsuntersuchungen führt zu übereinstimmenden Aussagen bezüglich der Reaktionsproduktbildung. Eine bessere Deutung des Reaktionsablaufes war jedoch erst aufgrund dieser systematischen out-of-pile-Experimente möglich, nachdem das chemische Verhalten der einzelnen Spaltproduktelemente bzw. Verbindungen gegenüber den Stählen bekannt war.

Eine Kohlenstoffpotentialerhöhung des karbidischen Brennstoffes während des Abbrandes - ähnlich der Sauerstoffpotentialerhöhung des oxidischen Brennstoffes - findet nicht statt, da die entstehenden Spaltprodukte im Durchschnitt eine höhere Affinität zum Kohlenstoff haben als die spaltbaren Schwermetallatome. Das bedeutet: in-pile sind sehr wahrscheinlich keine stärkeren Hüllangriffe zu erwarten als out-of-pile durch Reaktionen mit UC_{1+x} gefunden werden. Die wenigen bekannten in-pile-Ergebnisse bestätigen diesen Sachverhalt.

Karbidischer Brennstoff sollte daher erhebliche Vorteile gegenüber oxidischem Brennstoff hinsichtlich des Verträglichkeitsverhaltens bringen, besonders bei höheren Abbränden und höheren Hüllmaterialtemperaturen, da das abgebrannte Karbidsystem gegenüber den Hüllmaterialien quasi stabil ist.

L i t e r a t u r

- [1] P. Hofmann; Ext. KFK-Bericht, IMF 6/70-2 (1970)
- [2] K.E. Spear, A.R. Olsen, J.M. Leitnaker; ORNL-TM-2494 (1969)
- [3] H. Holleck, H. Kleykamp; KFK 1181 (1970)
- [4] G. Schumacher, S. Dorner; Journ. of Nucl. Mat. 39 (1971) 69
- [5] H.M. Rand, T.L. Markin; AERE-R 5560 (1967)
- [6] J.M. Leitnaker, K.E. Spear; ORNL-TM-3849 (1972)
- [7] F. Schmitz; CEA-R-3795 (1969)
- [8] O. Götzmann, P. Hofmann; KFK 1546 (1972)
- [9] H. Holleck, E. Smailos; KFK 1272/3 [EUR 4849] (1972) 112-45
- [10] B.F. Rubin et al.; GEAP-10028-38 (1971)
- [11] C.E. Johnson, I. Johnson, C.E. Crouthamel; ANL 7822 (1971) 25
- [12] K.J. Perry, W.E. Baily; GEAP-10385 (1971)
- [13] C.E. Johnson et al.; ANL 7775 (1971) 89
- [14] B.F. Rubin et al.; GEAP-10028-36 (1970) 48
- [15] B.F. Rubin et al.; GEAO-10028-37 (1971) 24
- [16] C.E. Johnson, C.E. Crouthamel; Journ. of Nucl. Mat. 34 (1970) 101
- [17] H. Huber, H. Kleykamp; KFK 1324 (1972)
- [18] Gulf United Nuclear Fuels Corporation; GU-5286 (1972)
- [19] P. Hofmann, F. Thümmeler, H. Wedemeyer; KFK 979 [EURFNR-685] (1969)
- [20] O. Götzmann, P. Hofmann; KFK 1619 (1972)
- [21] H. Kleykamp et al.; KFK 1272/4 [EUR 4854] (1973) 112-31
- [22] M. Hansen; Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Comp. (1958)
- [23] O. Götzmann, P. Hofmann; KFK 1803 (1973)
- [24] CEN No. 0124-9, 12 (1971) 14
- [25] P.S. Maiya; ANL-RDP-12 (1972) 6.24
- [26] C.E. Crouthamel, C.E. Johnson; ANL-RDP-6 (1972) 5.21
- [27] C.E. Johnson et al; paper submitted to IAEA Panel Meeting, Wien (1972),
Behaviour and chemical state of irradiated ceramic fuel
- [28] E.A. Aitken, S.K. Evans, B.F. Rubin; dto.
- [29] D. Calais et al.; dto.
- [30] F. de Keroulas et al.; Journ. of Nucl. Mat. 43 (1972) 313

- [31] B.F. Rubin et al.; GEAP-10028-41 (1972) 5-1
- [32] P. Hofmann, O. Götzmann; KFK 1272/1 [EUR 4844] (1972) 112-9
- [33] P. Hofmann, O. Götzmann; Reaktortagung Karlsruhe (1973) 283
- [34] P. Weimar, H. Zimmermann; KFK 1839 (1973)
- [35] P. Hofmann, O. Götzmann; KFK 1272/2 [EUR 4847] (1972) 112-29
- [36] P. Hofmann, O. Götzmann; KFK 1272/4 [EUR 4854] (1973) 112-22
- [37] P. Hofmann, O. Götzmann; KFK 1718 (1973)
- [38] E.W. Breeze, N.H. Brett, J. White; Journ. of Nucl. Mat. 39 (1971) 157
- [39] E.W. Breeze, N.H. Brett; Journ. of Nucl. Mat. 45 (1972/73) 131
- [40] N. Lorenzelli, J.P. Marcon; IAEA-Meeting, Wien (1972) s. 27
- [41] G. Nishio, H. Watanabe, J. Shimokawa; Nucl. Eng. and Design 22 (1972) 326
- [42] K. Kummerer, D. Geithoff, P. Weimar; KFK 1522 (1972)
- [43] K. Hauffe; Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer (1966)
- [44] A. Hässner; Korngrenzendiffusion in Metallen, in Diffusion in metallischen Werkstoffen, VEB-Leipzig (1970)
- [45] B. Chalmers, J.W. Christian, T.B. Massalski; High-Angle Grain Boundaries, in Progress in Materials Science, Vol.16 Pergamon Press (1972)
- [46] H. Böhm; ATKE 15-2 (1970) 14-18
- [47] J.M. Leitnaker, K.E. Spear; Journ. of Nucl. Mat. 45 (1972/73) 195
- [48] E. Smailos; Dissertation Uni Karlsruhe (1974)
- [49] P. Hofmann; KFK 1832 (1973)
- [50] O. Götzmann; Dissertation Uni Karlsruhe (1968)
- [51] E.K. Storms; The Refractory Carbides (1967) New York
- [52] E.K. Storms; LA-DC-9724 (1968)
- [53] P.O. Perron; AECL-3072 (1968)
- [54] R.E. Latta; R.E. Fryxell; Journ. of Nucl. Mat. 35 (1970) 195
- [55] W. Van Lierde et al.; Journ. of Nucl. Mat. 37 (1970) 276

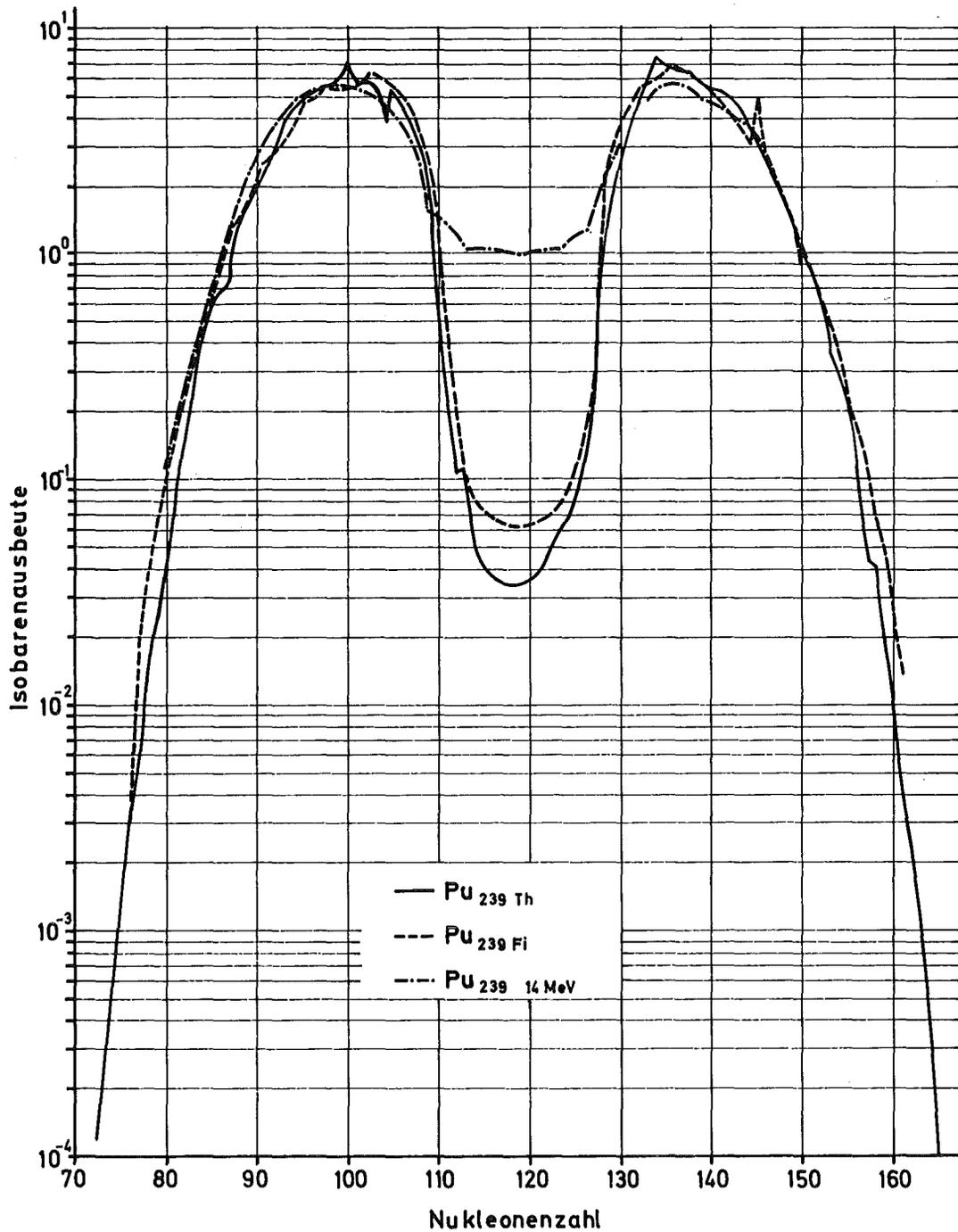


Abb. 1: Spaltproduktverteilung bei der Spaltung von Pu-239 durch thermische und schnelle Neutronen

stabile oder langlebige Atome pro 100 Spaltungen von Pu-239

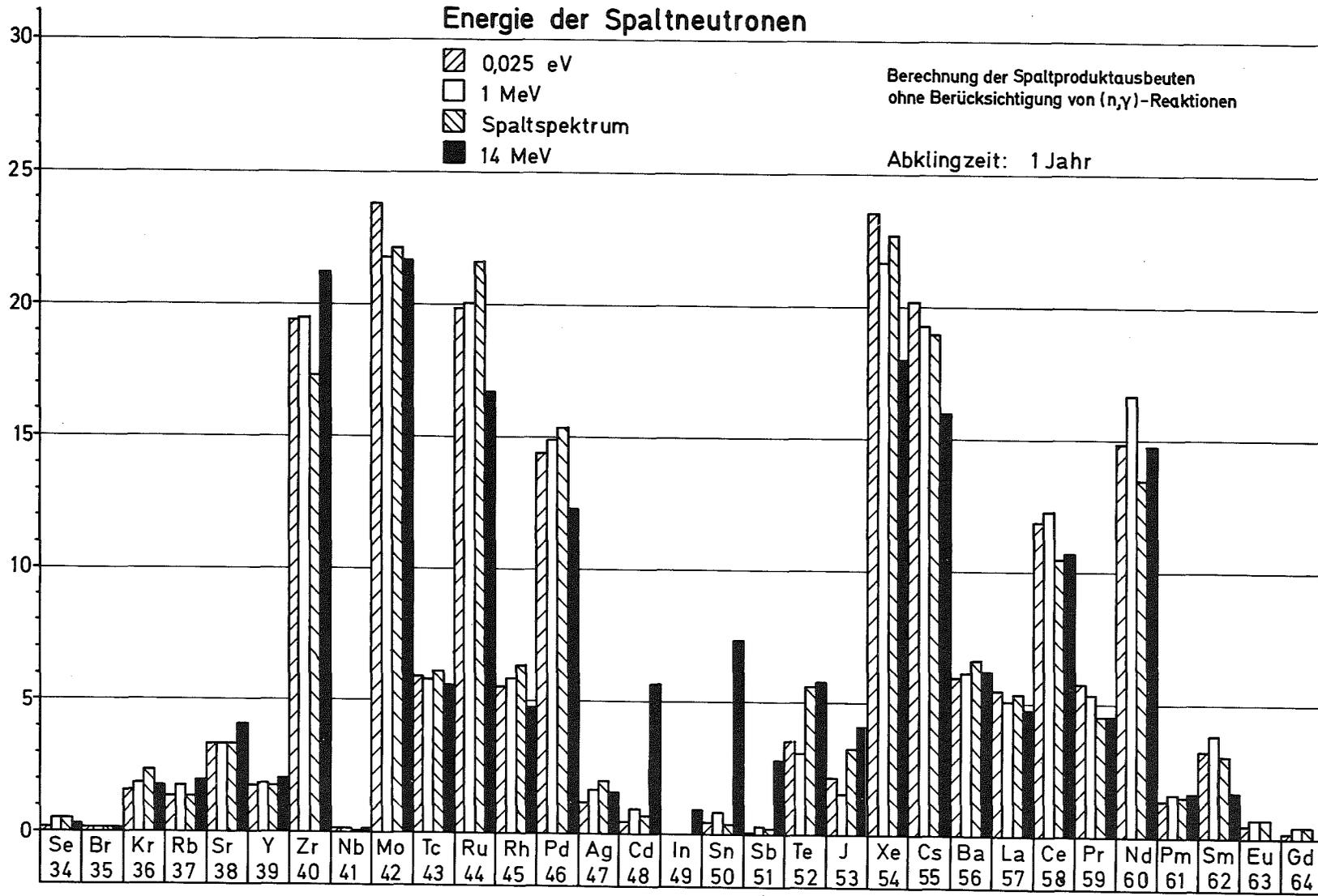
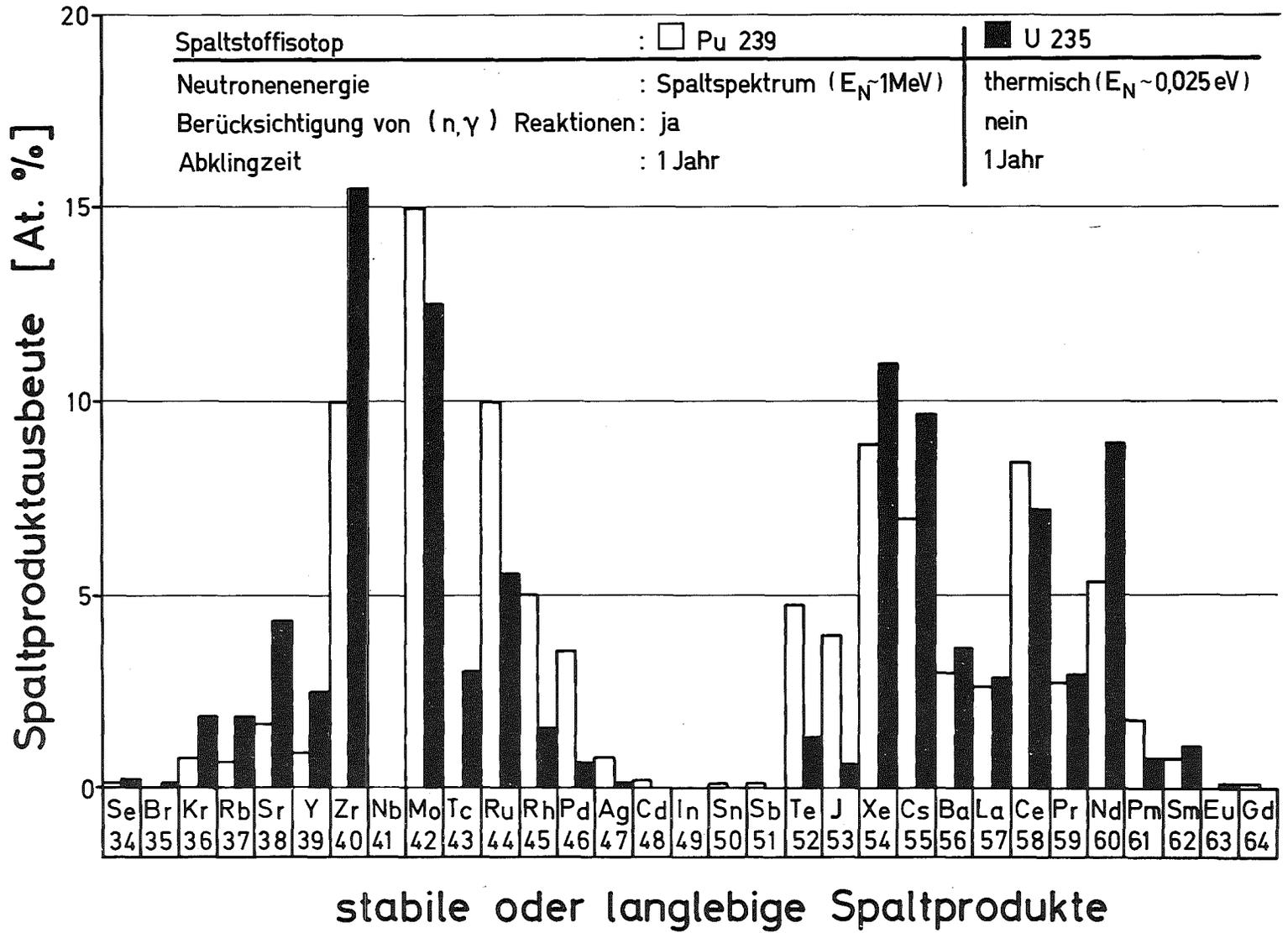


Abb. 2: Vergleich der Spaltproduktausbeuten bei der Spaltung von Pu-239 mit Neutronen verschiedener Energien nach einer Abklingzeit von 1 Jahr

Abb. 3: Vergleich der Spaltprodukttausbeuten in At. % bei der Spaltung von Pu-239 durch schnelle und U-235 durch thermische Neutronen nach einer Abklingzeit von 1 Jahr



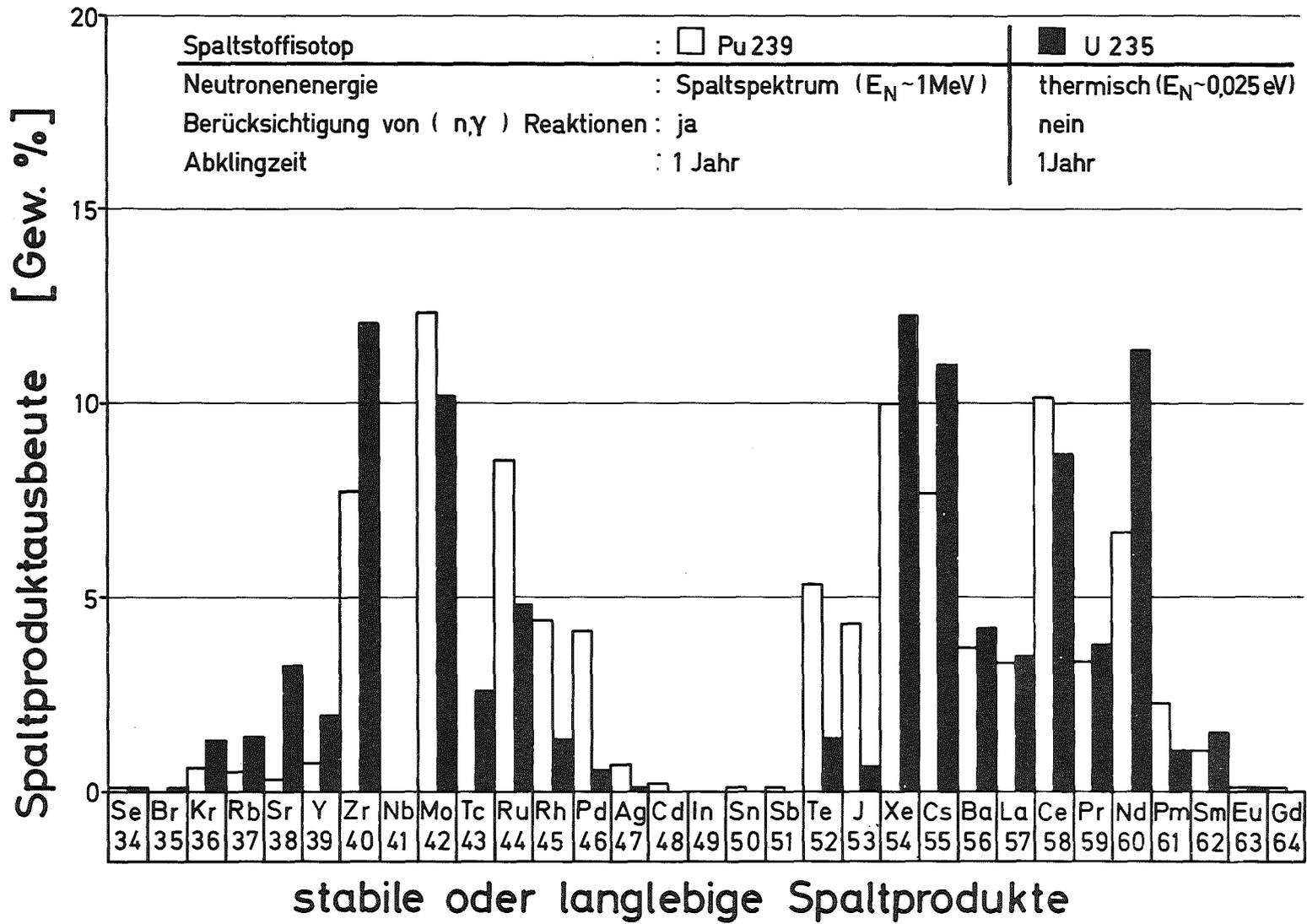


Abb. 4: Vergleich der Spaltproduktausbeuten in Gew.% bei der Spaltung von Pu-239 durch schnelle und U-235 durch thermische Neutronen nach einer Abklingzeit von 1 Jahr

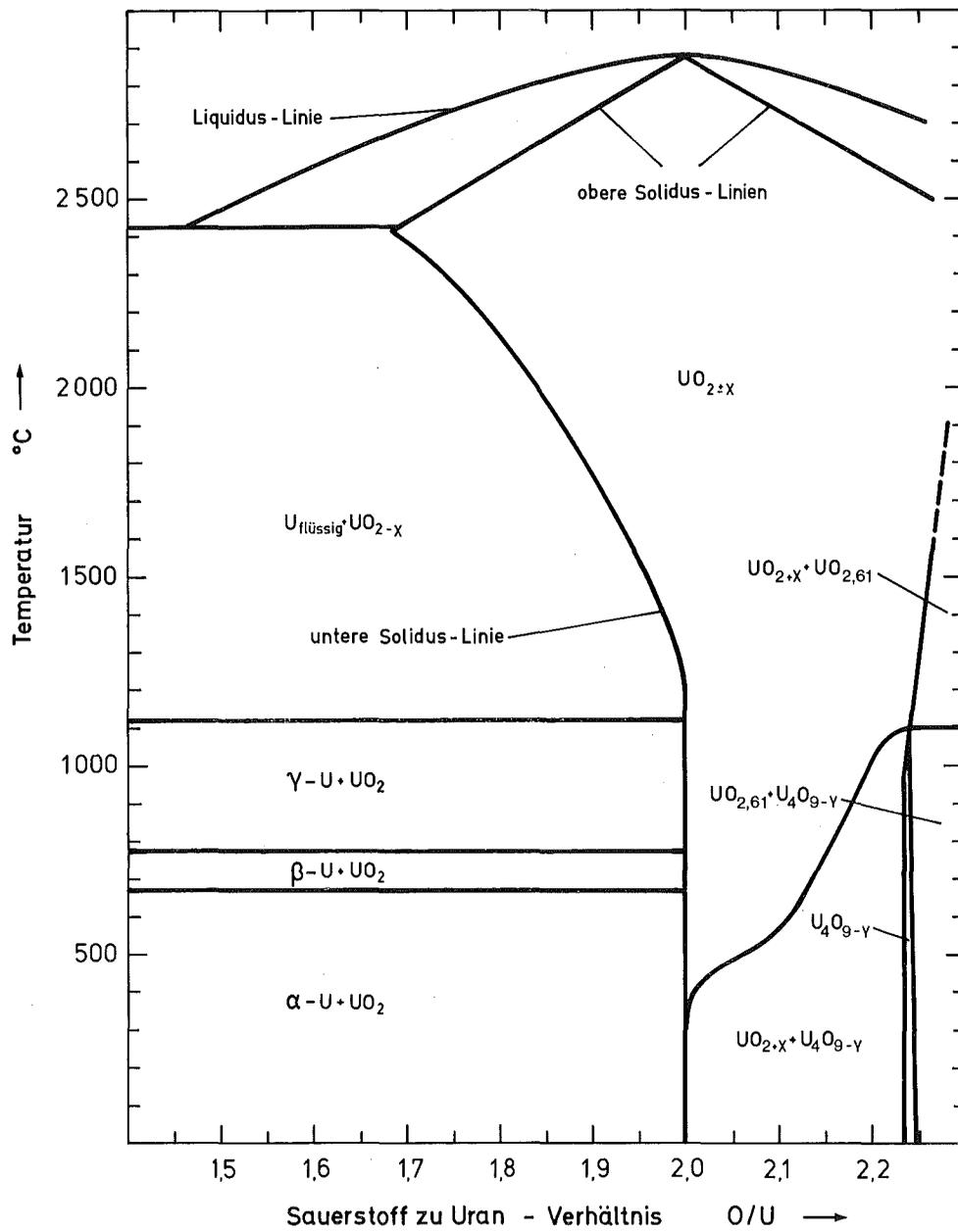


Abb. 5: Zustandsdiagramm Uran - Sauerstoff

[53,54,55]

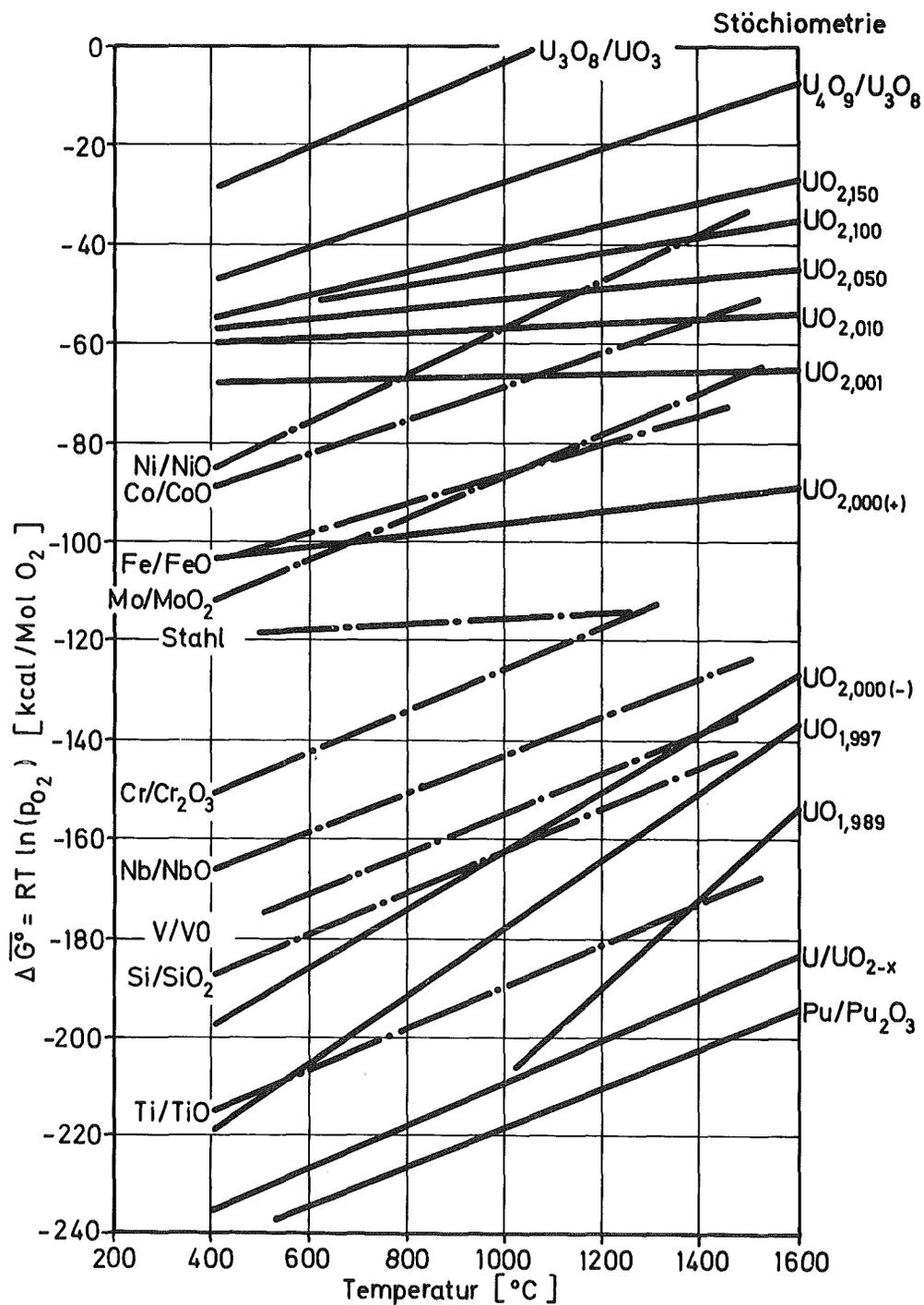


Abb. 6: Sauerstoffpotential von UO_{2+x} und von Metall - Metalloxid - Systemen [2]

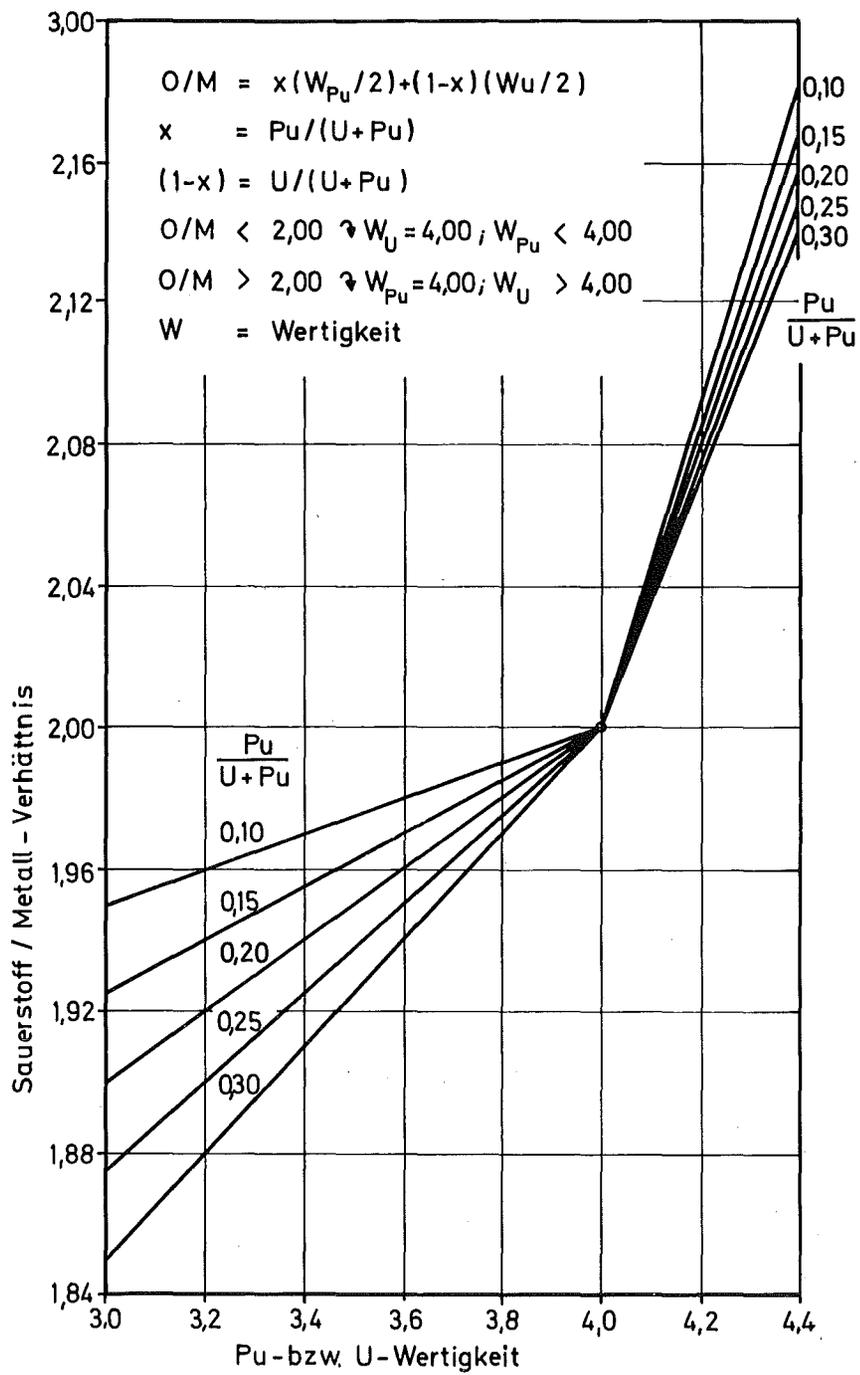


Abb. 7: Sauerstoff-Metall-Verhältnis als Funktion
 der Pu- bzw. U-Wertigkeit in Mischoxid für
 konstante Pu-Anteile [2]

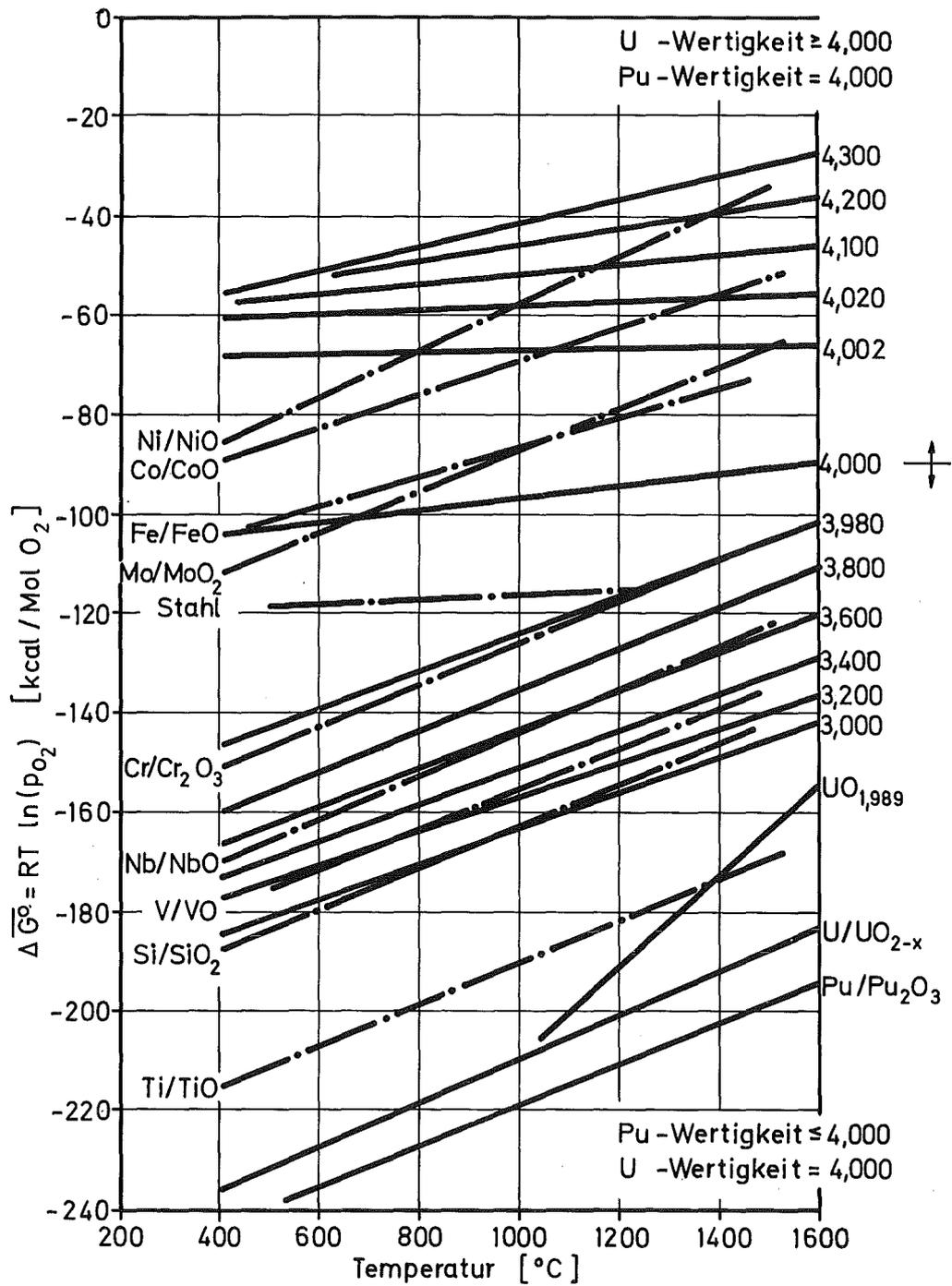


Abb. 8: Sauerstoffpotential von Mischoxid für konstante Pu- bzw. U-Wertigkeit und verschiedener Metall-Metalloxid-Systeme [2]

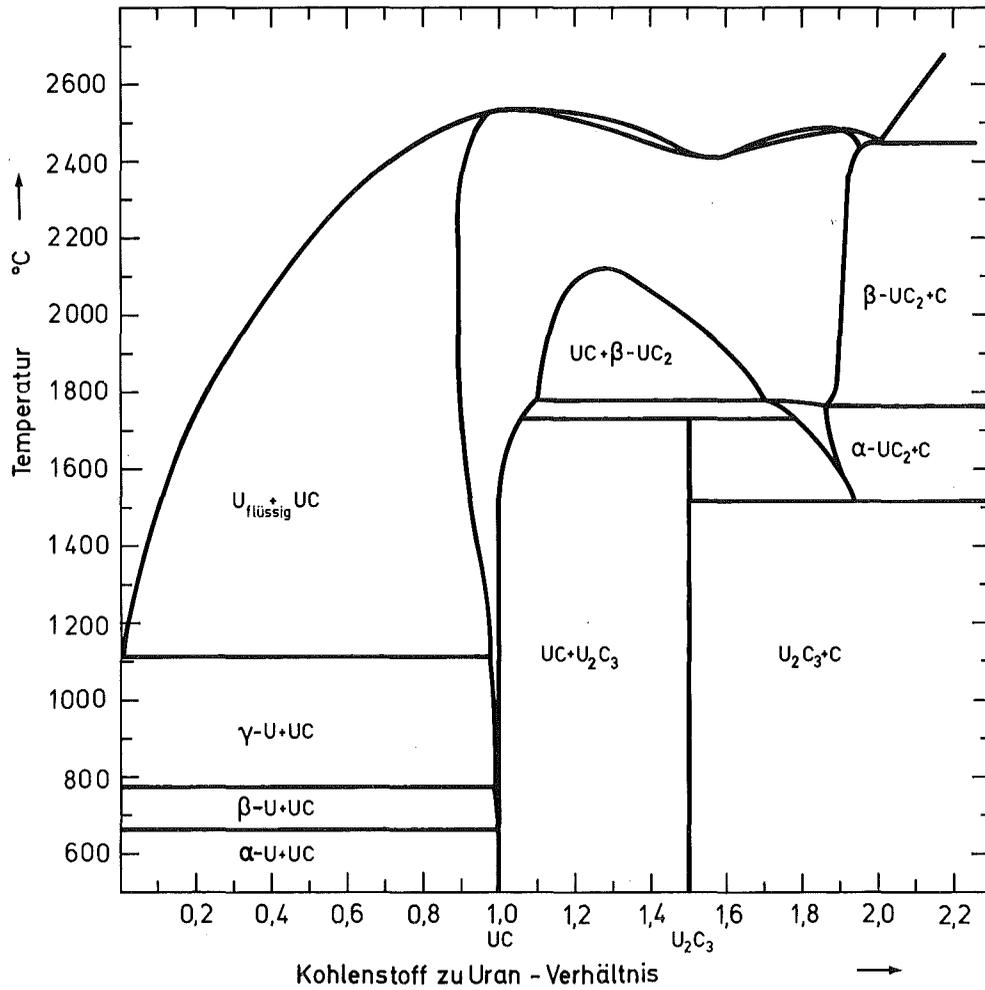


Abb. 9 : Zustandsdiagramm von Uran-Kohlenstoff

[51,52]

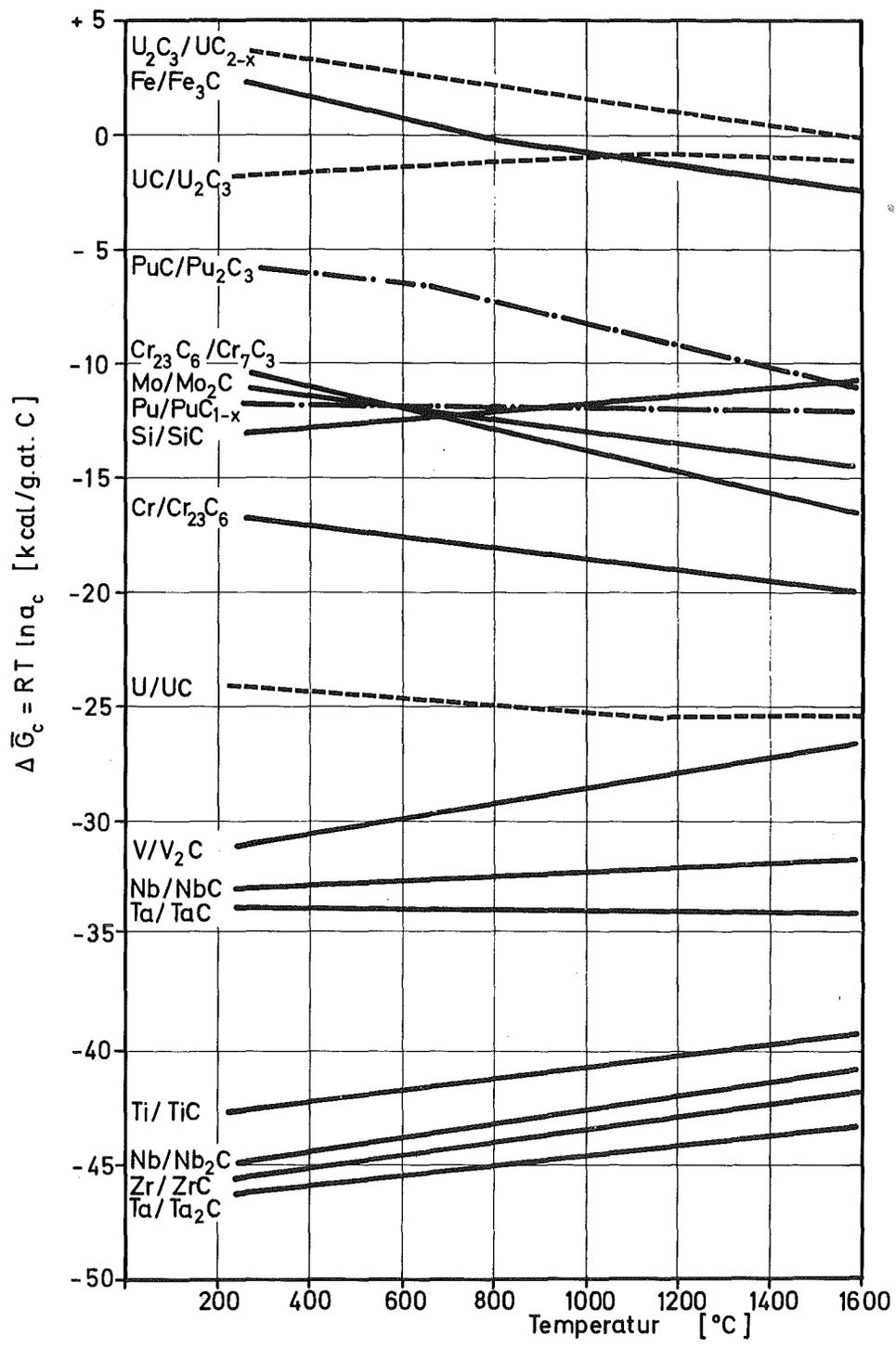


Abb.10: Kohlenstoffpotential von Karbiden

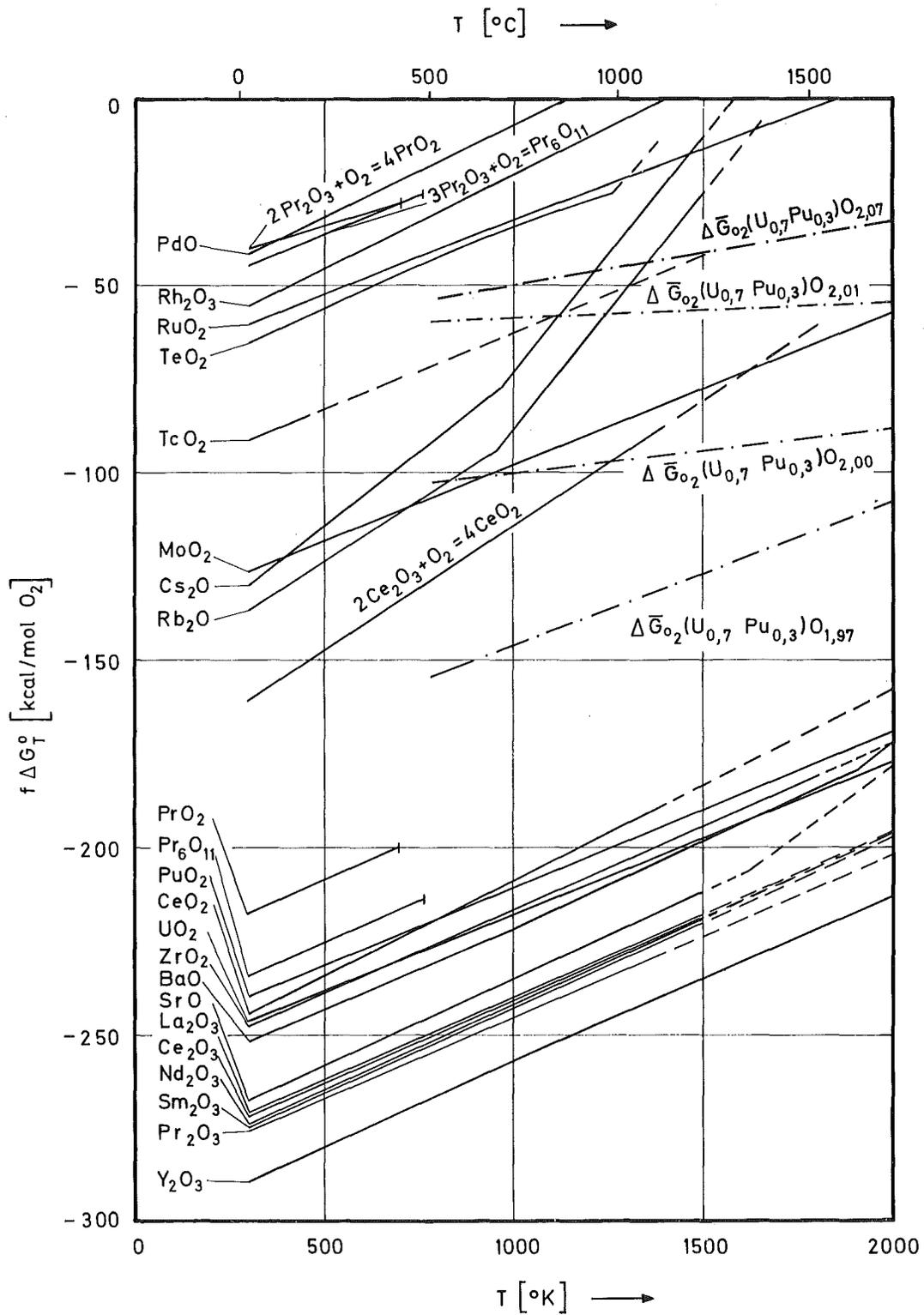


Abb. 11: Freie Bildungsenthalpien der Spalt =
 produktoxide [3]

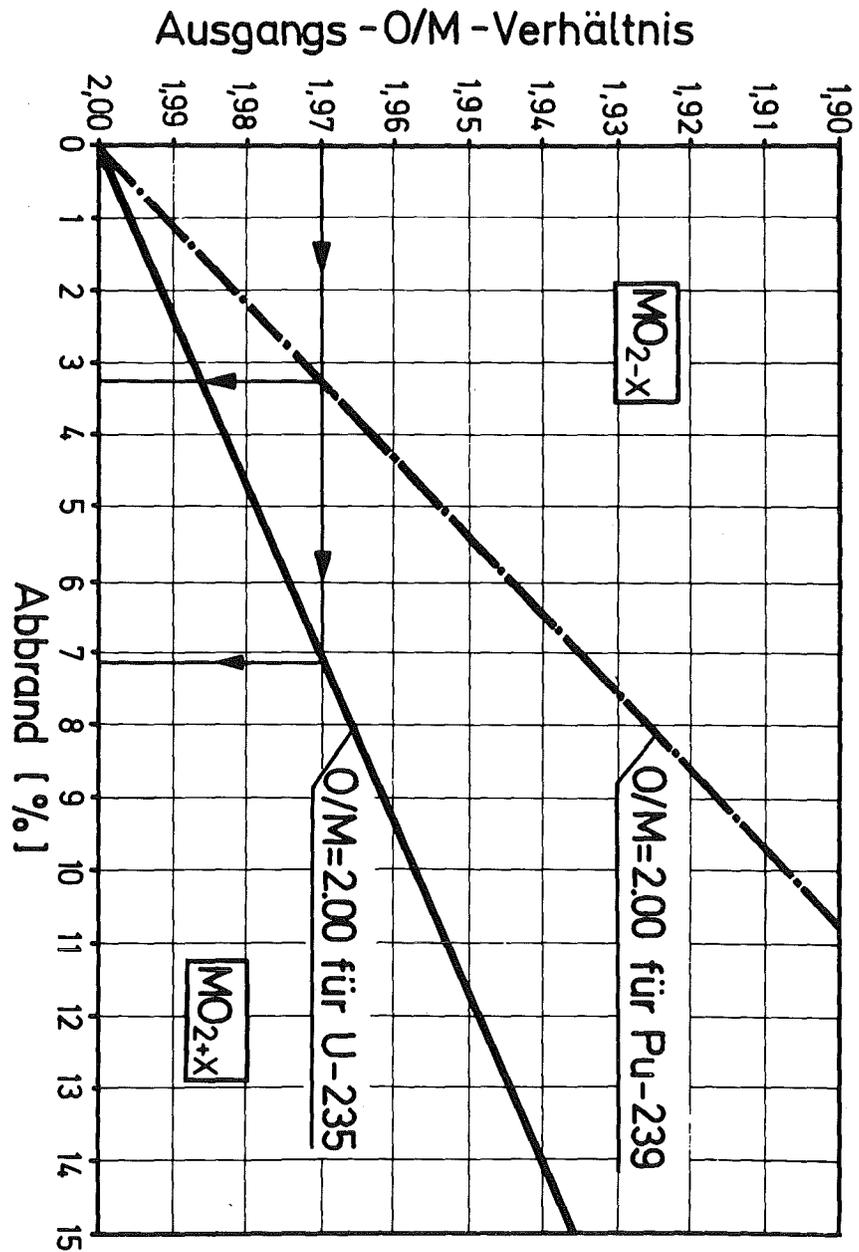
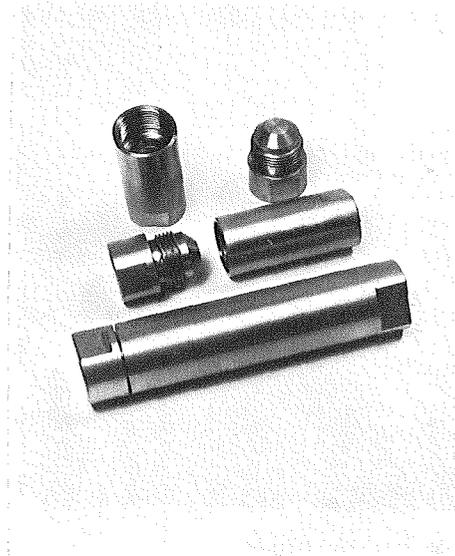
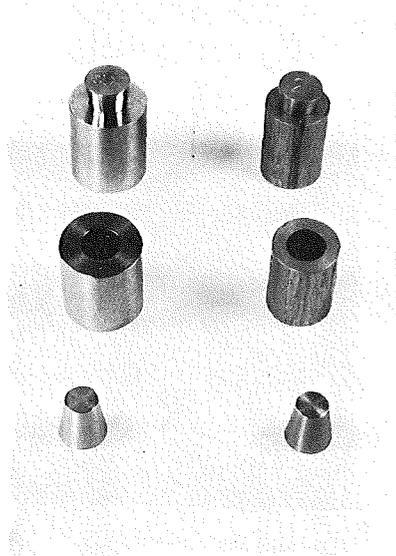
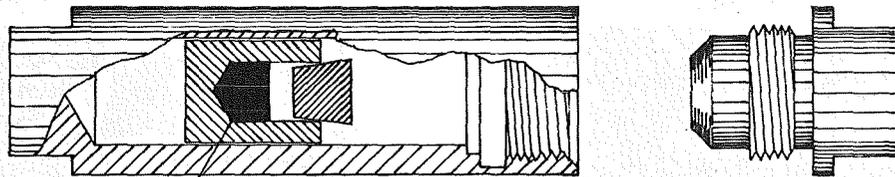


Abb. 12: O/M-Verschiebung bei der Spaltung von U-235 und Pu-239 [8]



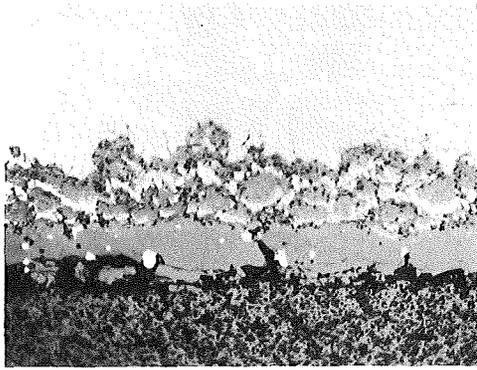
Glühkapsel



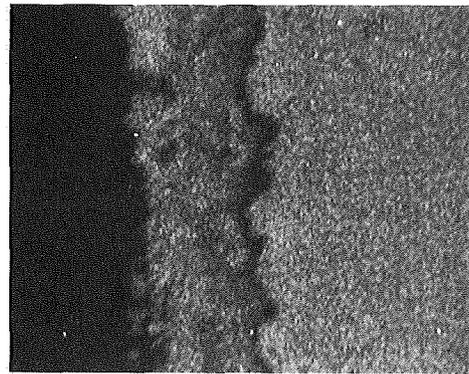
Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischung

Maßstab: 1:1

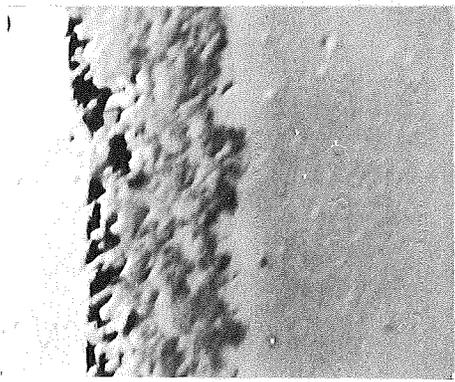
Abb.13: Verträglichkeitsproben und
Glühkapsel



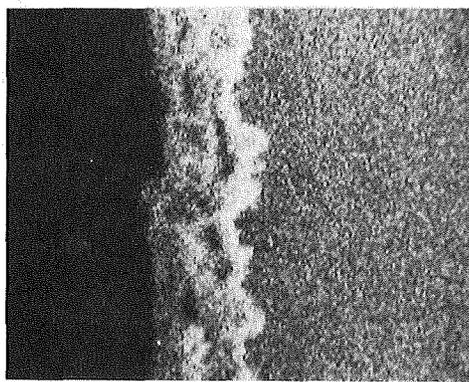
Schliffbildaufnahme



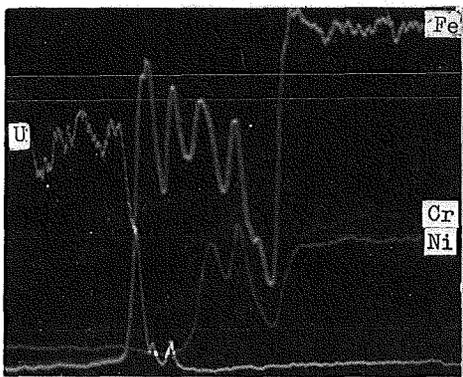
Fe-Röntgenstrahlung



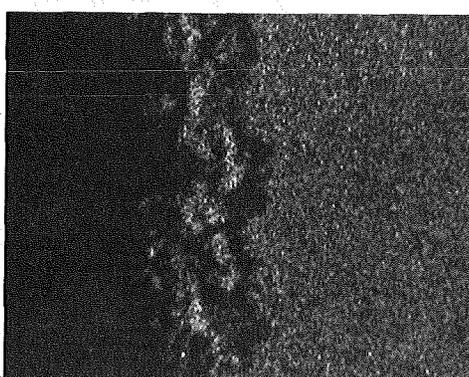
Elektronenrückstreubild



Cr-Röntgenstrahlung

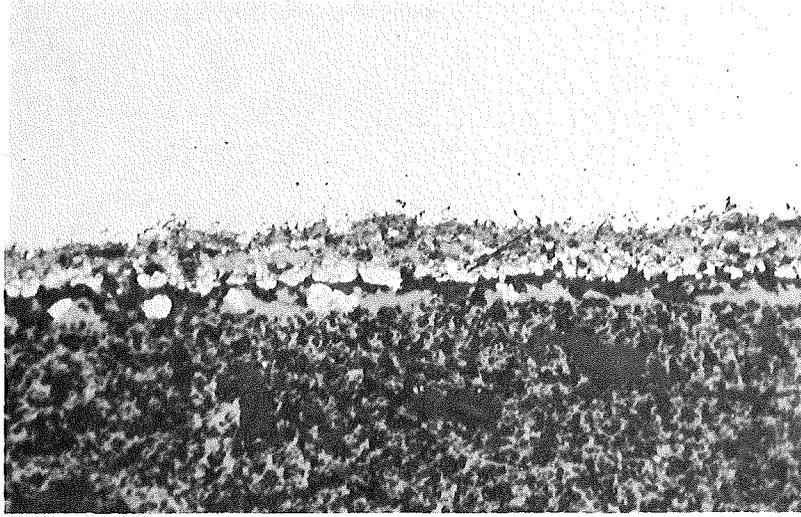


Konzentrationsprofile

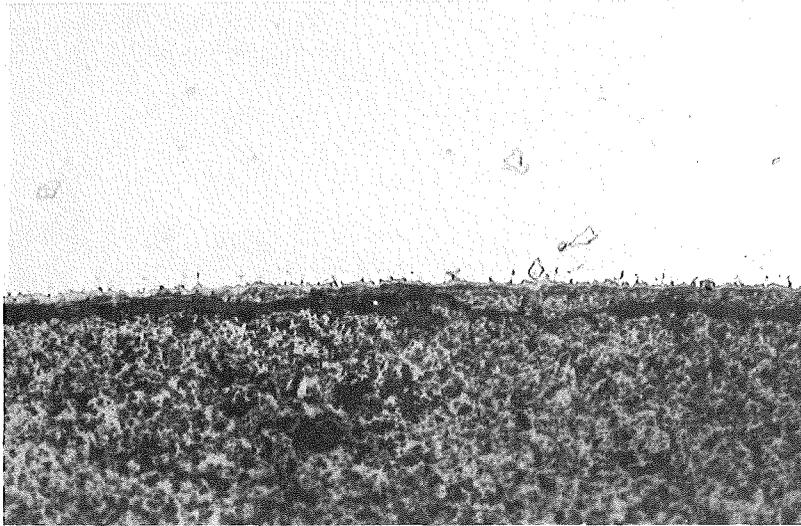


Ni-Röntgenstrahlung

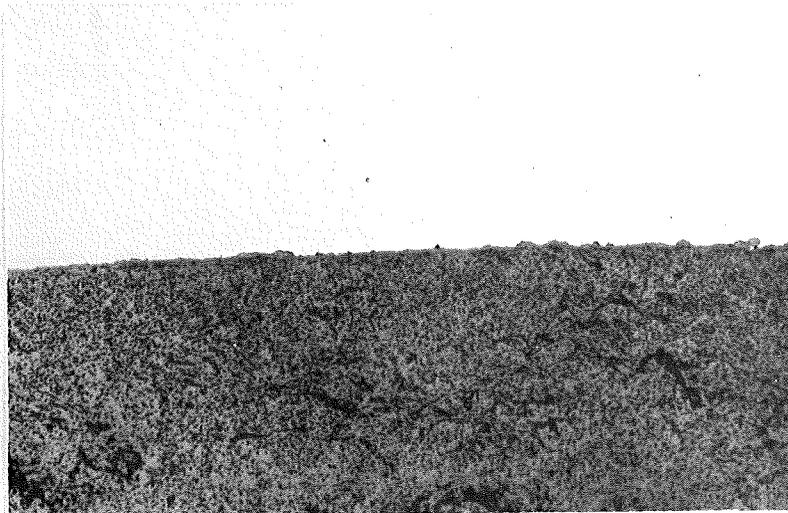
Abb. 14: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4981+UO_{2.04}$ nach $800^{\circ}C/1000h$



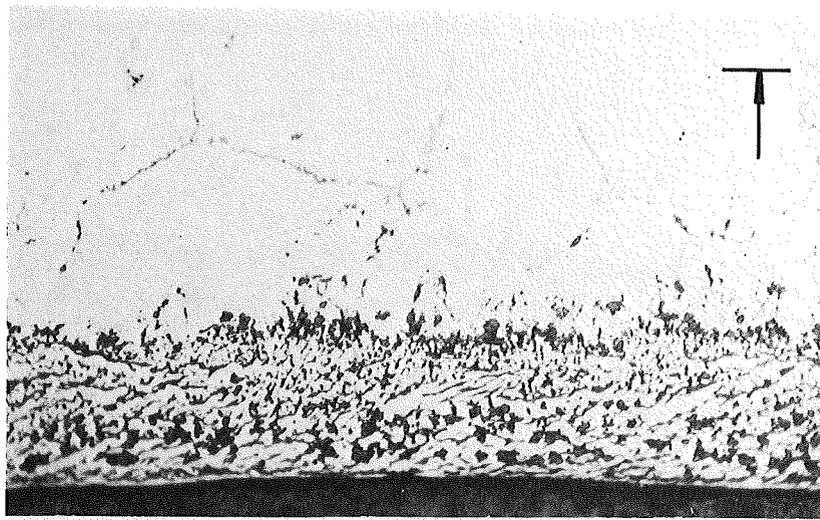
1.4401+UO₂ 2.08 800°C/1000h
Abb.15: 20μm



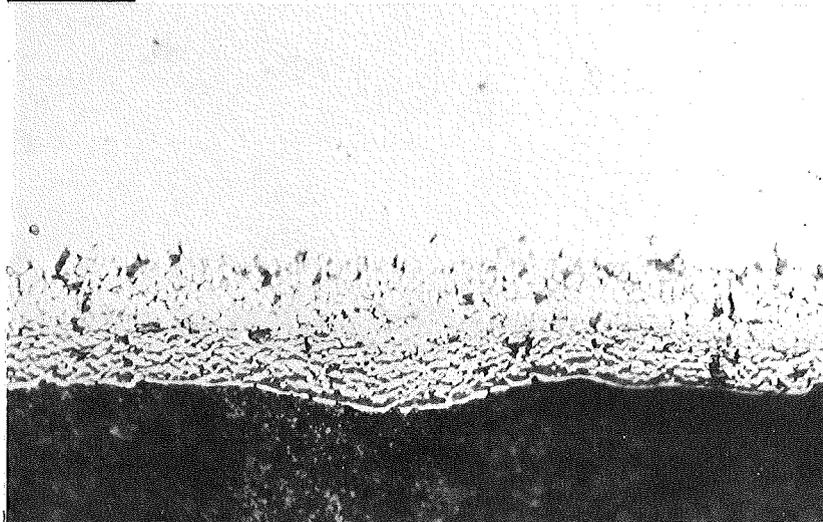
1.4970+UO₂ 2.08 800°C/1000h
Abb.16: 20μm



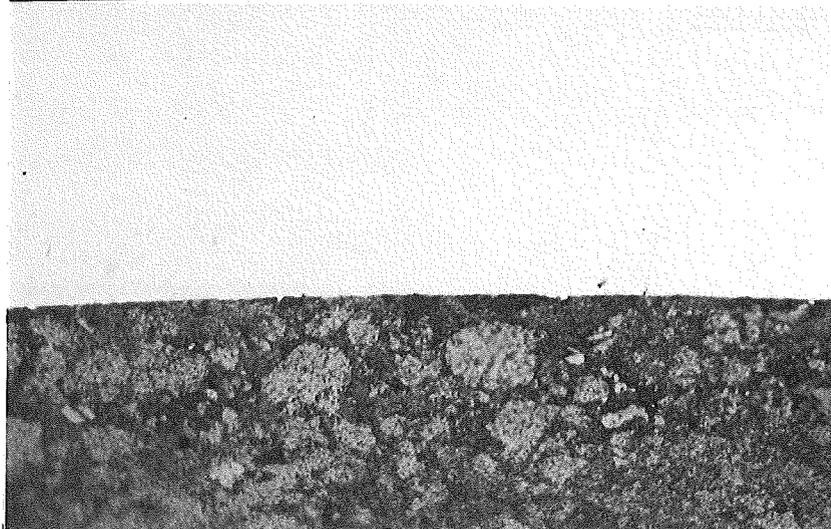
1.4988+UO₂ 2.08 800°C/1000h
Abb.17: 20μm



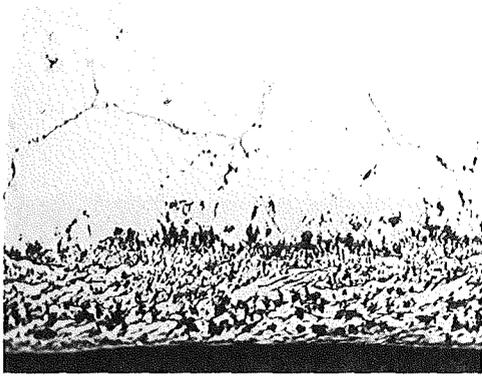
1.4988+UO_{2.08}+Cs 800°C/1000h
Abb.18: 20μm



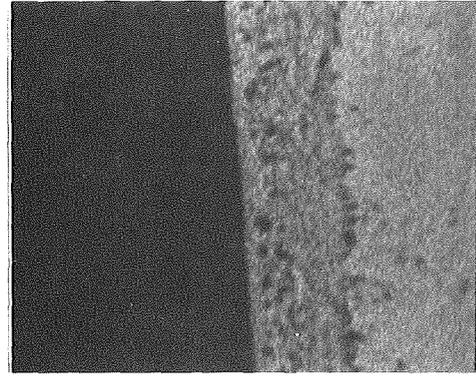
1.4988+UO_{2.04}+Cs 800°C/1000h
Abb.19: 20μm



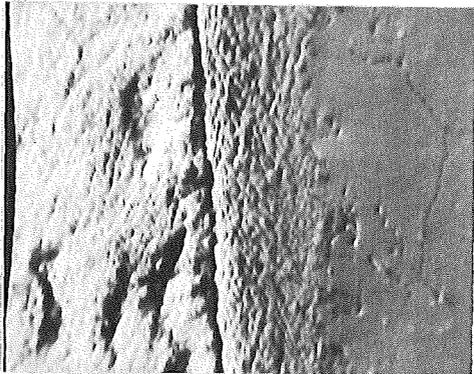
1.4988+UO_{2.00}+Cs 800°C/1000h
Abb.20: 20μm



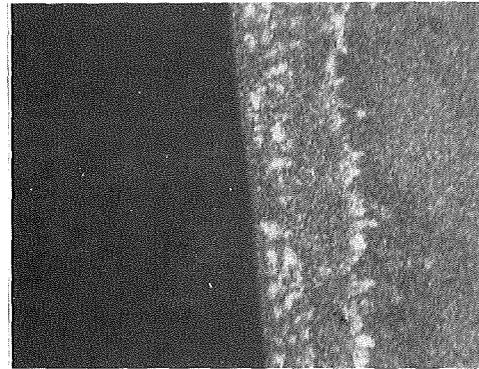
Schliffbildaufnahme



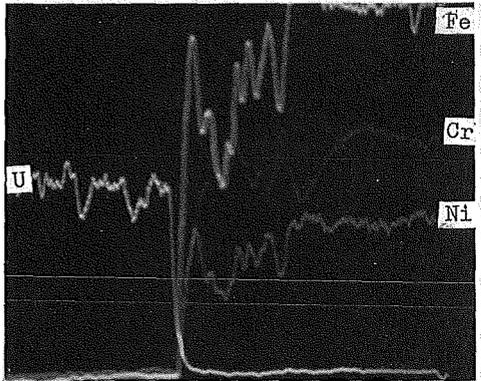
Fe-Röntgenstrahlung



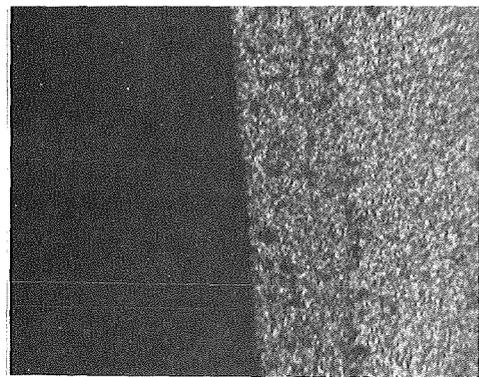
Elektronenrückstreubild



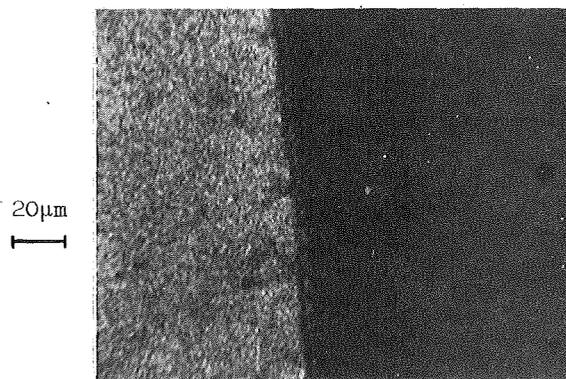
Cr-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile

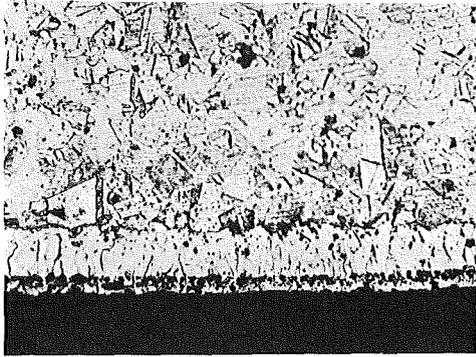


Ni-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung

Abb. 21: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+00_{2.08}Cs$ nach $800^{\circ}C/1000h$

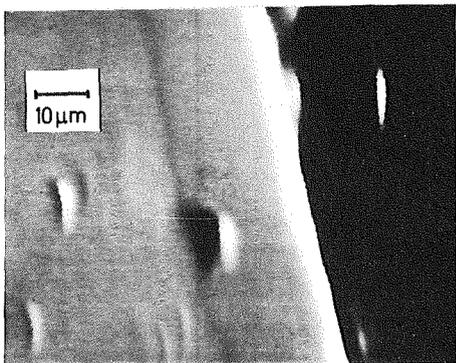


Schliffbildaufnahme

20µm

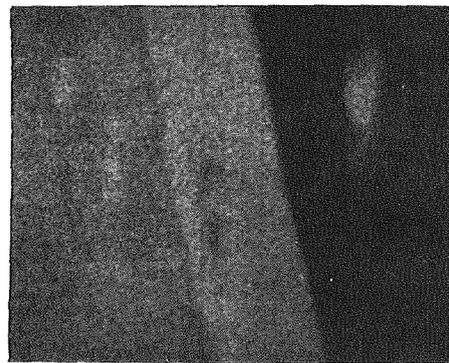


Fe-Röntgenstrahlung

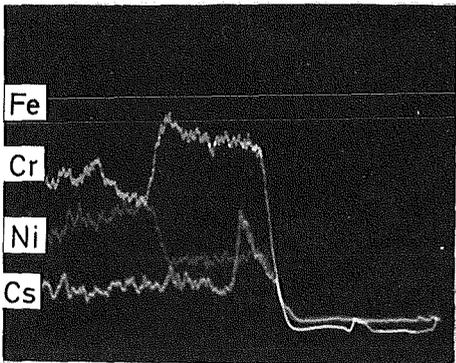


Elektronenrückstreubild

10µm

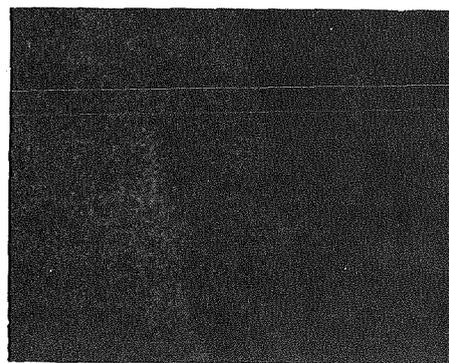


Cr-Röntgenstrahlung



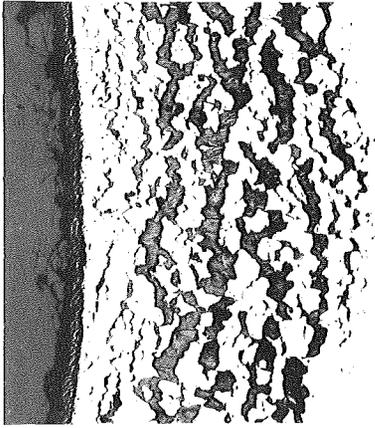
Konzentrationsprofile

10µm



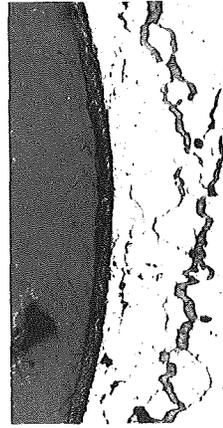
Ni-Röntgenstrahlung

Abb. 22: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4541+Cs (O-verunr.) 800°C/1000h



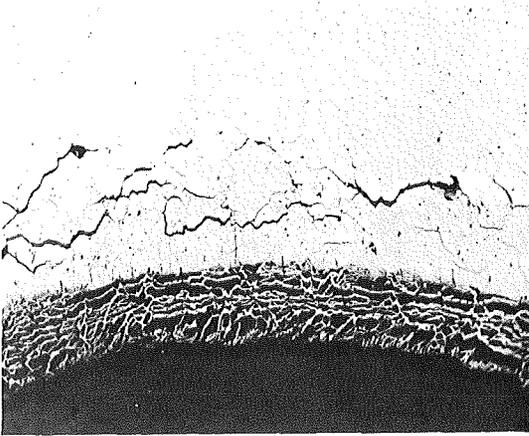
1.4988+Cs₂CO₃ 800°C/1000h

Abb. 23 200µm



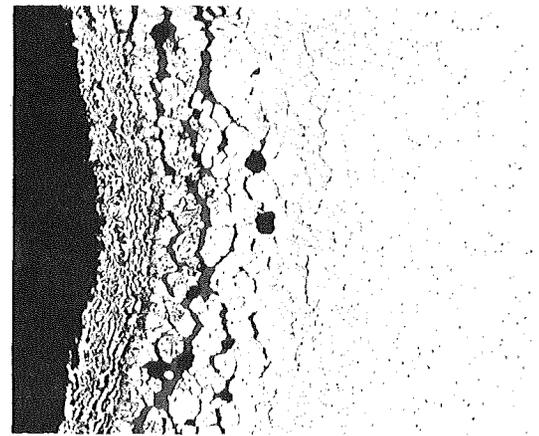
Probe 23 , andere Stelle

Abb. 23a 200µm



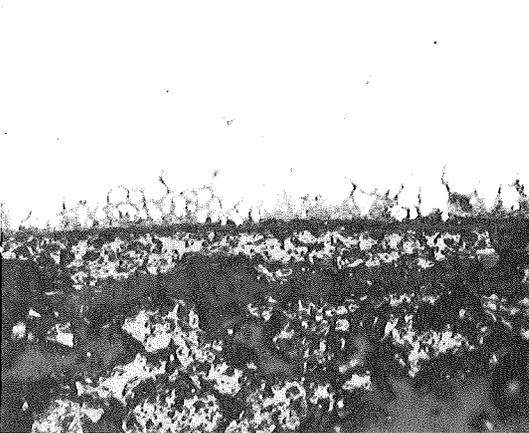
1.4988+CsOH 800°C/1000h

Abb. 24 200µm



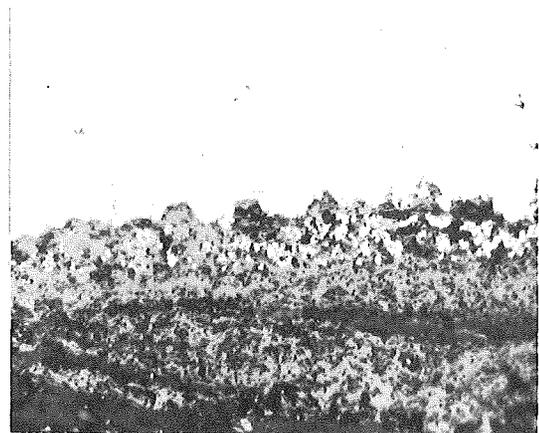
1.4988+Cs₂CrO₄ 800°C/1000h

Abb. 25 200µm



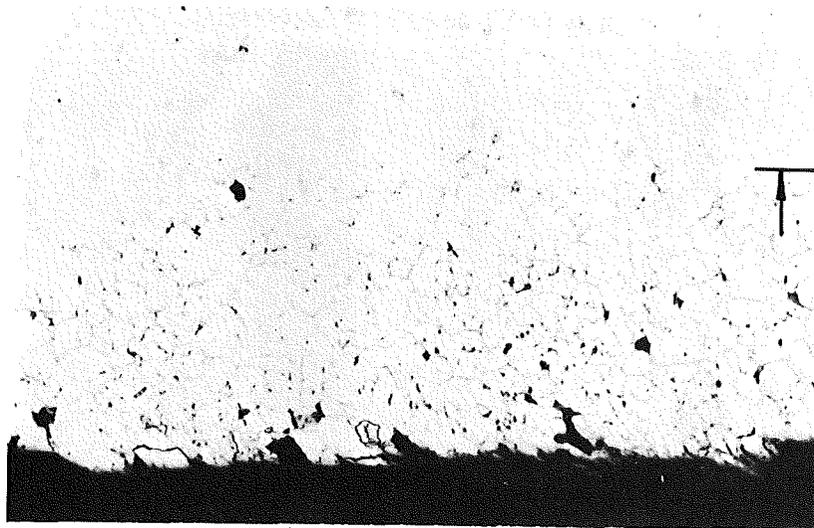
1.4988+Cs₂Cr₂O₇ 800°C/1000h

Abb. 26 20µm



Probe 26 , andere Stelle

Abb. 26a 20µm

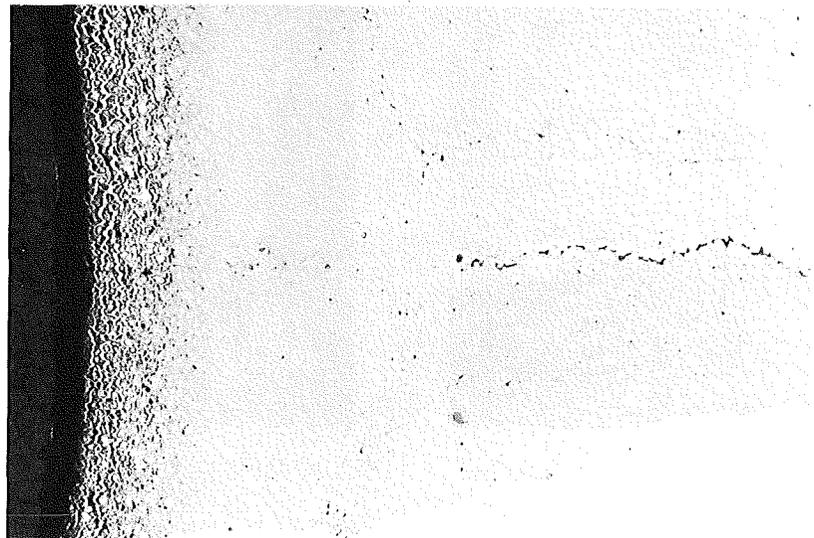


1.4988+CsOH

400°C/1000h

Abb. 27:

20µm

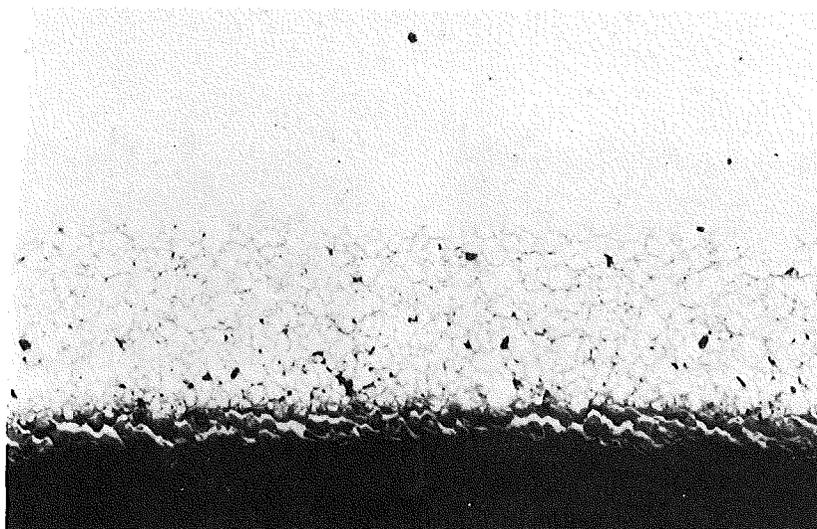


1.4988+CsOH

600°C/115h

Abb. 28:

200µm

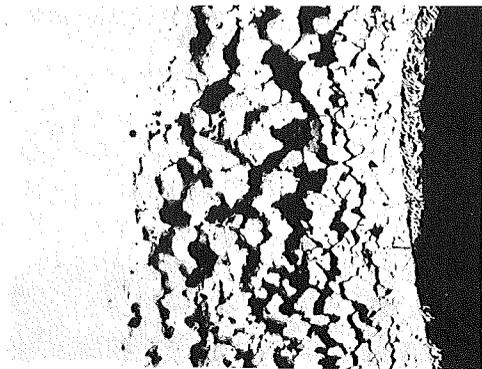


1.4988+Cs₂CO₃

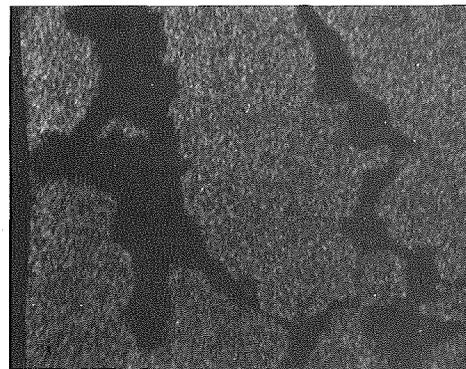
600°C/1000h

Abb. 29:

40µm

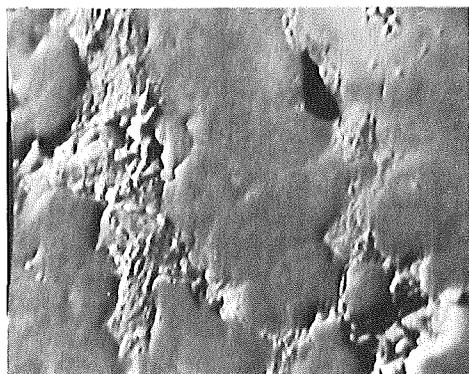


200µm
|

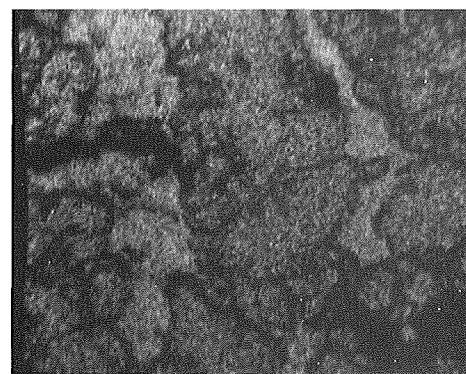


Schliffbildaufnahme

Ni-Röntgenstrahlung

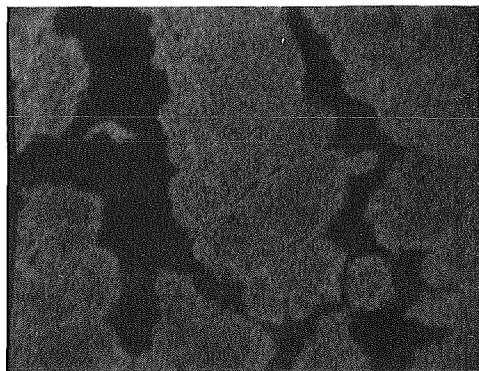


40µm
|

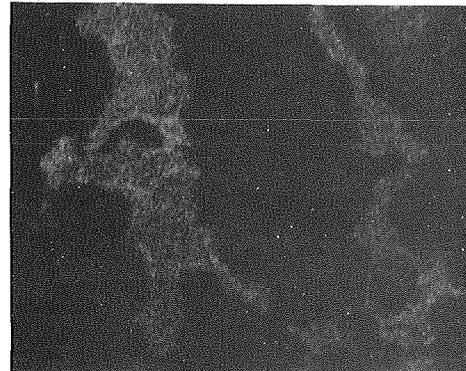


Elektronenrückstreubild

Cr-Röntgenstrahlung



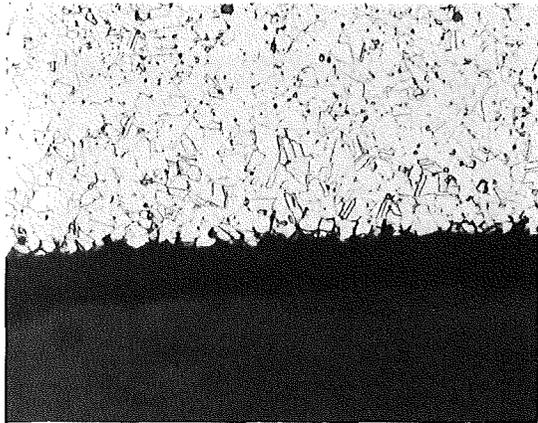
40µm
|



Fe-Röntgenstrahlung

Cs-Röntgenstrahlung

Abb. 30: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988 + \text{Cs}_2\text{CO}_3$ nach $800^\circ\text{C}/1000\text{h}$

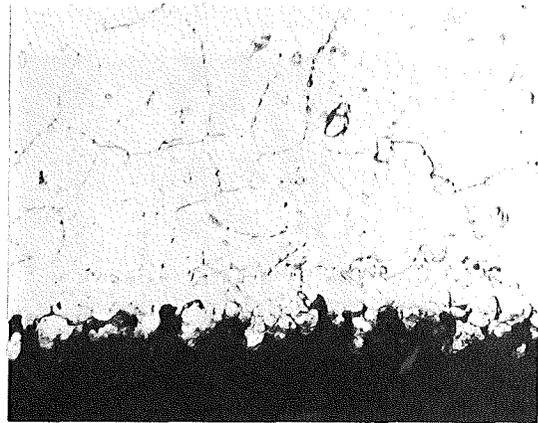


1.4988+Jod 400°C/1000h

Abb. 31

20µm

geätzt



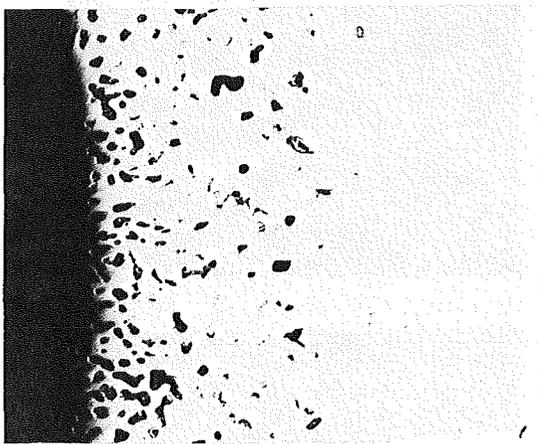
1.4988+Jod

700°C/1000h

Abb. 32

20µm

geätzt



1.4541+Jod

800°C/1000h

Abb. 33

50µm

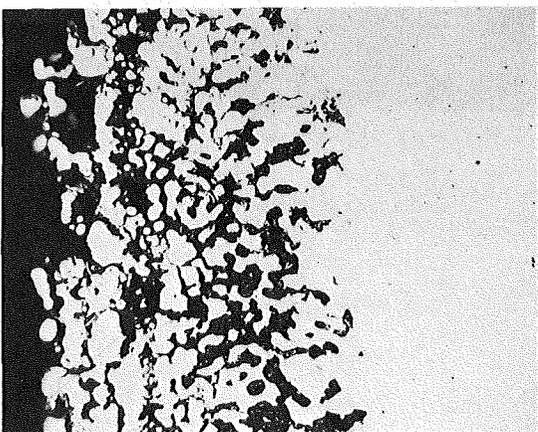


1.4541+Brom

800°C/1000h

Abb. 34

50µm

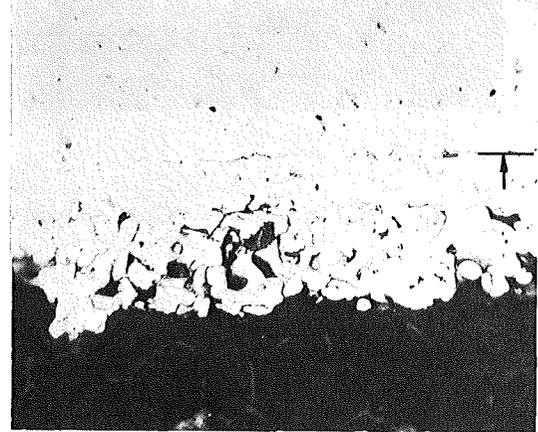


1.4401+Jod

800°C/1000h

Abb. 35

40µm



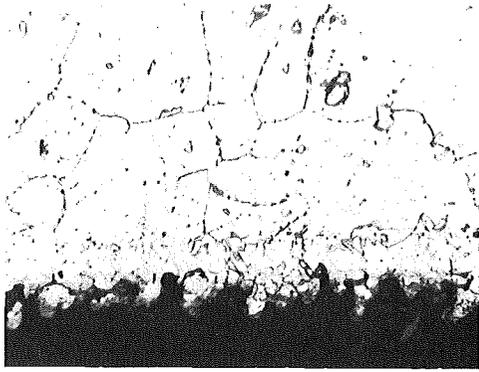
1.4970+Jod

800°C/1000h

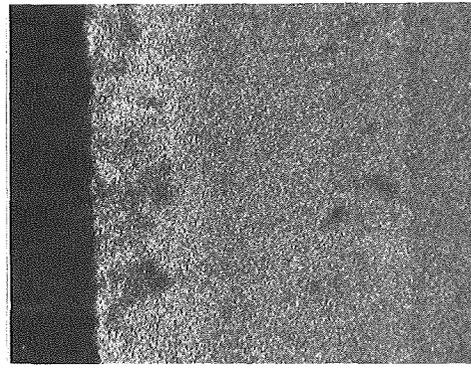
Abb. 36

20µm

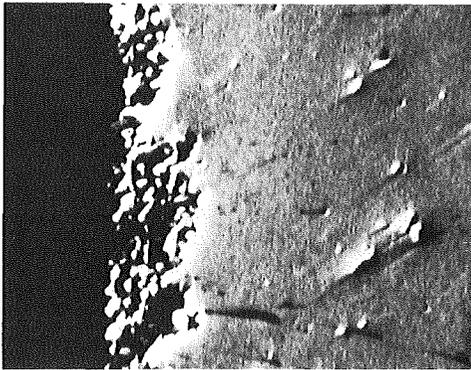
geätzt



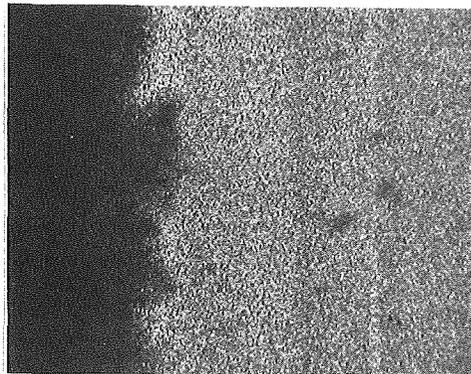
Schliffbildaufnahme



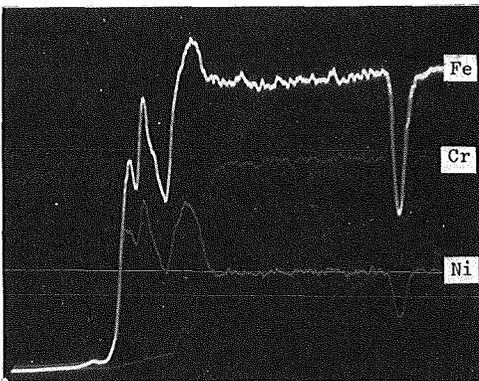
Fe-Röntgenstrahlung



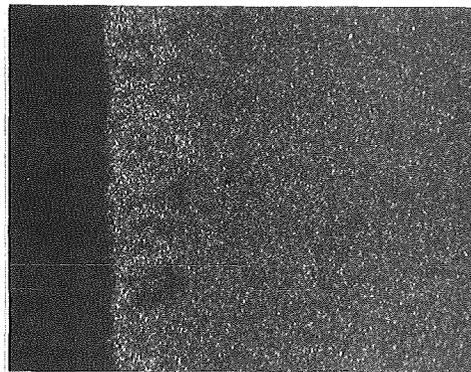
Elektronenrückstreubild



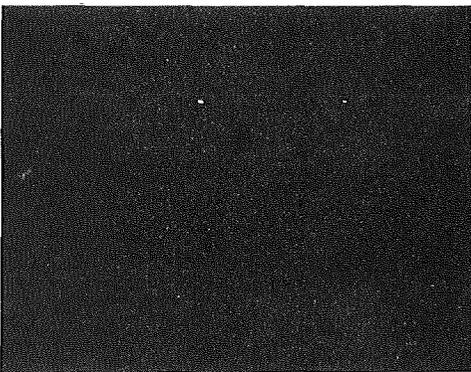
Cr-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile



Ni-Röntgenstrahlung

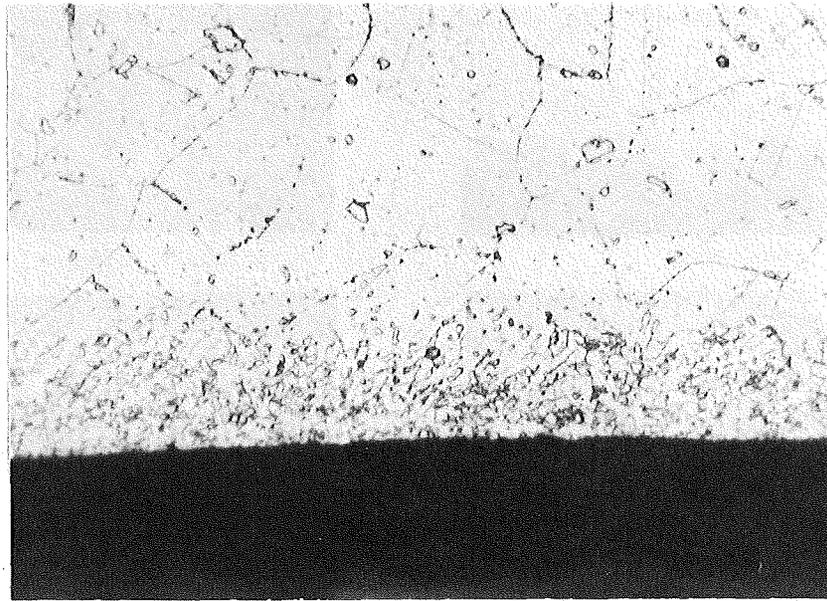


J-Röntgenstrahlung



Nb-Röntgenstrahlung

Abb. 37: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988 + J nach 700°C/1000 h



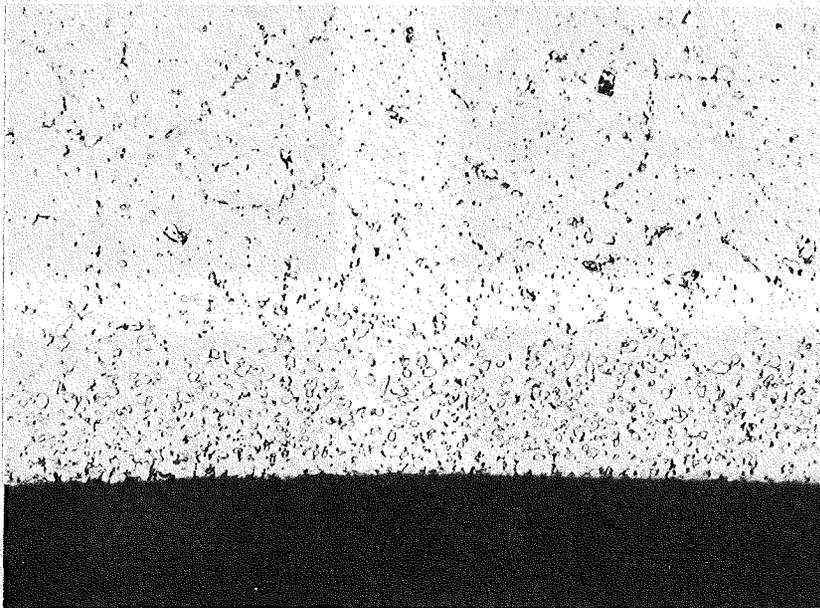
1.4988+CsJ

800°C/1000h

Abb. 38:

20µm

geätzt



1.4988+CsBr

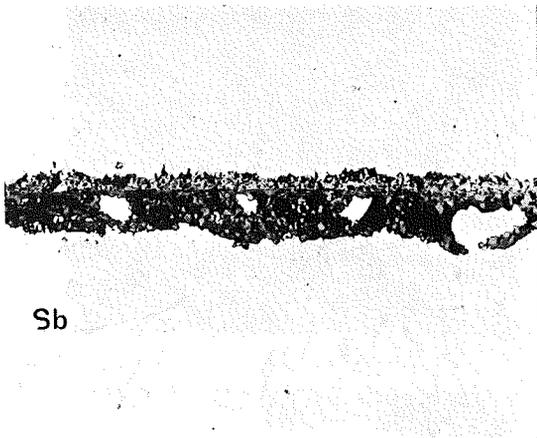
800°C/1000h

Abb. 39:

20µm

geätzt





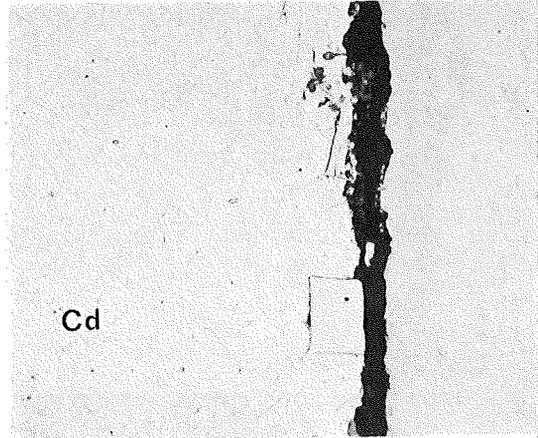
Sb

1.4988+Sb

800°C/1000h

Abb. 40

20µm



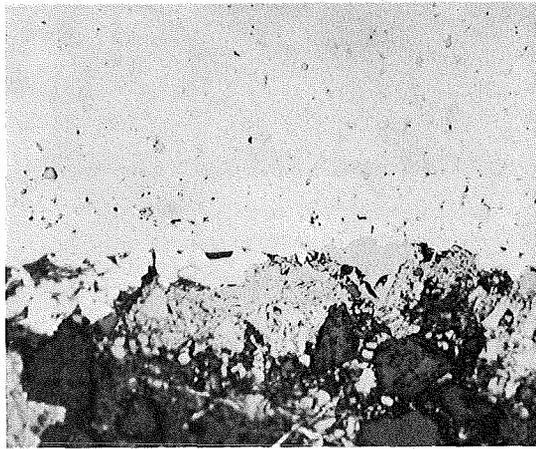
Cd

1.4988+Cd

800°C/1000h

Abb. 41

20µm

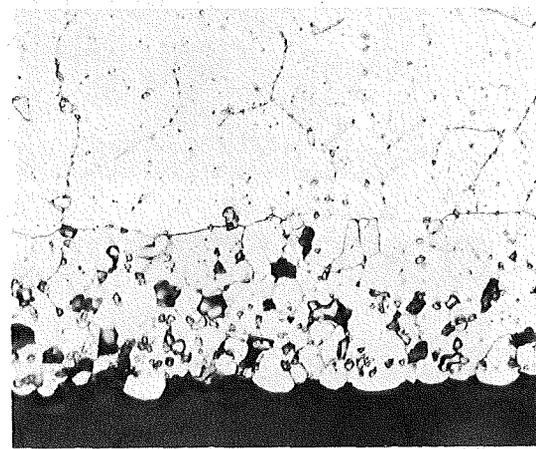


1.4988+In

800°C/1000h

Abb. 42

40µm

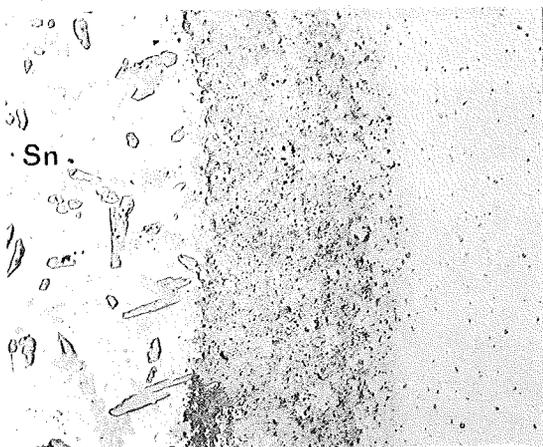


Probe 42 , andere Stelle

Abb. 42a

20µm

geätzt



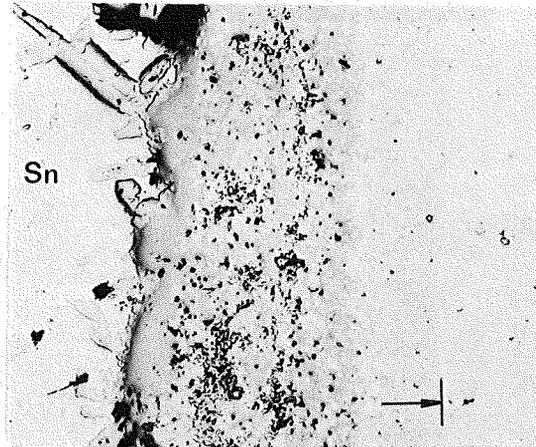
Sn

1.4988+Sn

800°C/1000h

Abb. 43

100µm



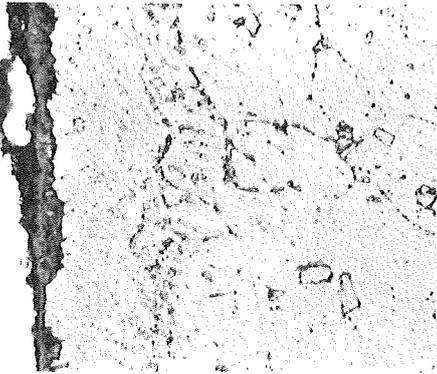
Sn

Probe 43 , andere Stelle

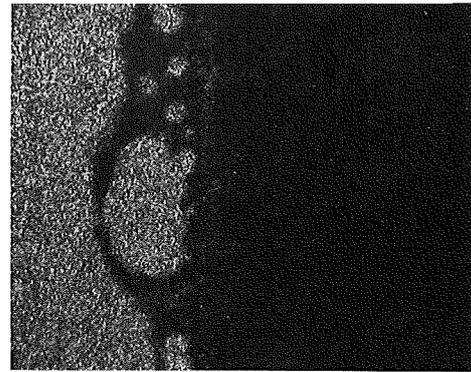
Abb. 43a

40µm



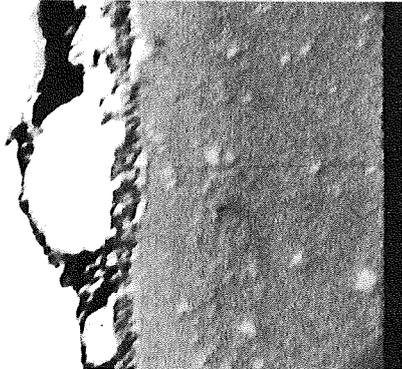


Schliffbildaufnahme



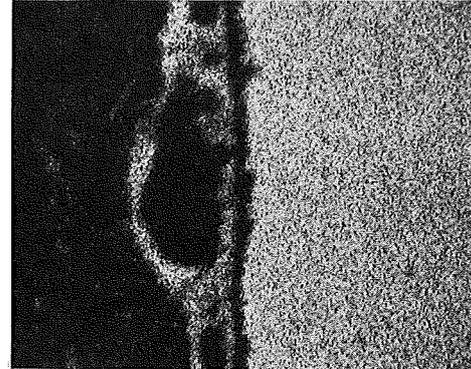
20µm

Sb-Röntgenstrahlung

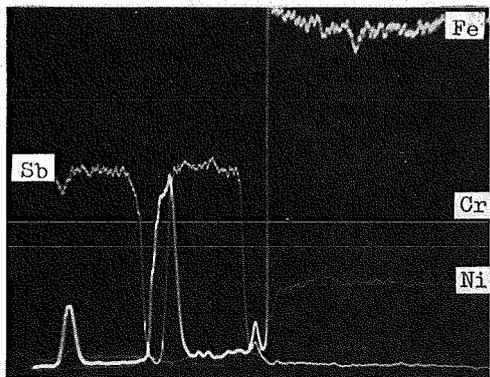


20µm

Elektronenrückstreubild

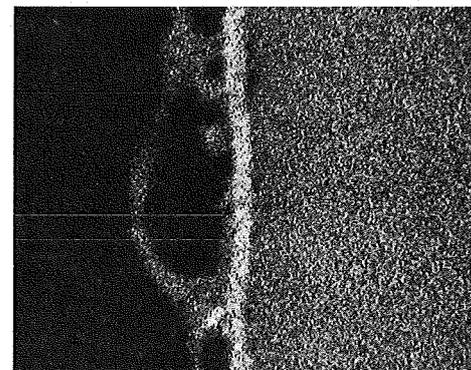


Fe-Röntgenstrahlung



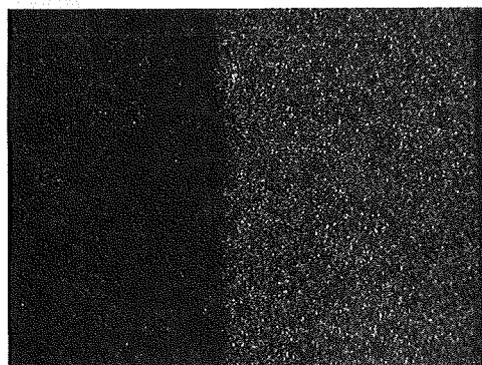
20µm

Konzentrationsprofile



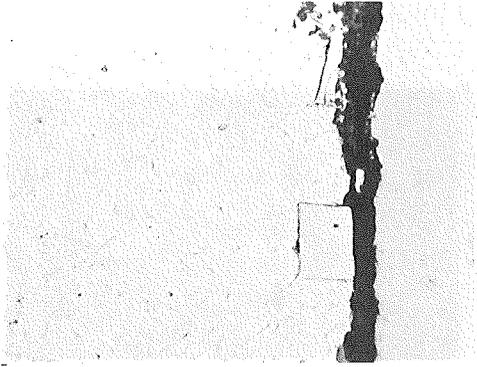
Cr-Röntgenstrahlung

20µm



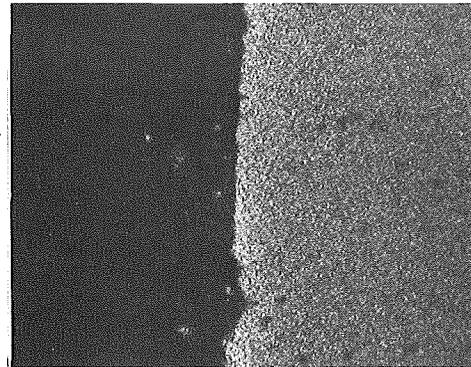
Ni-Röntgenstrahlung

Abb. 44: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Sb nach 800°C/1000h

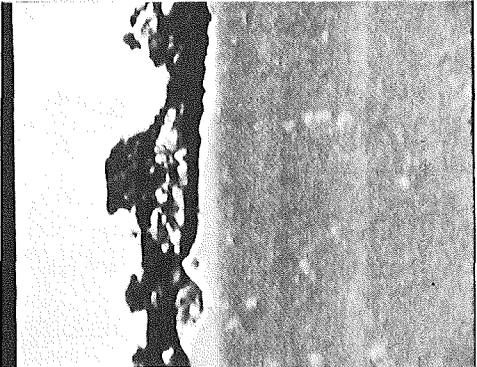


Schliffbildaufnahme

20 μm

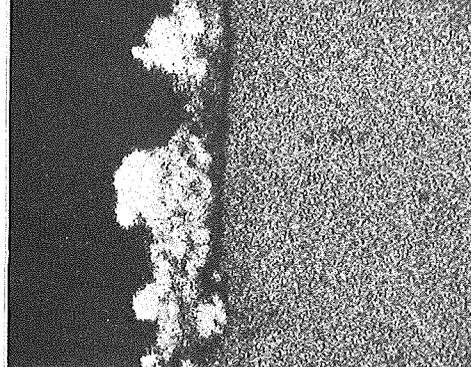


Fe-Röntgenstrahlung

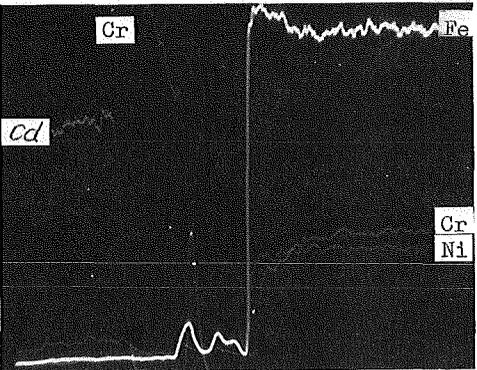


Elektronenrückstreubild

20 μm

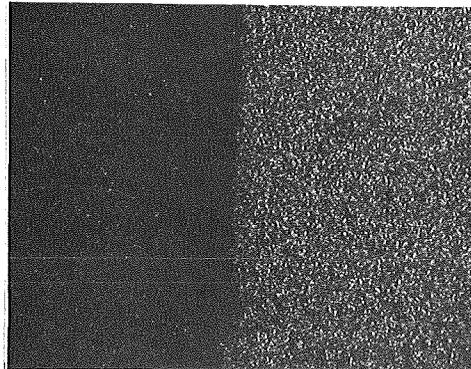


Cr-Röntgenstrahlung

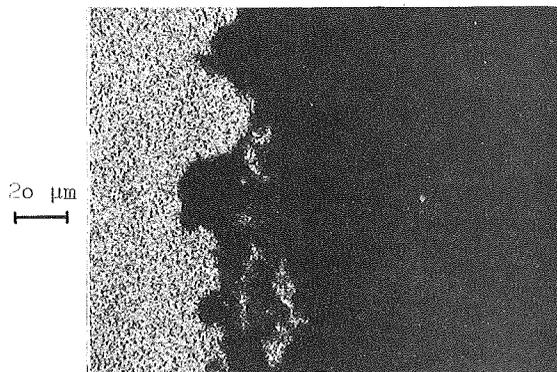


Konzentrationsprofile

20 μm



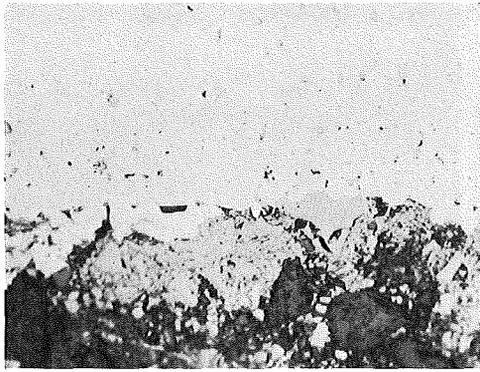
Ni-Röntgenstrahlung



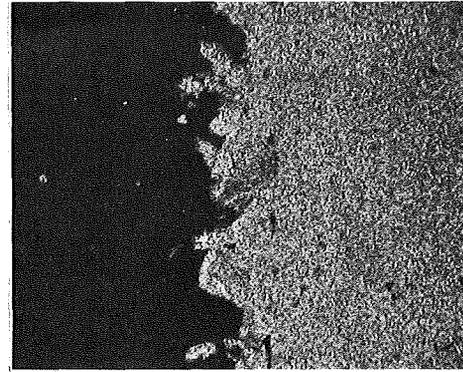
20 μm

Cd-Röntgenstrahlung

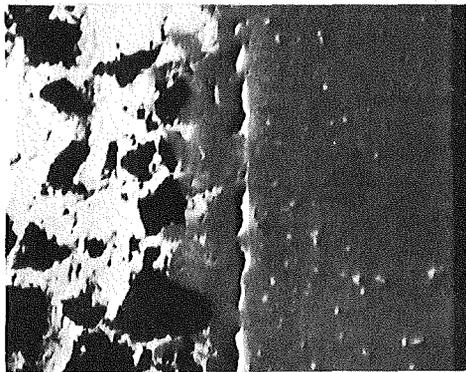
Abb. 45: Mikrosondenaufnahmen von 1.4988 + Cd nach 800^oC/1000 h



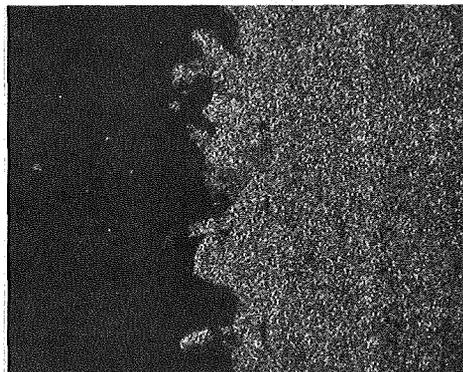
Schliffbildaufnahme



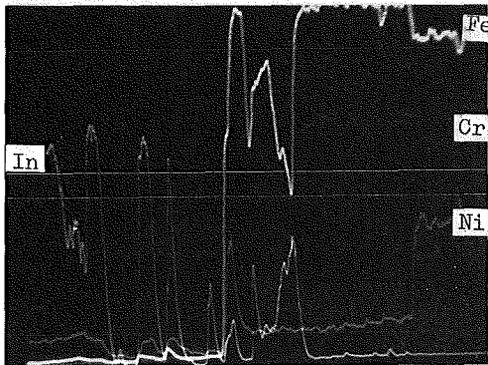
Fe-Röntgenstrahlung



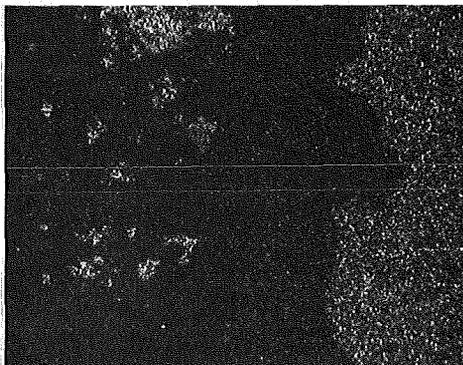
Elektronenrückstreubild



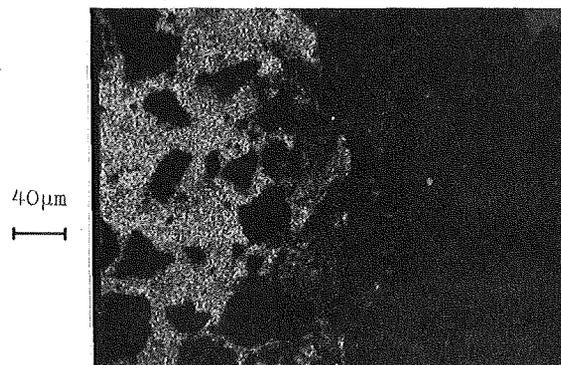
Cr-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile

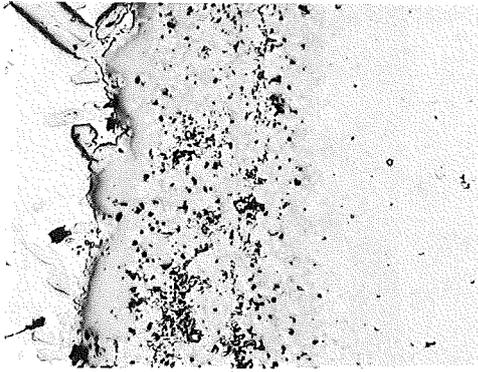


Ni-Röntgenstrahlung



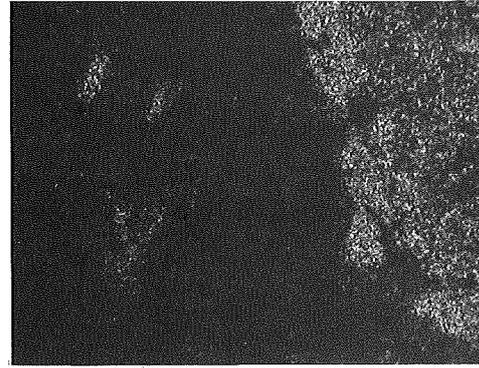
In-Röntgenstrahlung

Abb. 46: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+In nach 800°C/1000h

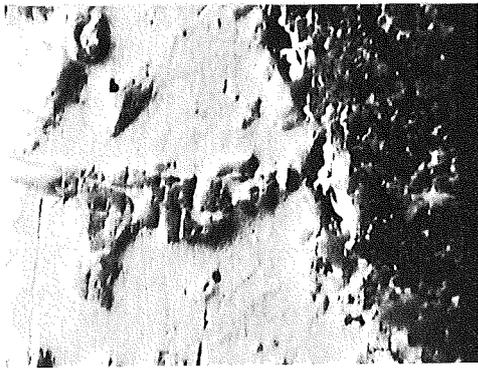


Schliffbildaufnahme

40µm
|

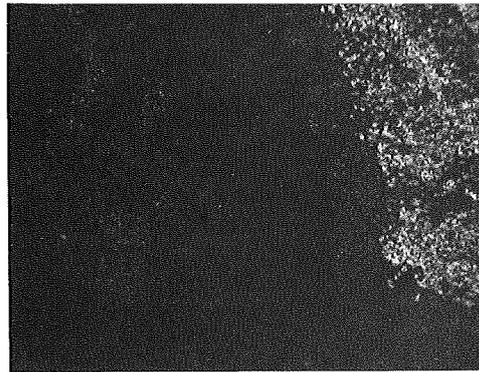


Fe-Röntgenstrahlung

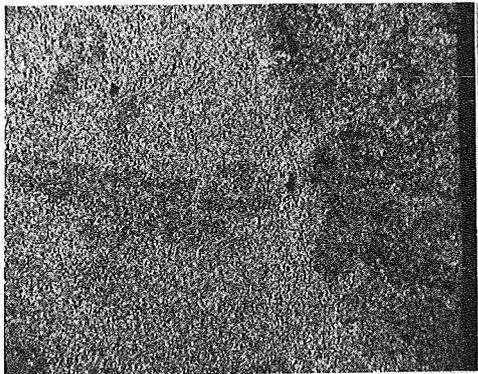


Elektronenrückstreubild

40µm
|



Cr-Röntgenstrahlung



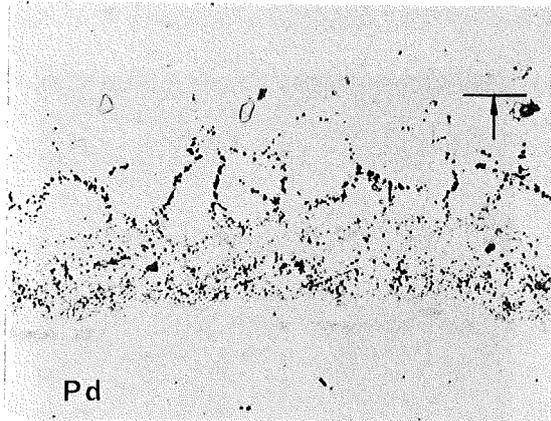
Sn-Röntgenstrahlung

40µm
|



Ni-Röntgenstrahlung

Abb. 47: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Sn nach 800°C/1000h

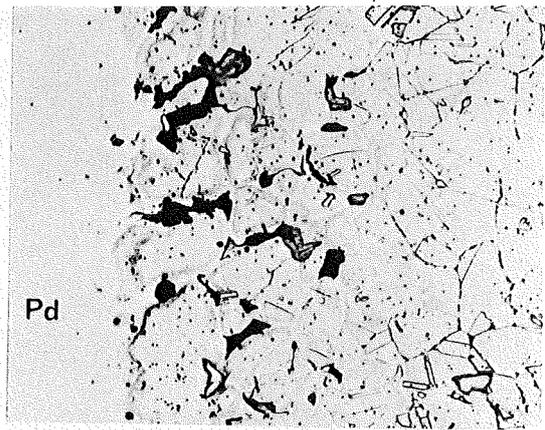


1.4988+Pd

800°C/1000h

Abb. 48

20µm

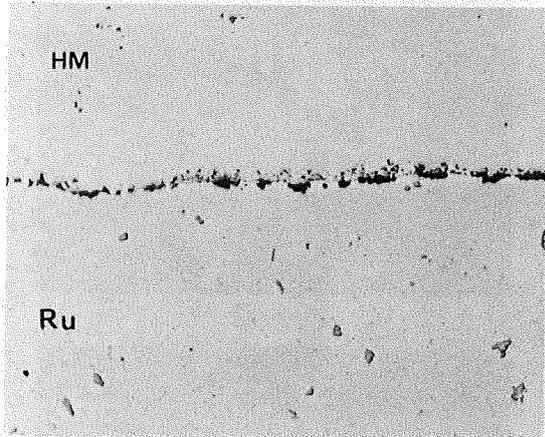


Probe 48 , andere Stelle

Abb. 48a

20µm

geätzt

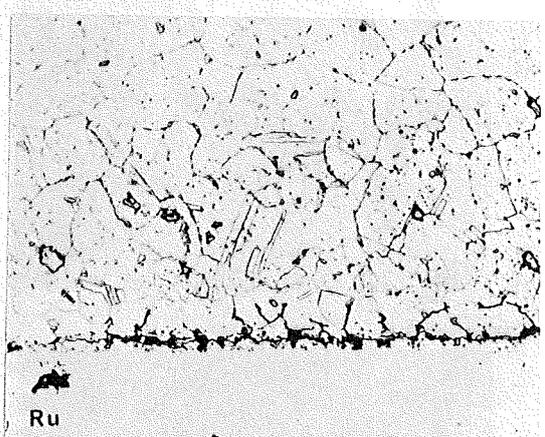


1.4988+Ru

800°C/1000h

Abb. 49

20µm

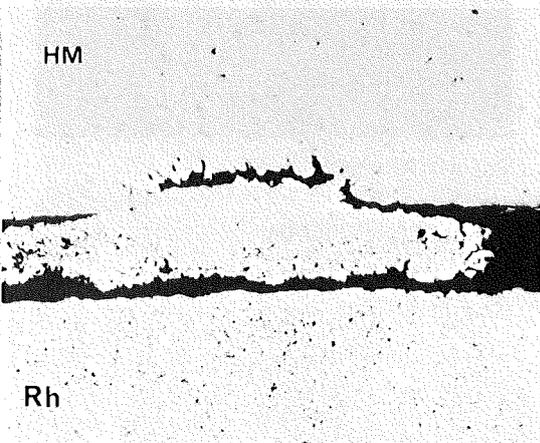


Probe 49 , andere Stelle

Abb. 49a

20µm

geätzt

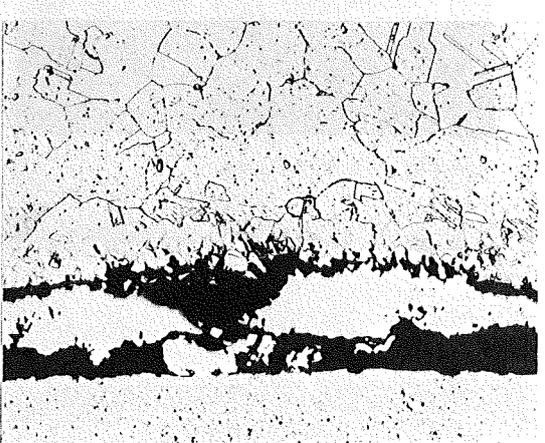


1.4988+Rh

800°C/1000h

Abb. 50

40µm

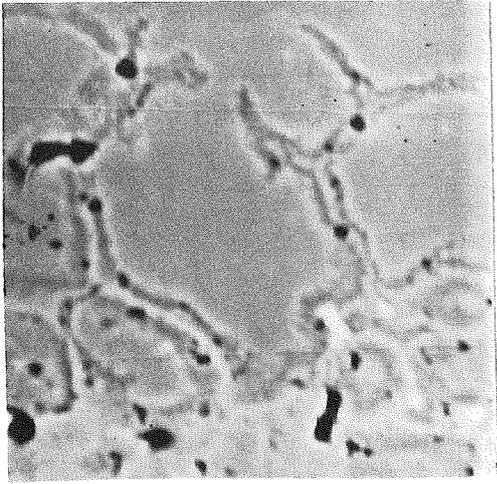


Probe 50 , andere Stelle

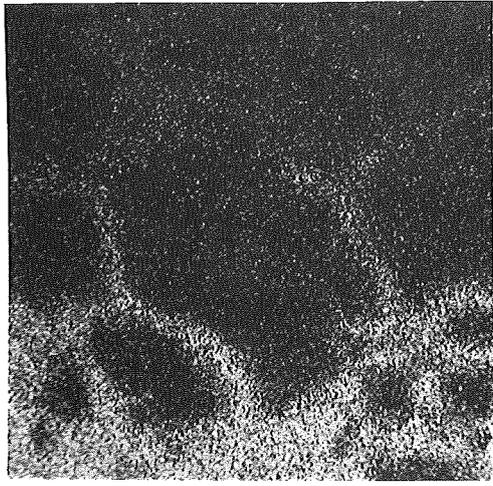
Abb. 50a

40µm

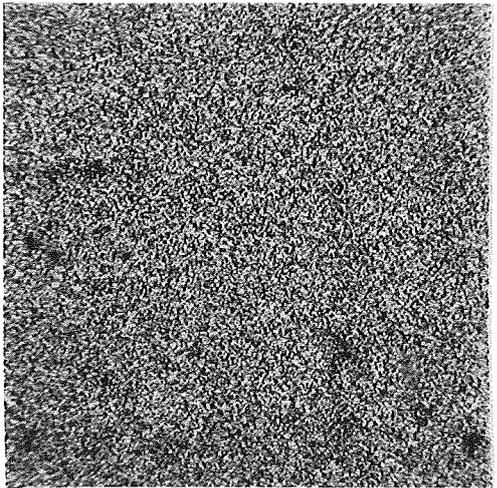
geätzt



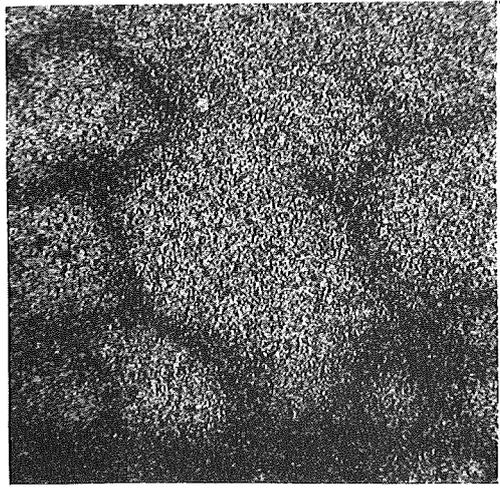
neg. Probenstrombild



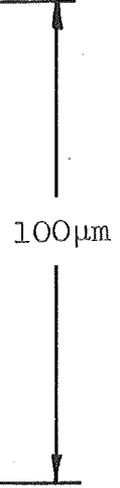
Pd



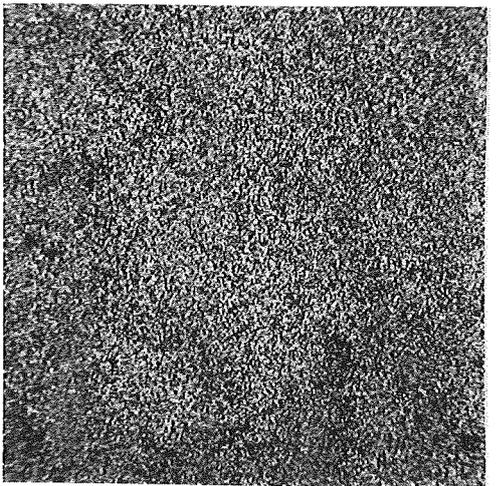
Fe



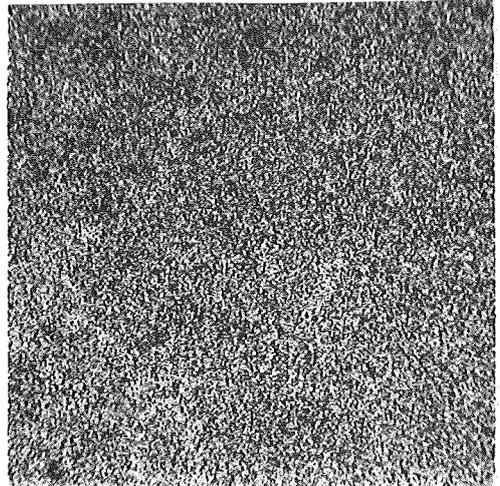
Mn



100µm



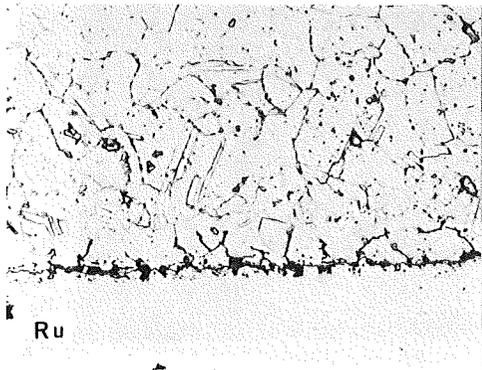
Cr



Ni

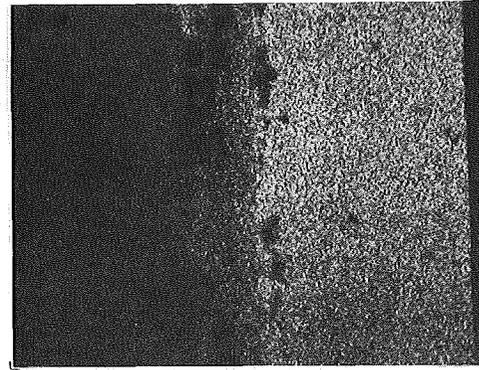
Mikrosondenaufnahmen von 1.4988+Pd nach 800°C/1000h

Abb. 51:

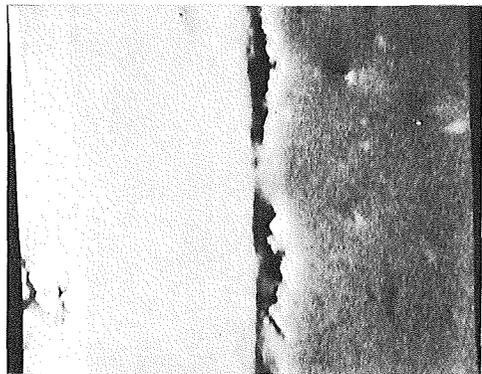


Schliffbildaufnahme

20 μm

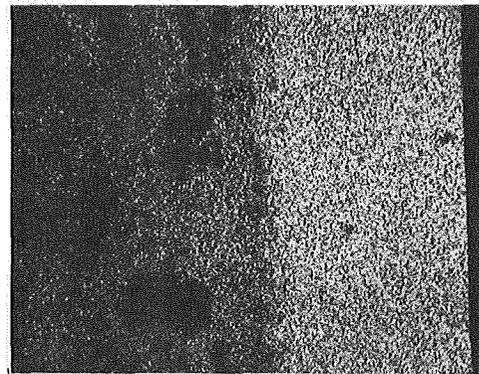


Fe-Röntgenstrahlung

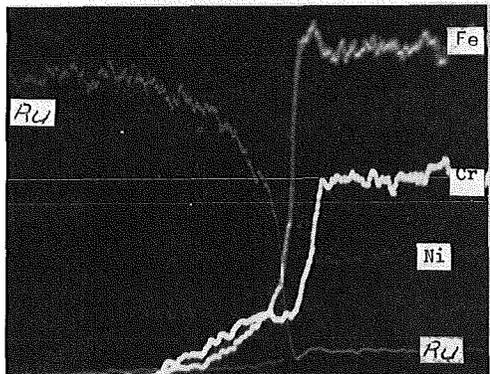


Elektronenrückstreubild

40 μm

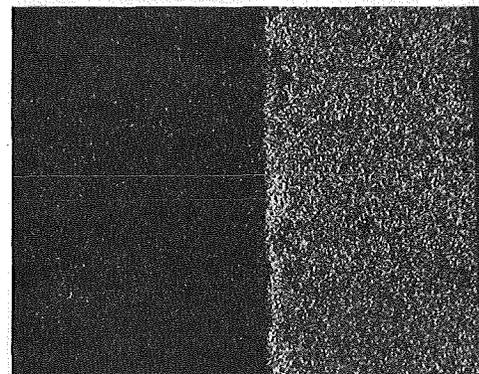


Cr-Röntgenstrahlung

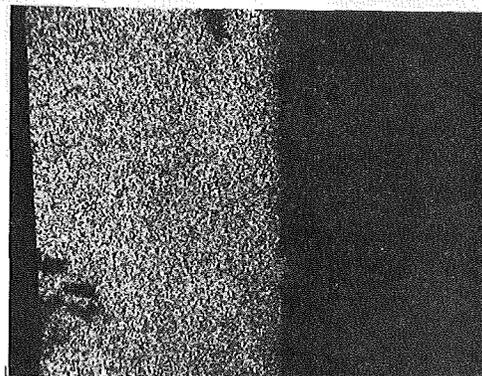


Konzentrationsprofile

40 μm



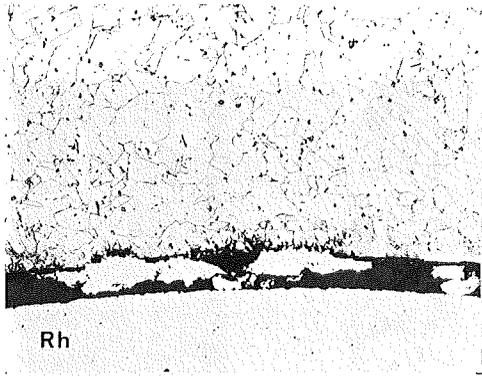
Ni-Röntgenstrahlung



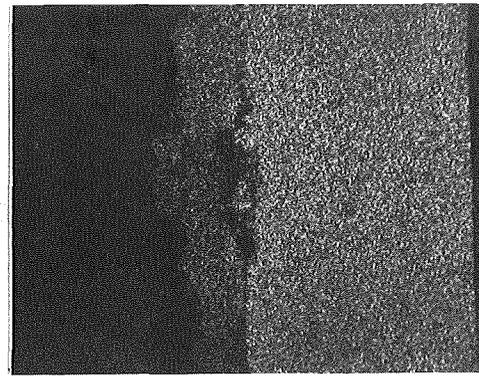
Ru-Röntgenstrahlung

40 μm

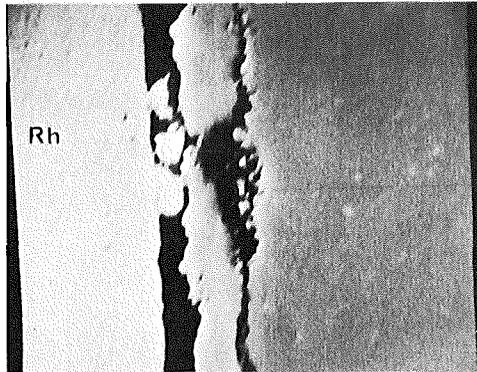
Abb. 52: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Ru nach 800°C/1000 h



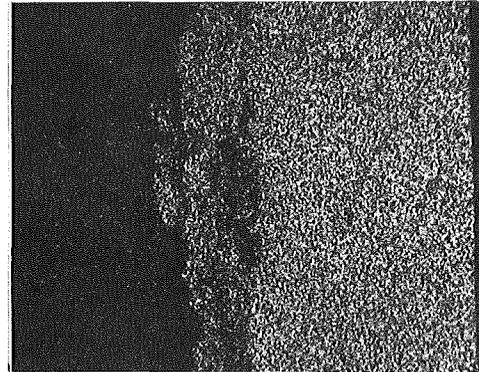
Schliffbildaufnahme



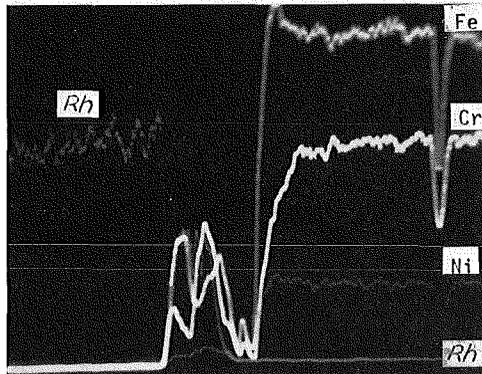
Fe-Röntgenstrahlung



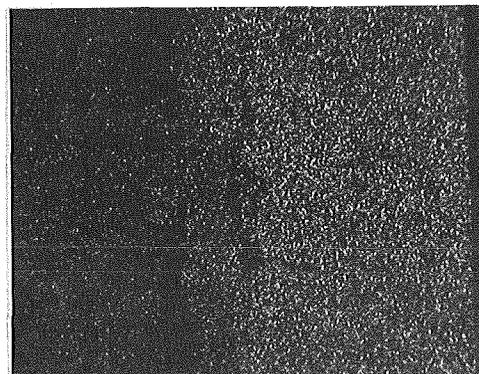
Elektronenrückstreubild



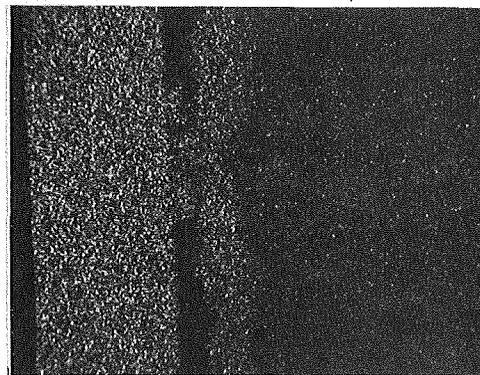
Cr-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile

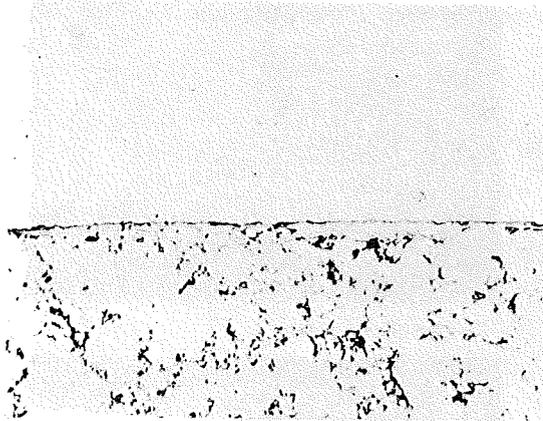


Ni-Röntgenstrahlung



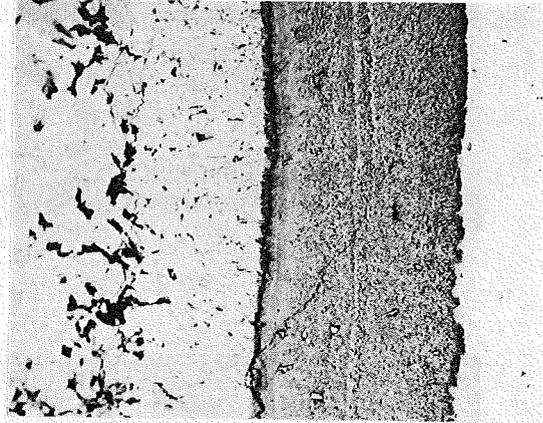
Rh-Röntgenstrahlung

Abb. 53: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Rh nach 800°C/1000 h



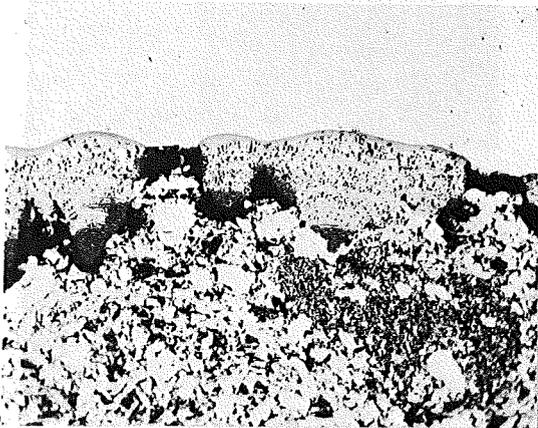
1.4988+Te 300°C/1000h

Abb. 54 20µm



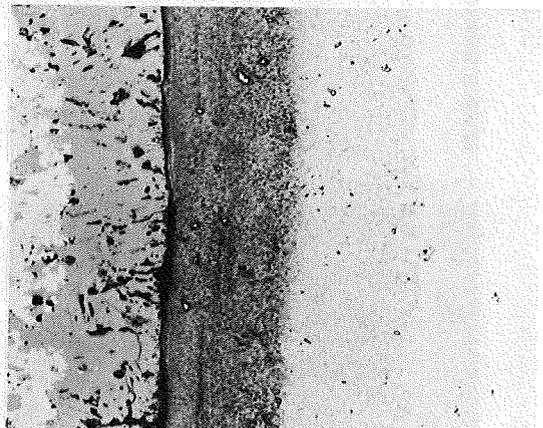
1.4988+Te 600°C/1000h

Abb. 57 50µm



1.4988+Te 400°C/1000h

Abb. 55 100µm



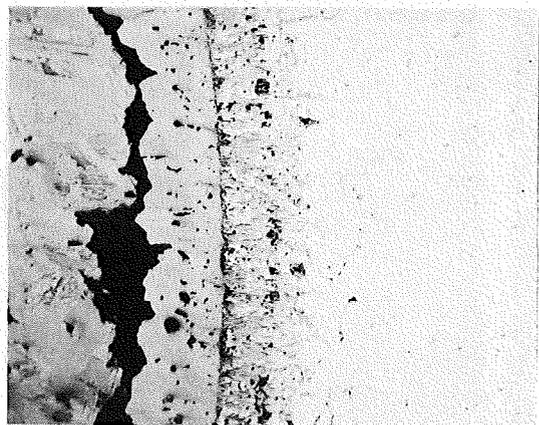
1.4988+Te 700°C/1000h

Abb. 58 50µm



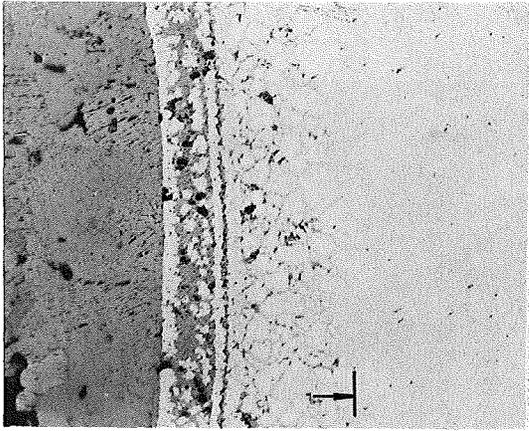
1.4988+Te 500°C/1000h

Abb. 56 20µm



1.4988+Te 800°C/1000h

Abb. 59 100µm



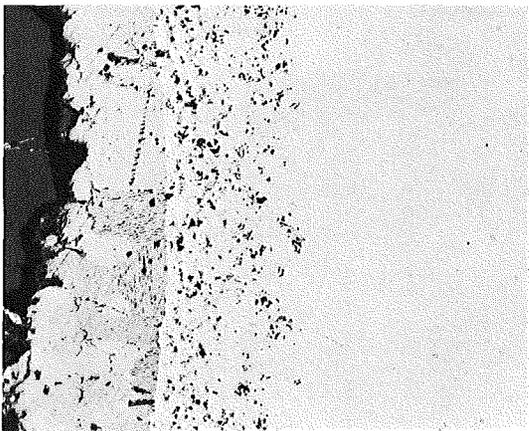
1.4401+Te 800°C/1000h

Abb. 60 100µm



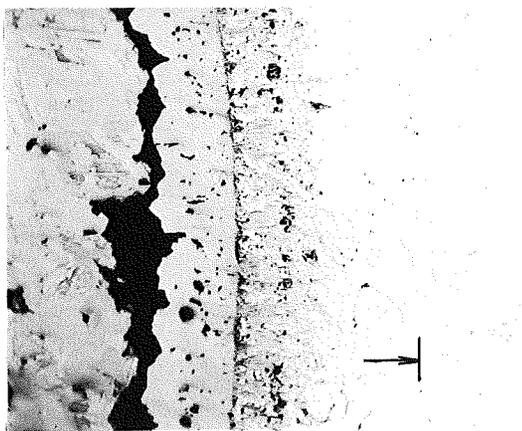
1.4981+Te 800°C/1000h

Abb. 63 100µm



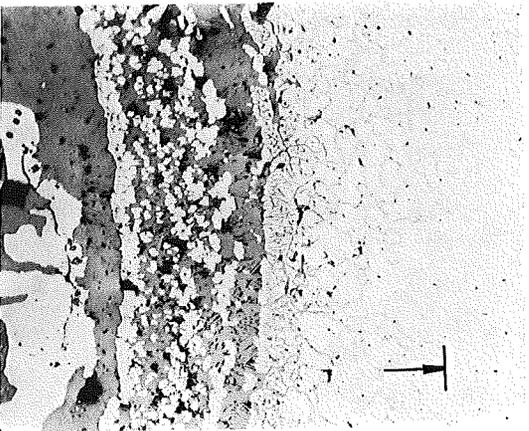
1.4541+Te 800°C/1000h

Abb. 61 100µm



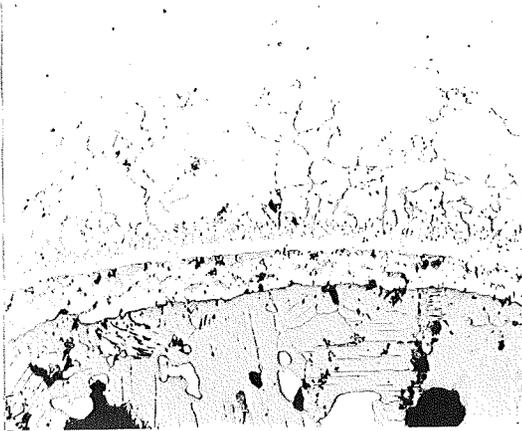
1.4988+Te 800°C/1000h

Abb. 64 100µm



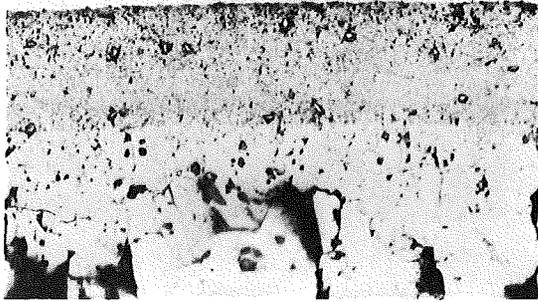
1.4970+Te 800°C/1000h

Abb. 62 100µm



1.4988+Te 900°C/1000h

Abb. 65 200µm

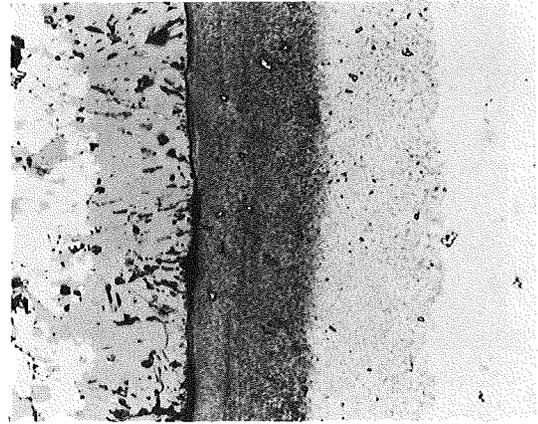


1.4988+Te

700°C/10h

Abb. 66

20µm

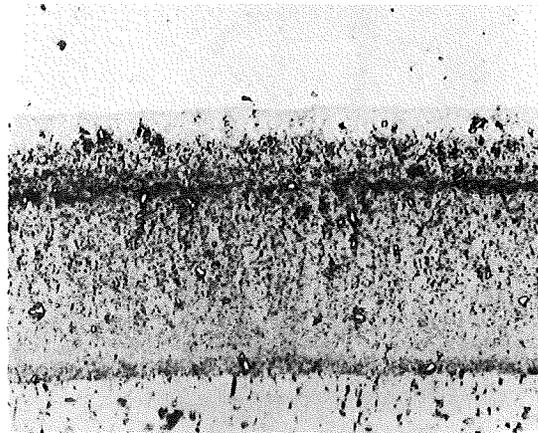


1.4988+Te

700°C/1000h

Abb. 69

40µm

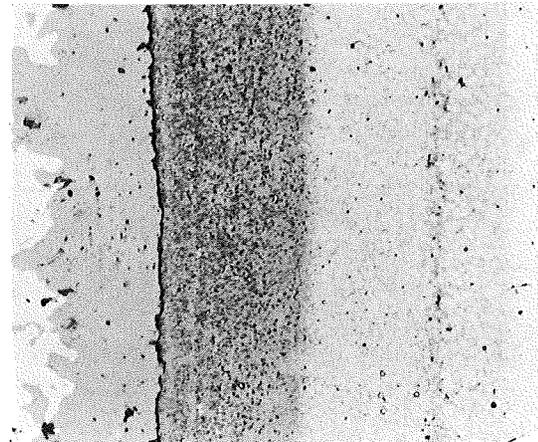


1.4988+Te

700°C/50h

Abb. 67

20µm

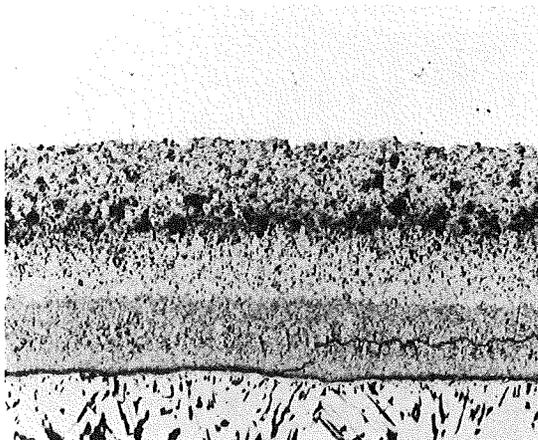


1.4988+Te

700°C/2000h

Abb. 70

40µm

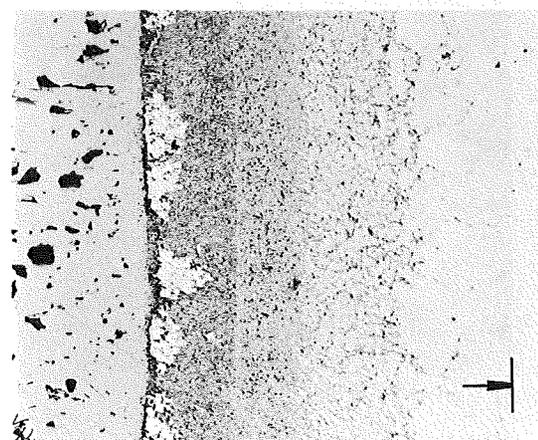


1.4988+Te

700°C/500h

Abb. 68

40µm



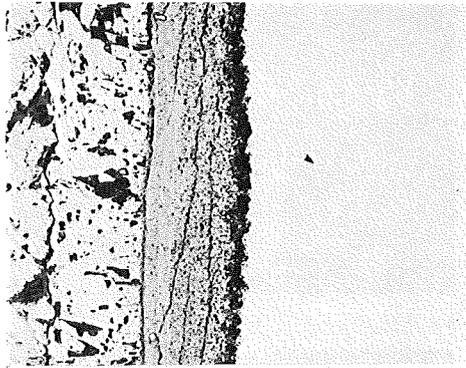
1.4988+Te

700°C/3000h

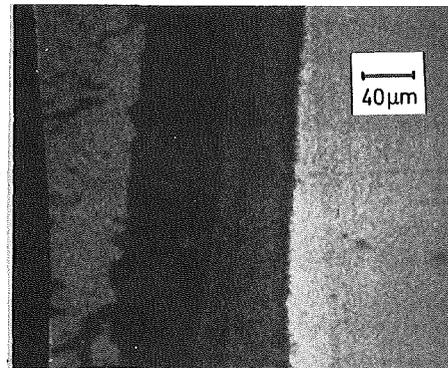
Abb. 71

40µm

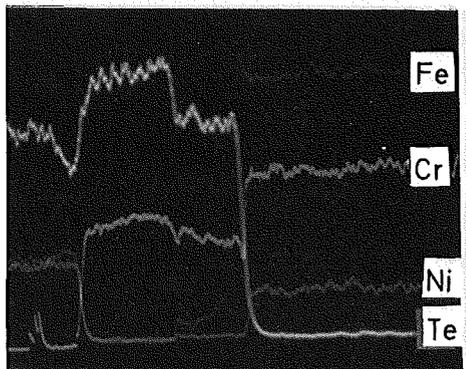




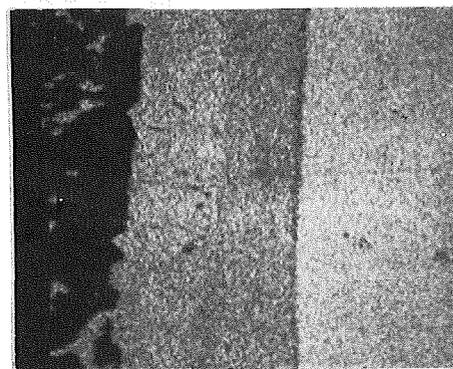
Schliffbildaufnahme



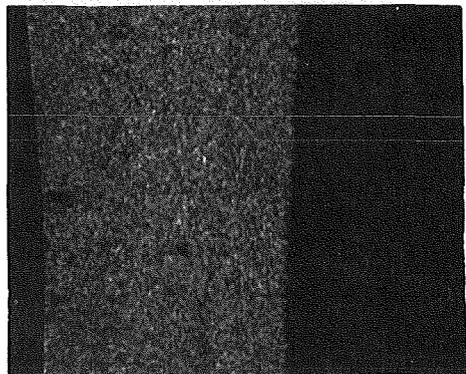
Fe-Röntgenstrahlung



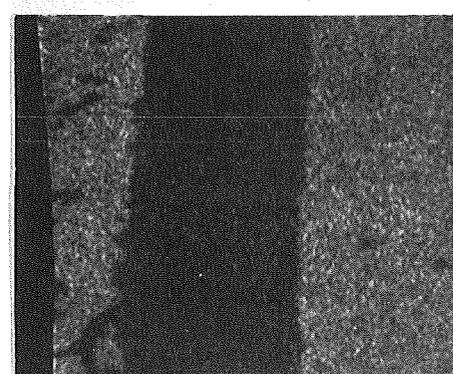
Konzentrationsprofile



Cr-Röntgenstrahlung

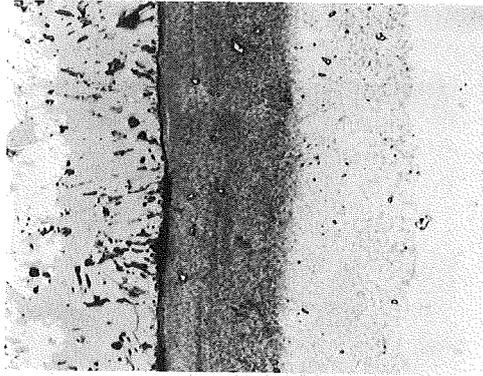


Te-Röntgenstrahlung



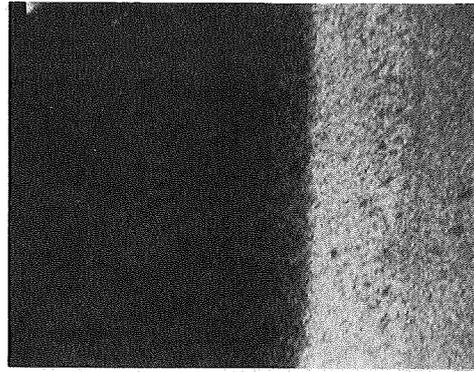
Ni-Röntgenstrahlung

Abb. 72: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4541+Te nach 600°C/1000h

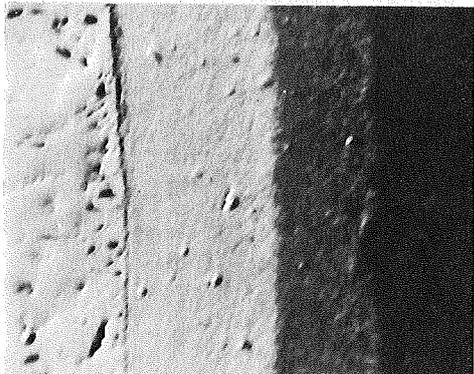


40µm

Schliffbildaufnahme

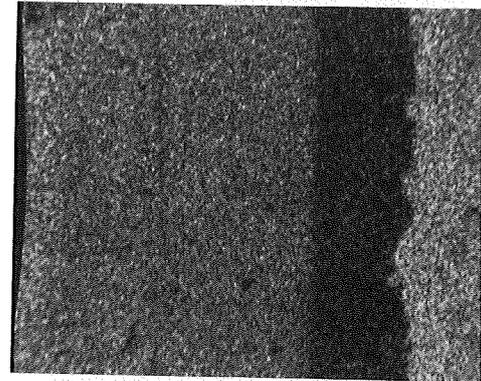


Fe-Röntgenstrahlung

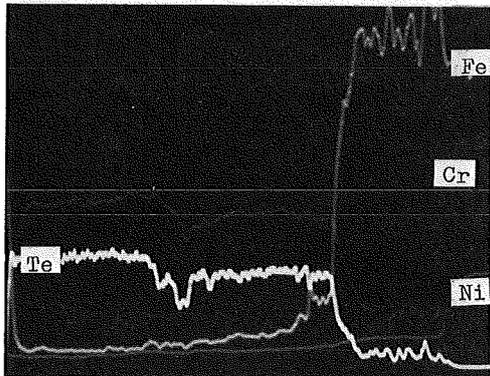


40µm

Elektronenrückstreubild

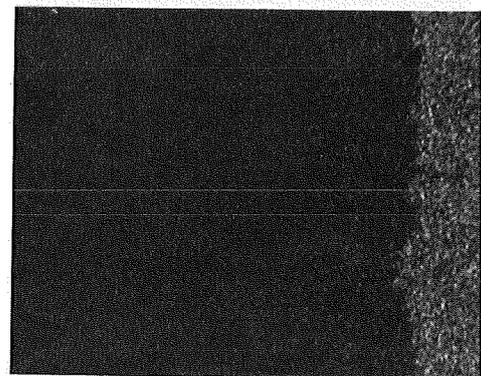


Cr-Röntgenstrahlung



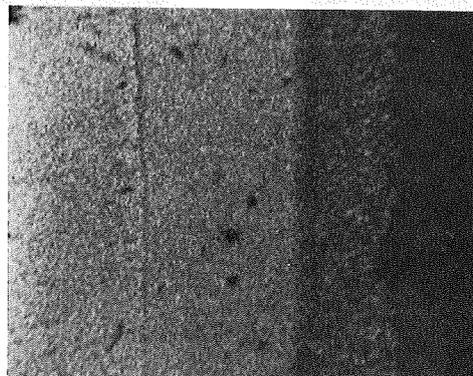
40µm

Konzentrationsprofile



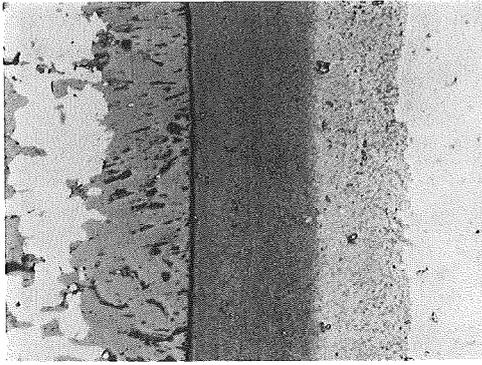
Ni-Röntgenstrahlung

40µm

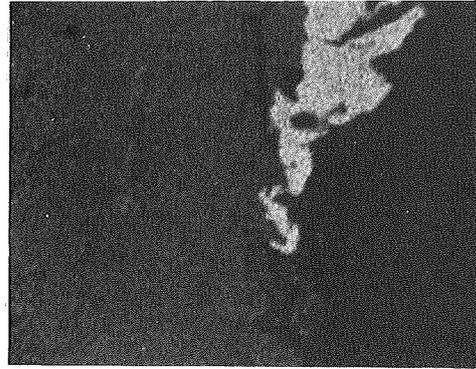


Te-Röntgenstrahlung

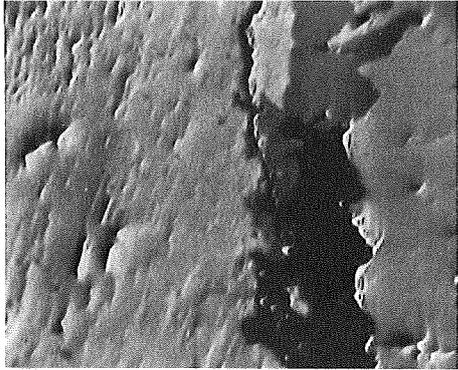
Abb. 73: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Te nach 700°C/1000h



Schliffbildaufnahme



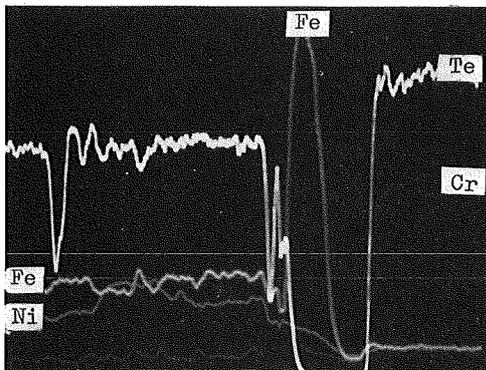
Fe-Röntgenstrahlung



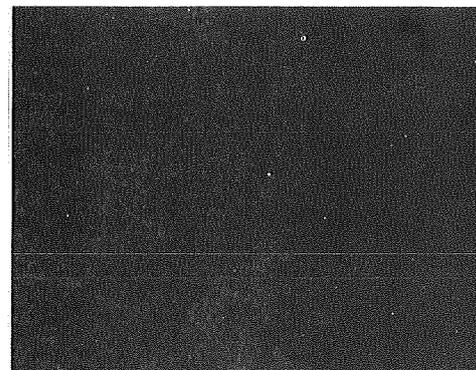
Elektronenrückstreubild



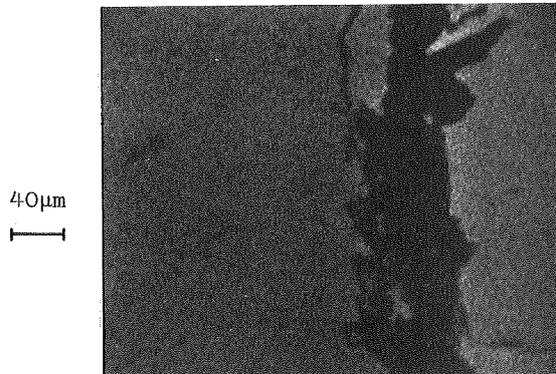
Cr-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile

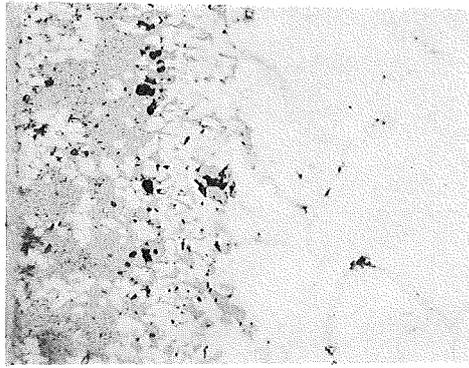


Ni-Röntgenstrahlung



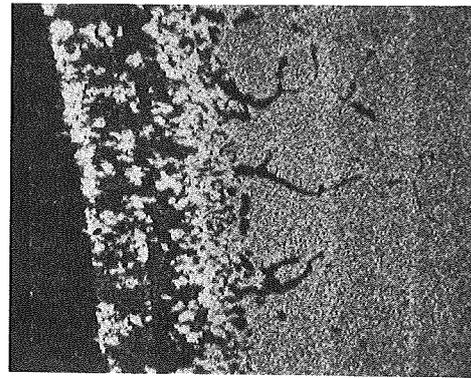
Te-Röntgenstrahlung

Abb. 74: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Te nach 700°C/1000h (ca. 100µm im Te)

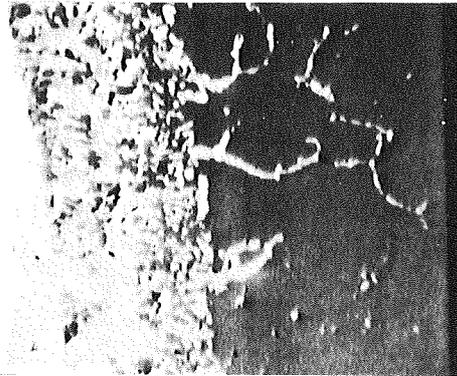


Schliffbildaufnahme

40µm
|

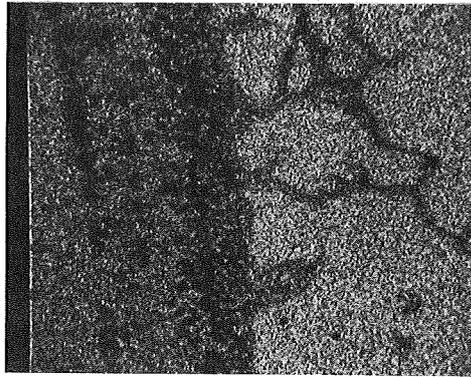


Fe-Röntgenstrahlung

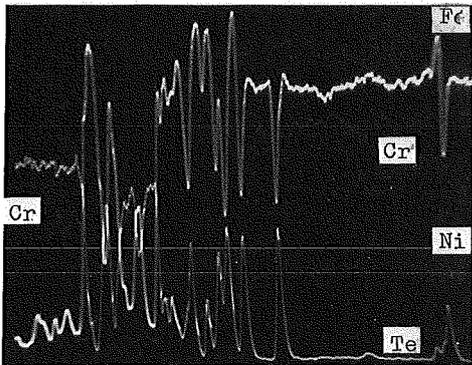


Elektronenrückstreubild

40µm
|

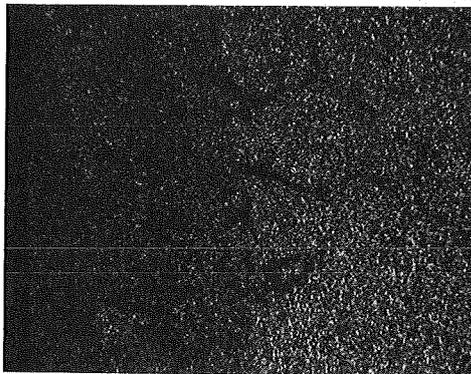


Cr-Röntgenstrahlung



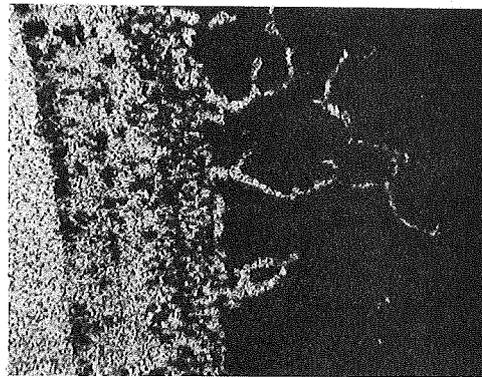
Konzentrationsprofile

40µm
|



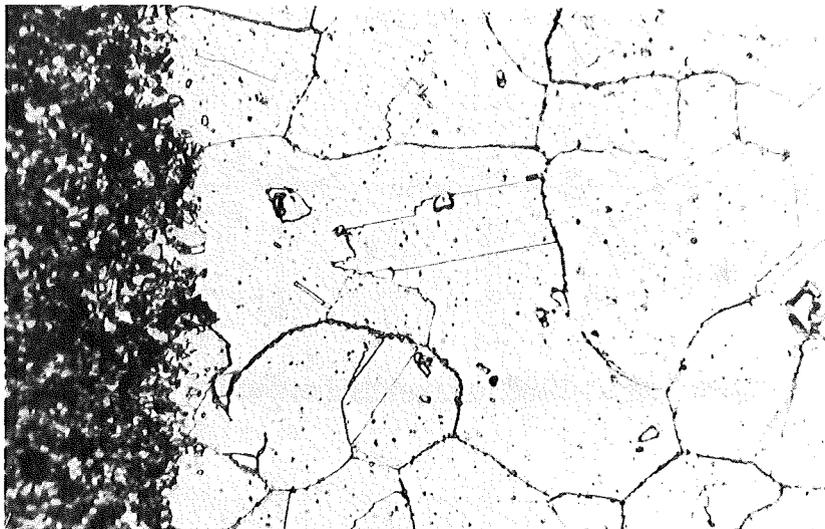
Ni-Röntgenstrahlung

40µm
|



Te-Röntgenstrahlung

Abb. 75: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Te nach 800°C/100h



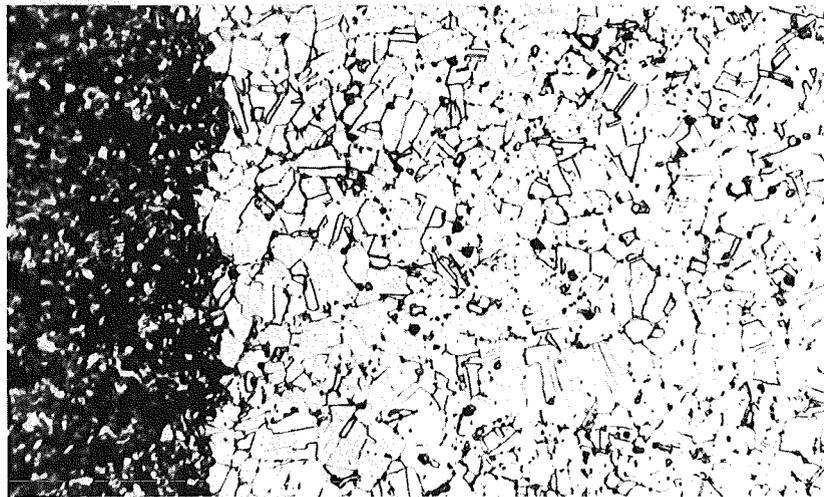
1.4988+Te

700°C/1000h

Abb.76:

grobes Korn, geätzt

20µm 



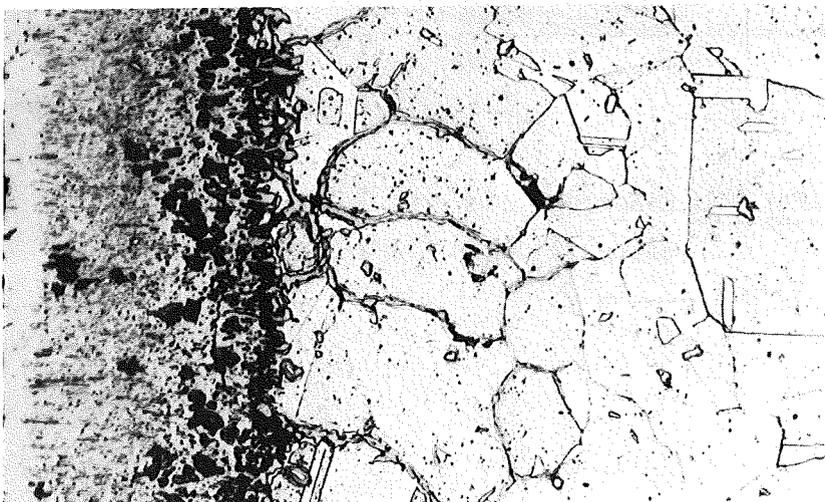
1.4988+Te

700°C/1000h

Abb.77:

feines Korn, geätzt

20µm 



1.4988+Te

800°C/1000h

Abb.78:

grobes Korn, geätzt

20µm 

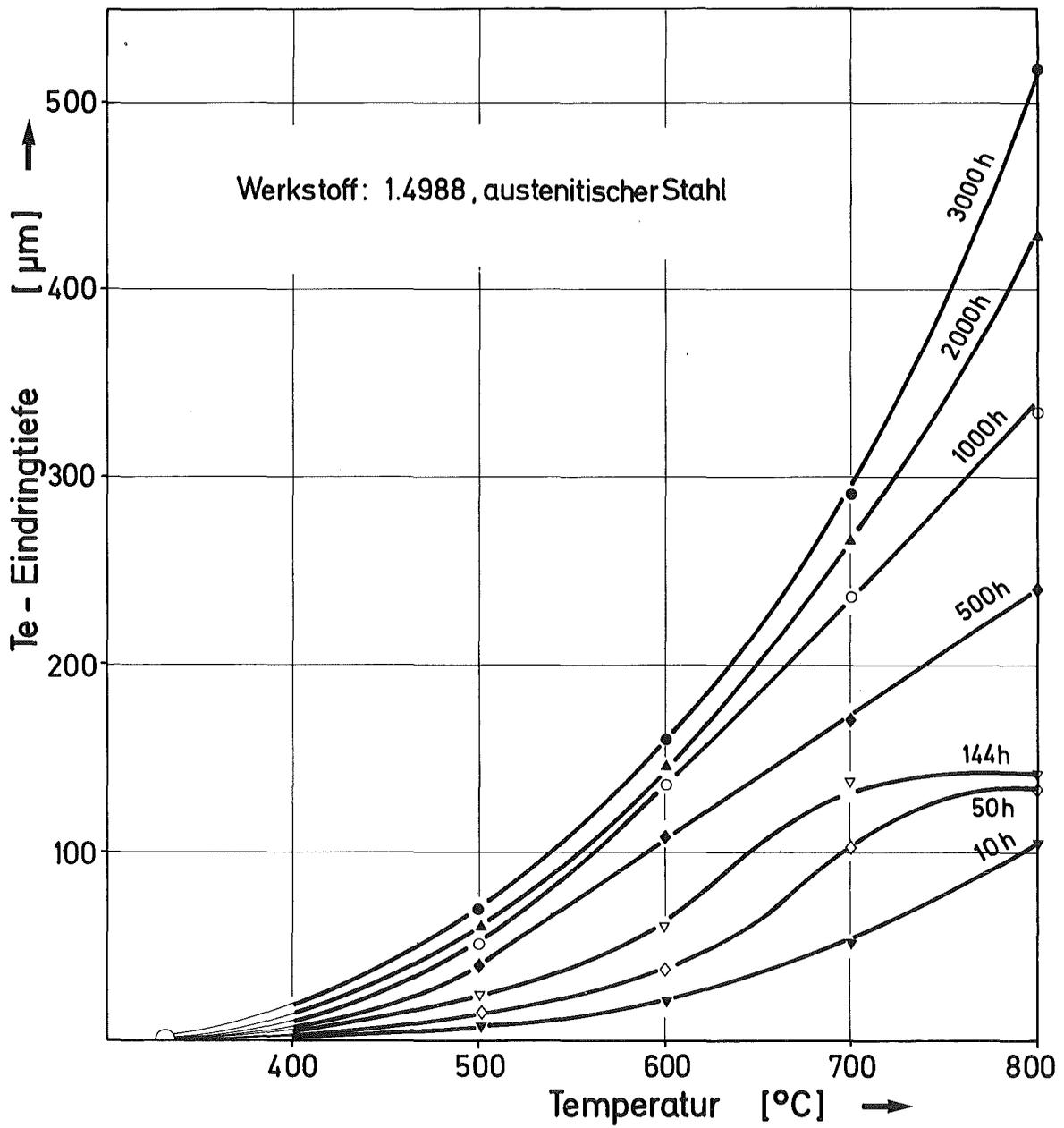


Abb.79: Eindringtiefen von Tellur in den austenitischen Stahl 1.4988.

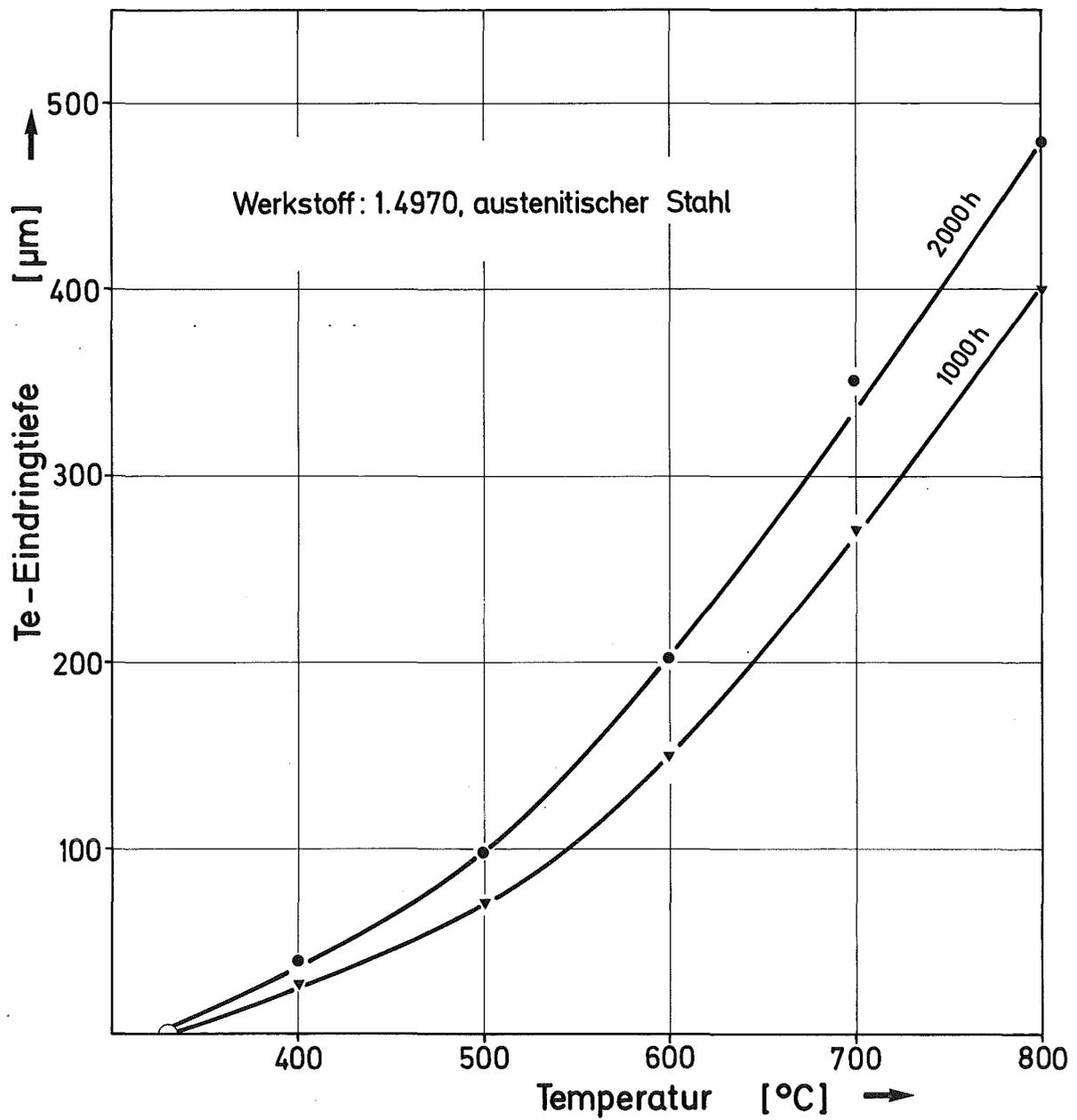
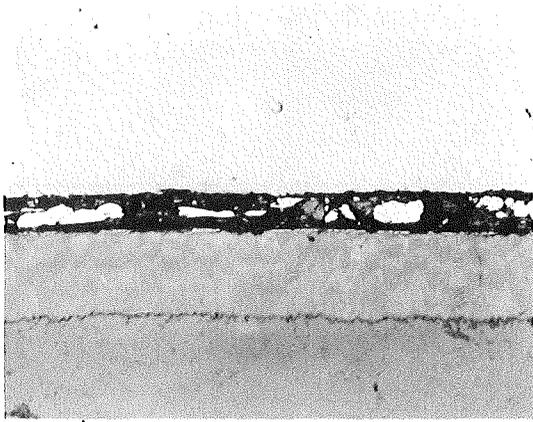


Abb.80: Eindringtiefen von Tellur in den austenitischen Stahl 1.4970

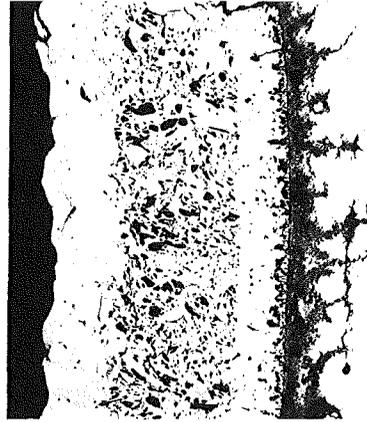


1.4988+Se

300°C/1000h

Abb. 81

20µm

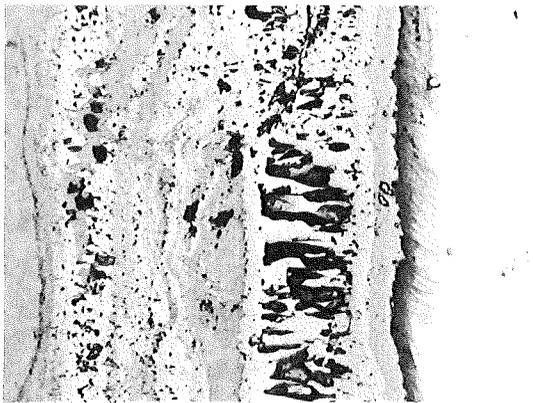


1.4988+Se

600°C/1000h

Abb. 84

100µm

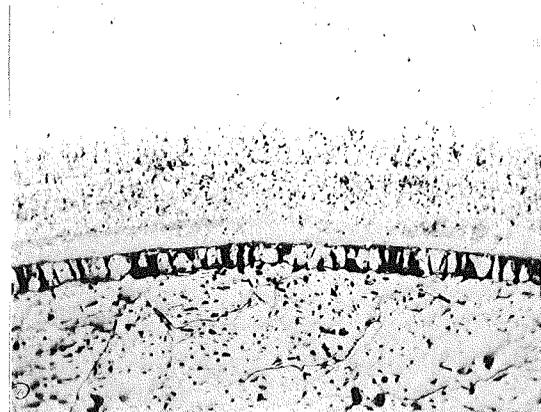


1.4988+Se

400°C/1000h

Abb. 82

20µm



1.4988+Se

700°C/1000h

Abb. 85

100µm

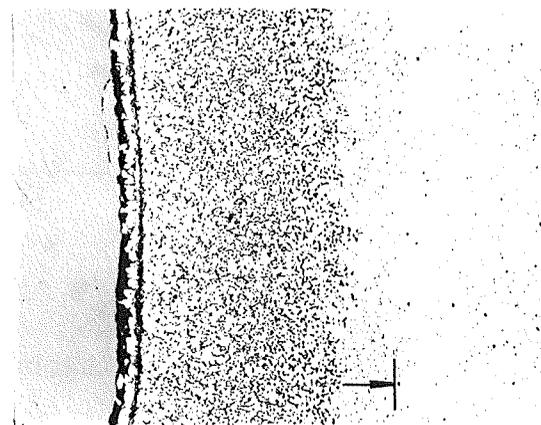


1.4988+Se

500°C/1000h

Abb. 83

100µm

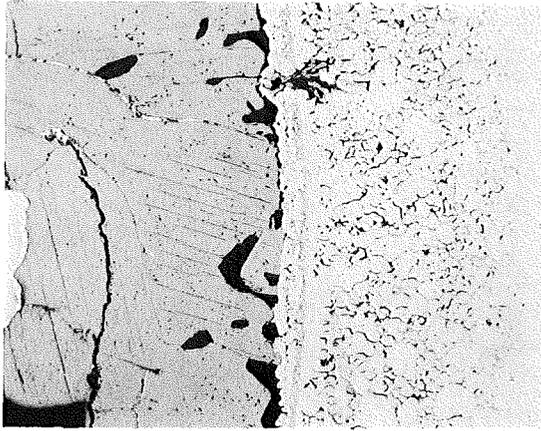


1.4988+Se

800°C/1000h

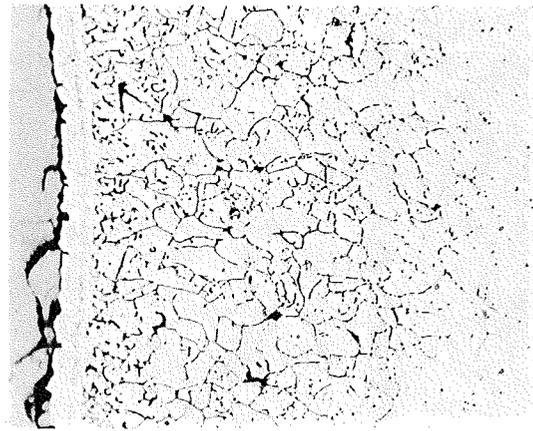
Abb. 86

100µm



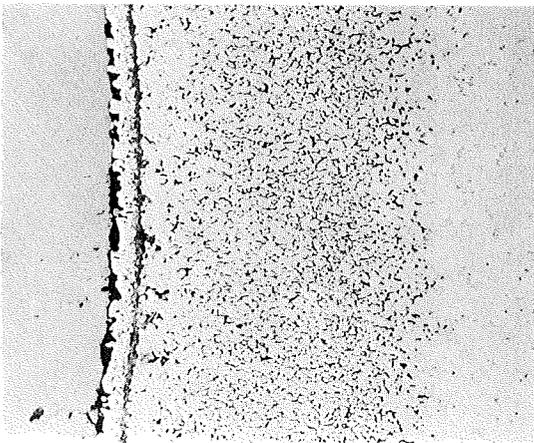
1.4401+Se 800°C/1000h

Abb. 87 100µm



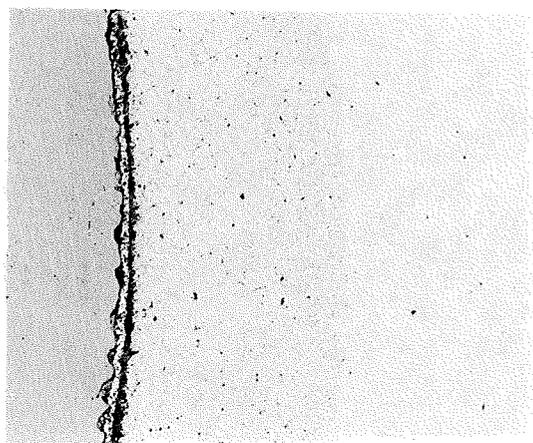
1.4970+Se 800°C/1000h

Abb. 88 100µm



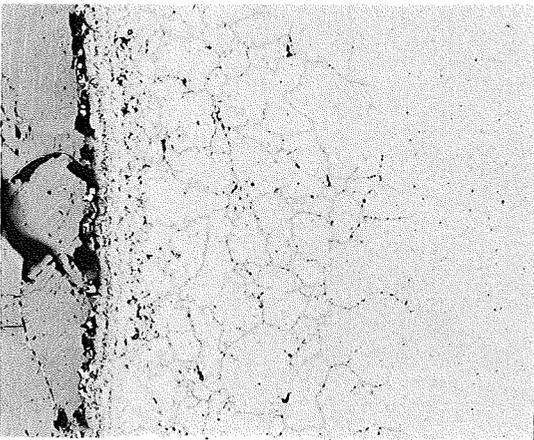
1.4981+Se 800°C/1000h

Abb. 89 100µm



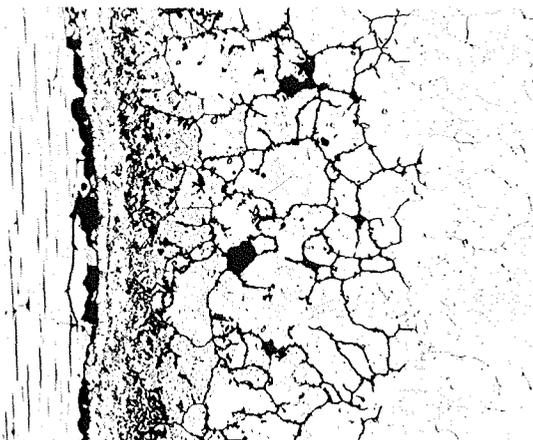
1.4988+Se 800°C/1000h

Abb. 90 100µm feines Korn



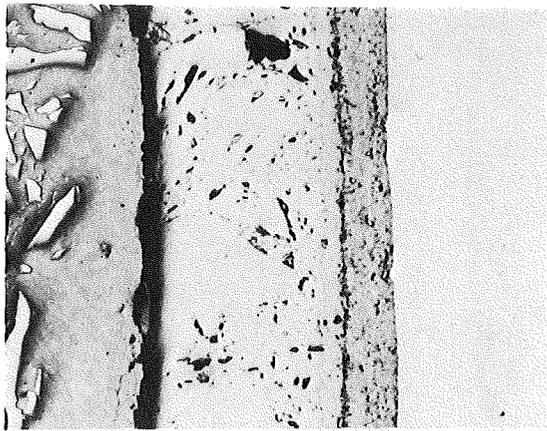
1.4988+Se 800°C/1000h

Abb. 91 100µm grobes Korn



1.4988+Se 800°C/1000h

Abb. 92 100µm grobes Korn geätzt

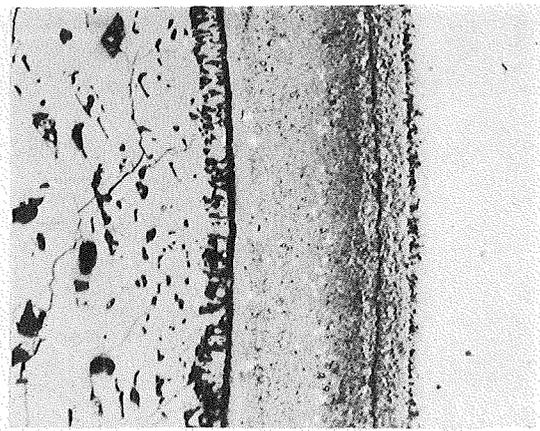


1.4988+Se

700°C/10h

Abb. 93

40µm

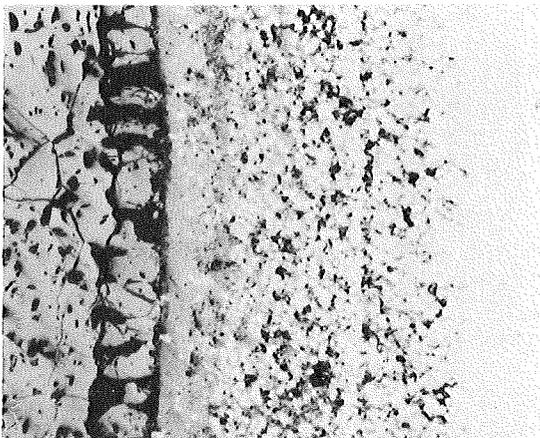


1.4988+Se

700°C/144h

Abb. 94

40µm

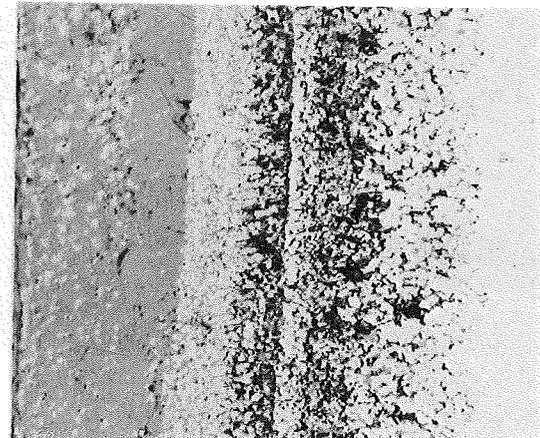


1.4988+Se

700°C/1000h

Abb. 95

40µm

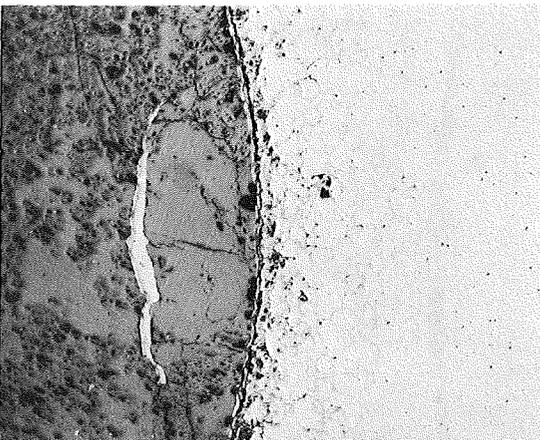


1.4988+Se

700°C/3000h

Abb. 96

40µm



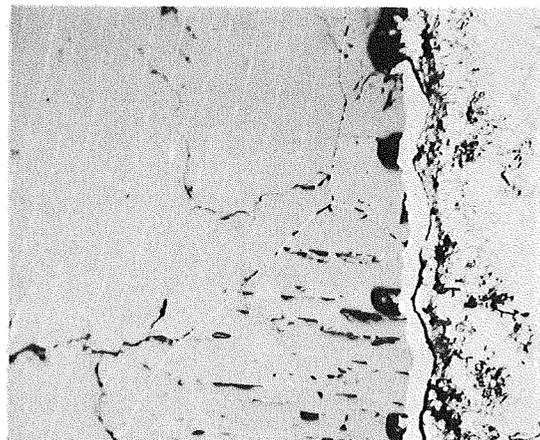
1.4988+Se

700°C/1000h

Abb. 97

200µm

grobes Korn

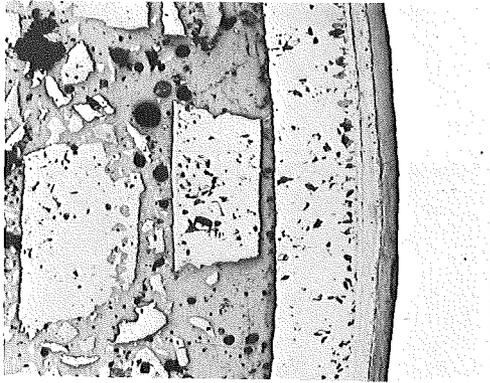


1.4988+Se

700°C/1000h

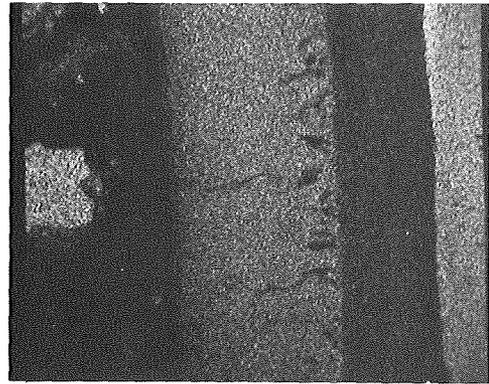
Abb. 98

40µm

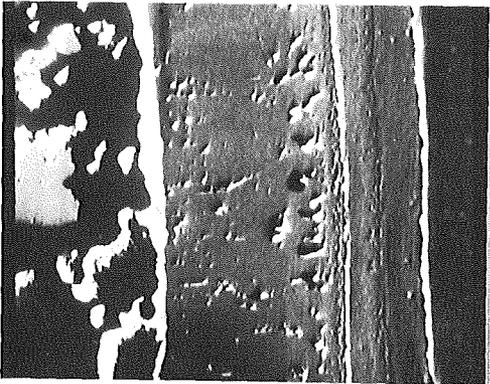


100µm

Schliffbidaufnahme

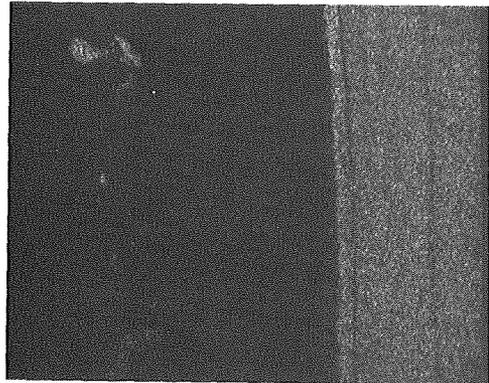


Fe-Röntgenstrahlung

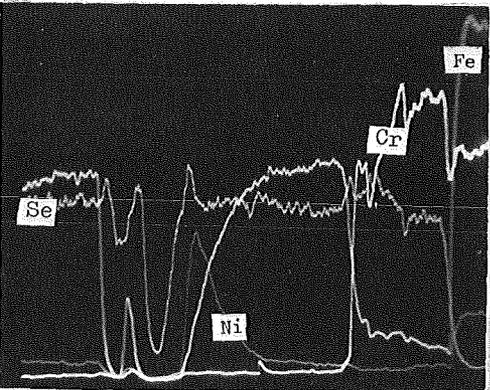


40µm

Elektronenrückstreubild

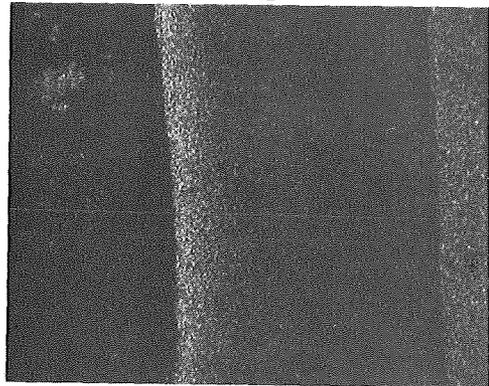


Cr-Röntgenstrahlung

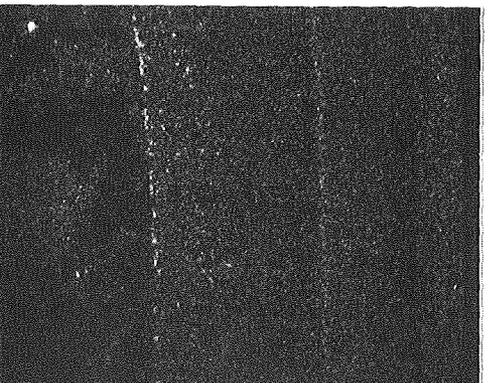


40µm

Konzentrationsprofile

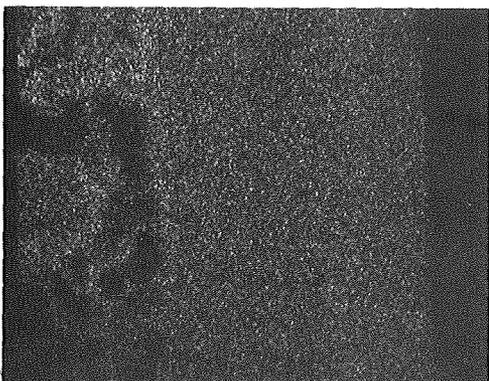


Ni-Röntgenstrahlung



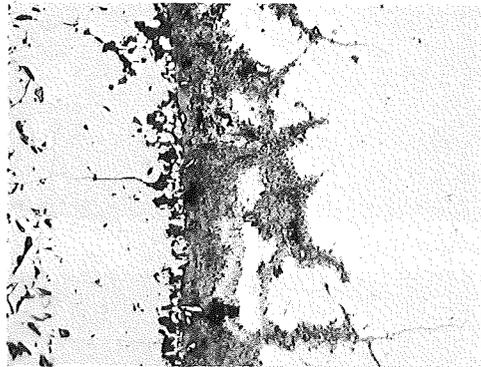
40µm

Mn-Röntgenstrahlung



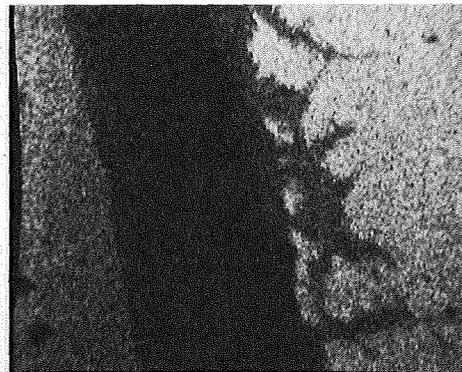
Se-Röntgenstrahlung

Abb. 99: Mikrosonden-Aufnahmen von 1,4988+Se nach 500°C/500h

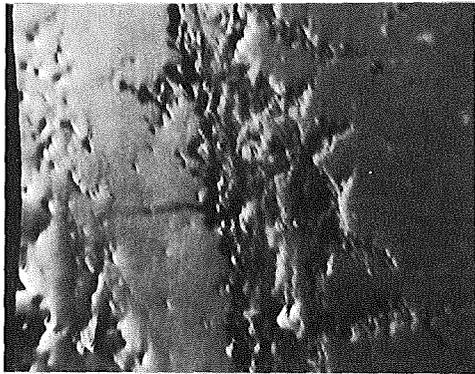


Schliffbildaufnahme

40µm
|

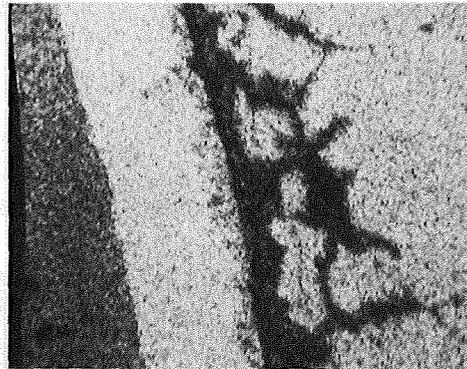


Fe-Röntgenstrahlung

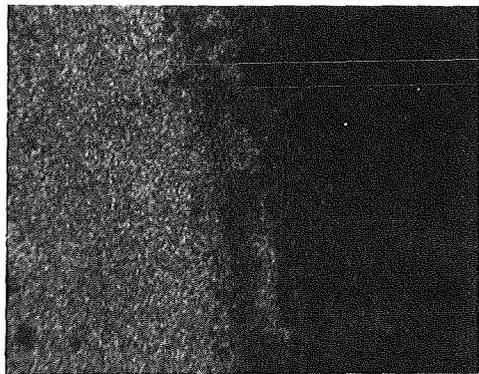


Elektronenrückstreubild

40µm
|

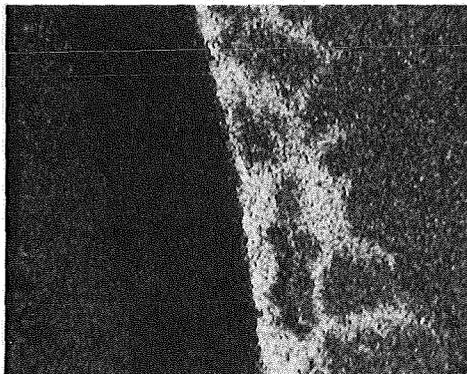


Cr-Röntgenstrahlung



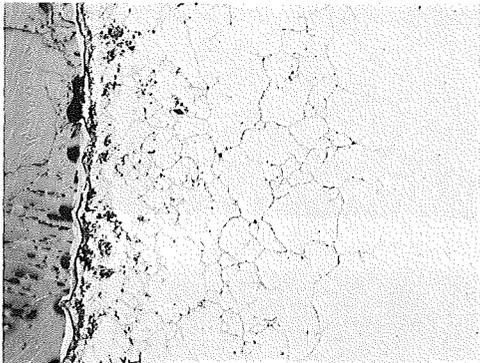
Se-Röntgenstrahlung

40µm
|

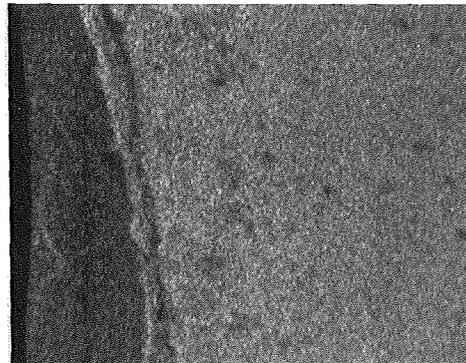


Ni-Röntgenstrahlung

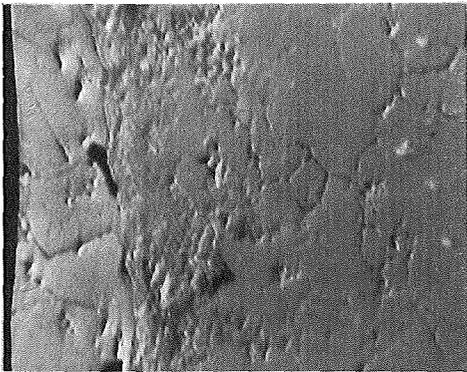
Abb. 100: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Se nach 600°C/1000h



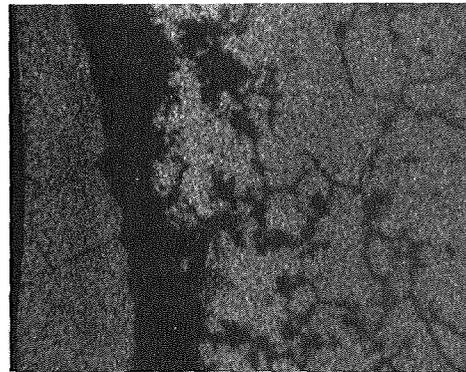
Schliffbildaufnahme



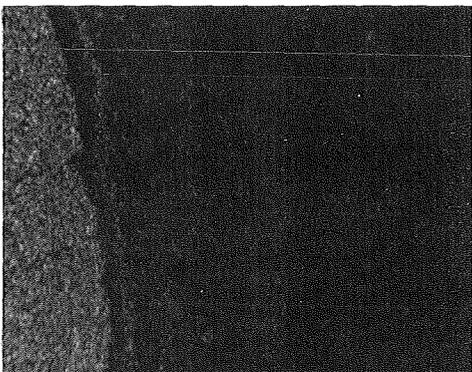
Fe-Röntgenstrahlung



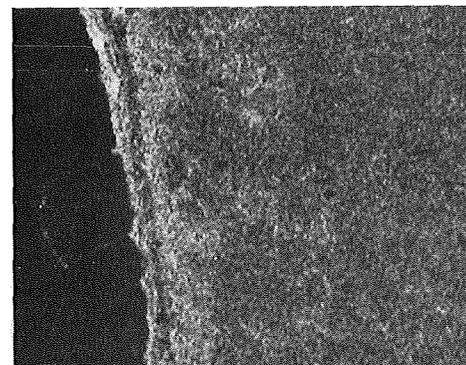
Elektronenrückstreubild



Cr-Röntgenstrahlung

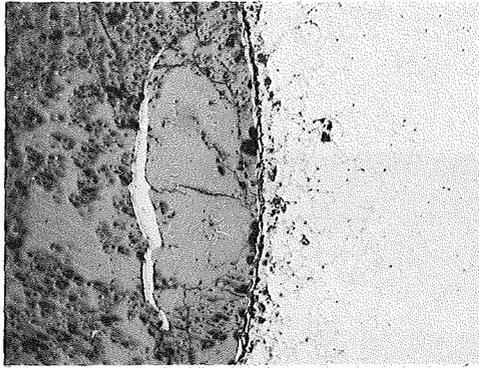


Se-Röntgenstrahlung



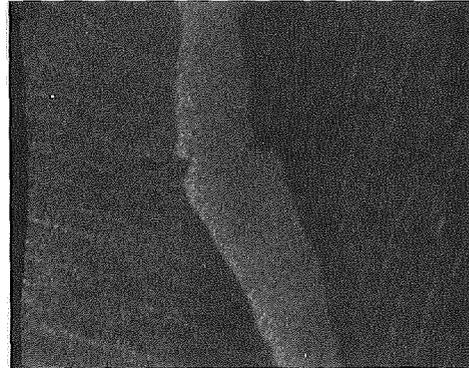
Ni-Röntgenstrahlung

Abb. 101: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Se nach 700°C/1000h

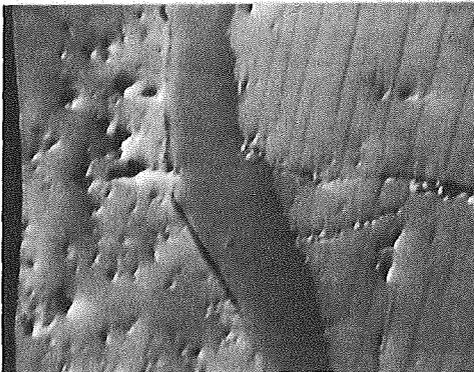


Schliffbildaufnahme

100µm
|



Fe-Röntgenstrahlung

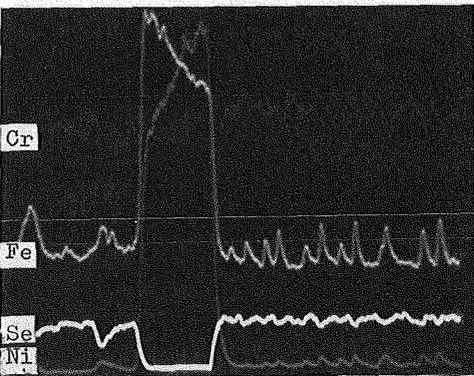


Elektronenrückstreubild

40µm
|

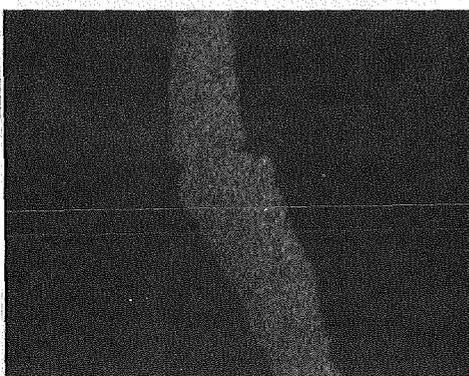


Cr-Röntgenstrahlung



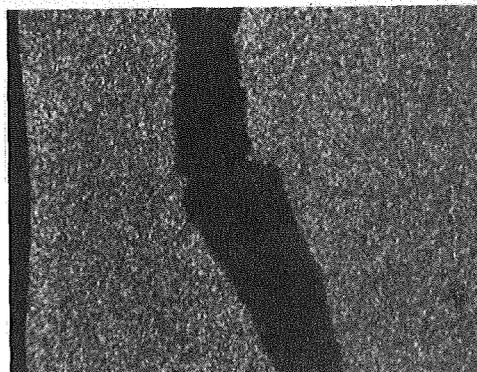
Konzentrationsprofil

40µm
|



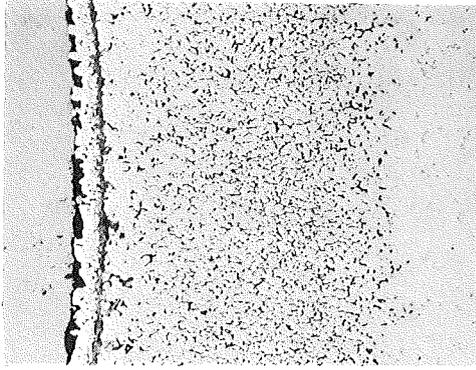
Ni-Röntgenstrahlung

40µm
|

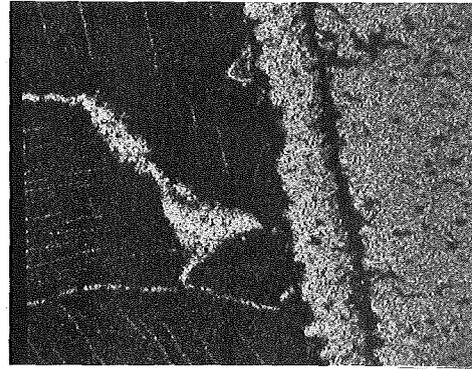


Se-Röntgenstrahlung

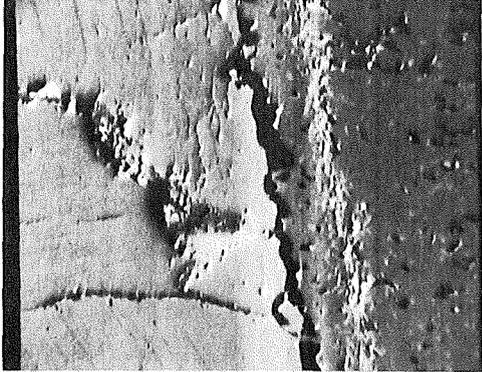
Abb. 102: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Se nach 700°C/1000h



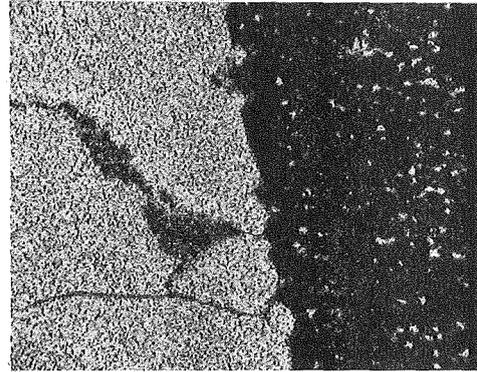
Schliffbildaufnahme



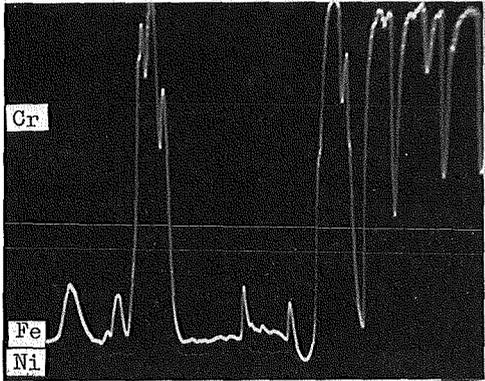
Fe-Röntgenstrahlung



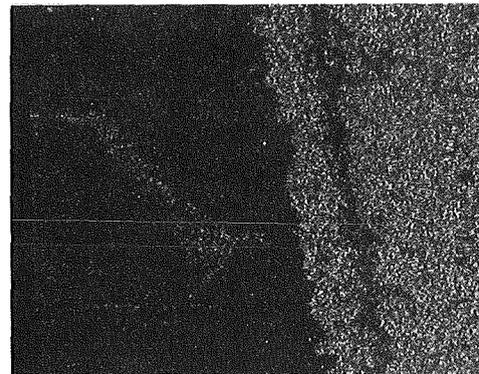
Elektronenrückstreubild



Cr-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile



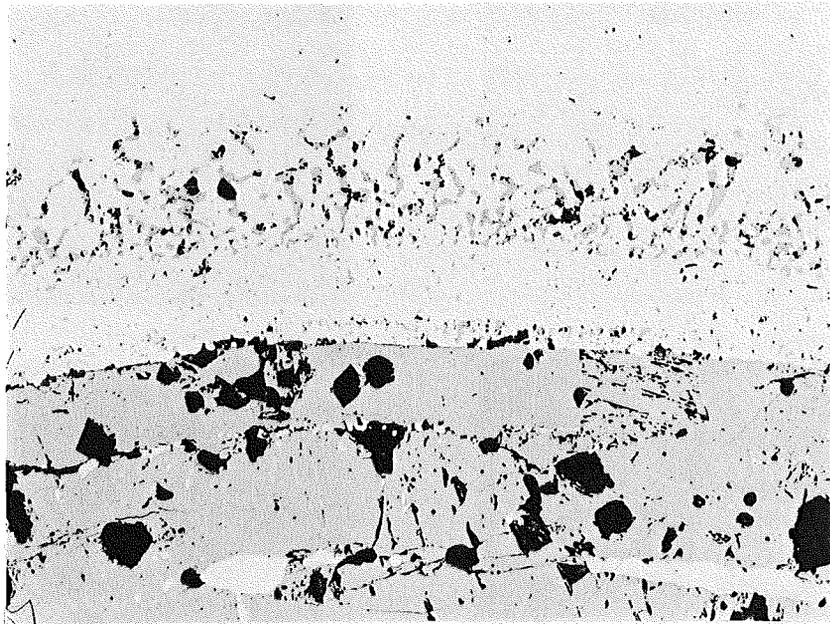
Ni-Röntgenstrahlung

40µm



Se-Röntgenstrahlung

Abb. 103: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4981+Se nach 800°C/1000h

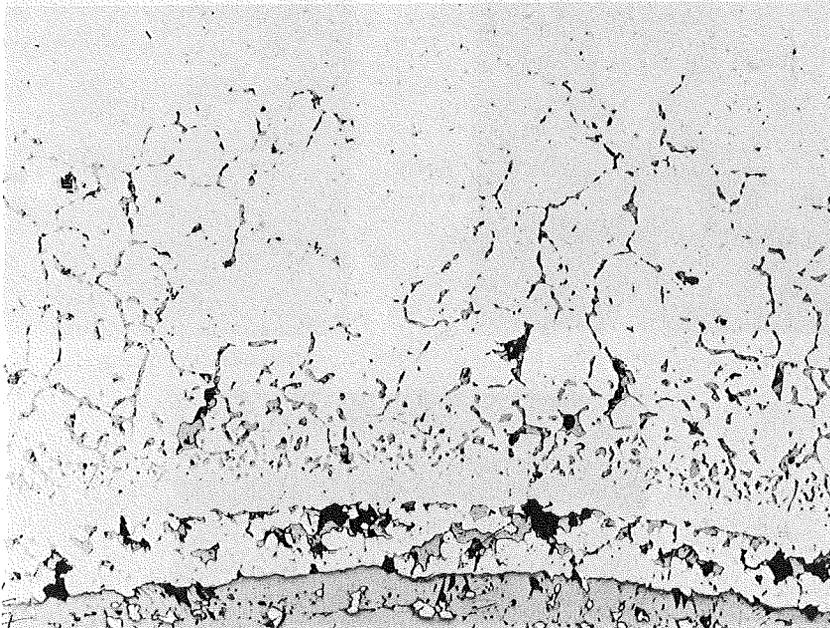


1.4988+Se

900°C/1000h

Abb.104:

100µm



1.4988+Te

900°C/1000h

Abb.104a:

100µm



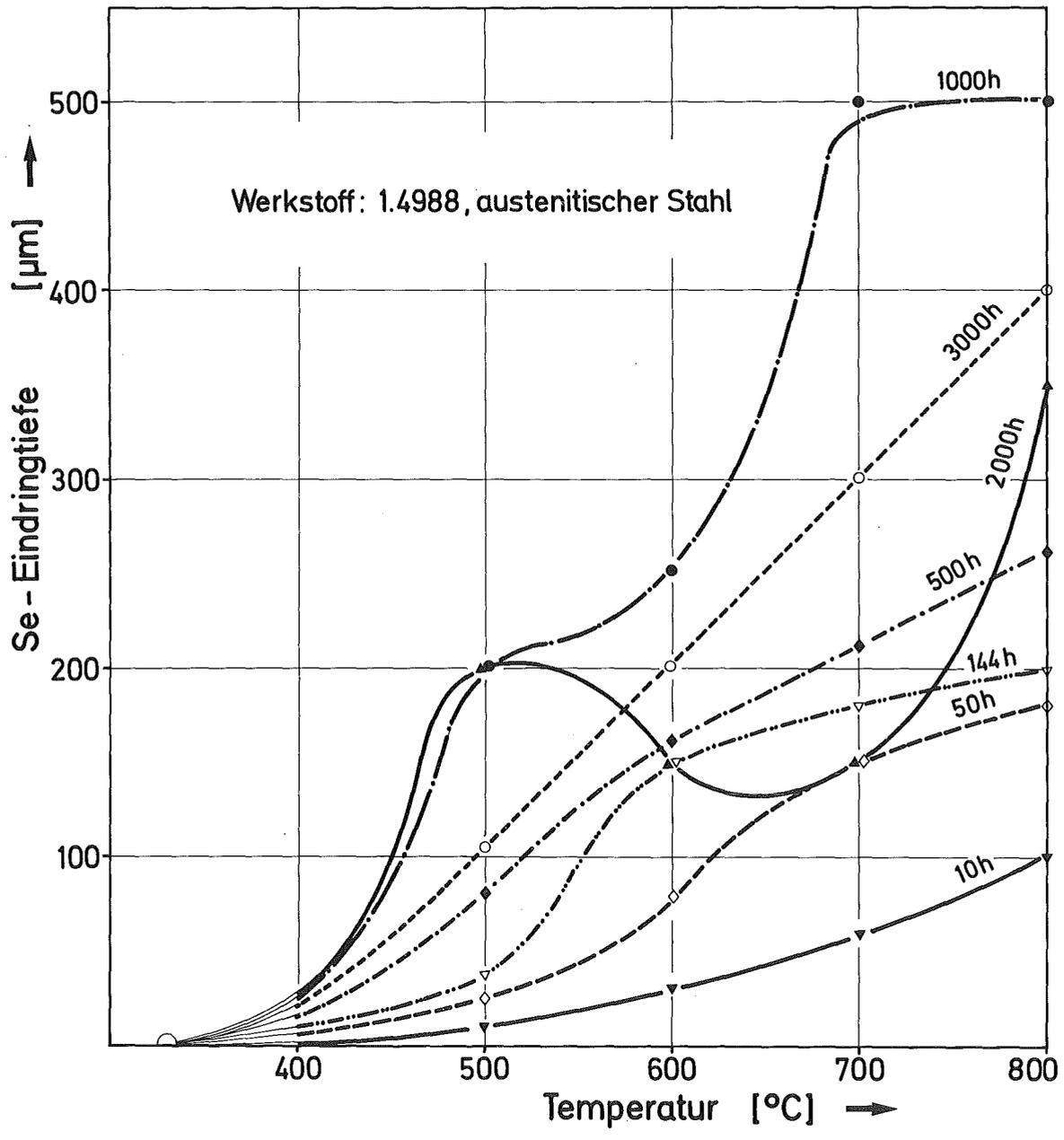
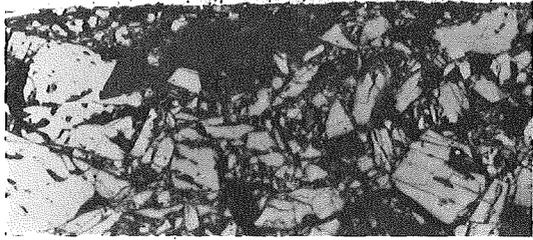
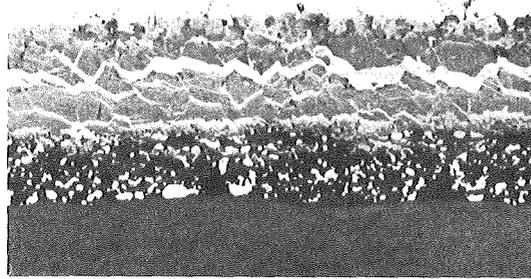


Abb.105: Eindringtiefen von Selen in den austenitischen Stahl 1.4988.



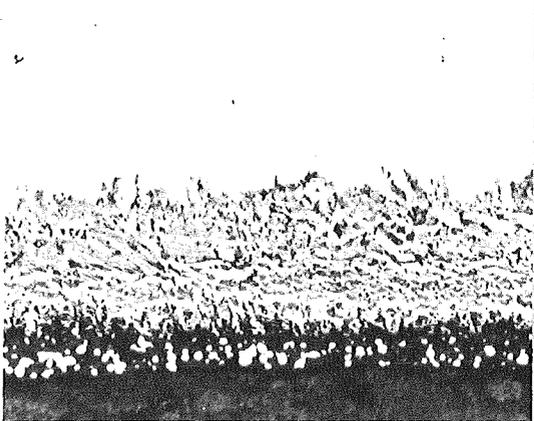
1.4988+UO_{2.01}+Cs 600°C/144 h
sim. Abbr. 10 At.% 20µm

Abb. 106



1.4988+UO_{2.30}+Cs 800°C/500 h
sim. Abbr. 10 At.% 40µm

Abb. 109



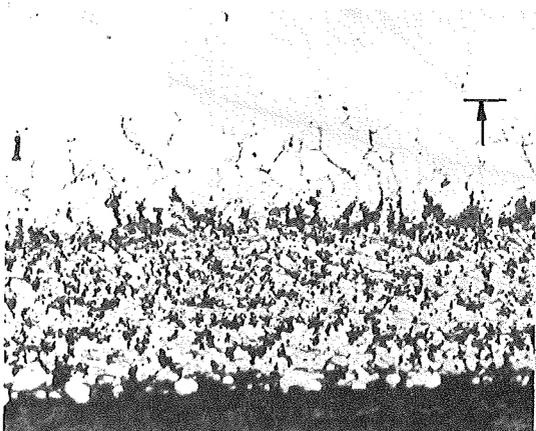
1.4988+UO_{2.08}+Cs 800°C/144 h
sim. Abbr. 10 At.% 20µm

Abb. 107



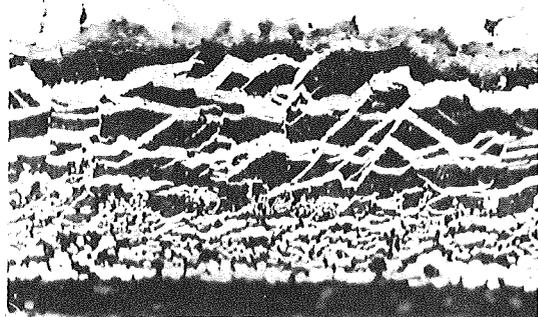
1.4988+(U_{0.7},Pu_{0.3})O_{1.97}+Cs 800°C/1000 h
sim. Abbr. 10 At.% 40µm

Abb. 110



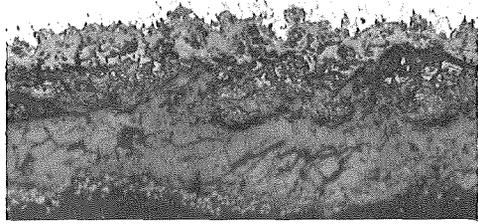
1.4988+UO_{2.08}+Cs 800°C/500 h
sim. Abbr. 10 At.% 20µm

Abb. 108



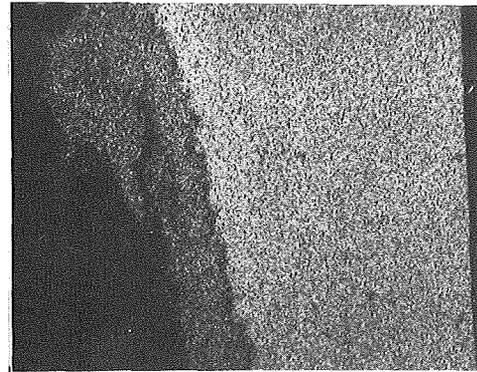
1.4988+(U_{0.7},Pu_{0.3})O_{2.09}+Cs 800°C/1000 h
sim. Abbr. 10 At.% 20µm

Abb. 111

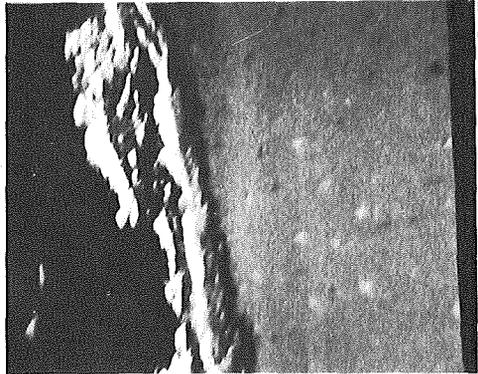


20 μm

Schliffbildaufnahme

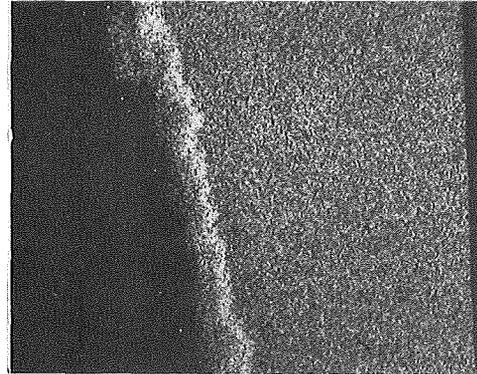


Fe-Röntgenstrahlung

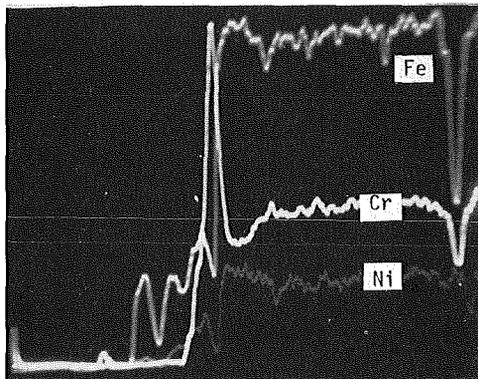


40 μm

Elektronenrückstreubild

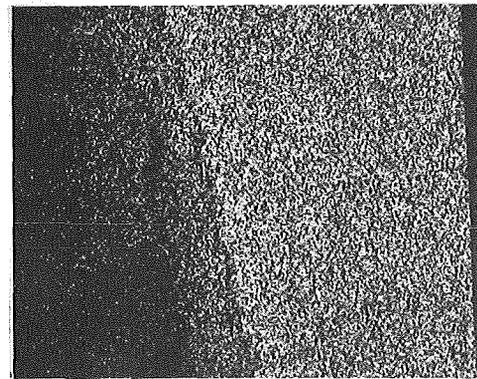


Cr-Röntgenstrahlung



40 μm

Konzentrationsprofile

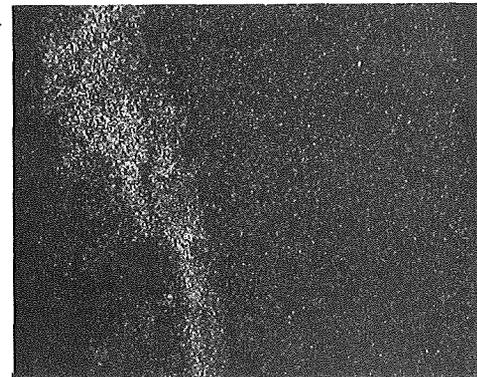


Ni-Röntgenstrahlung



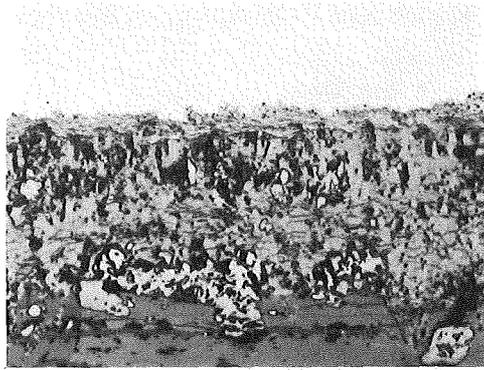
40 μm

U-Röntgenstrahlung



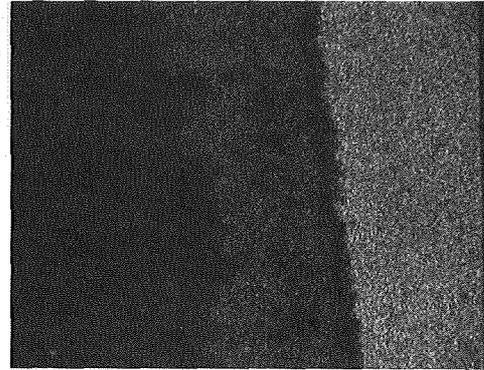
Mo-Röntgenstrahlung

Abb. 112: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+UO_{2.30}+Mo$ nach $800^{\circ}\text{C}/1000\text{ h}$ simulierter Abbrand 20 At.%

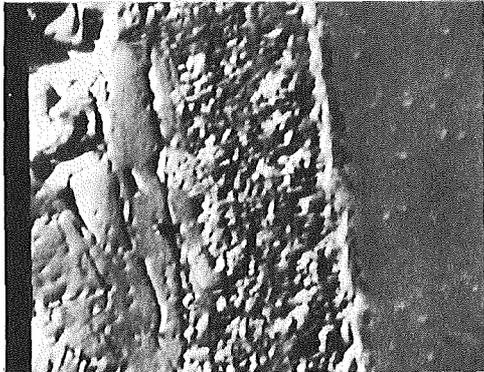


Schliffbildaufnahme

20 μm

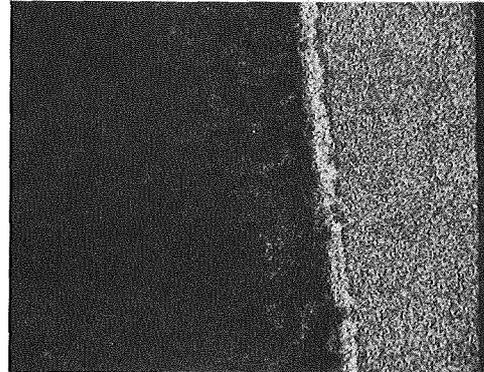


Fe-Röntgenstrahlung

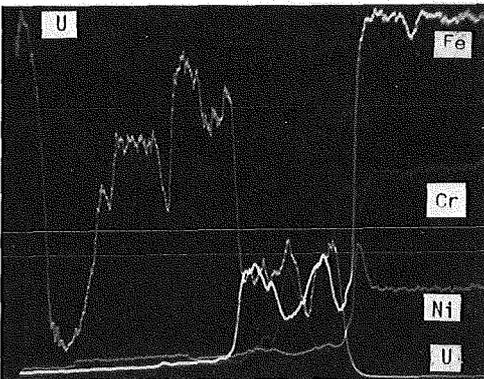


Elektronenrückstreubild

20 μm

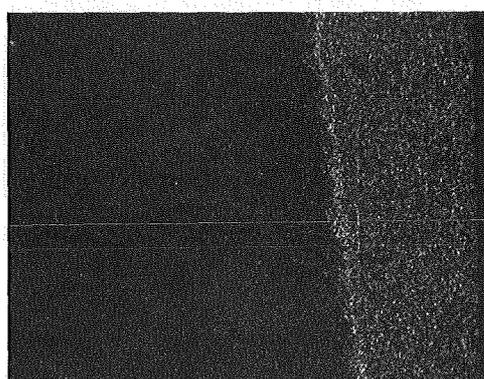


Cr-Röntgenstrahlung

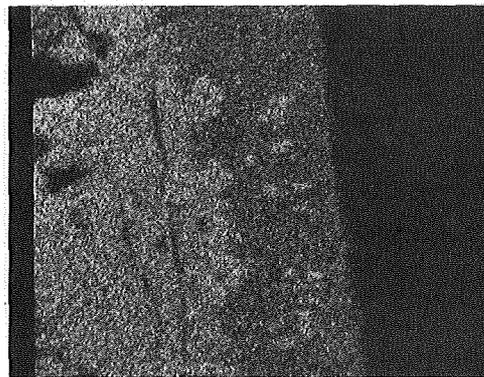


Konzentrationsprofile

20 μm



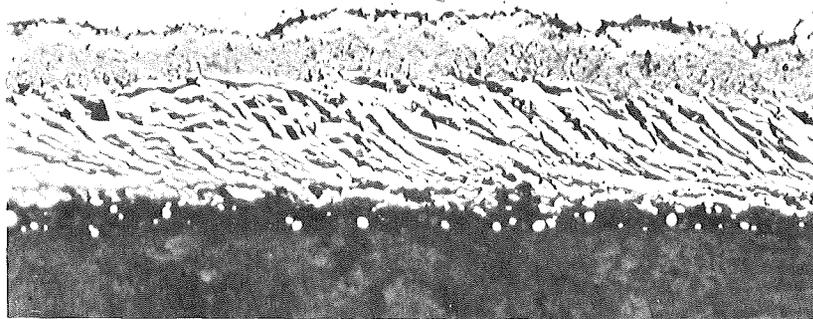
Ni-Röntgenstrahlung



Mo-Röntgenstrahlung

20 μm

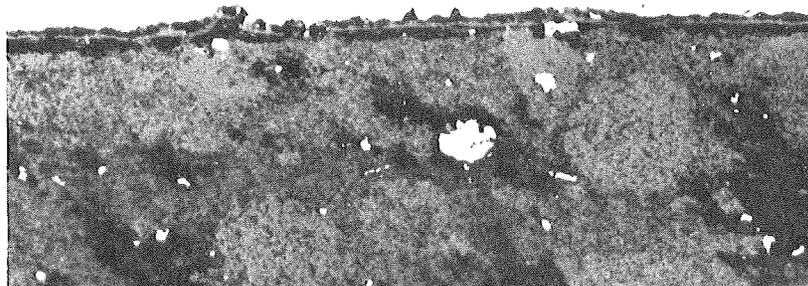
Abb. 113: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+MoO₃ nach 600°C/1000 h



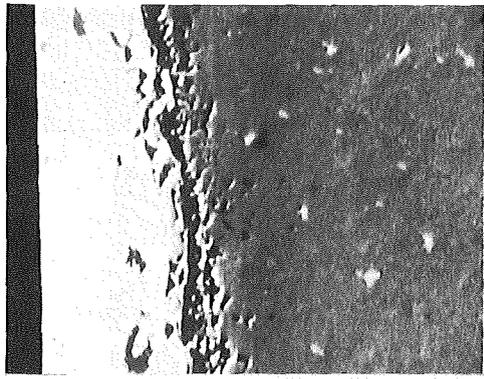
1.4988+UO_{2.08}+Cs 800°C/1000 h
sim. Abbr. 20 At.% 20 μm  Abb.114:



1.4988+UO_{2.08}+Cs+Mo 800°C/1000 h
sim. Abbr. 20 At.% 20 μm  Abb.115:

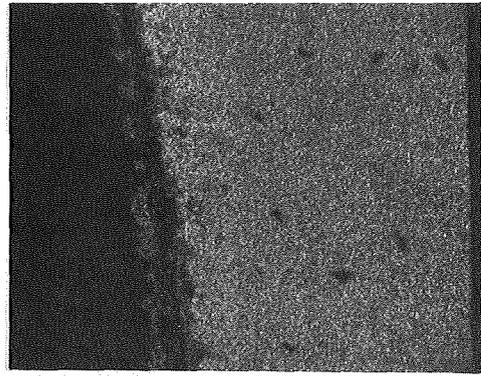


1.4988+UO_{2.08}+Cs+Mo 20 μm
Probe 115, andere Stelle  Abb.115a:

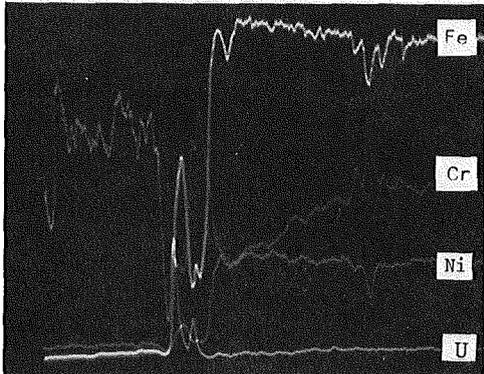


20 μm

Elektronenrückstreubild

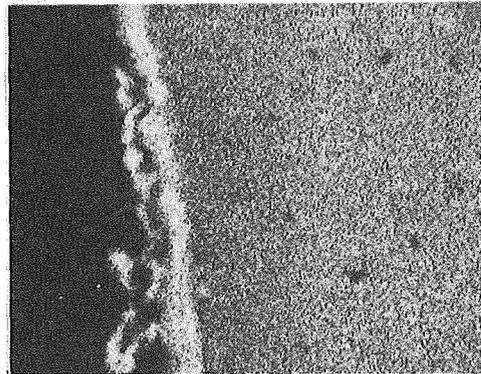


Fe-Röntgenstrahlung

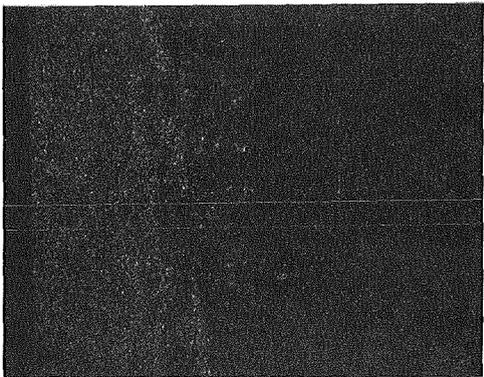


20 μm

Konzentrationsprofile

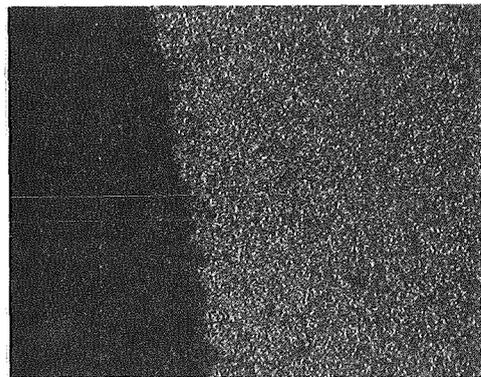


Cr-Röntgenstrahlung

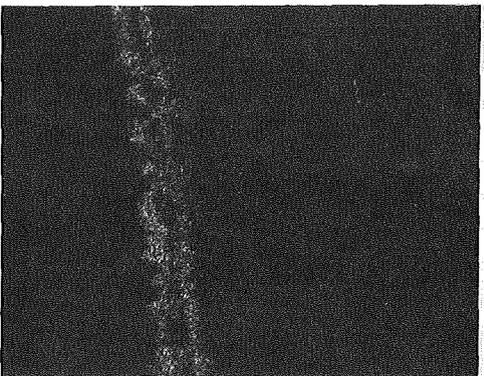


20 μm

Cs-Röntgenstrahlung

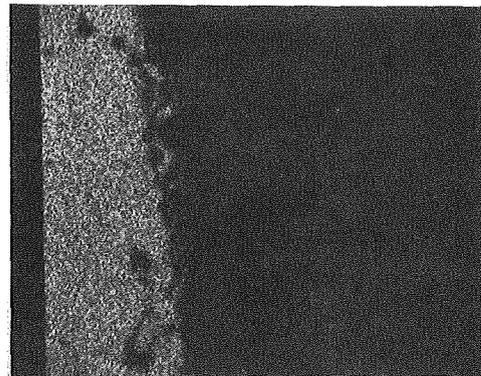


Ni-Röntgenstrahlung



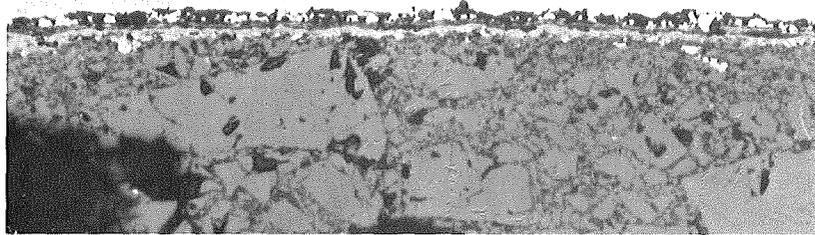
20 μm

Mo-Röntgenstrahlung

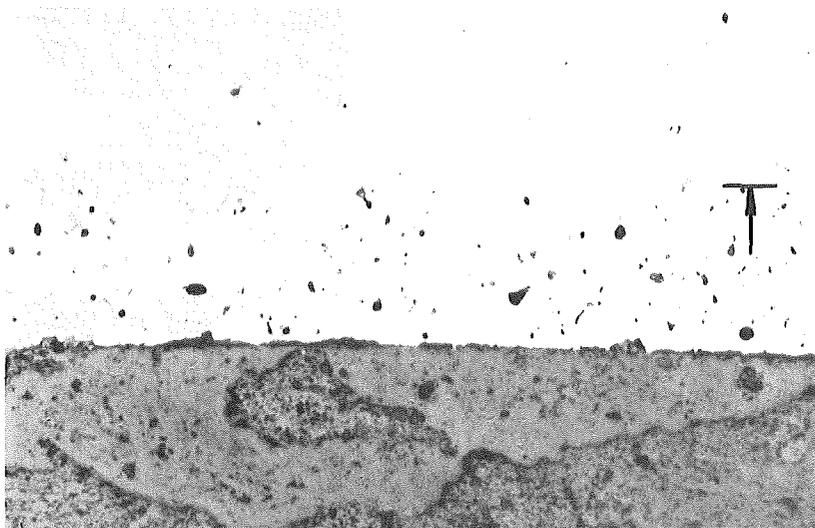


U-Röntgenstrahlung

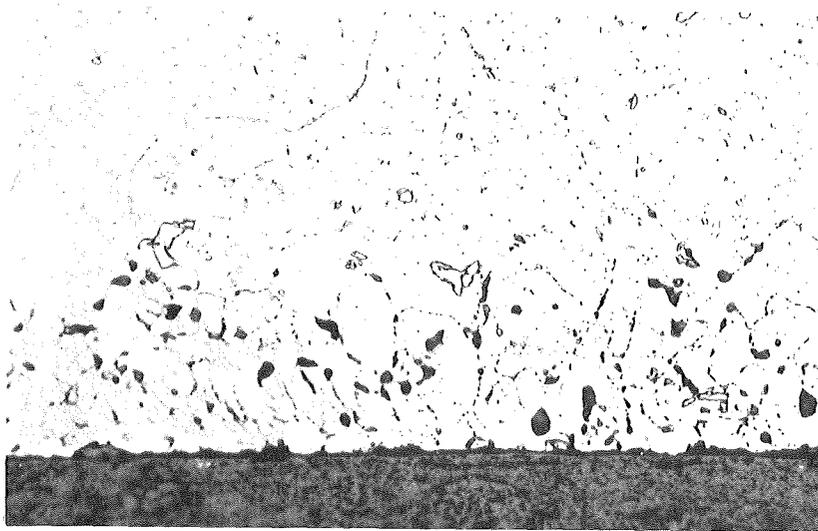
Abb. 116: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+\text{UO}_{2.08}+\text{Cs}+\text{Mo}$ nach $800^\circ\text{C}/1000\text{ h}$
simulierter Abbrand 20 At.%



1.4988+UO_{2.00}+Jod 800°C/1000 h
sim. Abbr. 20 At.-% 20 μm | Abb.117:



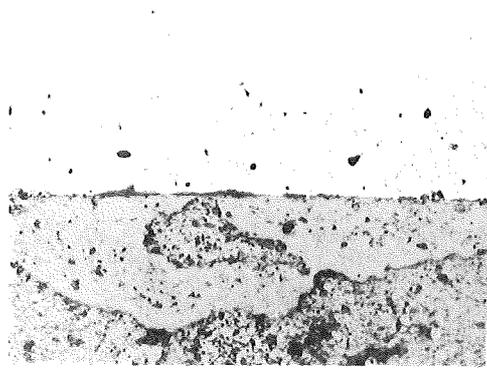
1.4988+UO_{2.08}+Jod 800°C/1000 h
sim. Abbr. 20 At.% 20 μm | Abb.118:



Probe 118, geätzt

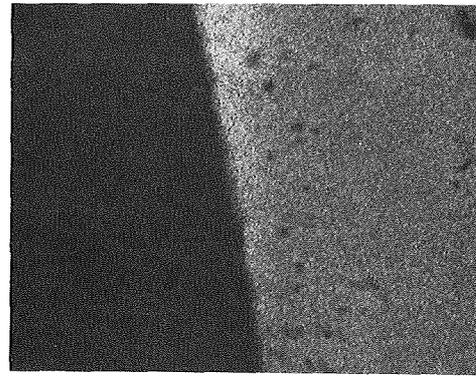
Abb.118a:

20 μm |

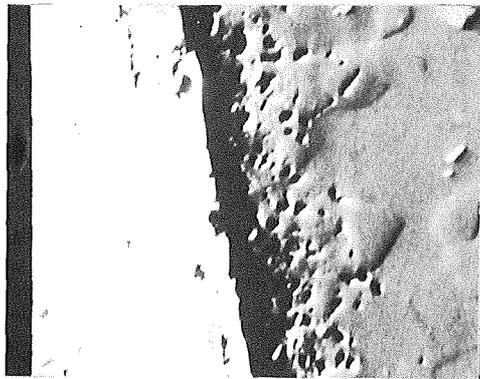


20 μm

Schliffbildaufnahme

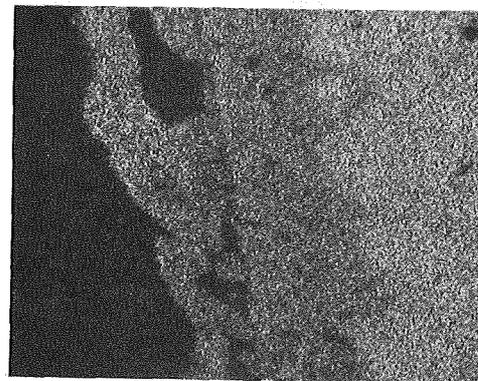


Fe-Röntgenstrahlung

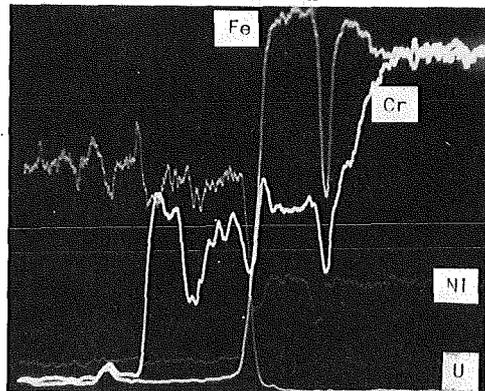


20 μm

Elektronenrückstreubild

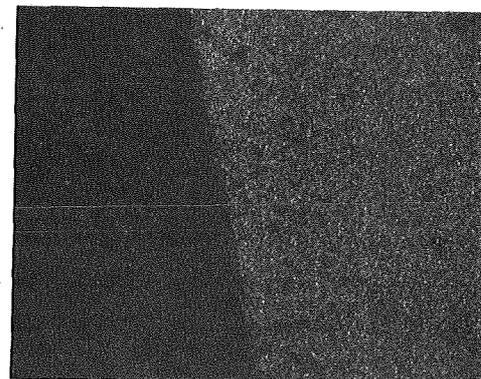


Cr-Röntgenstrahlung

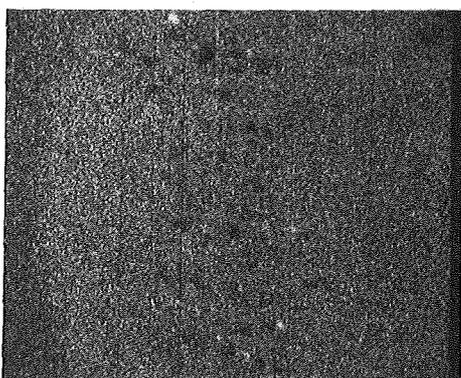


20 μm

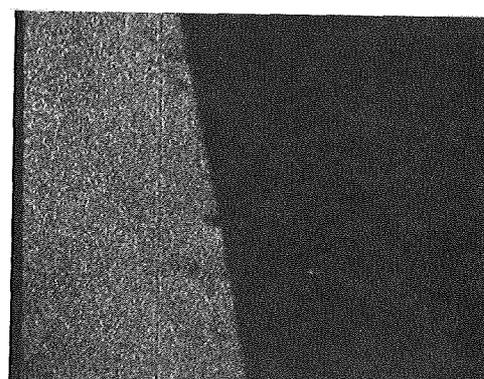
Konzentrationsprofile



Ni-Röntgenstrahlung



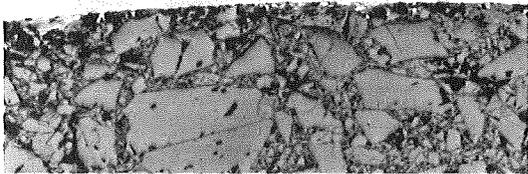
Jod-Röntgenstrahlung



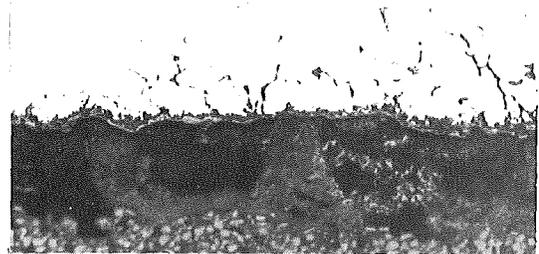
20 μm

U-Röntgenstrahlung

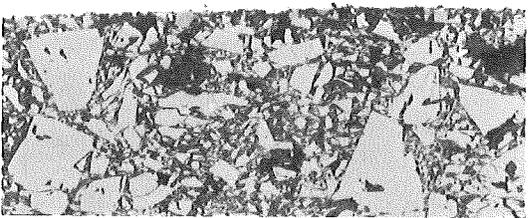
Abb. 119: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+\text{UO}_{2.08}+\text{Jod}$ nach $800^\circ\text{C}/1000\text{ h}$
simulierter Abbrand 20 At.%



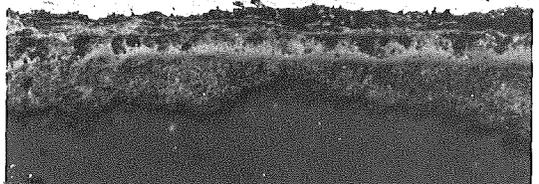
1.4988+UO_{2.00}+CsJ 800°C/1000 h
sim. Abbr. 20 At.% 20µm
Abb. 120



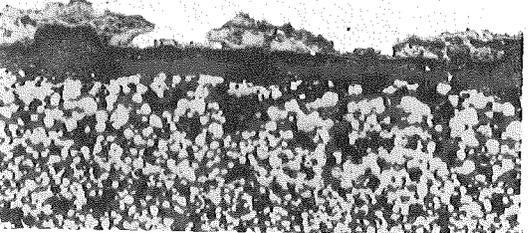
1.4988+UO_{2.30}+CsJ 800°C/1000 h
sim. Abbr. 10 At.% 20µm
Abb. 123



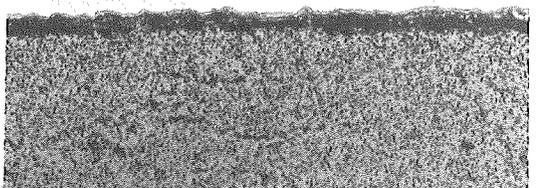
1.4988+UO_{2.01}+CsJ 800°C/1000 h
sim. Abbr. 20 At.% 20µm
Abb. 121



1.4988+UO_{2.30}+CsJ 700°C/1000 h
sim. Abbr. 10 At.% 20µm
Abb. 124



1.4988+UO_{2.08}+CsJ 800°C/1000 h
sim. Abbr. 20 At.% 20µm
Abb. 122

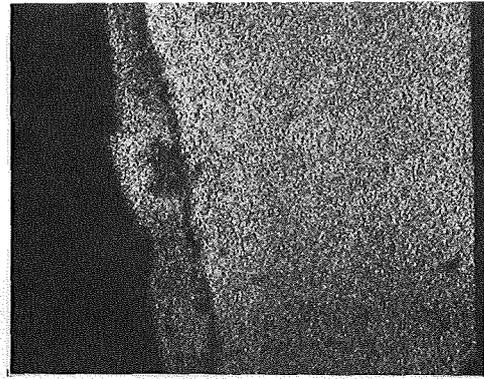


1.4988+UO_{2.30} 800°C/1000 h
sim. Abbr. 10 At.% 20µm
Abb. 125

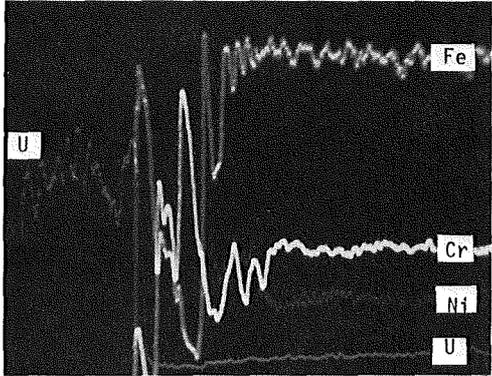


Schliffbildaufnahme

20 μm

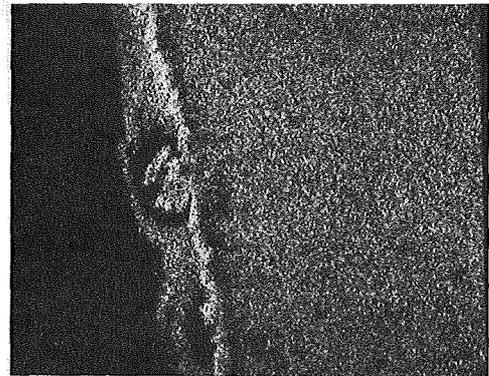


Fe-Röntgenstrahlung

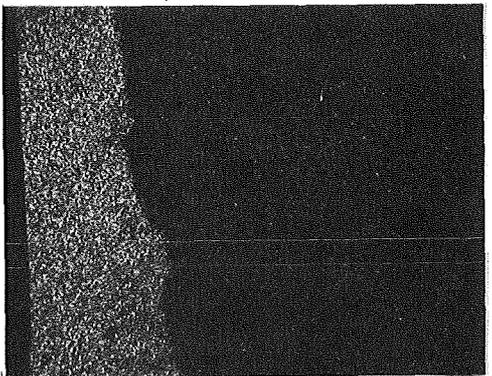


Konzentrationsprofile

40 μm

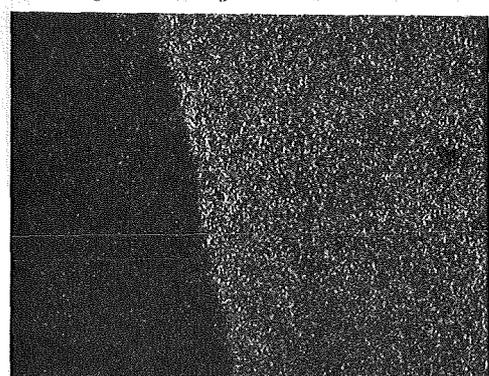


Cr-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung

40 μm

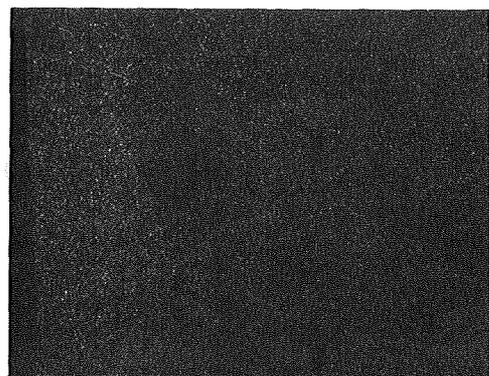


Ni-Röntgenstrahlung



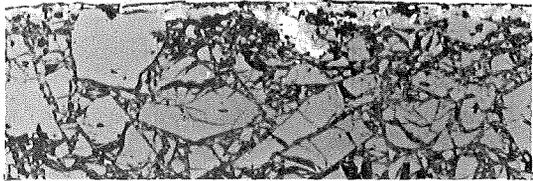
Cs-Röntgenstrahlung

40 μm

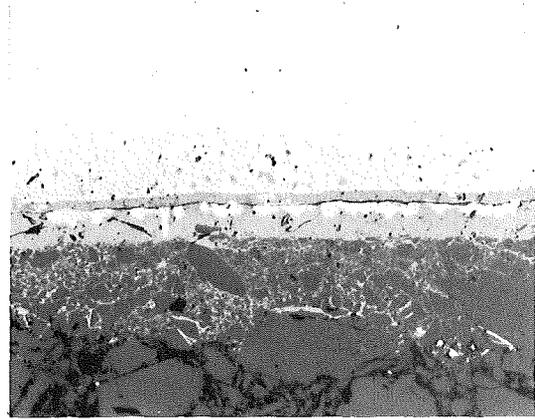


J-Röntgenstrahlung

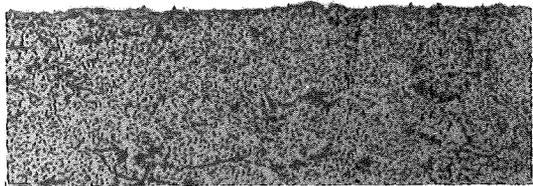
Abb. 126: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+UO_{2.30}+CsJ$ nach $800^{\circ}\text{C}/1000\text{ h}$ simulierter Abbrand 10 At.%



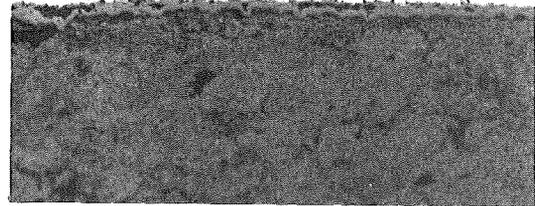
1.4988+UO_{2.00}+Se
sim. Abbr. 20 At.% 20µm 800°C/1000 h
Abb. 127



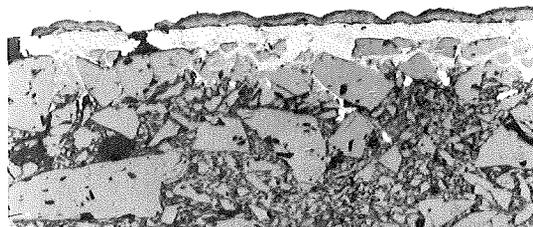
1.4988+UO_{2.00}+Te
sim. Abbr. 20 At.% 20µm 800°C/1000 h
Abb. 130



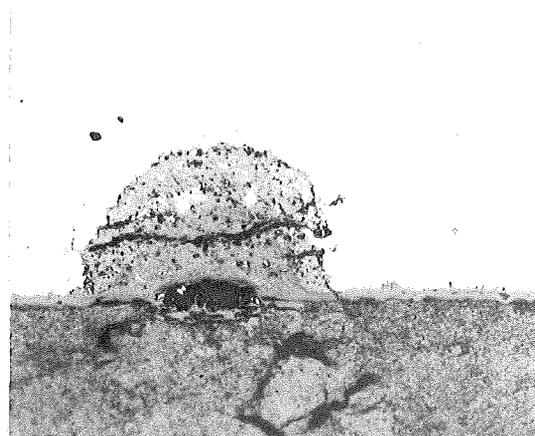
1.4988+UO_{2.08}+Se
sim. Abbr. 20 At.% 20µm 800°C/1000 h
Abb. 128



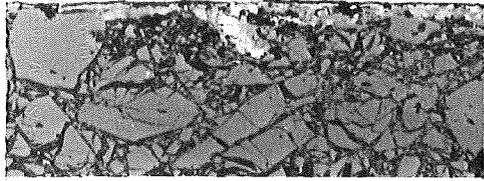
1.4988+UO_{2.08}+Te
sim. Abbr. 20 At.% 20µm 800°C/1000 h
Abb. 131



1.4988+UO_{2.00}+Te
sim. Abbr. 20 At.% 20µm 400°C/1000 h
Abb. 129

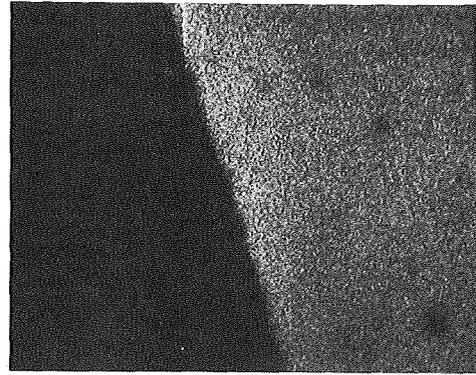


Probe 131, andere Stelle
Abb. 131a 20µm



Schliffbildaufnahme

20 μm
┌───┐

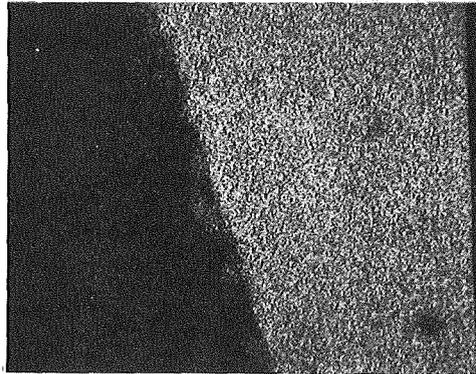


Fe-Röntgenstrahlung

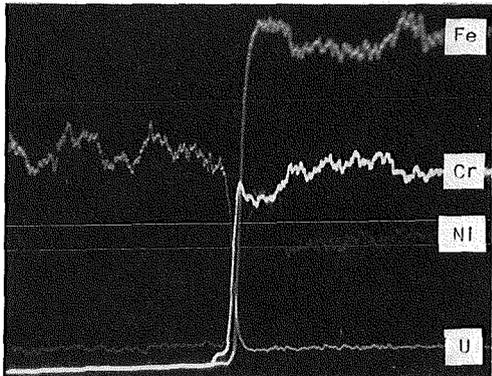


Elektronenrückstreubild

20 μm
┌───┐

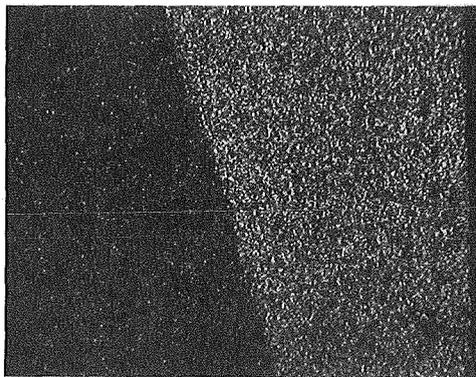


Cr-Röntgenstrahlung

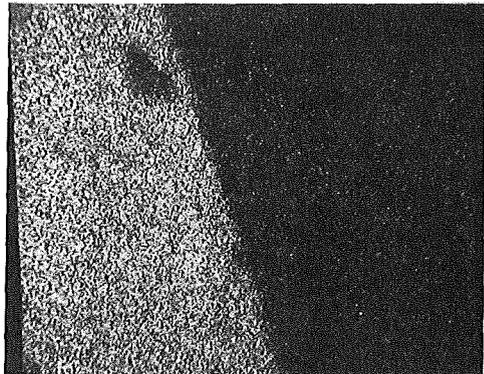


Konzentrationsprofile

20 μm
┌───┐

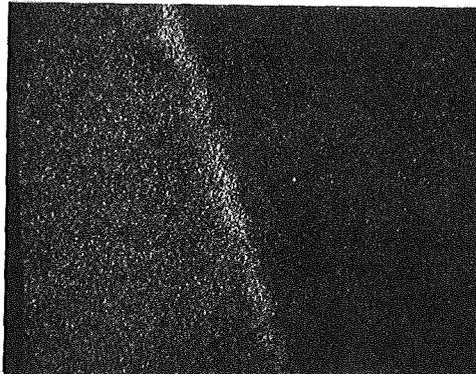


Ni-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung

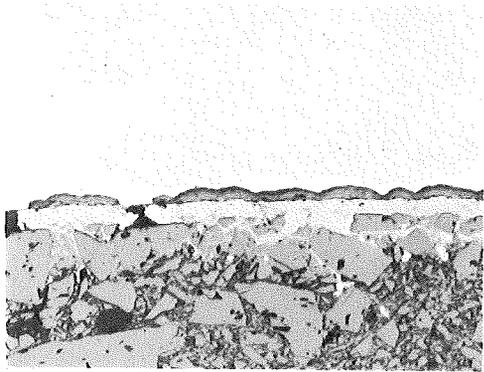
20 μm
┌───┐



Se-Röntgenstrahlung

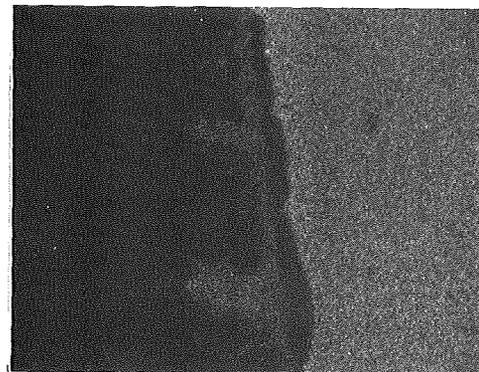
Abb. 132: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988 + \text{UO}_{2.00} + \text{Se}$ nach $800^\circ\text{C}/1000 \text{ h}$

simulierter Abbrand 20 At.%

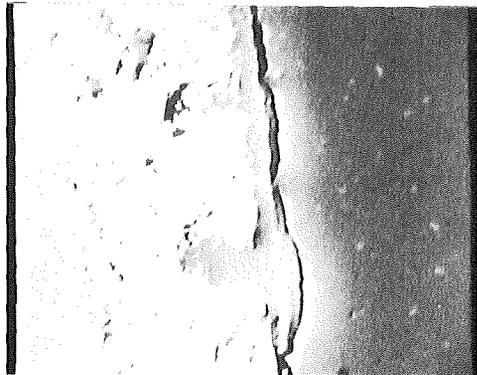


Schliffbildaufnahme

20 μm

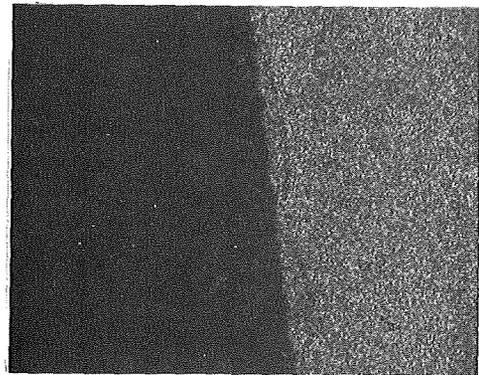


Fe-Röntgenstrahlung

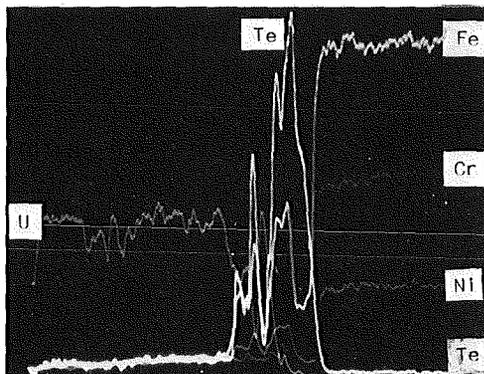


Elektronenrückstreubild

20 μm

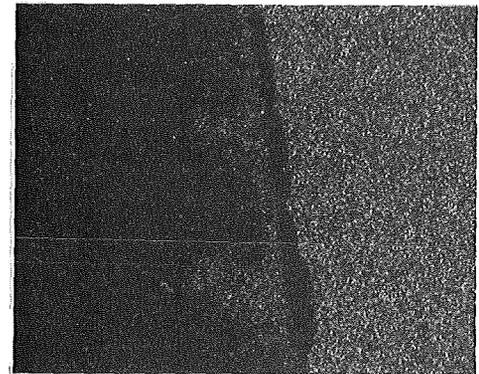


Cr-Röntgenstrahlung

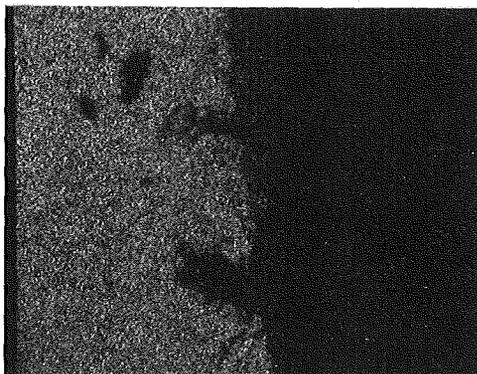


Konzentrationsprofile

20 μm

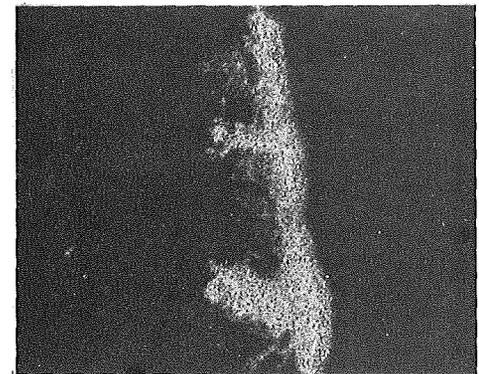


Ni-Röntgenstrahlung



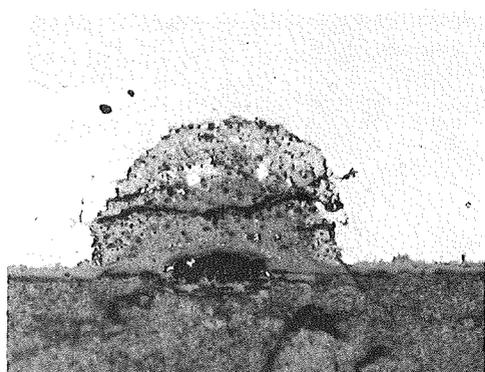
U-Röntgenstrahlung

20 μm

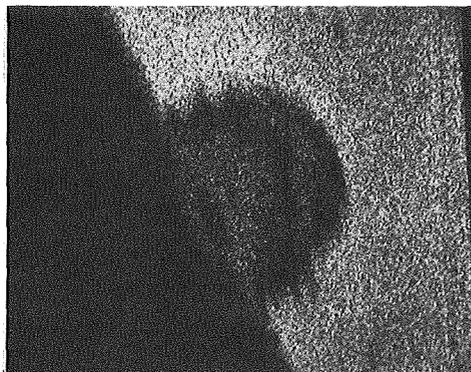


Te-Röntgenstrahlung

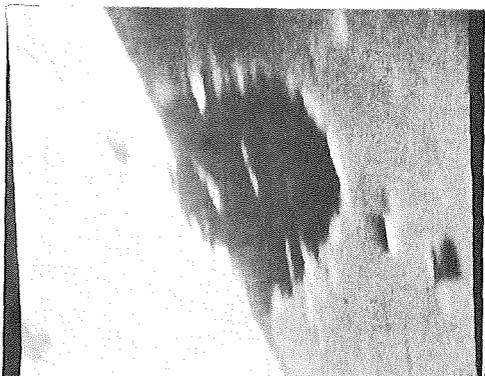
Abb. 133: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+UO_{2.00}+Te$ nach $400^{\circ}C/1000$ h
simulierter Abbrand 20 At.%



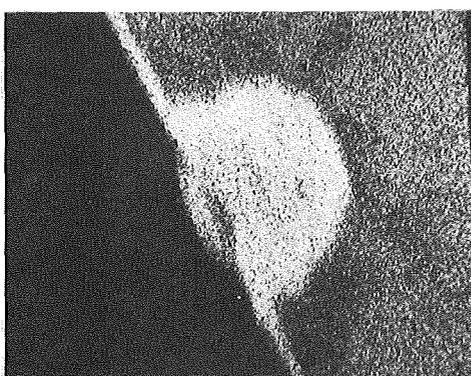
Schliffbildaufnahme



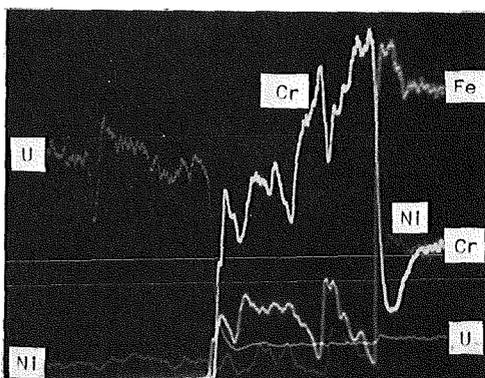
Fe-Röntgenstrahlung



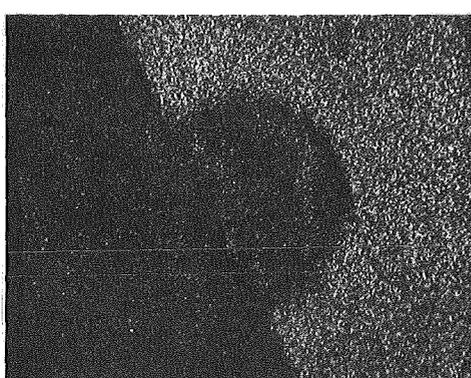
Elektronenrückstreubild



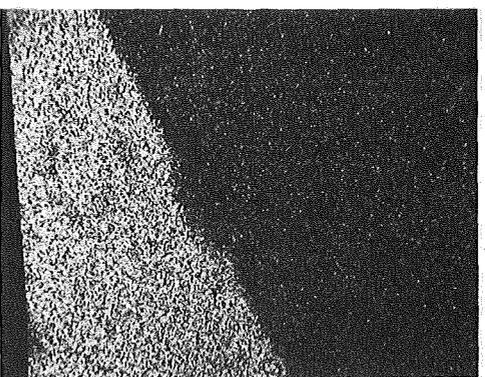
Cr-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile



Ni-Röntgenstrahlung

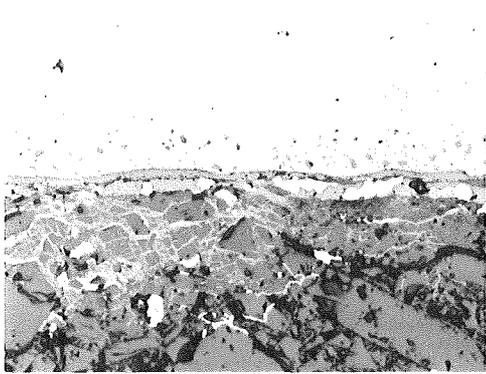


U-Röntgenstrahlung

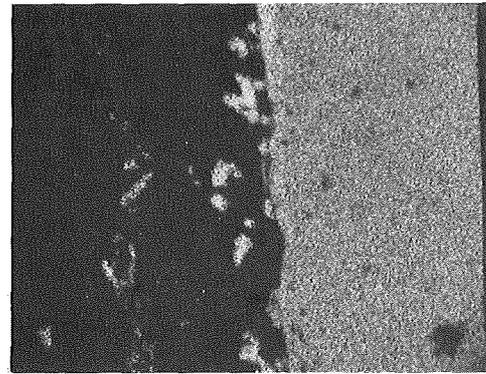


Te-Röntgenstrahlung

Abb. 134: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+UO_{2.08}+Te$ nach $800^{\circ}C/1000\text{ h}$
simulierter Abbrand 20 At.%

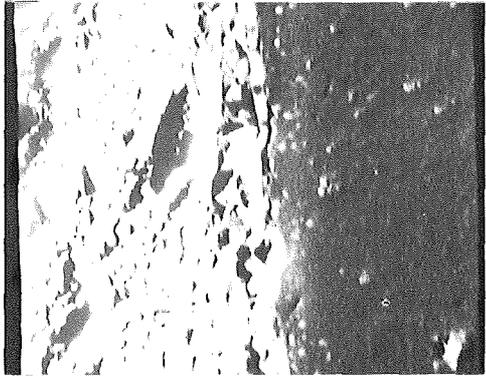


20 μm

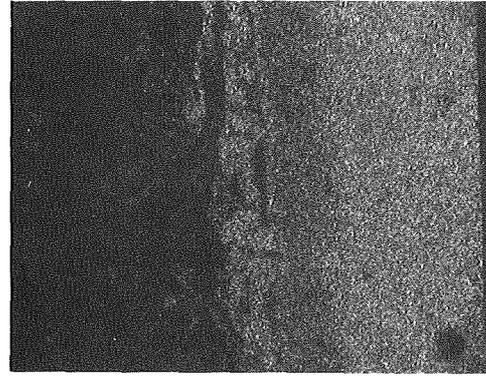


Schliffbildaufnahme

Fe-Röntgenstrahlung

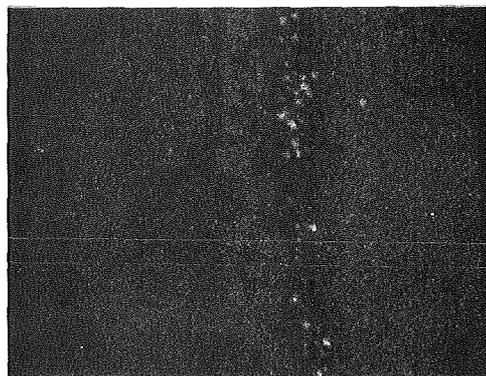


20 μm

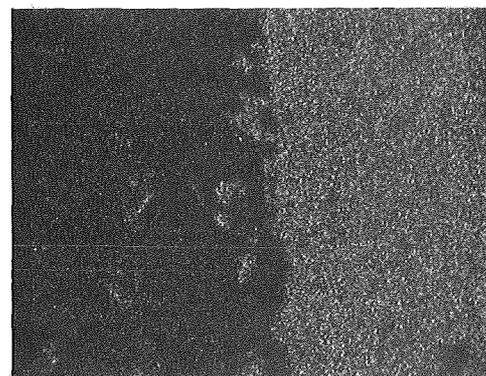


Elektronenrückstreubild

Cr-Röntgenstrahlung

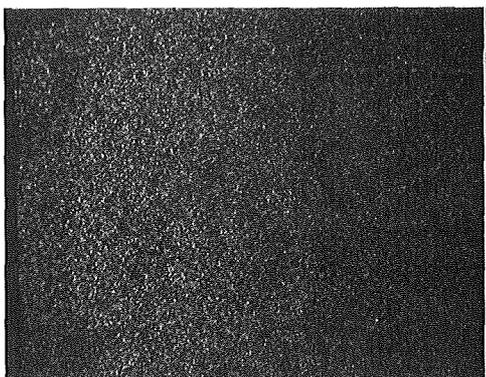


20 μm

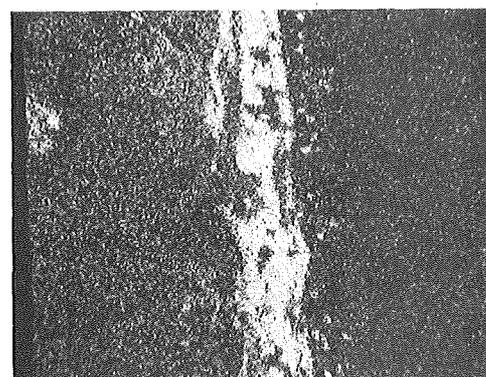


Mn-Röntgenstrahlung

Ni-Röntgenstrahlung



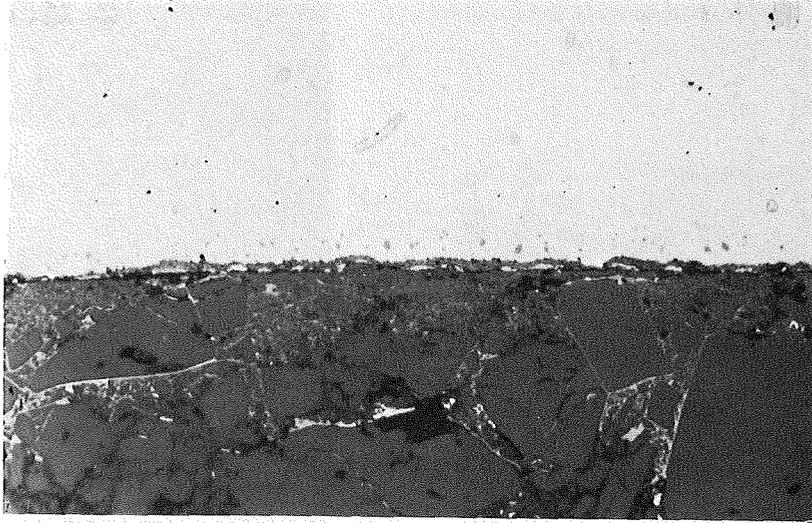
20 μm



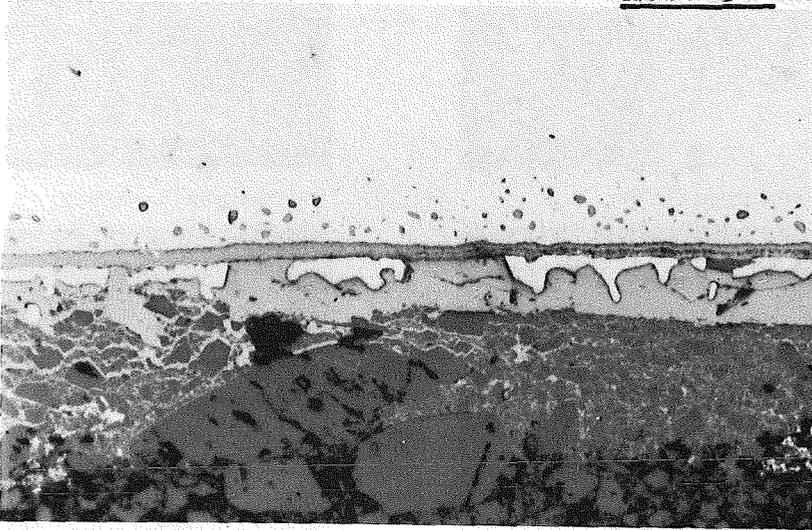
Se-Röntgenstrahlung

Te-Röntgenstrahlung

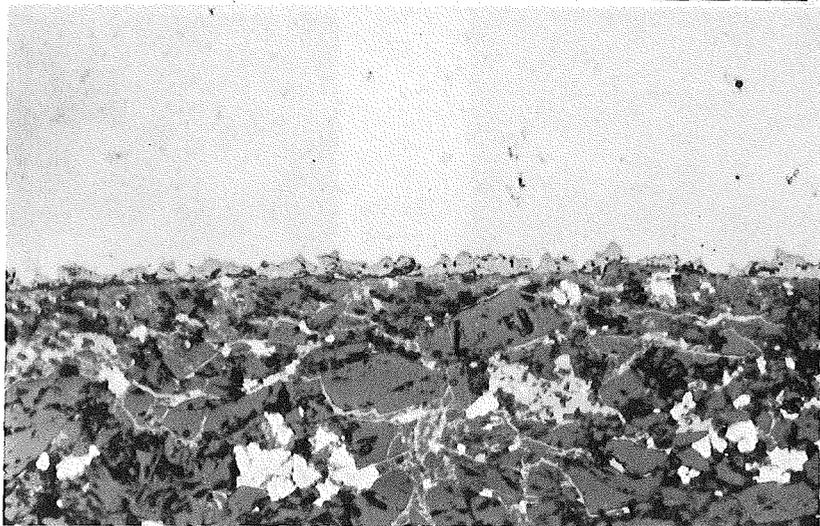
Abb. 135: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+\text{UO}_{2.00}+\text{Se}+\text{Te}$ nach $800^\circ\text{C}/1000\text{ h}$ simulierter Abbrand 20 At.%



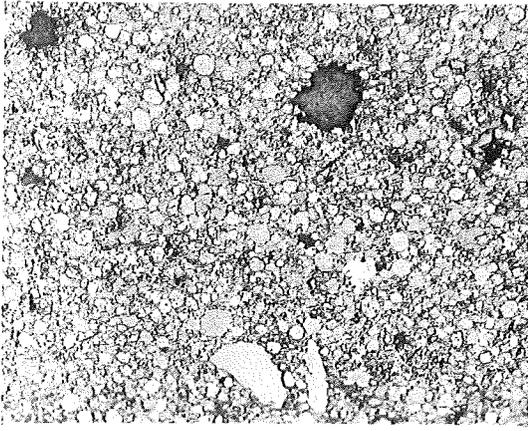
1.4988+UO_{2.00}+Se+Te 800°C/1000 h
sim. Abbr. 10 At.-% 20 μm | Abb.136:



1.4988+UO_{2.00}+Se+Te 800°C/1000 h
sim. Abbr. 20 At.% 20 μm | Abb.137:



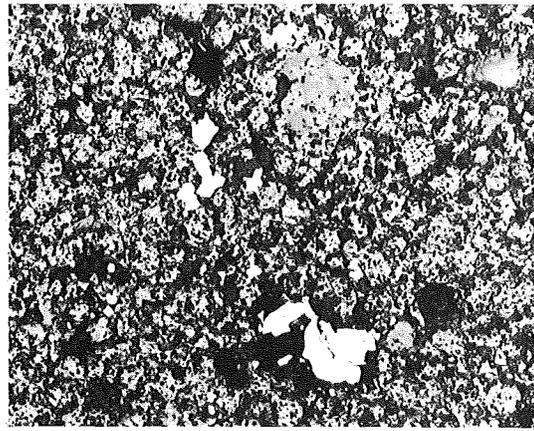
1.4988+UO_{2.00}+Se+Te+Mo 800°C/1000 h
sim. Abbr. 20 At.% 20 μm | Abb.138:



UO_{2.08}+Spaltprodukte (ungeglüht)

100µm \longleftarrow

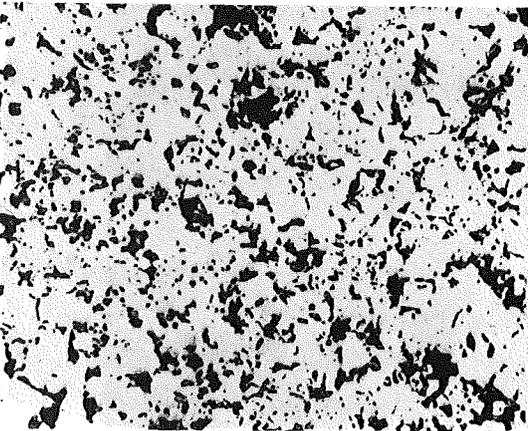
Abb. 139



UO_{2.08}+Spaltprodukte homogenisiert bei 1500°C/16h; simulierter Abbrand 10 At %

40µm \longleftarrow

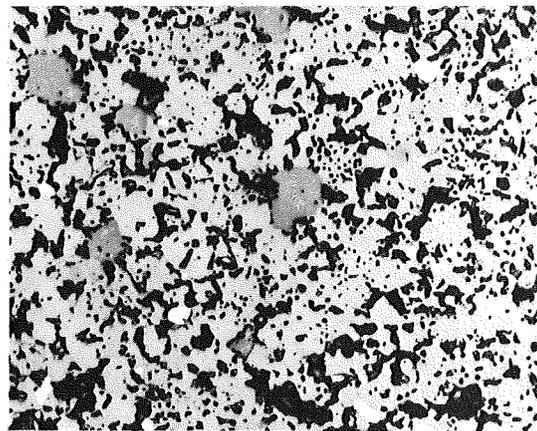
Abb. 140



(U_{0.75},Pu_{0.25})O_{1.95} homogenisiert bei 1500°C/15h und 1600°C/1h

20µm \longleftarrow

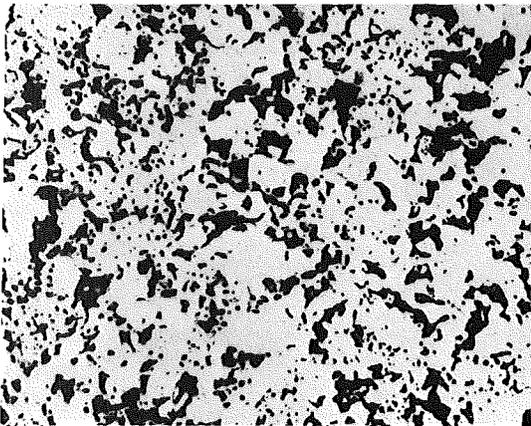
Abb. 141



(U_{0.75},Pu_{0.25})O_{1.95}+Spaltprodukte homogenisiert bei 1500°C/15h und 1600°C/1h, sim.Abbr.10 At %

20µm \longleftarrow

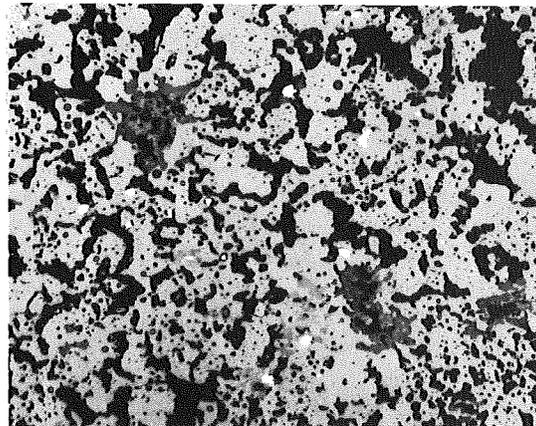
Abb. 142



(U_{0.75},Pu_{0.25})O_{2.03} homogenisiert bei 1500°C/15h und 1600°C/1h

20µm \longleftarrow

Abb. 143

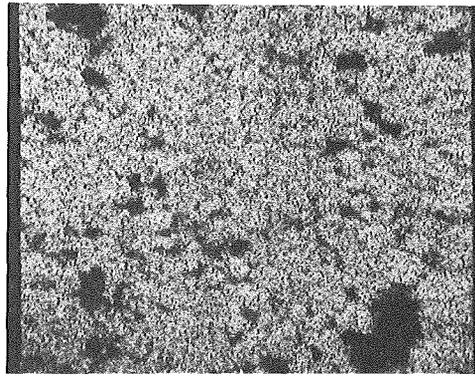


(U_{0.75},Pu_{0.25})O_{2.03}+Spaltprodukte homogenisiert bei 1500°C/15h und 1600°C/1h, sim.Abbr. 10 At %

20µm \longleftarrow

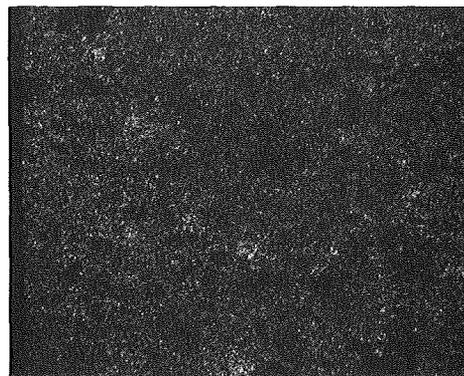
Abb. 144

Spaltprodukte: Mo, Ru, Pd, BaO, ZrO₂, CeO₂, Nd₂O₃

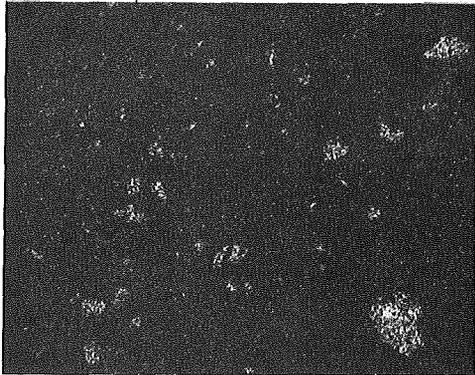


I-Röntgenstrahlung

40µm
┌───┐



Nd-Röntgenstrahlung

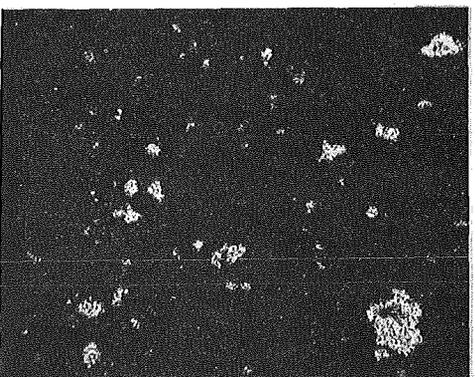


Zr-Röntgenstrahlung

40µm
┌───┐

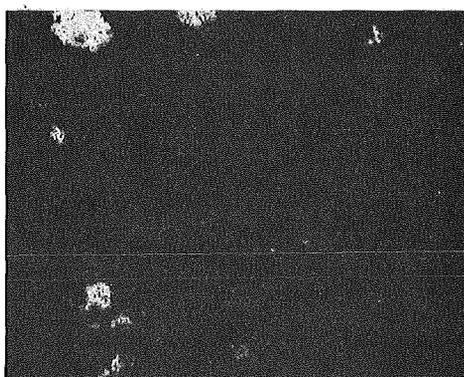


Mo-Röntgenstrahlung



Ba-Röntgenstrahlung

40µm
┌───┐



Ru-Röntgenstrahlung



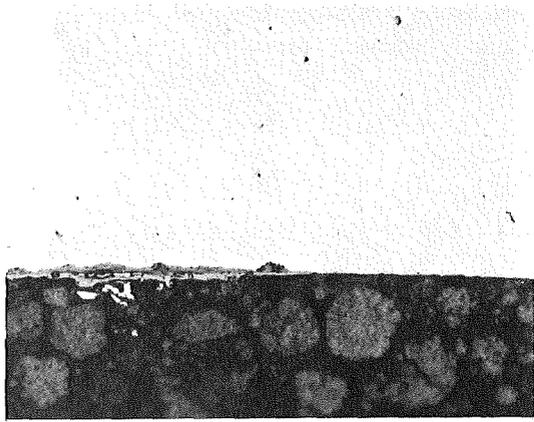
Ce-Röntgenstrahlung

40µm
┌───┐



Pd-Röntgenstrahlung

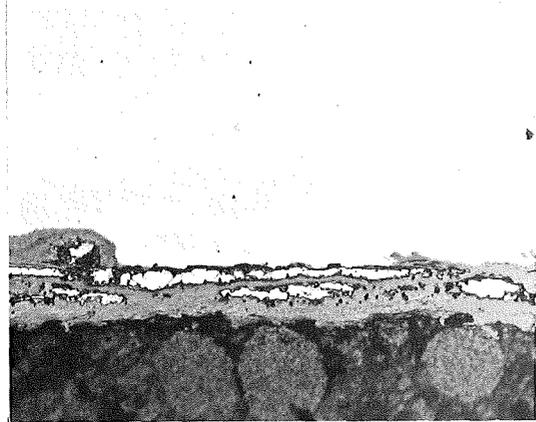
Abb. 145: Mikrosonden-Aufnahmen von $UO_{2.08} + Mo + Ru + Pd + BaO + ZrO_2 + CeO_2 + Nd_2O_3$ nach der Homogenisierung bei $1500^\circ C / 16h$; sim. Abbr. 20 At %



1.4988+UO_{2.08}+Se+Te+Cs+CsJ 400°C/1000h

sim. Abbr. 10 At % 20µm

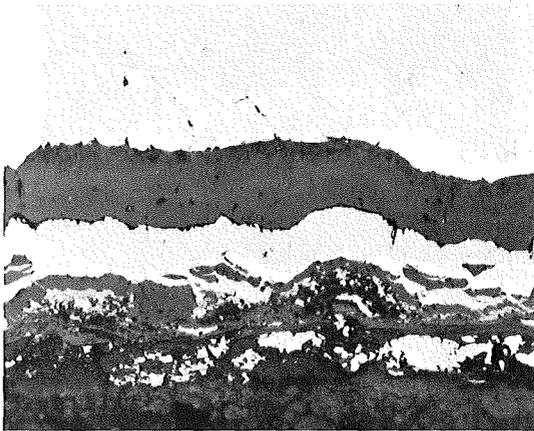
Abb. 146



1.4988+UO_{2.08}+Se+Te+Cs+CsJ 500°C/1000h

sim. Abbr. 10 At % 20µm

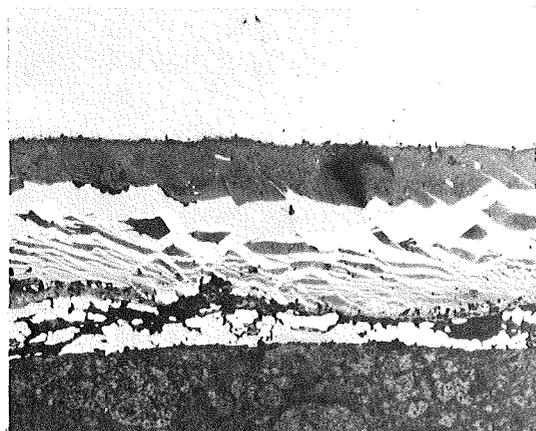
Abb. 147



1.4988+UO_{2.08}+Se+Te+Cs+CsJ 600°C/1000h

sim. Abbr. 10 At % 20µm

Abb. 148



1.4988+UO_{2.08}+Se+Te+Cs+CsJ 700°C/1000h

sim. Abbr. 10 At % 20µm

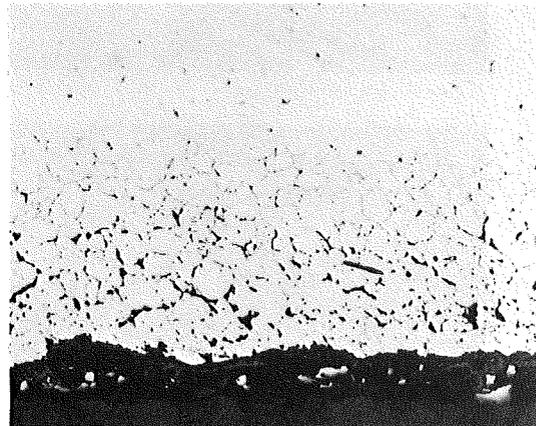
Abb. 149



1.4988+UO_{2.08}+Se+Te+Cs+CsJ 800°C/1000h

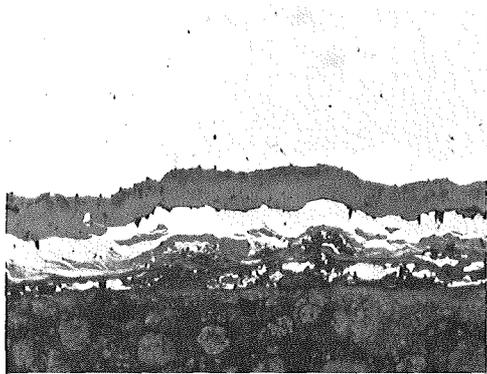
sim. Abbr. 10 At % 40µm

Abb. 150



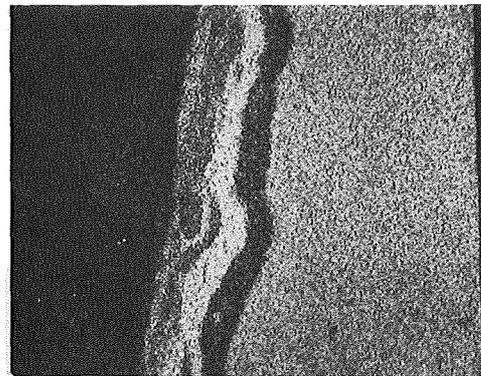
Probe 150 , andere Stelle

Abb. 150a

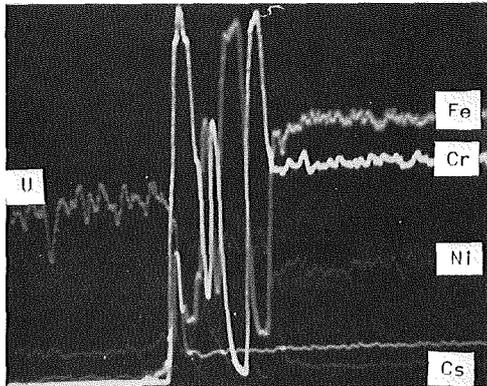


Schliffbildaufnahme

40µm

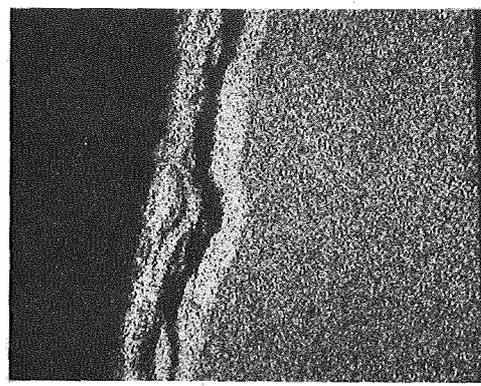


Fe-Röntgenstrahlung

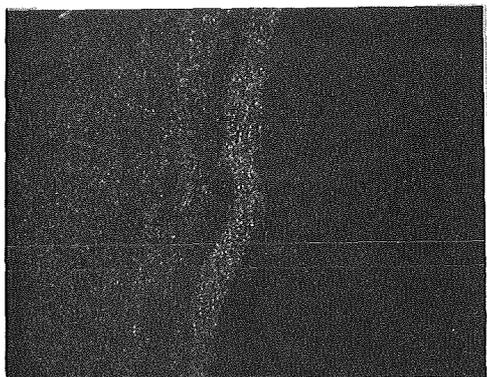


Konzentrationsprofile

40µm

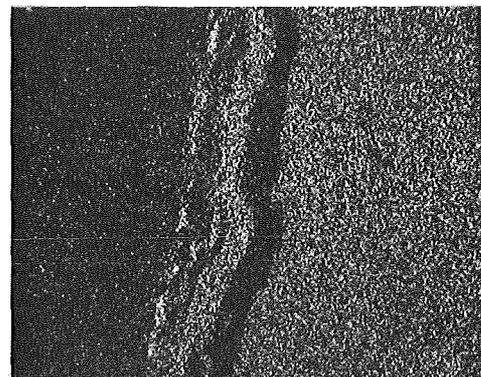


Cr-Röntgenstrahlung

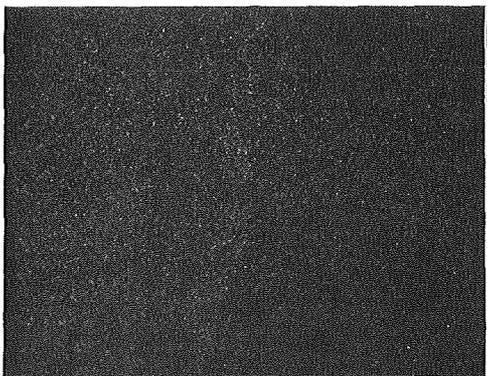


Cs-Röntgenstrahlung

40µm

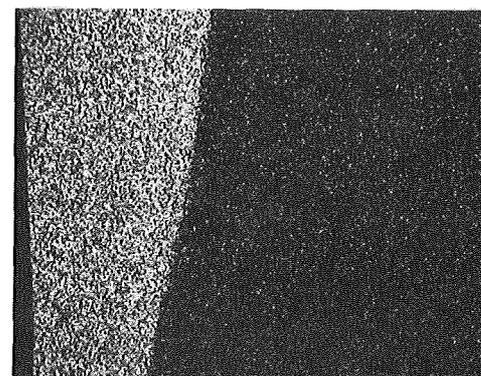


Ni-Röntgenstrahlung



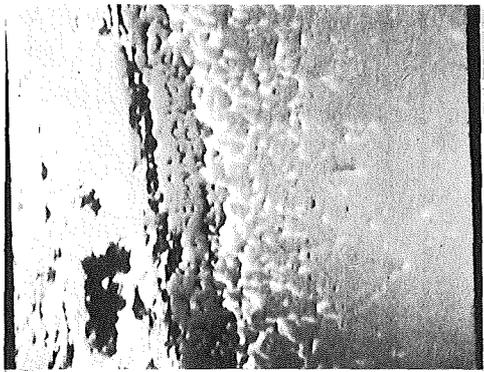
Te-Röntgenstrahlung

40µm



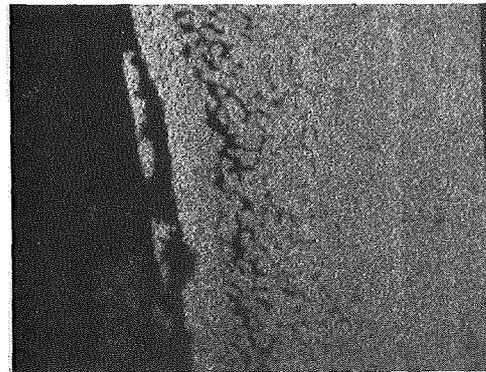
U-Röntgenstrahlung

Abb. 151: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+UO_{2.08}+Se+Te+Cs+CsJ$ nach $600^{\circ}C/1000h$
sim. Abbr. 10 At %

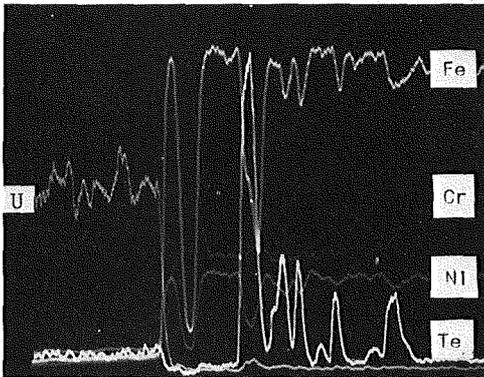


27µm

Elektronenrückstreubild

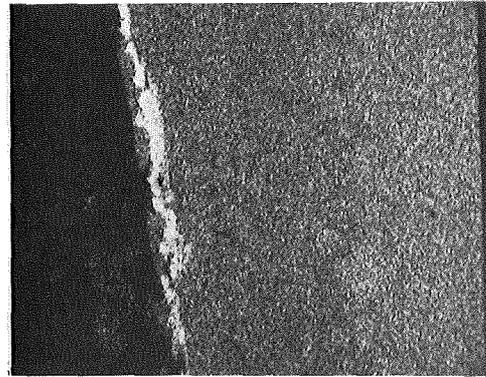


Fe-Röntgenstrahlung

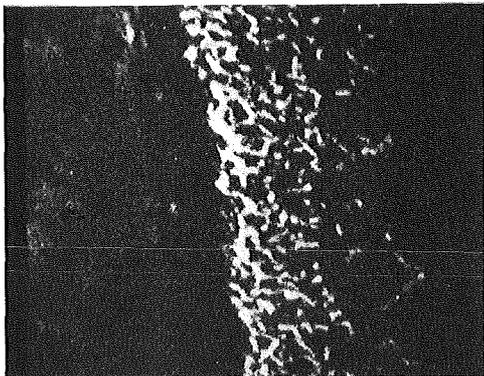


27µm

Konzentrationsprofile

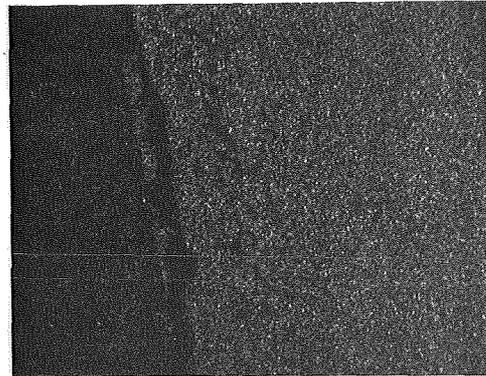


Cr-Röntgenstrahlung

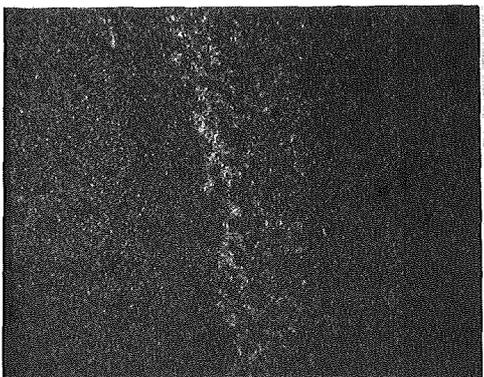


27µm

Te-Röntgenstrahlung

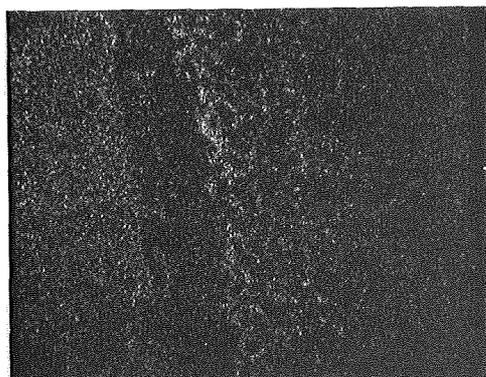


Ni-Röntgenstrahlung



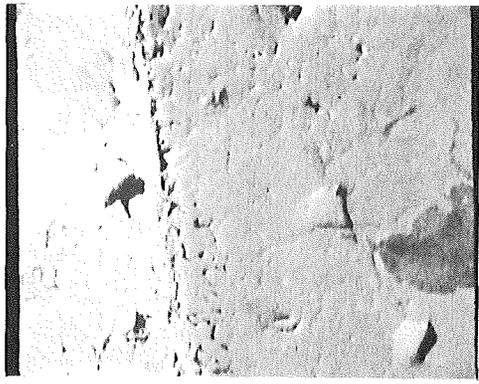
27µm

Jod-Röntgenstrahlung



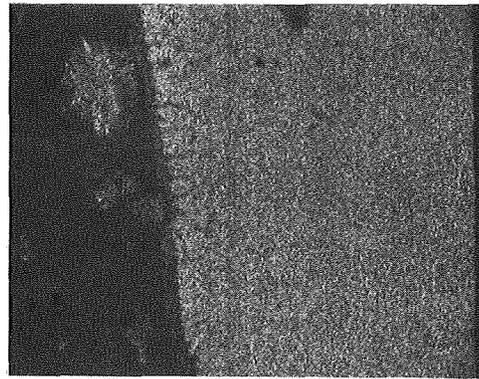
Cs-Röntgenstrahlung

Abb. 152: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+UO_{2.08}+Se+Te+Cs+CsJ$ nach $800^{\circ}C/1000h$
sim. Abbrand 20 At %



27µm

Elektronenrückstreubild



Fe-Röntgenstrahlung

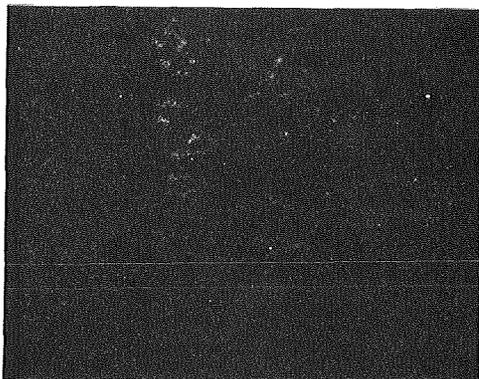


27µm

Ru-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



27µm

Te-Röntgenstrahlung

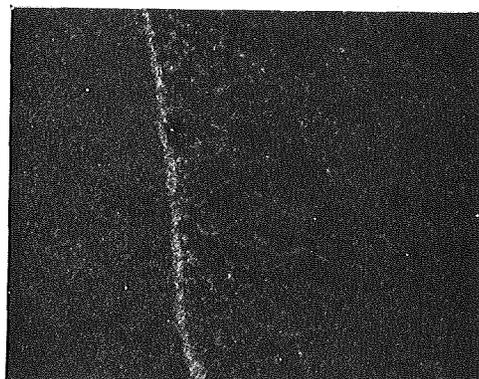


Ni-Röntgenstrahlung



27µm

Mo-Röntgenstrahlung



Cs-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+UO_{2.08}+Se+Te+Cs+CsJ+Mo+Ru$ nach $800^{\circ}C/1000h$

Abb. 153:

sim. Abbrand 20 At %

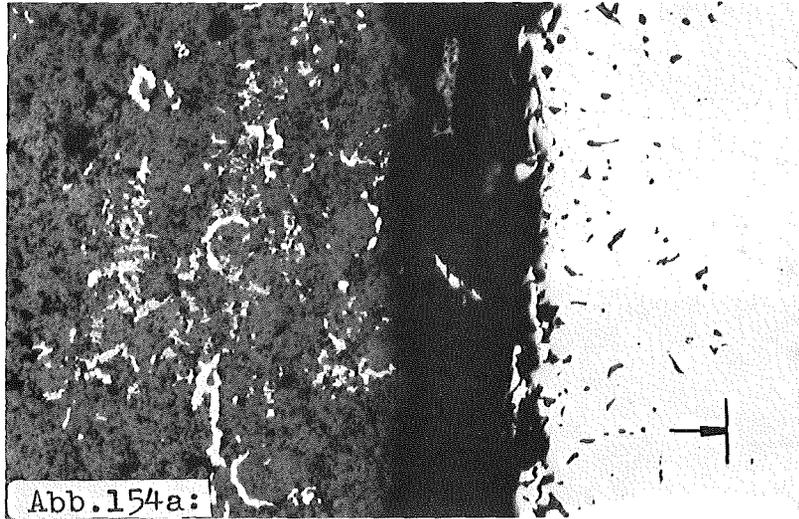
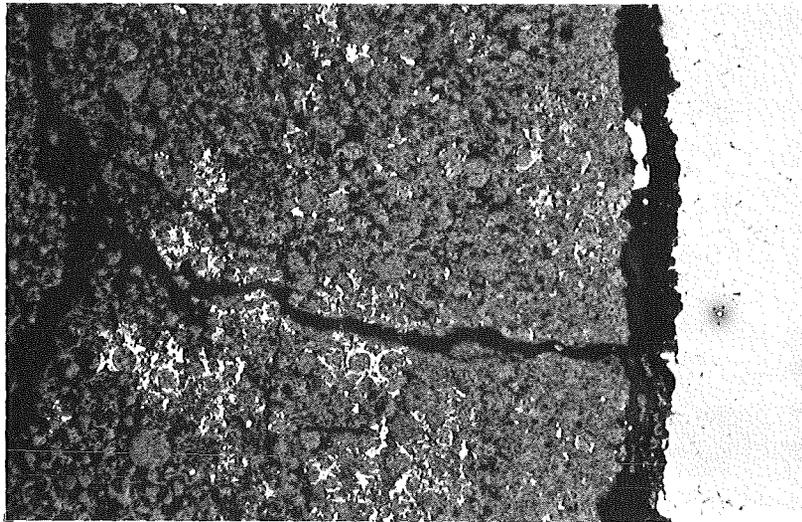


Abb.154a:

1.4988+UO_{2.08}+Cs+J+Se+Te
simul. Abbrand 10 At.%

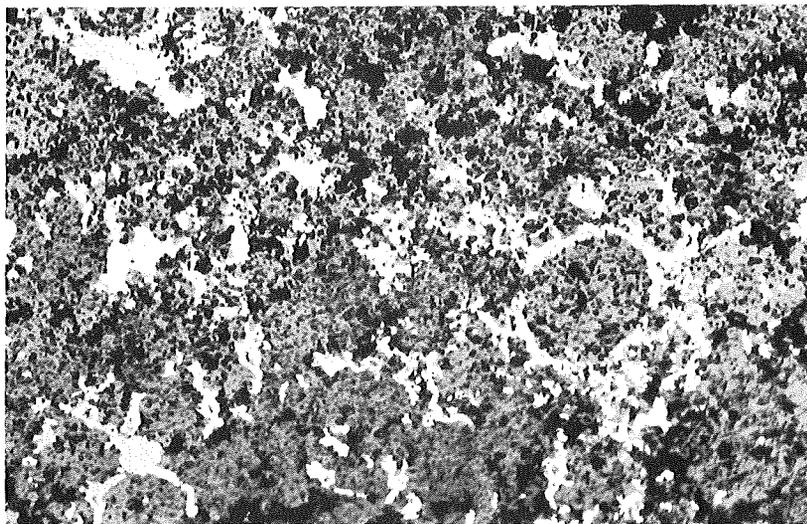
900°C/500 h
40µm



gleiche Probe wie oben

100 µm

Abb.154b:



gleiche Probe wie oben

20 µm

ca. 700 µm im UO₂

Abb.154c:

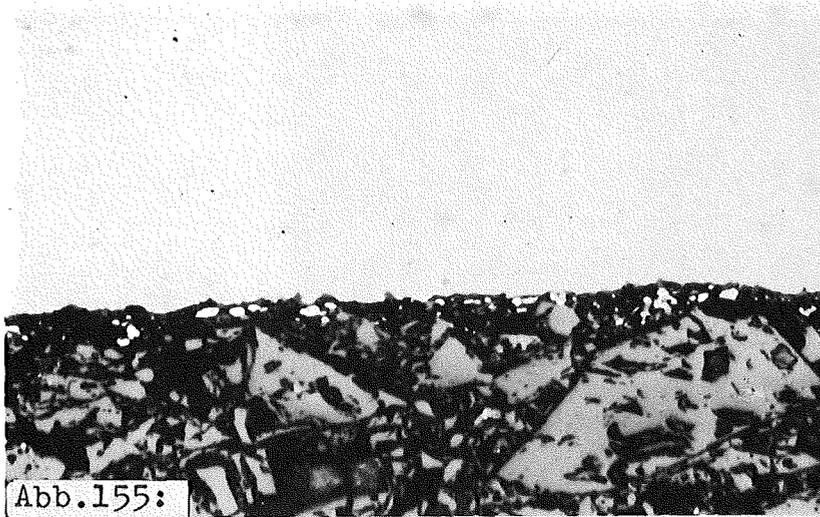


Abb.155:

1.4988+(U_{0.75},Pu_{0.25})O_{1.97}+Te+Cs+CsJ 800°C/1000h
 sim. Abbr. 10 At % 20µm

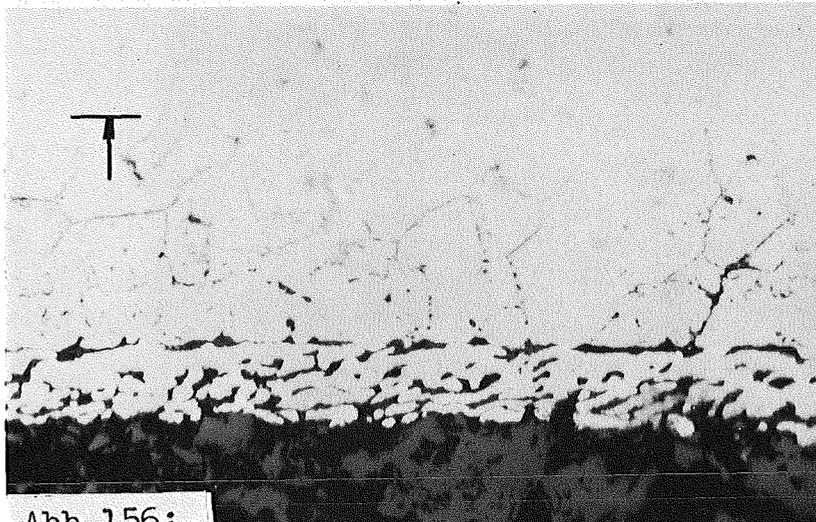


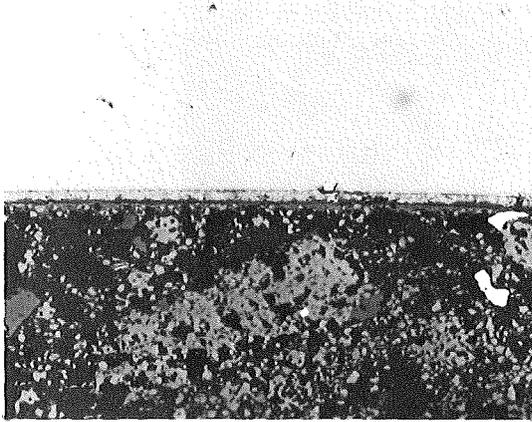
Abb.156:

1.4988+(U,Pu)O_{2.02}+Te+Cs+CsJ 800°C/1000h
 sim. Abbr. 10 At % 20µm

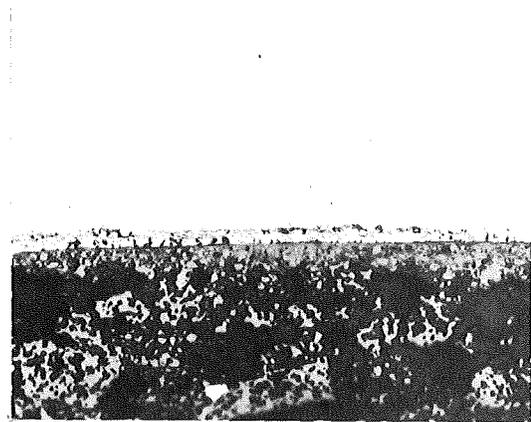


Abb.157:

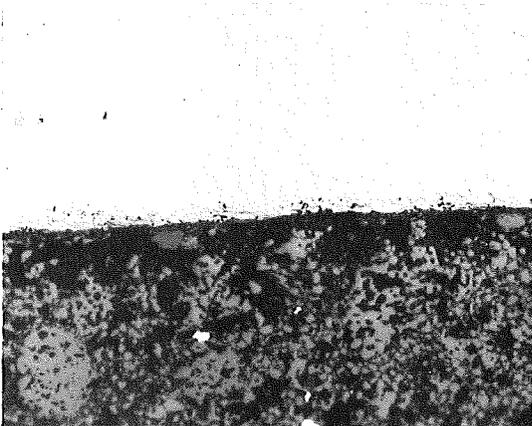
1.4988+(U,Pu)O_{2.05}+Te+Cs+CsJ 800°C/1000h
 sim. Abbr. 10 At % 20µm



1.4988+UO_{2.08}+SP 400°C/1000h
 sim. Abbr. 10 At % 20µm \longleftarrow
Abb. 158



1.4988+UO_{2.08}+SP 500°C/1000h
 sim. Abbr. 10 At % 20µm \longleftarrow
Abb. 159



1.4988+UO_{2.08}+SP 600°C/1000h
 sim. Abbr. 10 At % 20µm \longleftarrow
Abb. 160



1.4988+UO_{2.08}+SP 700°C/1000h
 sim. Abbr. 10 At % 20µm \longleftarrow
Abb. 161



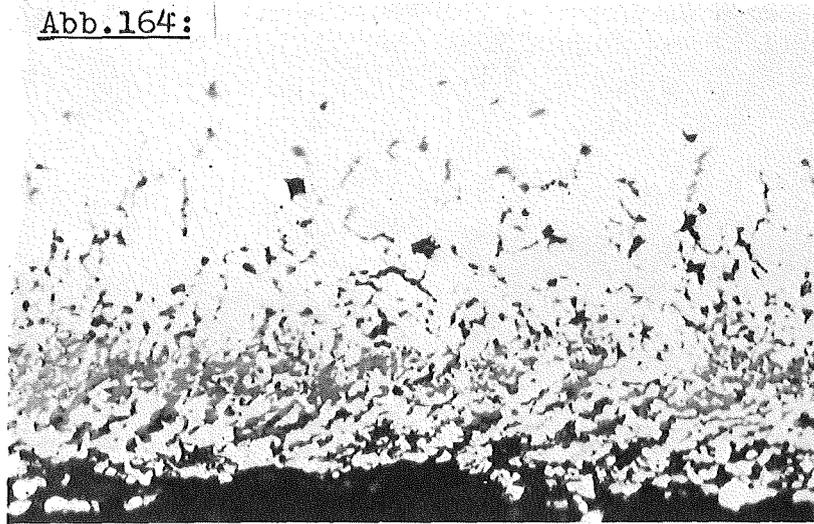
1.4988+UO_{2.08}+SP 800°C/1000h
 sim. Abbr. 10 At % 20µm \longleftarrow
Abb. 162



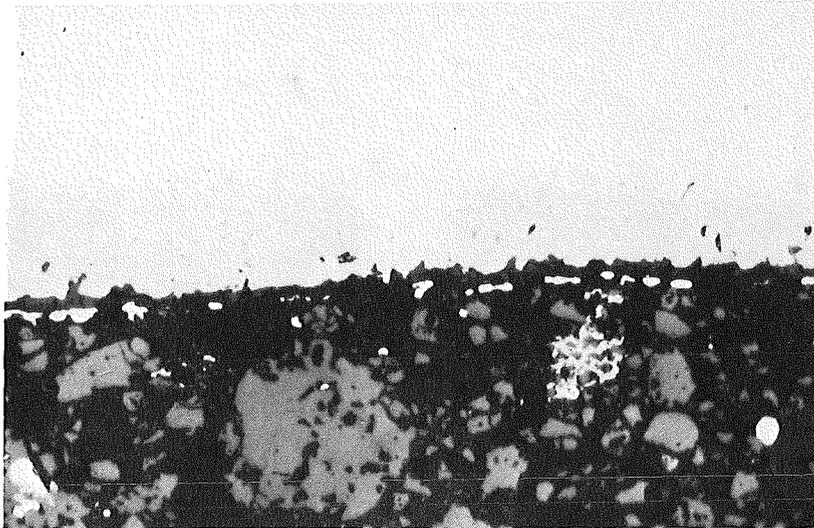
1.4988+UO_{2.08}+SP 800°C/1000h
 sim. Abbr. 20 At % 20µm \longleftarrow
Abb. 163

SP:Mo, Ru, Pd, BaO, ZrO₂, CeO₂, Nd₂O₃, Se, Te, Cs, CsJ

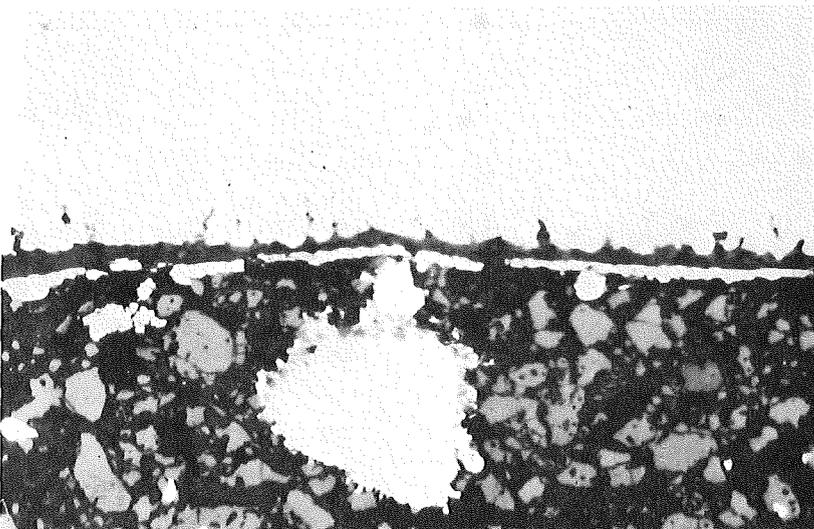
Abb.164:



1.4988+(U,Pu) $O_{2.03}$ +Spaltprodukte (s. Tabelle 6)
simul. Abbrand 10 At.% 800°C/1000 h



1.4988+(U,Pu) $O_{1.95}$ +Spaltprodukte Abb.165:
simul. Abbrand 10 At.% 800°C/1000 h

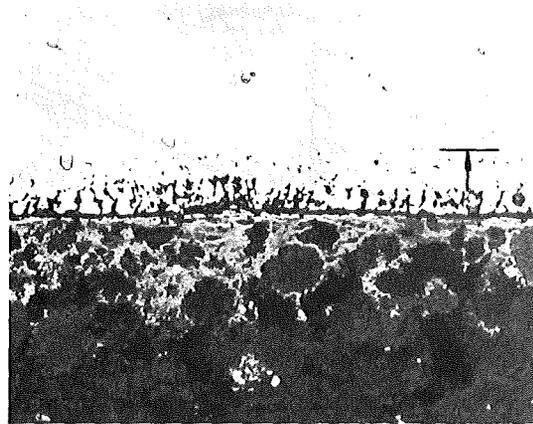


gleiche Probe wie oben, andere Stelle

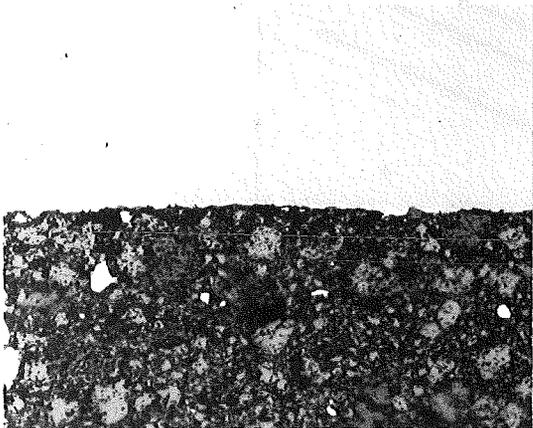
Abb.165a: 20 μm 



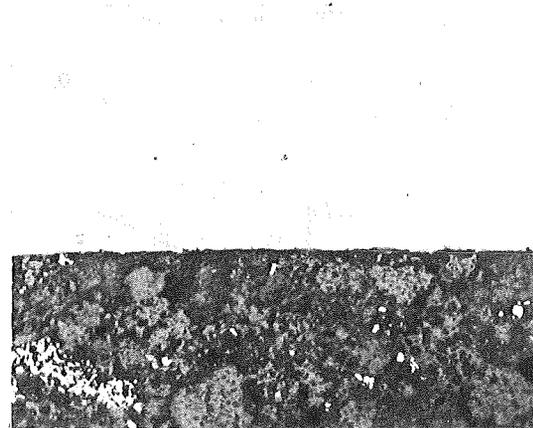
1.4988+UO_{2.08}+Mo+Ru+Pd+BaO+ZrO₂+CeO₂+Nd₂O₃
 +Se+Te+Cs+CsJ 800°C/1000h
 sim. Abbrand 20 At % 20µm
 UO₂-Spaltprodukt-Misch. bei 1600°C
 homogenisiert Abb. 166



1.4988+UO_{2.08}+Mo+Ru+Pd+BaO+ZrO₂+CeO₂+Nd₂O₃
 +Se+Te+Cs+CsJ 800°C/1000h
 sim. Abbrand 20 At % 20µm
 UO₂-Spaltprodukt-Mischung nicht homogenisiert
 Abb. 167



1.4988+UO_{2.08}+Mo+Ru+Pd+BaO+ZrO₂+CeO₂+Nd₂O₃
ohne Se, Te, Cs, CsJ 800°C/1000h
 sim. Abbrand 20 At % 20µm
 UO₂-Spaltprodukt-Misch. bei 1600°C
 homogenisiert Abb. 168



1.4988+UO_{2.08}+Mo+Ru+Pd+BaO+ZrO₂+CeO₂+Nd₂O₃
ohne Se, Te, Cs, CsJ 800°C/1000h
 sim. Abbrand 20 At. % 20µm
 UO₂-Spaltprodukt-Mischung nicht homogenisiert
 Abb. 169

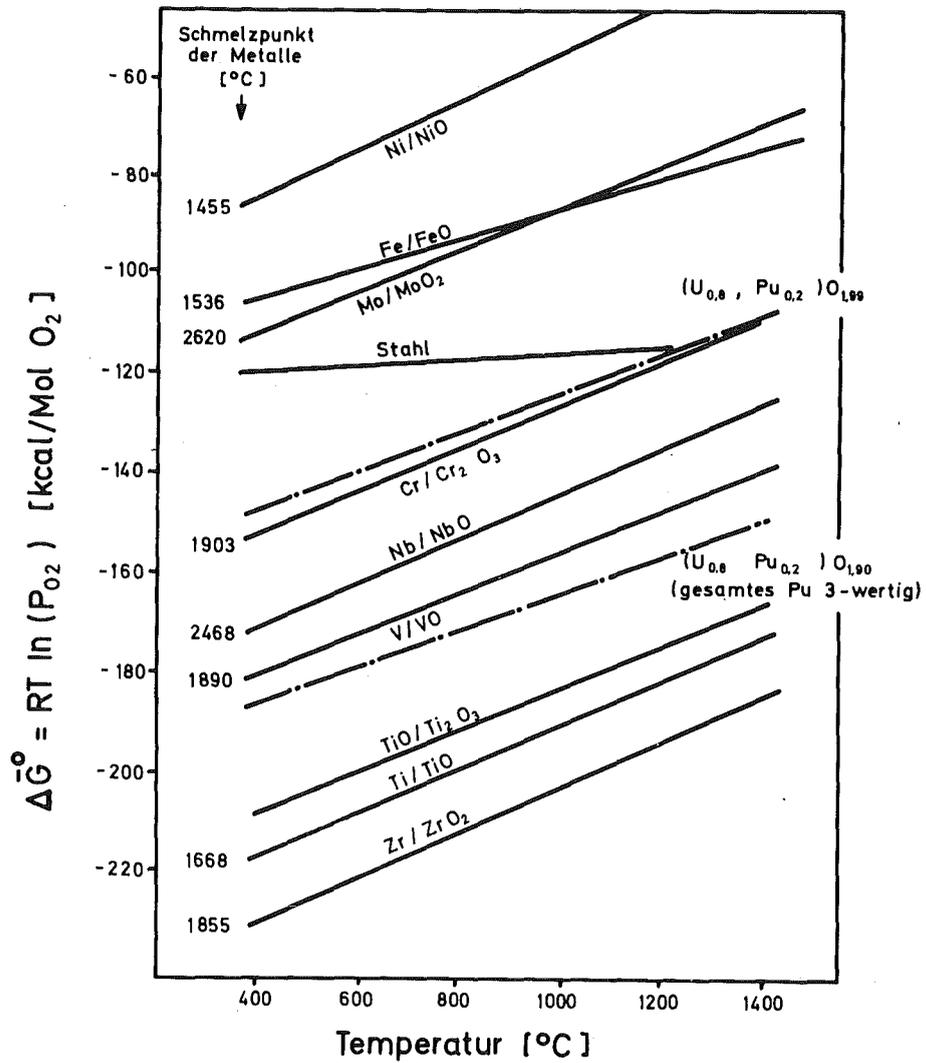


Abb.170: Sauerstoffpotentiale verschiedener Metall-Metalloxid - Systeme

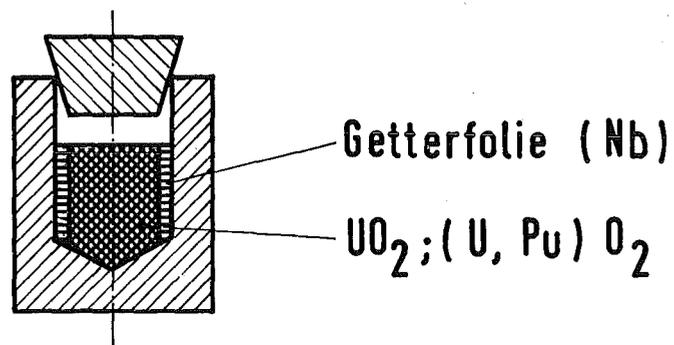
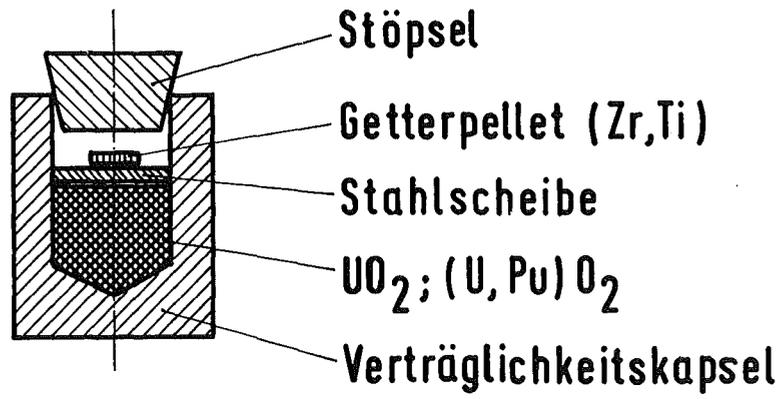
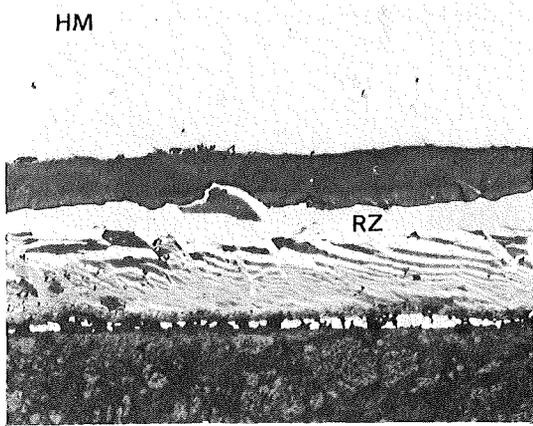
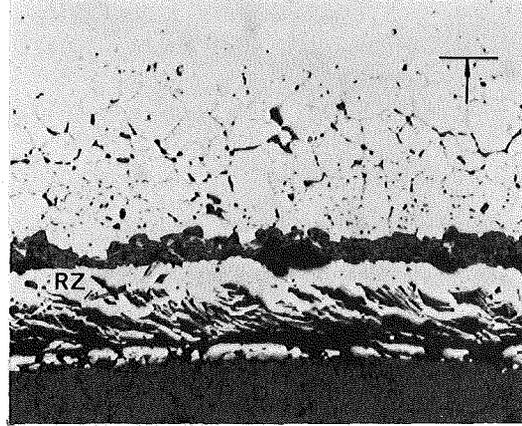


Abb.171: Anbringung von lokalen Sauerstoff- und Spaltprodukt-gettern in Verträglichkeitsproben



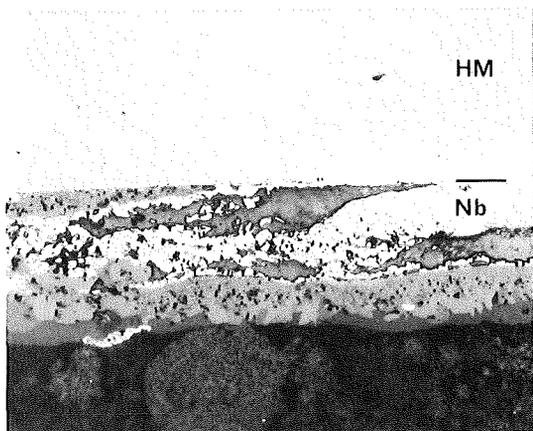
1.4988+UO_{2,08}+Cs+J+Se+Te 700°C/1000 h
simul. Abbrand 10 At.% 20 µm

Abb. 172



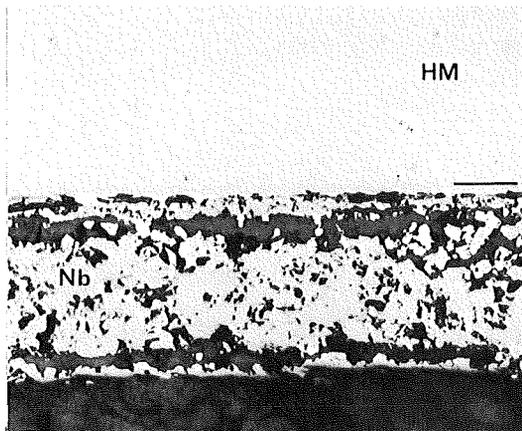
1.4988+UO_{2,08}+Cs+J+Se+Te 800°C/1000 h
simul. Abbrand 10 At.% 20 µm

Abb. 174



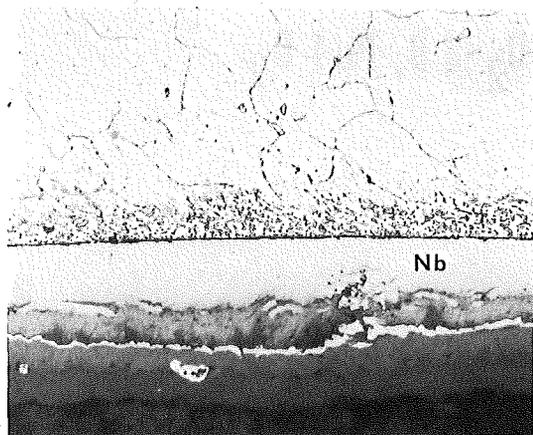
1.4988+UO_{2,08}+Cs+J+Se+Te 700°C/1000 h
sim. Abbr. 10 At.% (Nb-Folie: 25 µm) 20 µm

Abb. 173



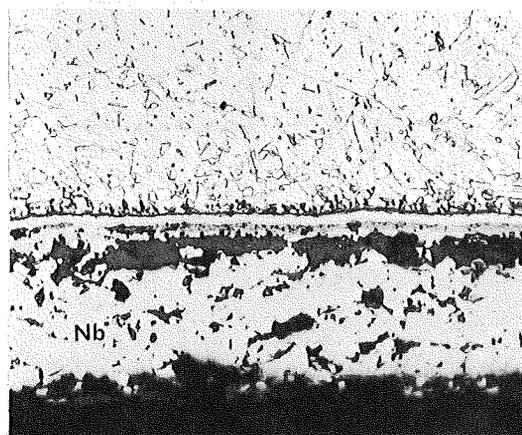
1.4988+UO_{2,08}+Cs+J+Se+Te 800°C/1000 h
sim. Abbr. 10 At.% (Nb-Folie: 50 µm) 20 µm

Abb. 175



gleiche Probe wie oben; geätzt 20 µm

Abb. 173a

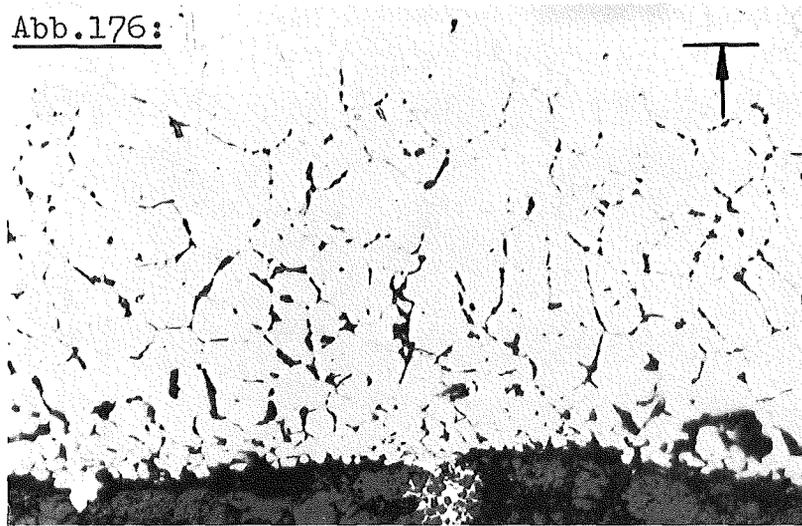


gleiche Probe wie oben; geätzt 20 µm

Abb. 175a

Getterwirkung von Niob zwischen Brennstoff und Hülle
(teilsimuliertes Abbrandsystem)

Abb.176:



1.4988+UO_{2+x}+SP

simulierter Abbrand 2o At.%

800°C/1000 h

2o µm

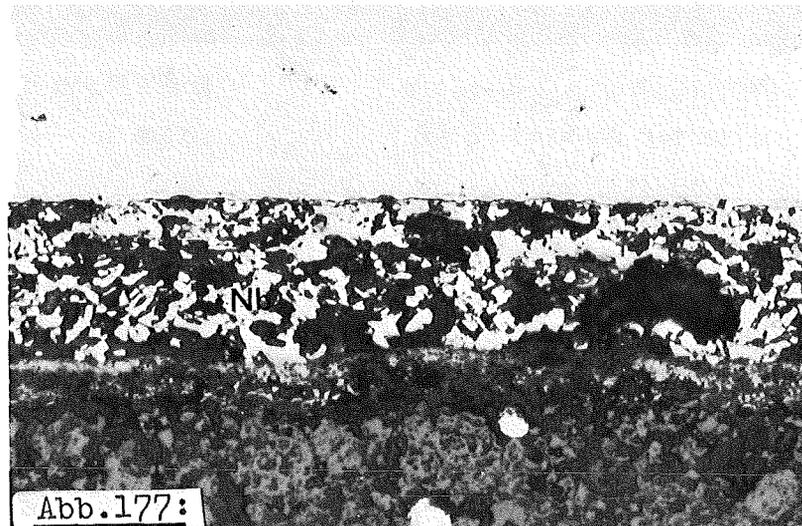


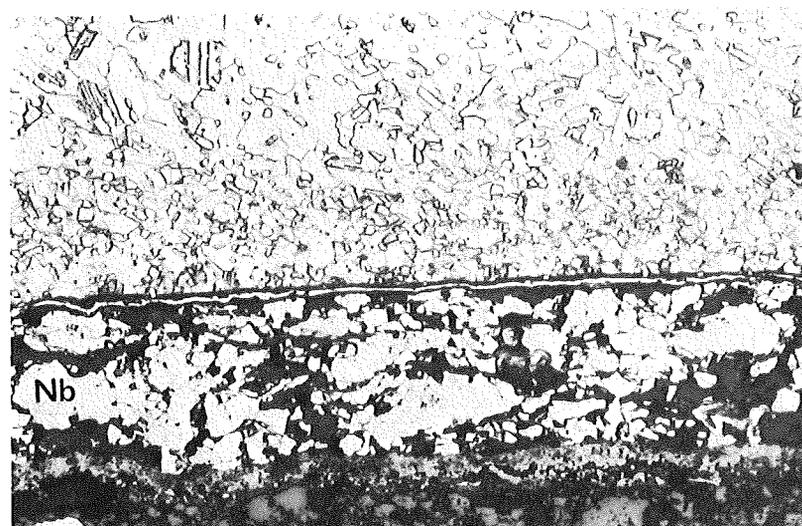
Abb.177:

1.4988+UO_{2.08}+SP (Nb-Folie: 5o µm)

simul. Abbrand 2o At.%

800°C/1000 h

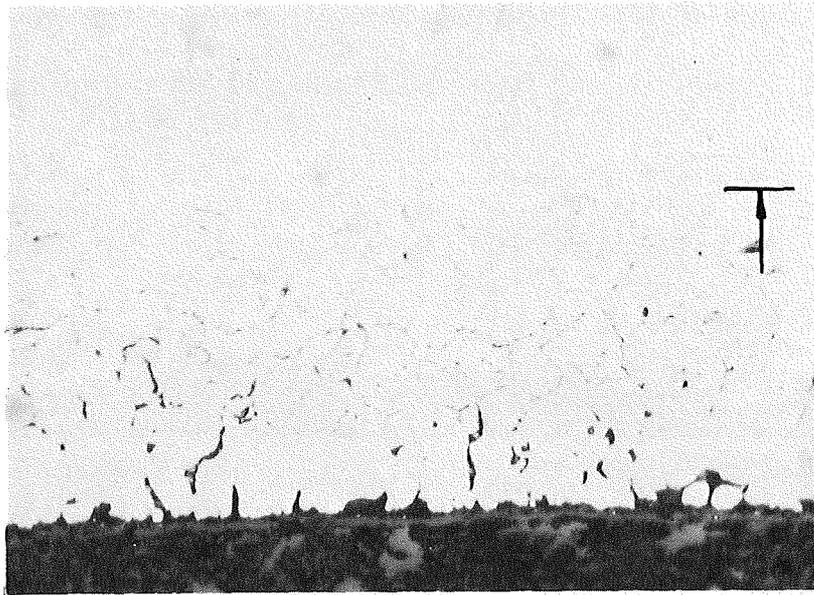
2o µm



gleiche Probe wie oben; geätzt

2o µm

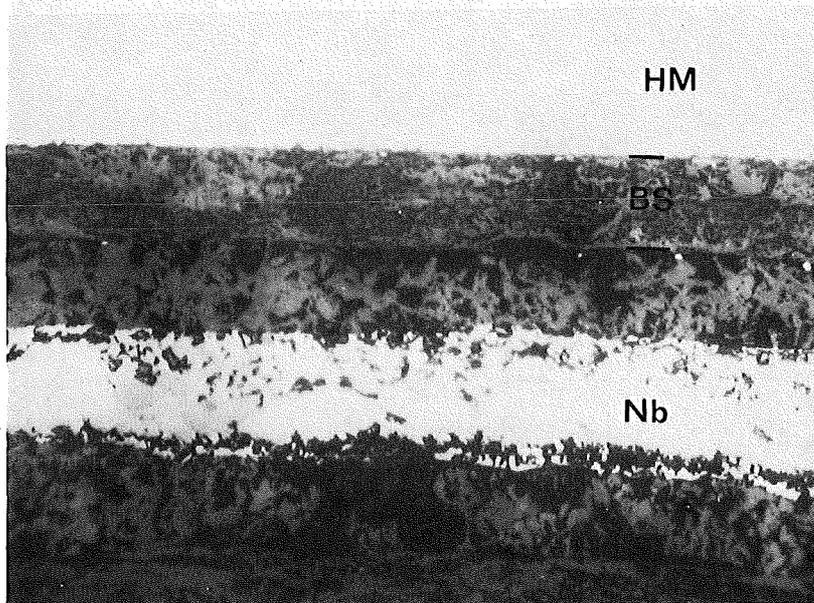
Spaltprodukte: Mo,Ru,Pd,BaO,ZrO₂,CeO₂,Nd₂O₃,Cs,J,Se,Te



1.4988+(U,Pu)O_{2.05}+Cs+J+Te
simulierter Abbrand 10 At.%

800°C/1000 h
20 µm

Abb.178:

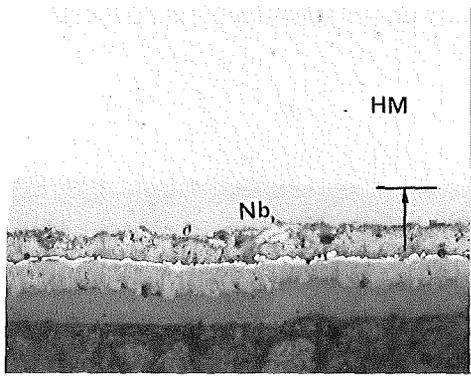


1.4988+(U,Pu)O_{2.05}+Cs+J+Te
sim. Abbrand 10 At.% (Nb-Folie: 50 µm)

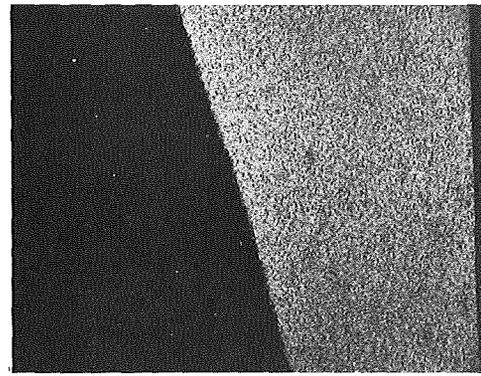
800°C/1000 h

Abb.179:

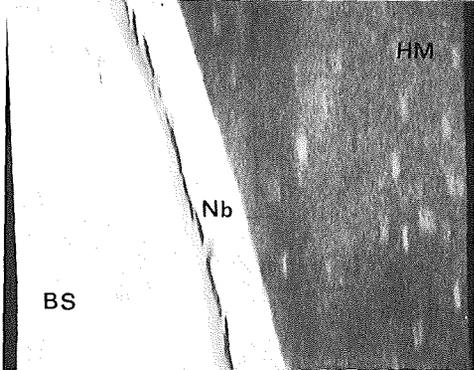
Getterwirkung von Niob



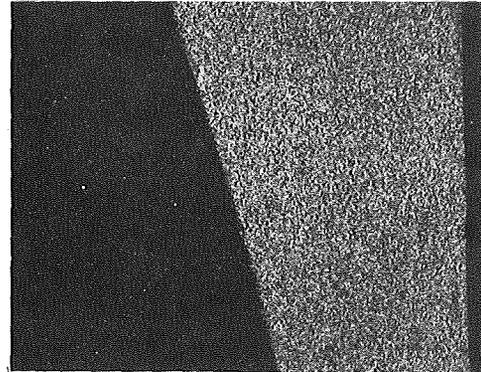
Schliffbildaufnahme



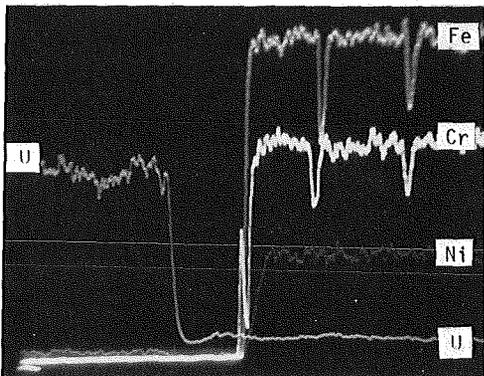
Fe-Röntgenstrahlung



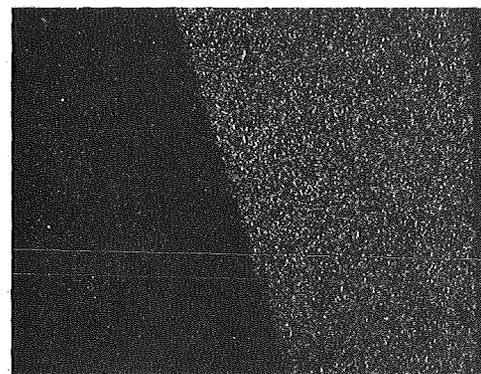
Elektronenrückstreubild



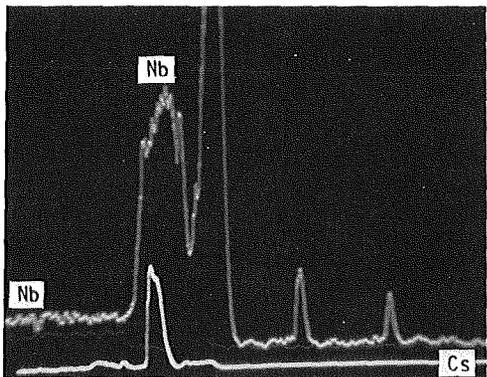
Cr-Röntgenstrahlung



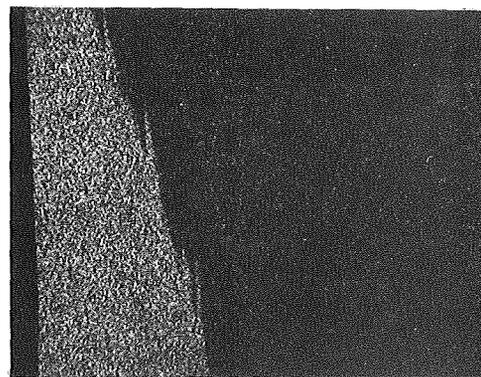
Konzentrationsprofile



Ni-Röntgenstrahlung

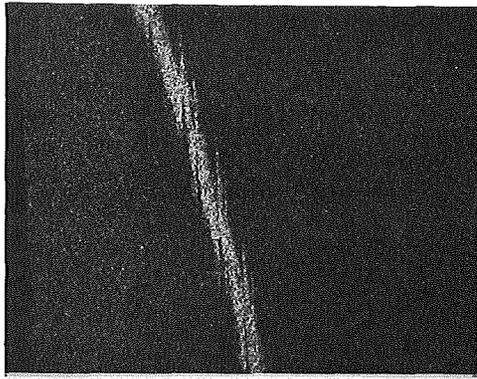


Konzentrationsprofile



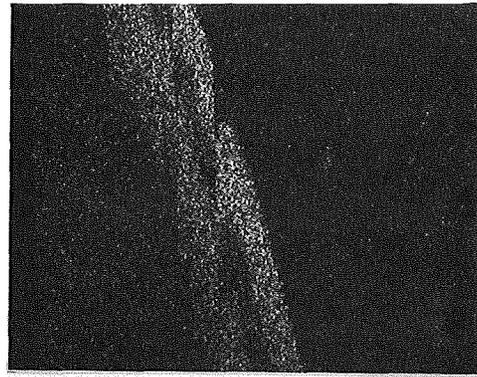
U-Röntgenstrahlung

Abb. 18o: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+UO_{2.08}+Cs+J+Se+Te$ nach $700^{\circ}C/1000\ h$ (Nb-Folie: $25\ \mu m$) simulierter Abbrand 10 At.%; Blatt 1 (2)

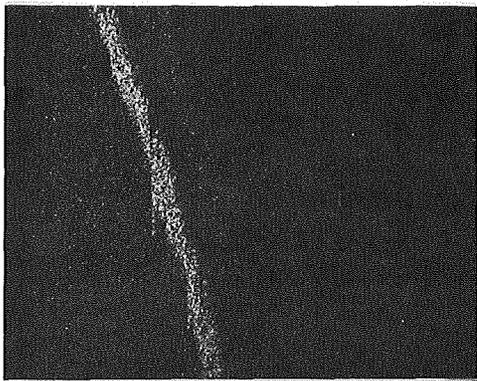


Te-Röntgenstrahlung

20µm
┌───┐

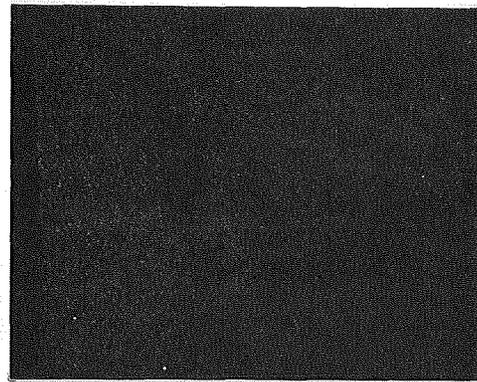


Nb-Röntgenstrahlung



Cs-Röntgenstrahlung

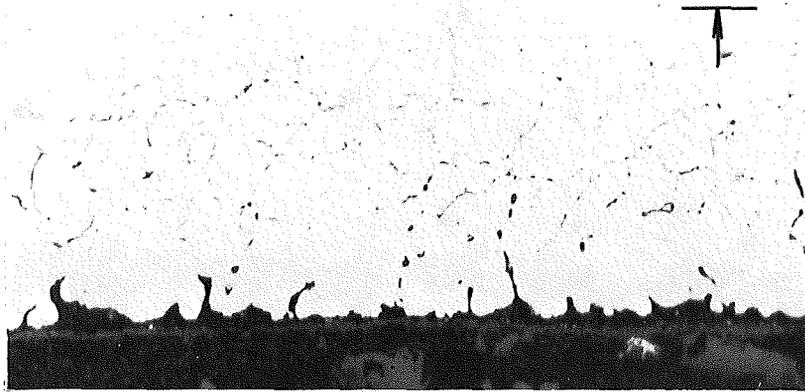
20µm
┌───┐



J-Röntgenstrahlung

Abb. 18o: Fortsetzung; Blatt 2

Abb.181:



1.4988+(U,Pu) $O_{2.05}$ +Cs+J+Te
simulierter Abbrand 1o At.%

800°C/1000 h
20 µm

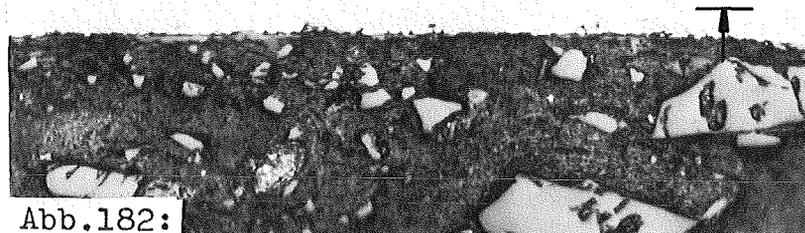


Abb.182:

1.4988+(U,Pu) $O_{2.05}$ +Cs+J+Te
sim. Abbr. 1o At.% (Zr-stabilisiert)

800°C/1000 h
20 µm

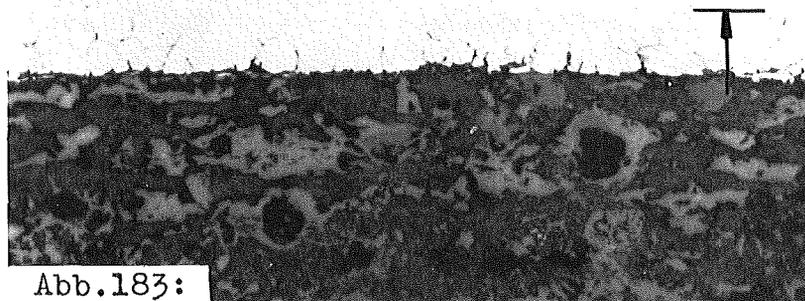


Abb.183:

1.4988+(U,Pu) $O_{2.05}$ +Cs+J+Te
sim. Abbr. 1o At.% (Ti-stabilisiert)

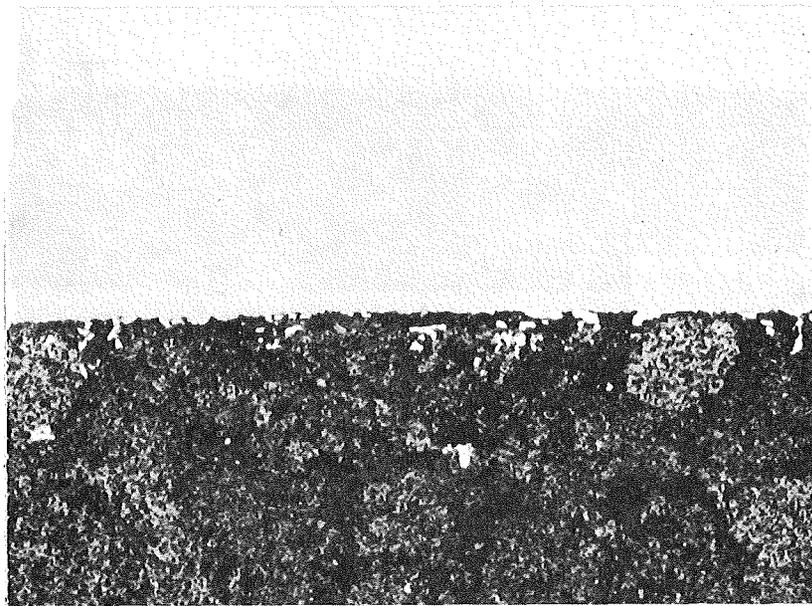
800°C/1000 h
20 µm



1.4988+UO_{2.08}+Cs+J+Se+Te
 simulierter Abbrand 10 At.%

800°C/1000 h
 20 μm

Abb.184:



1.4988+UO_{2.08}+Cs+J+Se+Te
 sim. Abbr. 10 At.% (U-stabilisiert)

800°C/1000 h
 20 μm

Abb.185:

Getterwirkung von metallischem Uran.

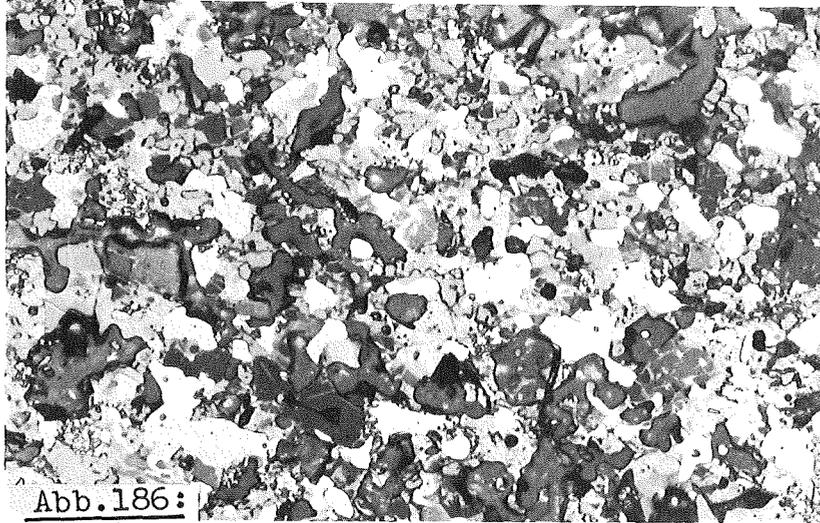


Abb.186:

UC_{1.05}+Spaltprodukte (geätzt)
sim. Abbrand 10 At.%

1400°C/68 h

20 µm

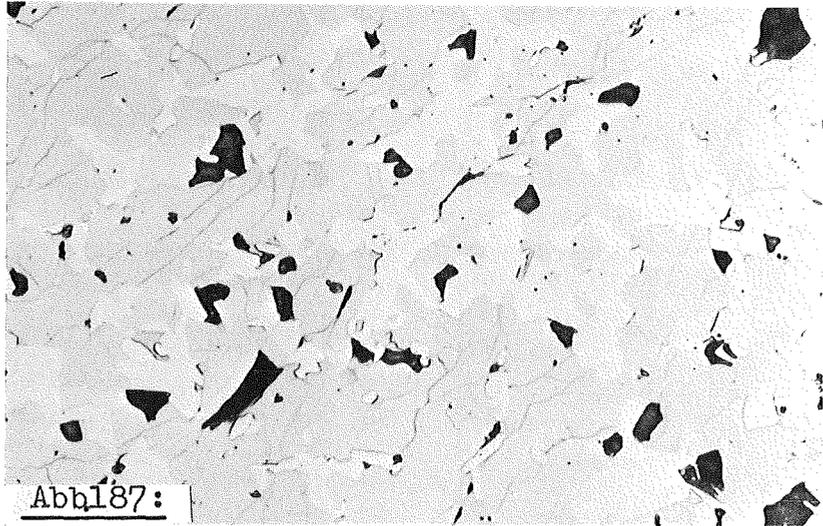


Abb.187:

UC_{1.05}+Spaltprodukte
sim. Abbrand 20 At.%

1400°C/68 h

20 µm

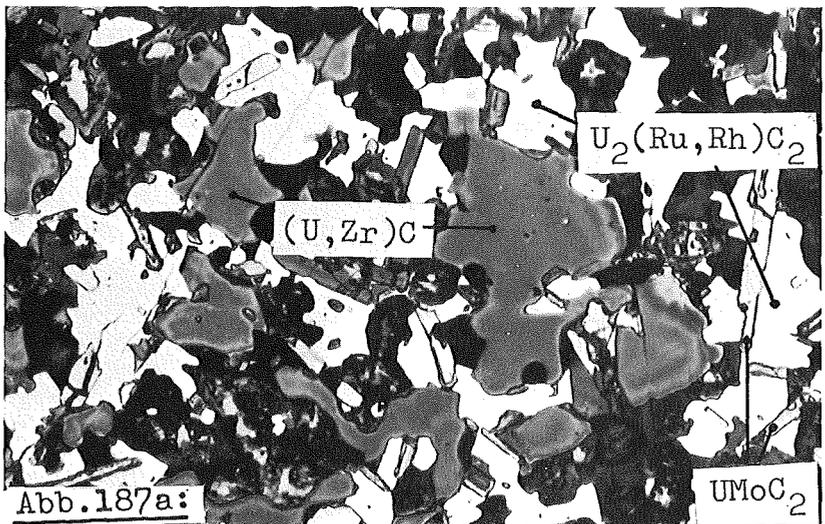


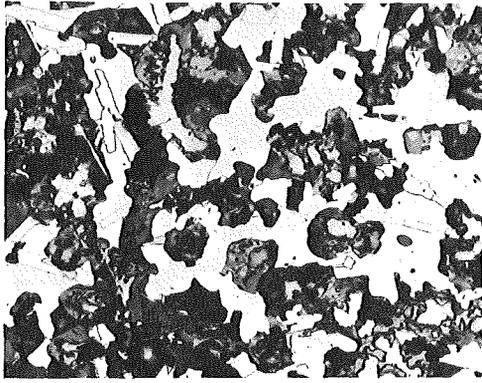
Abb.187a:

UC_{1.05}+Spaltprodukte (geätzt)
sim. Abbrand 20 At.%

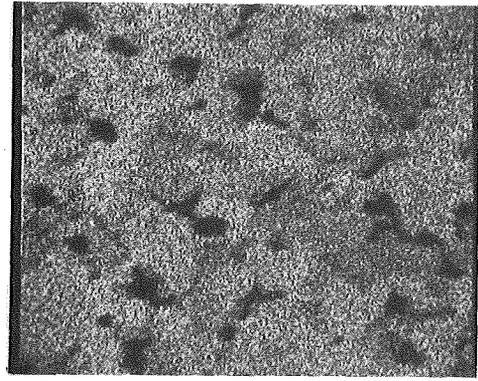
1400°C/68 h

20 µm

Spaltprod.: Ba,ZrC,Ce,Nd,Mo₂C,Ru,Rh,Pd,Y,Nb

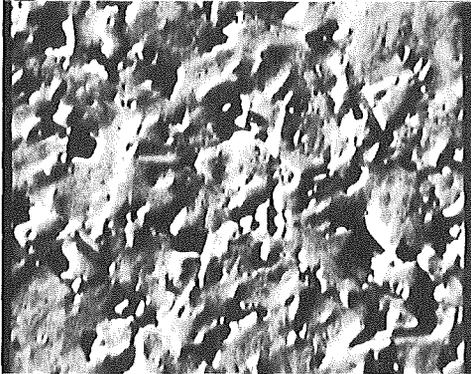


20 μm

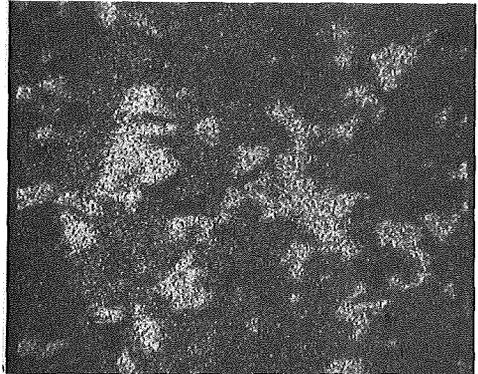


Schliffbildaufnahme

U-Röntgenstrahlung

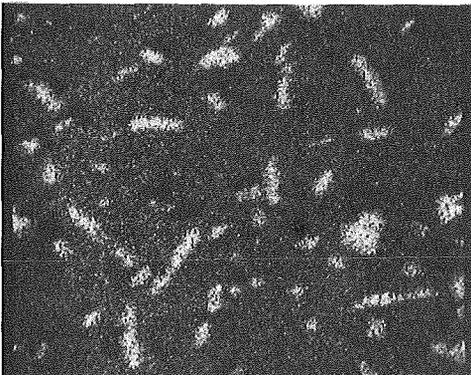


20 μm

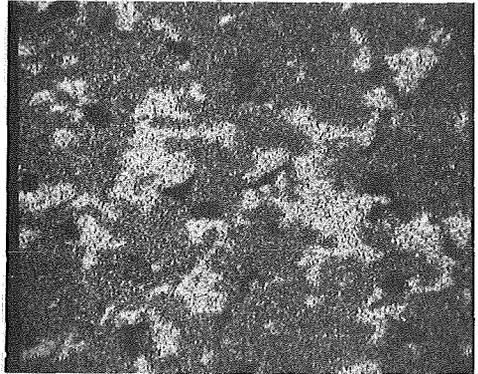


Elektronenrückstreubild

Ru-Röntgenstrahlung

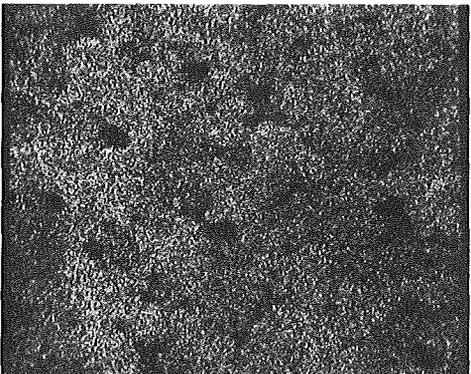


20 μm



Mo-Röntgenstrahlung

Rh-Röntgenstrahlung



20 μm

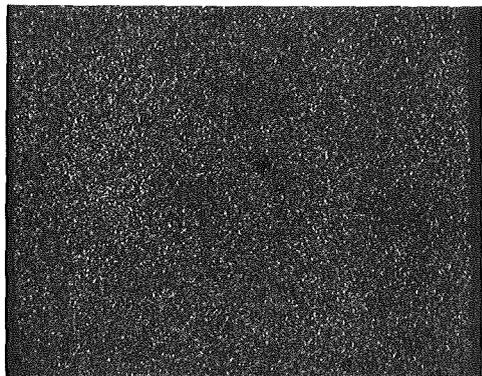


Zr-Röntgenstrahlung

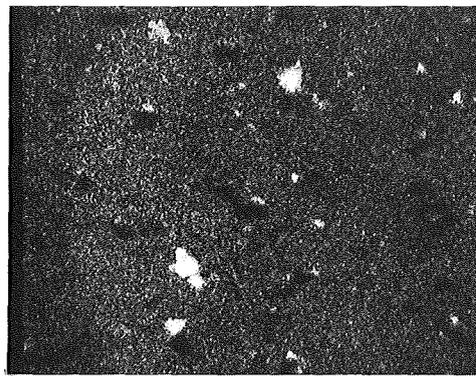
Pd-Röntgenstrahlung

Abb. 188: Mikrosonden-Aufnahmen von $\text{UC}_{1.05} + \text{Ba} + \text{ZrC} + \text{Ce} + \text{Nd} + \text{Mo}_2\text{C} + \text{Ru} + \text{Rh} + \text{Pd} + \text{C} + \text{Y} + \text{Nb}$ nach der Homogenisierung bei $1400^\circ\text{C}/68\text{ h}$; sim. Abbrand 20 At.%

Blatt 1 (2)

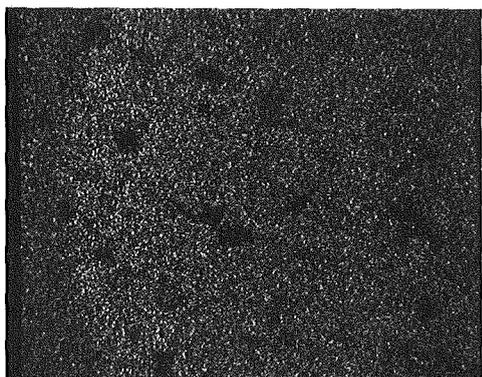


Ba-Röntgenstrahlung

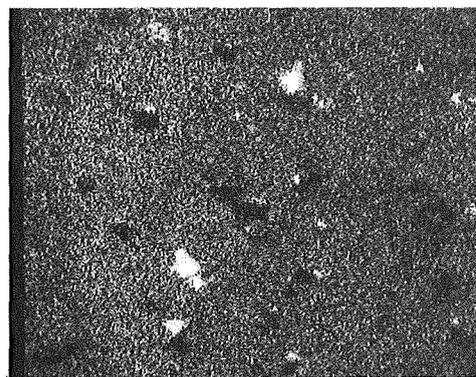


Ce-Röntgenstrahlung

20 μm

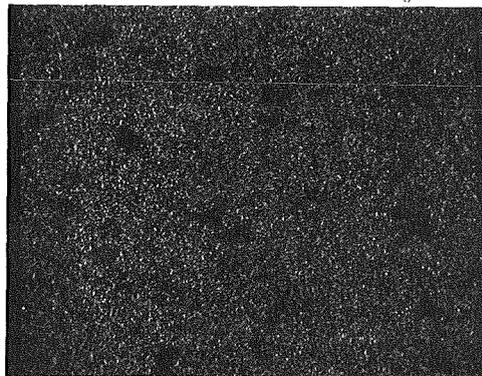


Nb-Röntgenstrahlung



Nd-Röntgenstrahlung

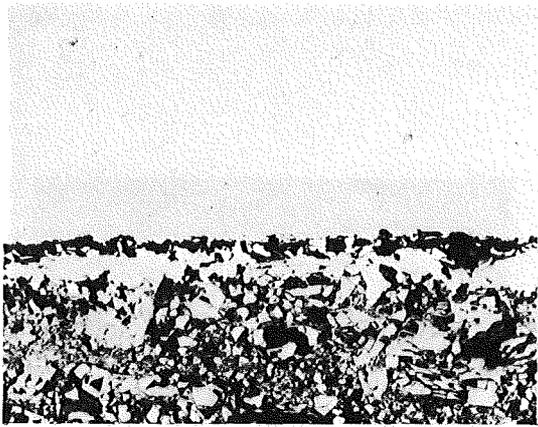
20 μm



Y-Röntgenstrahlung

20 μm

Abb. 188: Fortsetzung; Blatt 2



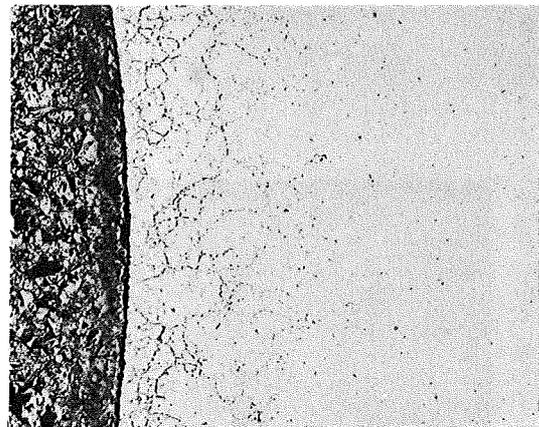
1.4401 (SS316)+UC_{1,05}

800°C/1000 h

4,90 Gew.% C

20 μm

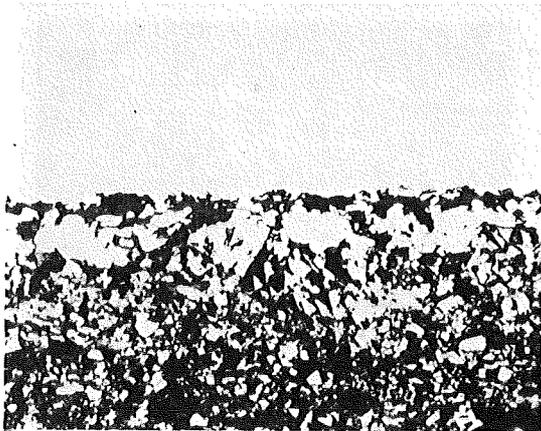
Abb. 189



Probe Nr. 189

geätzt

100 μm

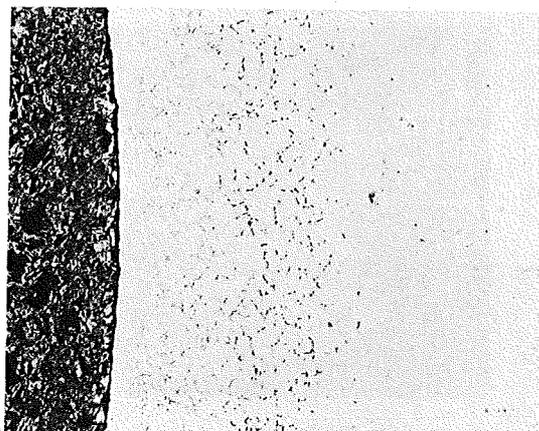


1.4970+UC_{1,05}

800°C/1000 h

Abb. 190

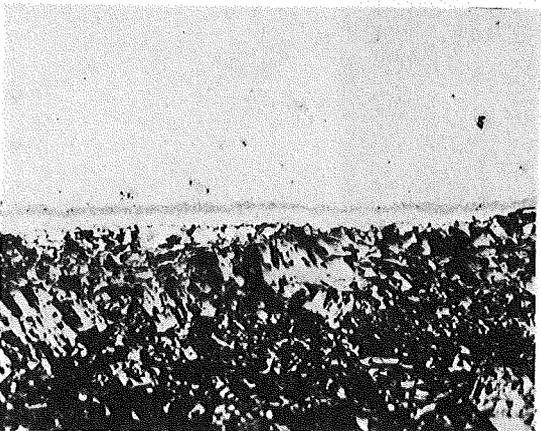
20 μm



Probe Nr. 190

geätzt

100 μm



1.4988+UC_{1,05}

800°C/1000 h

Abb. 191

20 μm



Probe Nr. 191

geätzt

100 μm

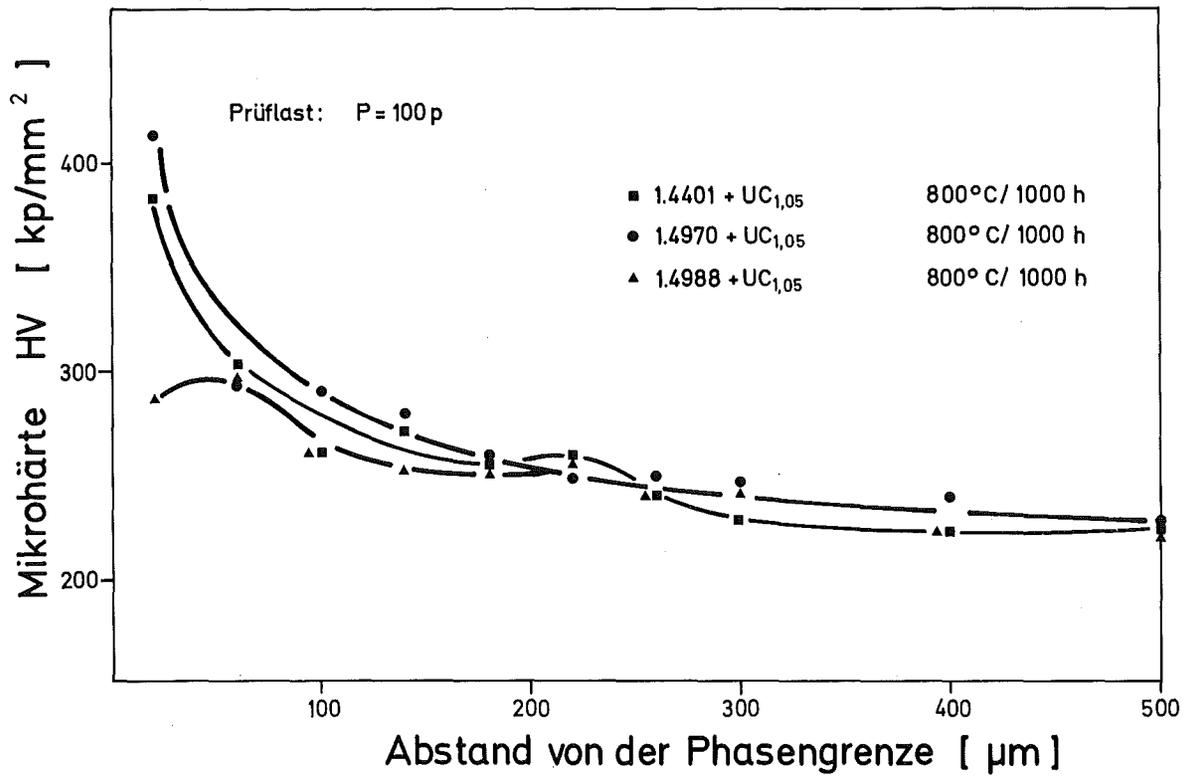
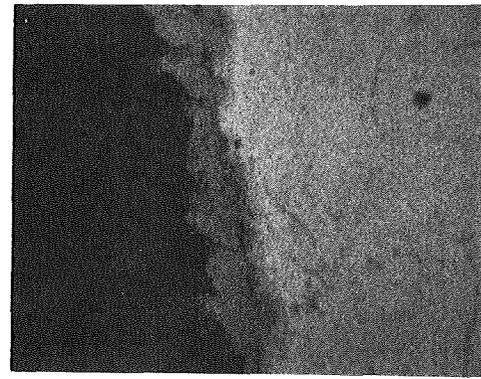


Abb.192: Mikrohärtigkeit verschiedener austenitischer Stähle nach Verträglichkeitglühungen mit UC_{1,05}.



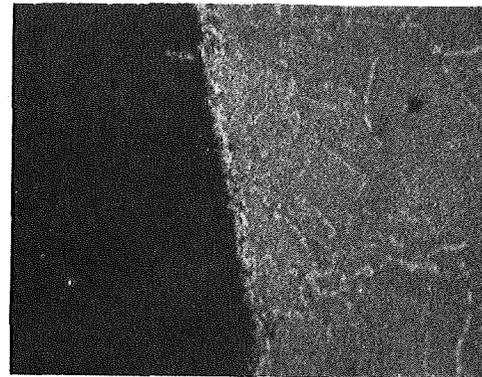
Schliffbildaufnahme



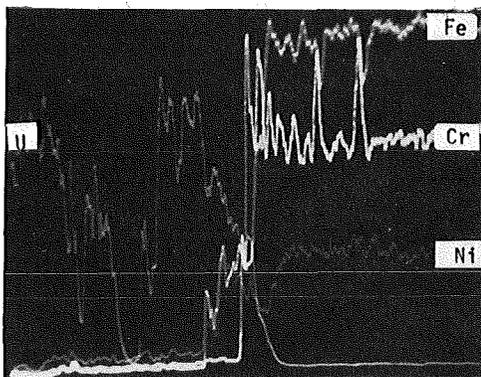
Fe -Röntgenstrahlung



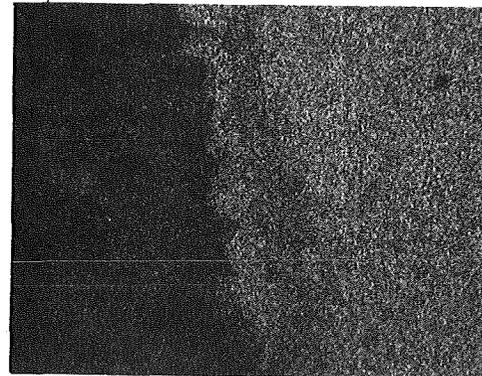
Elektronenrückstreubild



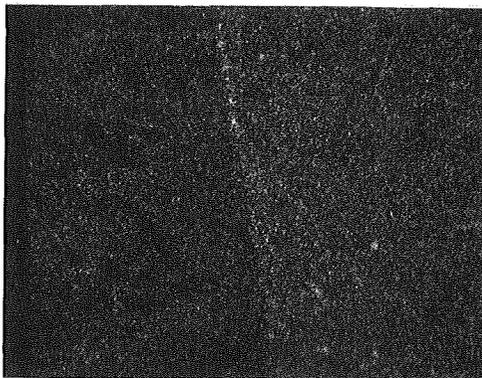
Cr -Röntgenstrahlung



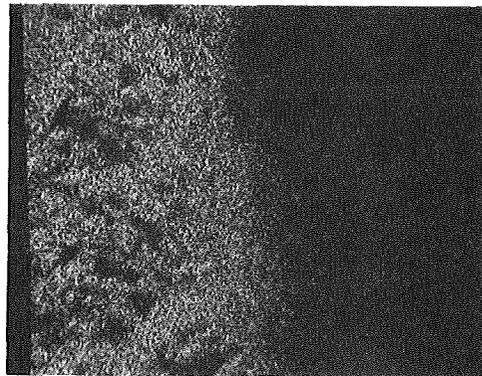
Konzentrationsprofile



Ni -Röntgenstrahlung

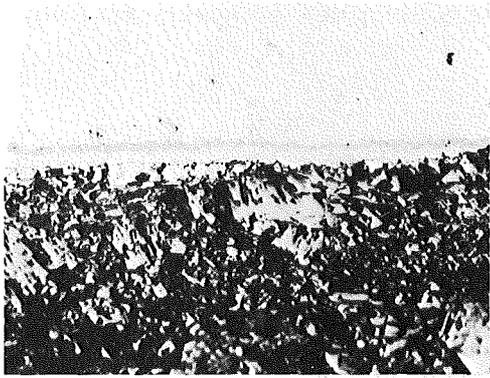


Mo -Röntgenstrahlung



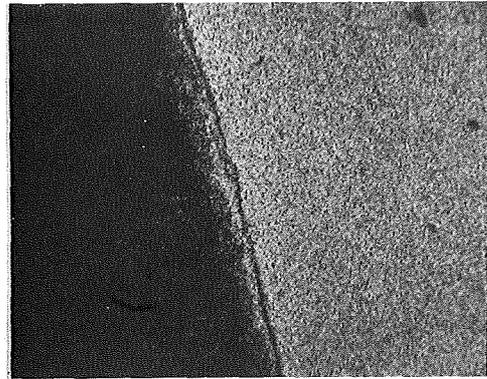
U -Röntgenstrahlung

Abb. 193: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4401+UC_{1.05}$ nach $800^{\circ}C/1000h$

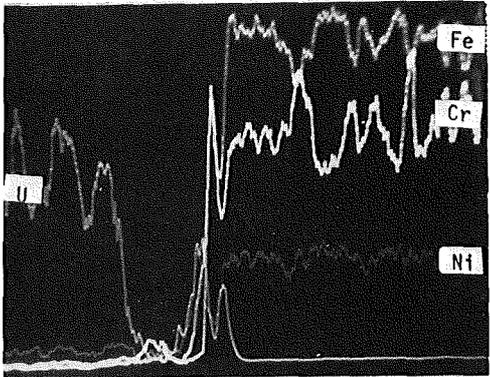


Schliffbildaufnahme

20µm

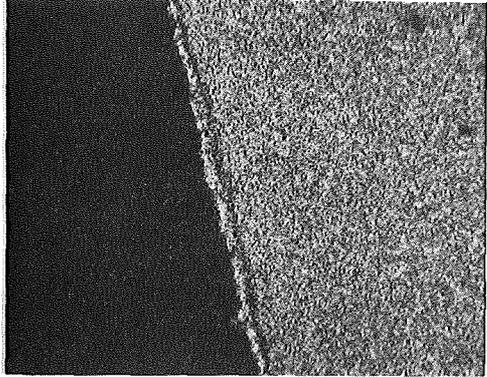


Fe- Röntgenstrahlung

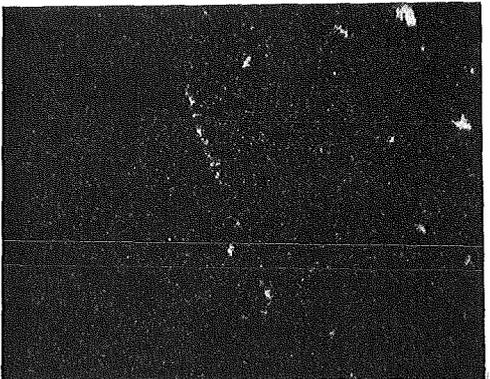


Konzentrationsprofile

20µm

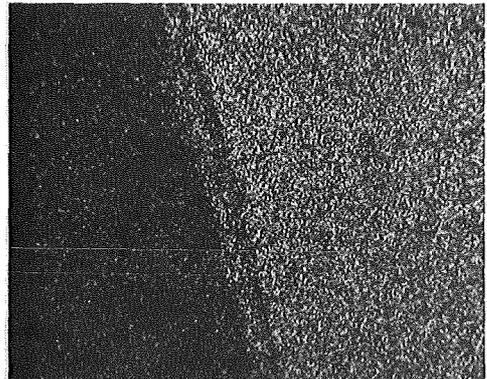


Cr- Röntgenstrahlung

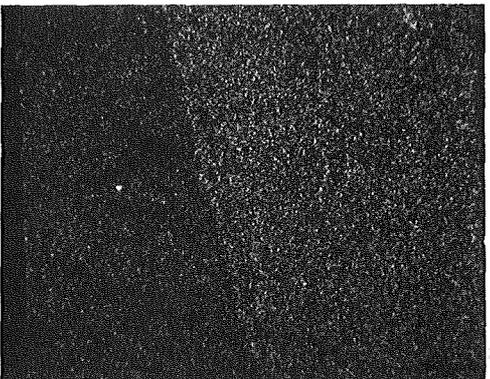


Nb- Röntgenstrahlung

20µm



Ni- Röntgenstrahlung



V- Röntgenstrahlung

20µm



U- Röntgenstrahlung

Abb. 194: Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+UC_{1.05} nach 800°C/1000h

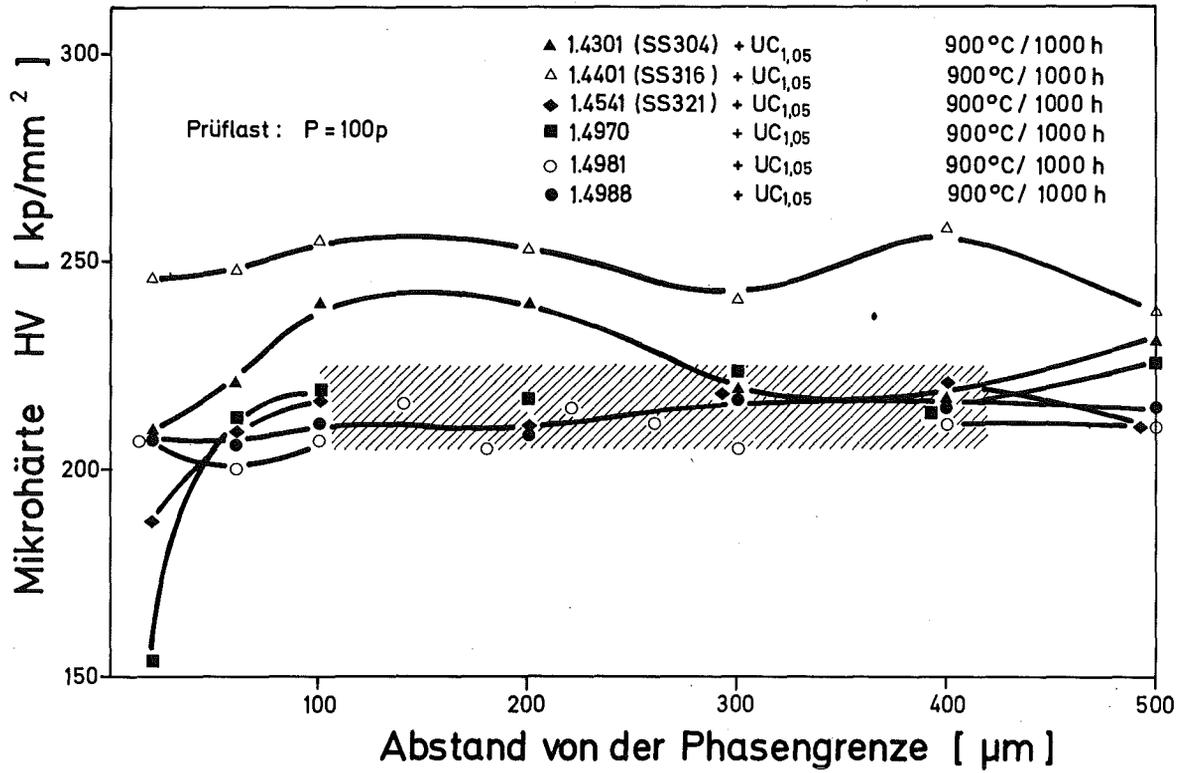


Abb.195: Mikrohärtete verschiedener austenitischer Stähle nach Verträglichkeitstemplungen mit UC_{1,05}.

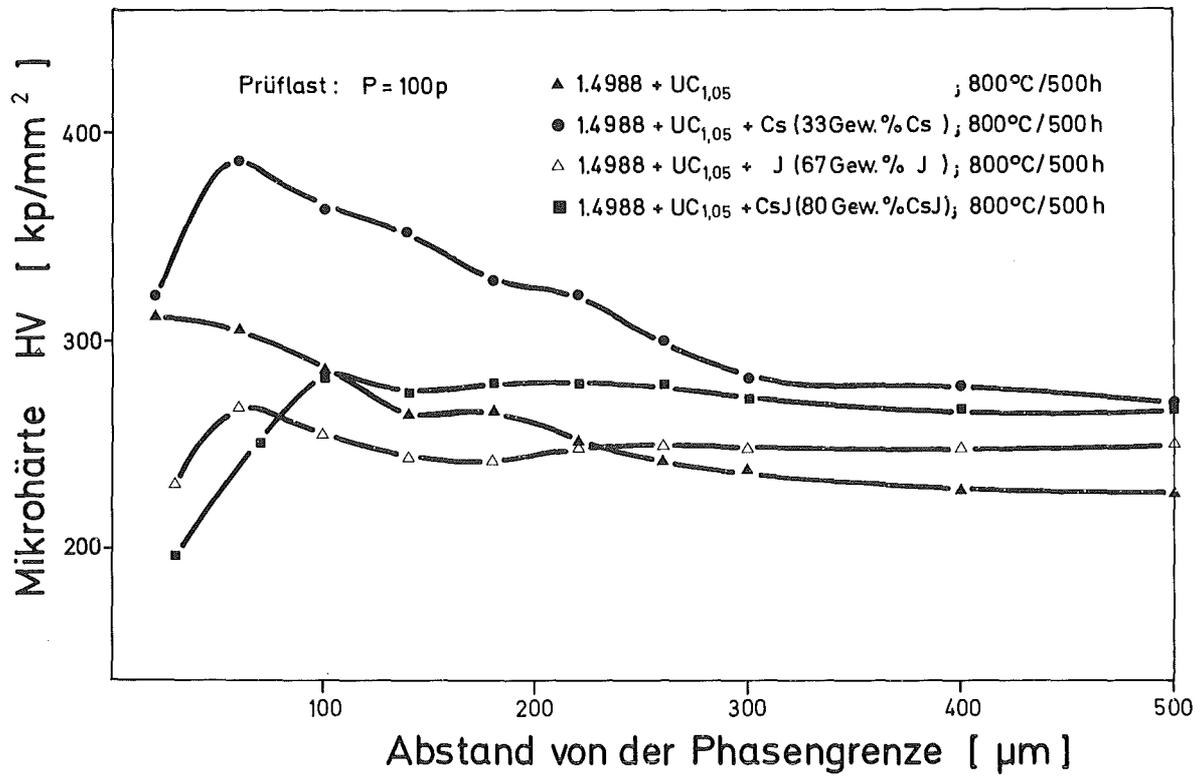
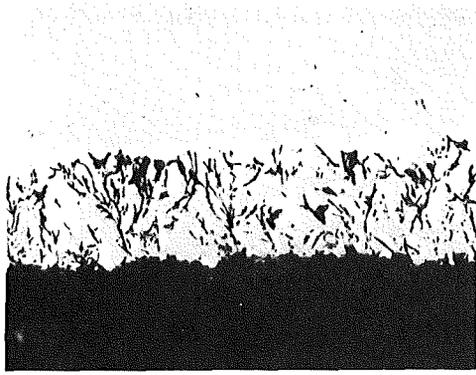
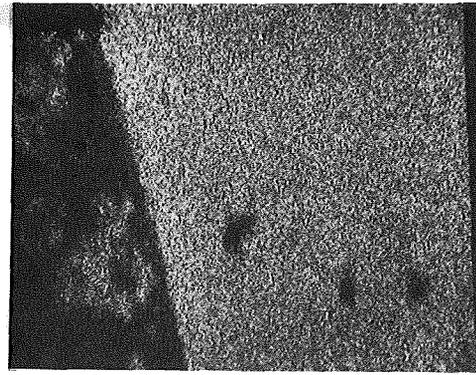


Abb.196: Mikrohärtigkeit des austenitischen Stahles 1.4988 nach Verträglichkeitglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen.

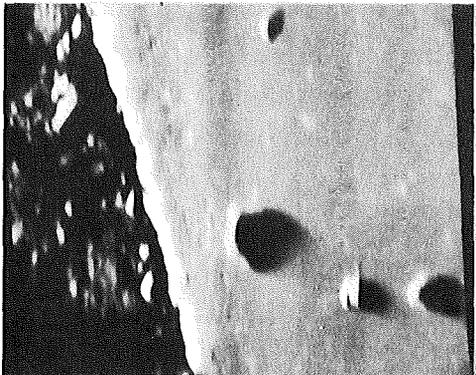


Schliffbildaufnahme

20 μm

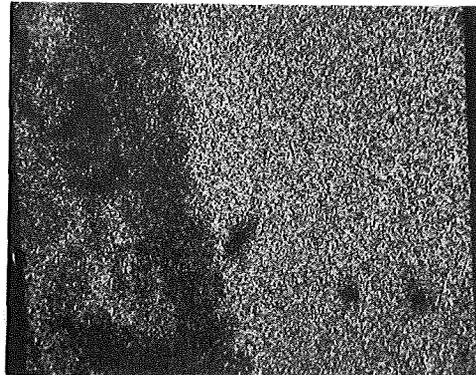


Fe-Röntgenstrahlung

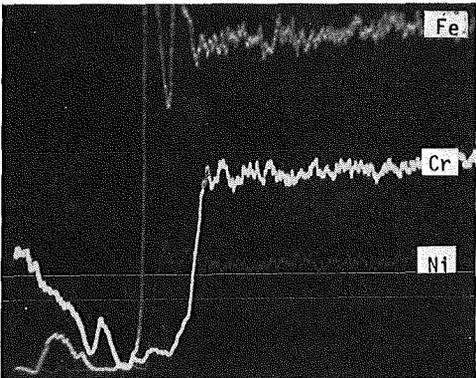


Elektronenrückstreubild

40 μm



Cr-Röntgenstrahlung

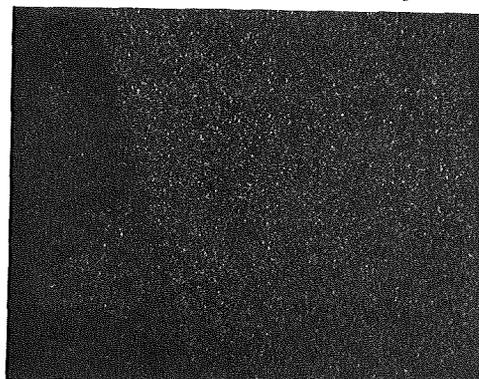


Konzentrationsprofile

40 μm



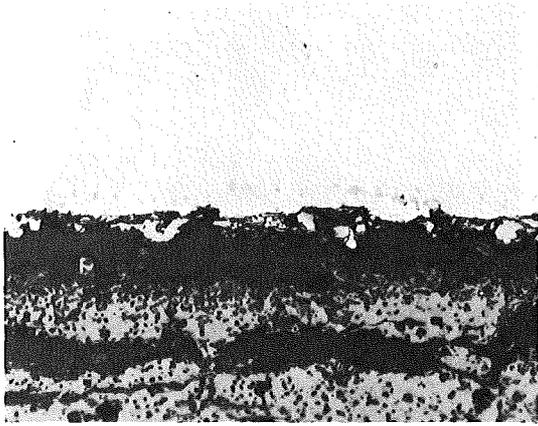
Ni-Röntgenstrahlung



Jod-Röntgenstrahlung

40 μm

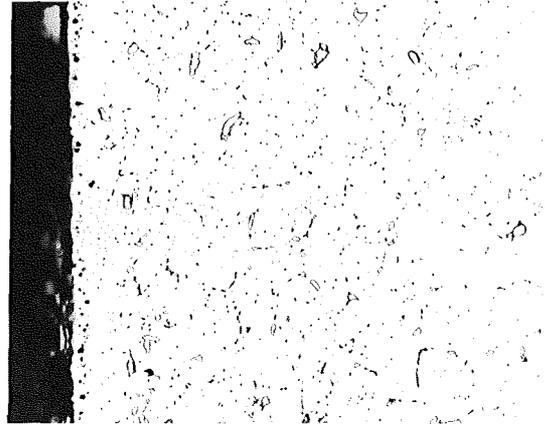
Abb. 197: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988\text{UC}_{1.05}$ +Jod (67 Gew.% J) nach $800^{\circ}\text{C}/500\text{ h}$



1.4988+UC_{1.05}+Se
34 Gew.% Se

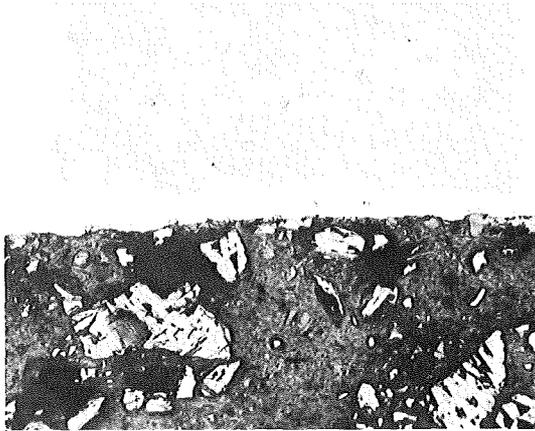
800°C/500 h
20 μm

Abb. 198



Probe Nr. 198

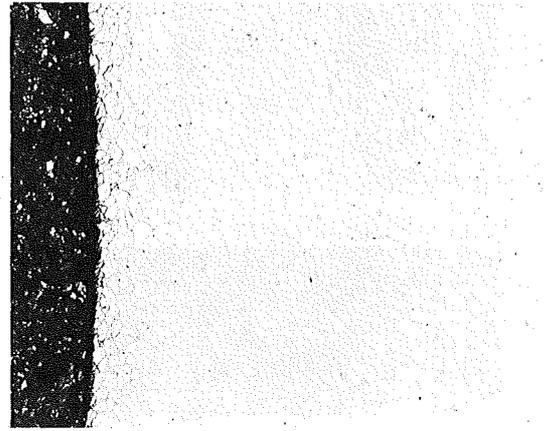
geätzt
20 μm



1.4988+UC_{1.05}+Te
20 Gew.% Te

800°C/500 h
20 μm

Abb. 199



Probe Nr. 199

geätzt
100 μm



1.4988+UC_{1.05}+Se+Te
19,5 Gew.% Tc, 0,5 % Se

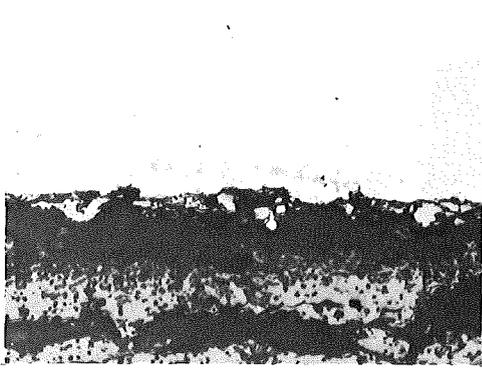
800°C/500 h
20 μm

Abb. 200

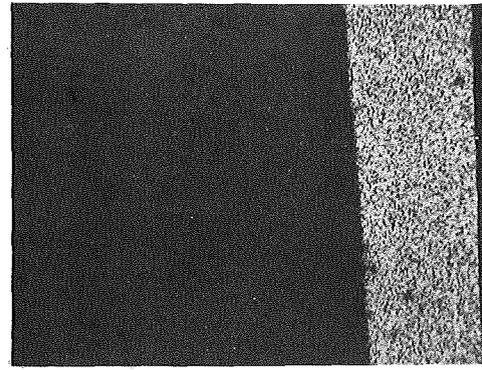


Probe Nr. 200

geätzt
100 μm



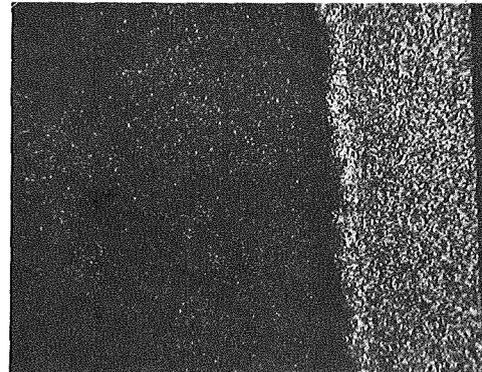
Schliffbildaufnahme



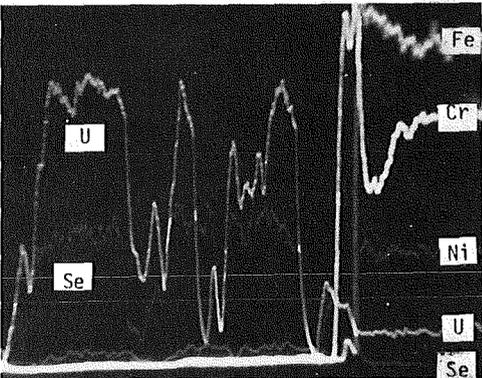
Fe-Röntgenstrahlung



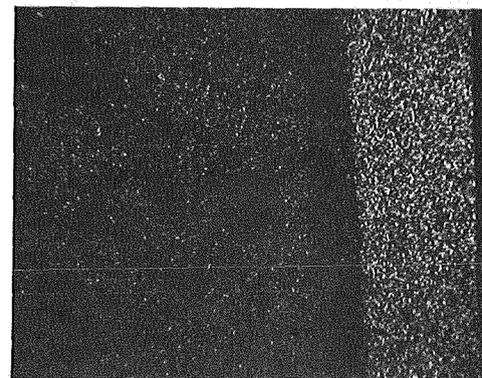
Elektronenrückstreubild



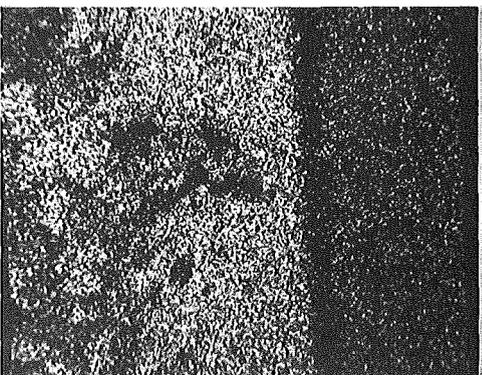
Cr-Röntgenstrahlung



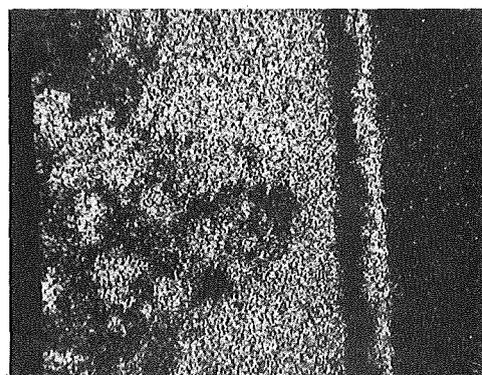
Konzentrationsprofile



Ni-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung



Se-Röntgenstrahlung

Abb. 201: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+UC_{1.05}+Se$ (34 Gew.% Se) nach $800^{\circ}C/500 h$

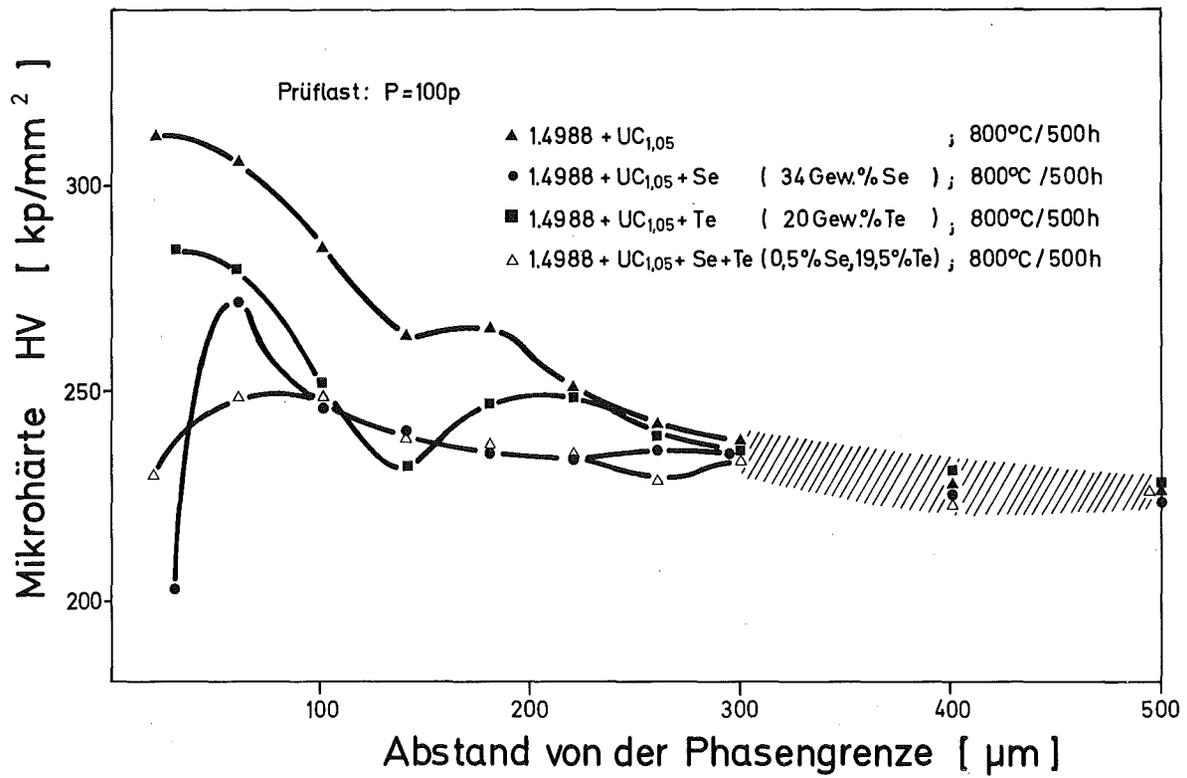


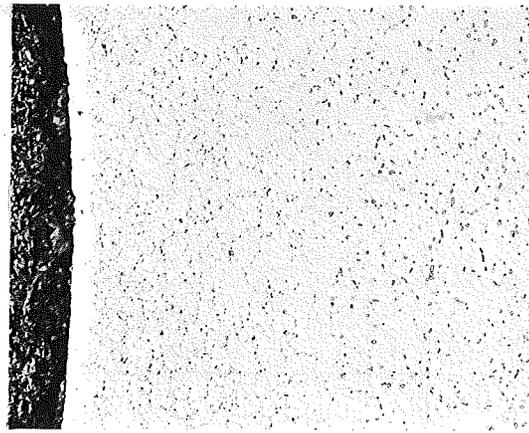
Abb.202: Mikrohärtigkeit des austenitischen Stahles 1.4988 nach Verträglichkeitglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen.



1.4988+UC_{1,05}

800°C/1000 h
20 μm

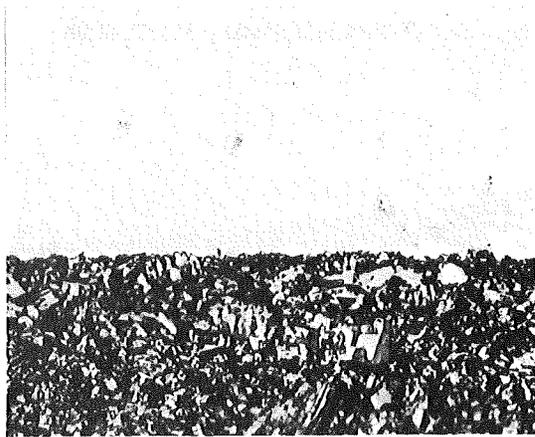
Abb. 203



Probe Nr. 203

geätzt

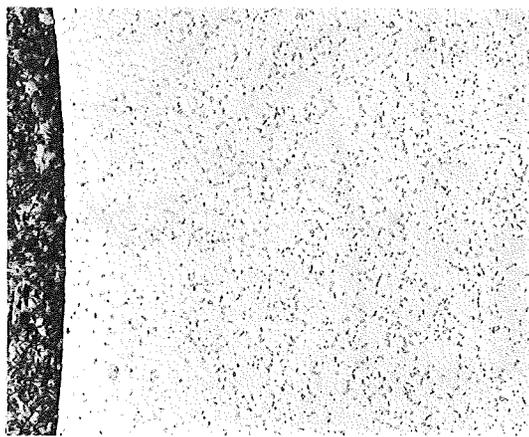
100 μm



1.4988+UC_{1,05}+Se+Te
sim. Abbrand 10 At.%

800°C/1000 h
20 μm

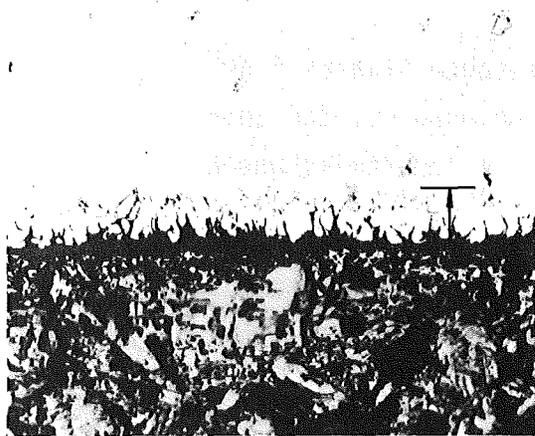
Abb. 204



Probe Nr. 204

geätzt

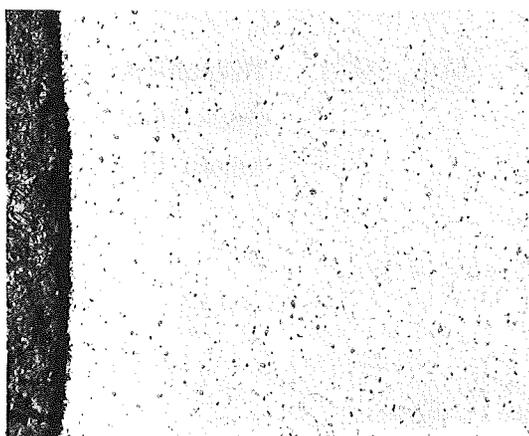
100 μm



1.4988+UC_{1,05}+Se+Te+CsJ+Cs
sim. Abbrand 10 At.%

800°C/1000 h
20 μm

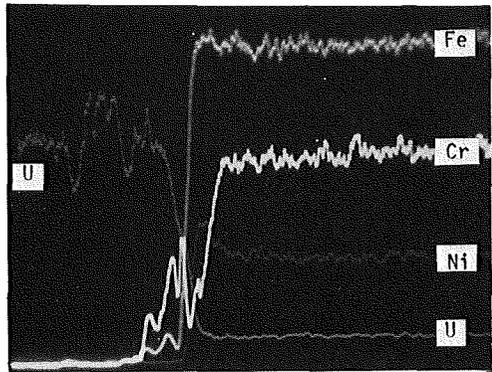
Abb. 205



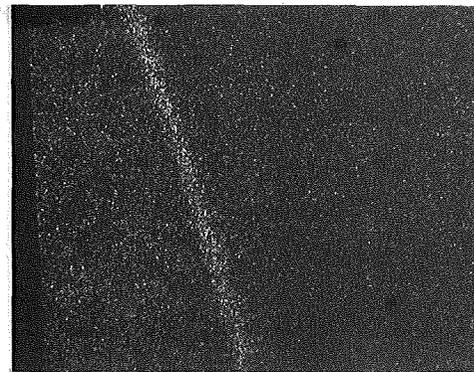
Probe Nr. 205

geätzt

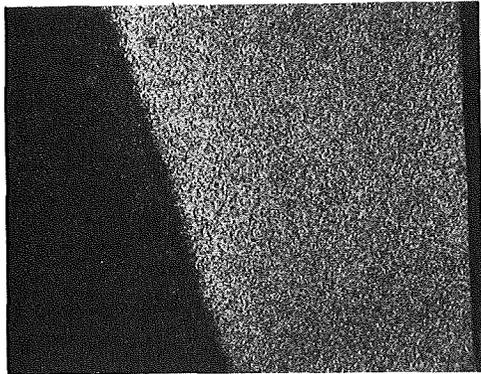
100 μm



Konzentrationsprofile



Te-Röntgenstrahlung



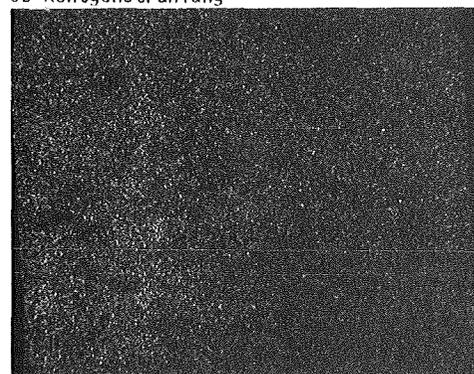
Fe-Röntgenstrahlung



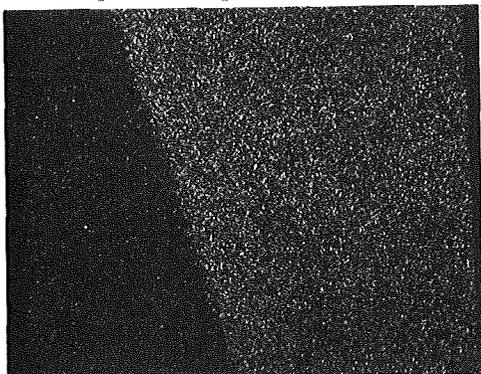
Cs-Röntgenstrahlung



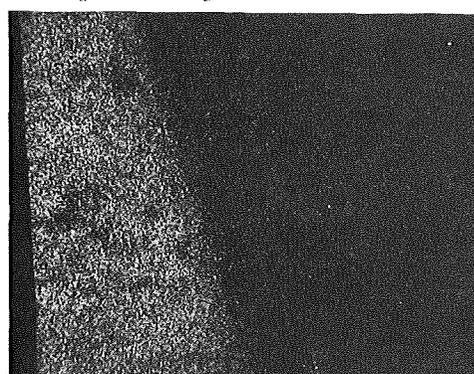
Cr-Röntgenstrahlung



J-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung

Abb. 206: Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+UC_{1.05}+Se+Te+Cs+J$ nach $800^{\circ}C/1000\text{ h}$ simulierter Abbrand 10 At.%

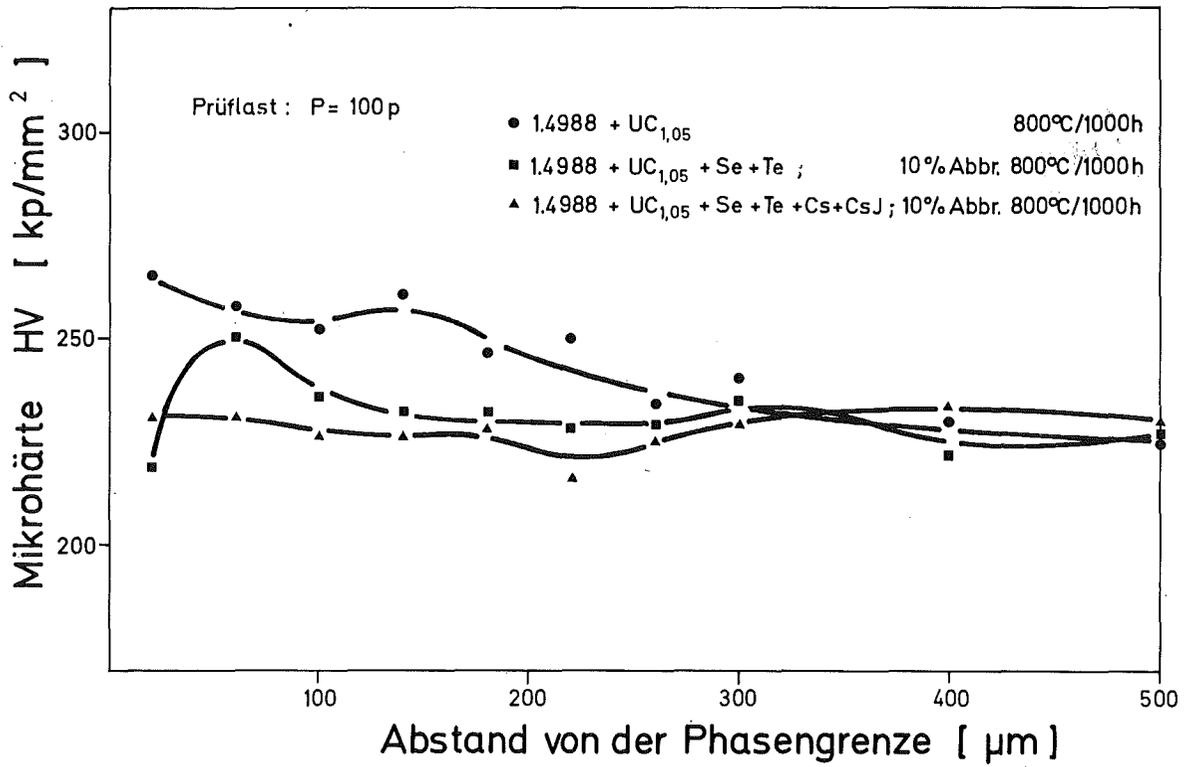


Abb.207: Mikrohärtigkeit des austenitischen Stahles 1.4988 nach Verträglichkeitglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen.

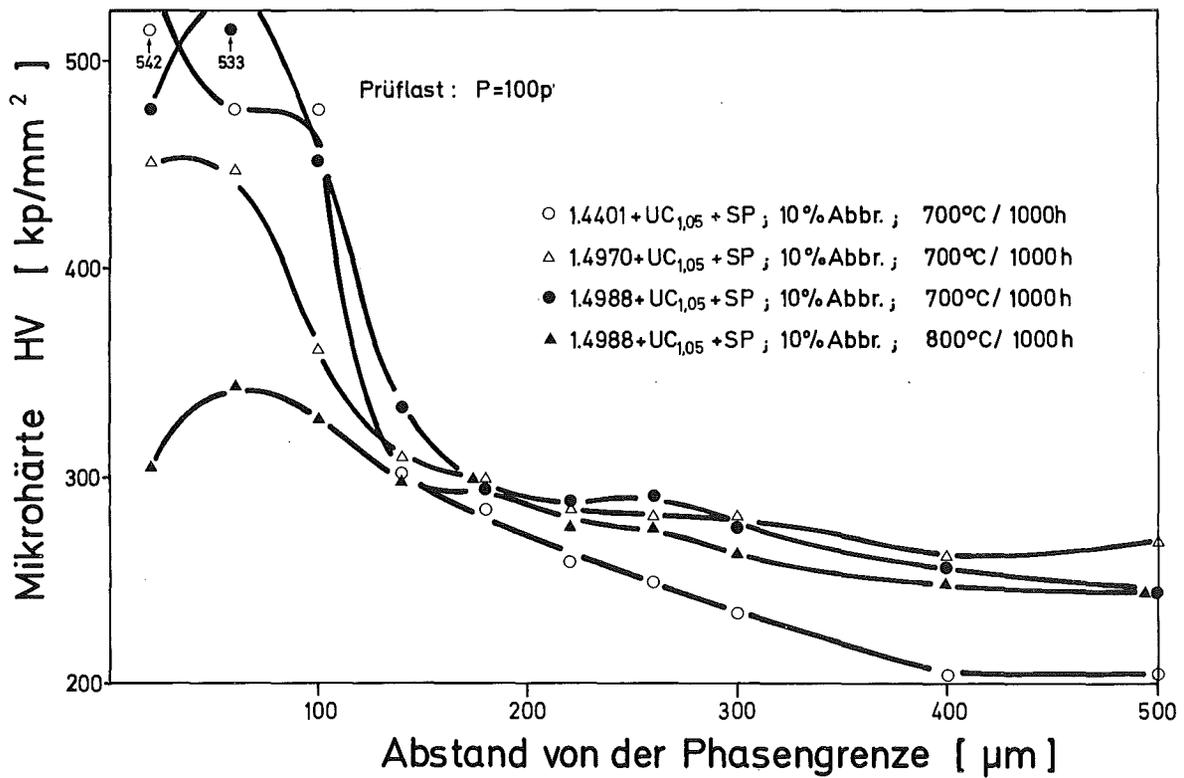


Abb.208: Mikrohärtte verschiedener austenitischer Stähle nach Verträglichkeitsglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen (Spaltproduktzusammensetzung: Tabelle 7)

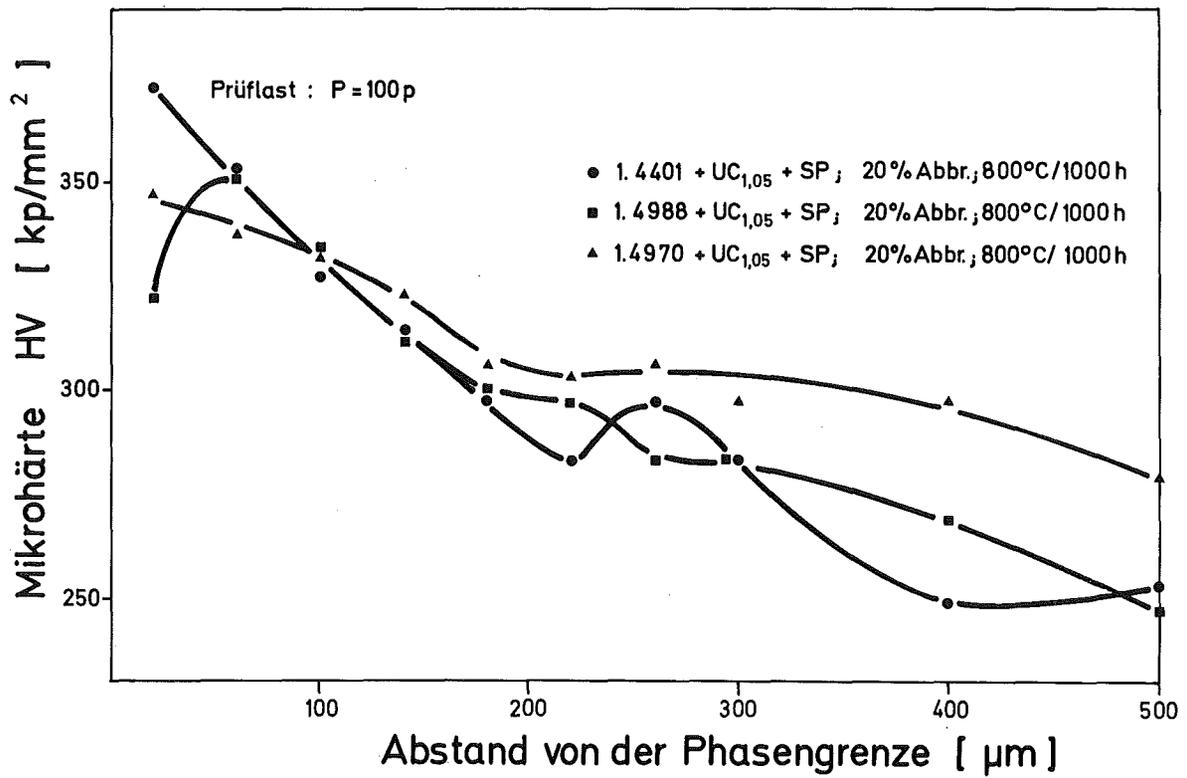


Abb.209: Mikrohärtigkeit verschiedener austenitischer Stähle nach Verträglichkeitglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen (Spaltproduktzusammensetzung: Tabelle 7)

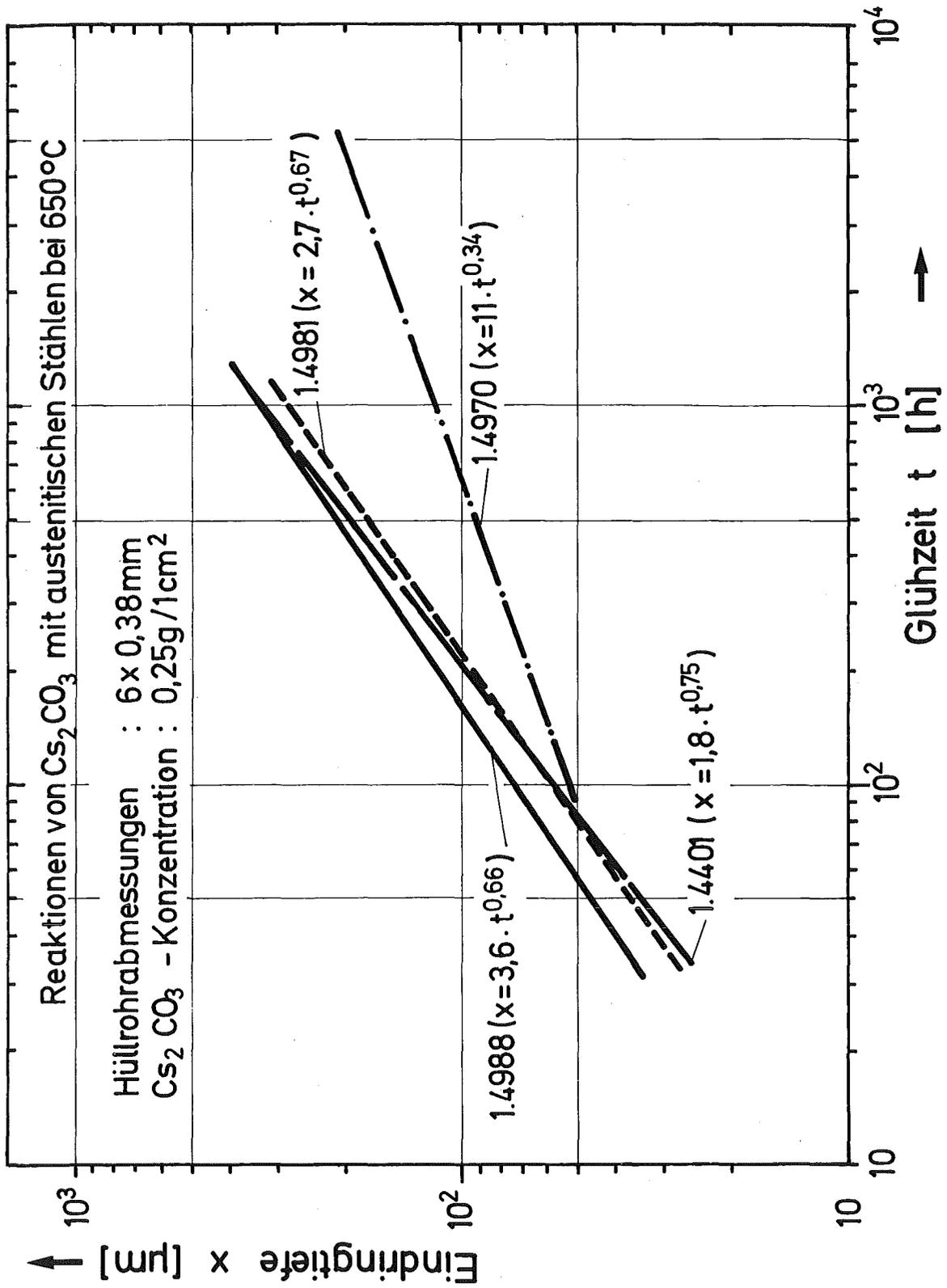


Abb. 210: Reaktionsumfang der chemischen Wechselwirkungen von Cs_2CO_3 mit verschiedenen austenitischen Stählen bei 650°C .

($\text{UO}_{2+x} + \text{Cs}$) -Reaktionen mit dem Stahl 1.4988
sim. Abbrand 10At%

Exponent $n = f(T, \text{O/M-Verhältnis})$
 $x = k \cdot t^n$

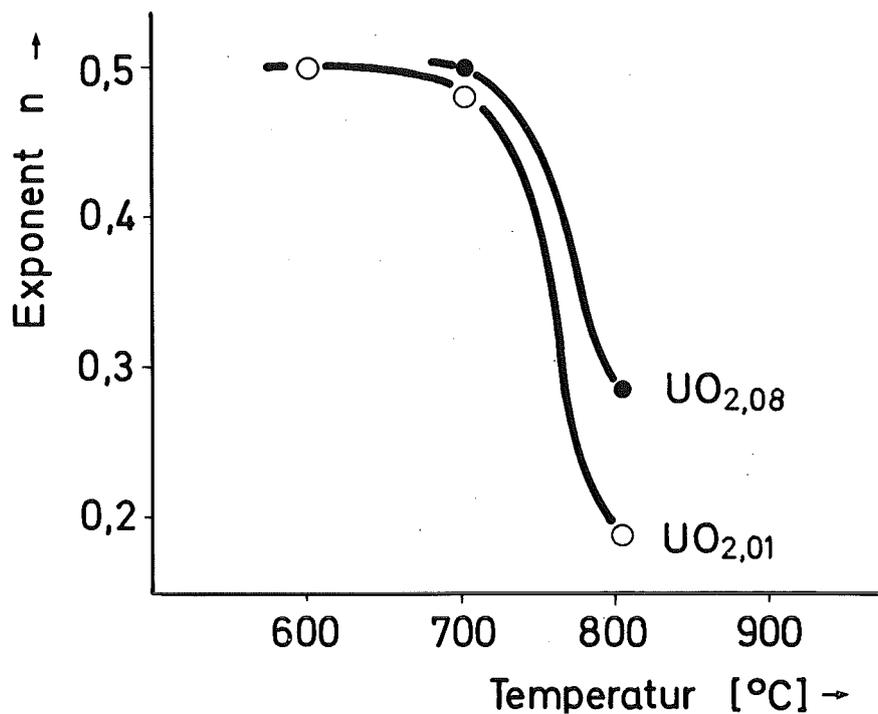


Abb. 211: Exponent n des Zeitgesetzes $x = k \cdot t^n$ in Abhängigkeit von der Temperatur und des O/M-Verhältnisses des Brennstoffes für die ($\text{UO}_{2+x} + \text{Cs}$)-Reaktionen mit dem Stahl 1.4988.

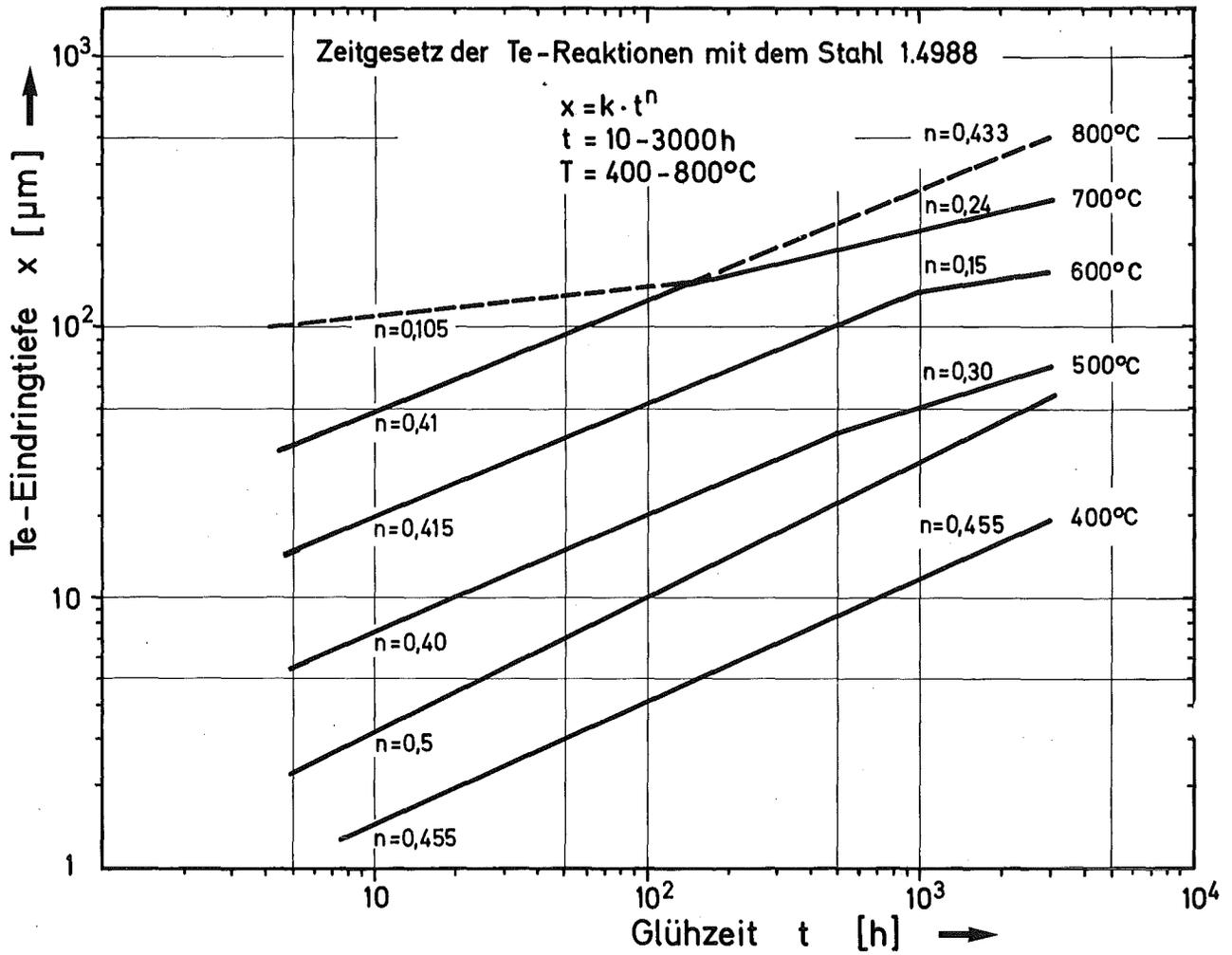


Abb.212: Exponent n des Zeitgesetzes $x=k \cdot t^n$ für die Te-Reaktionen mit dem austenitischen Stahl 1.4988.

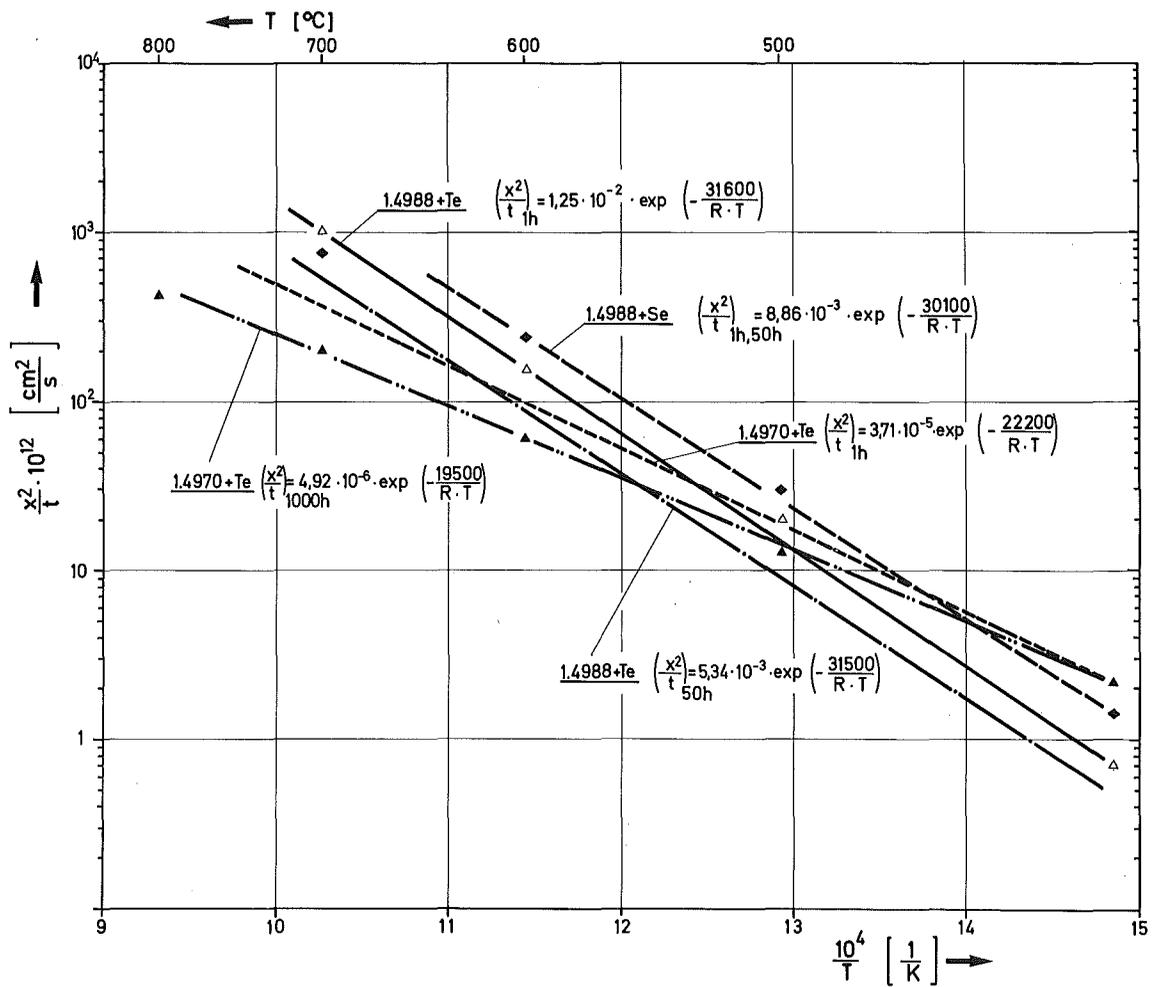


Abb.213: Reaktionen von Selen und Tellur mit den austenitischen Stählen 1.4970 und 1.4988.

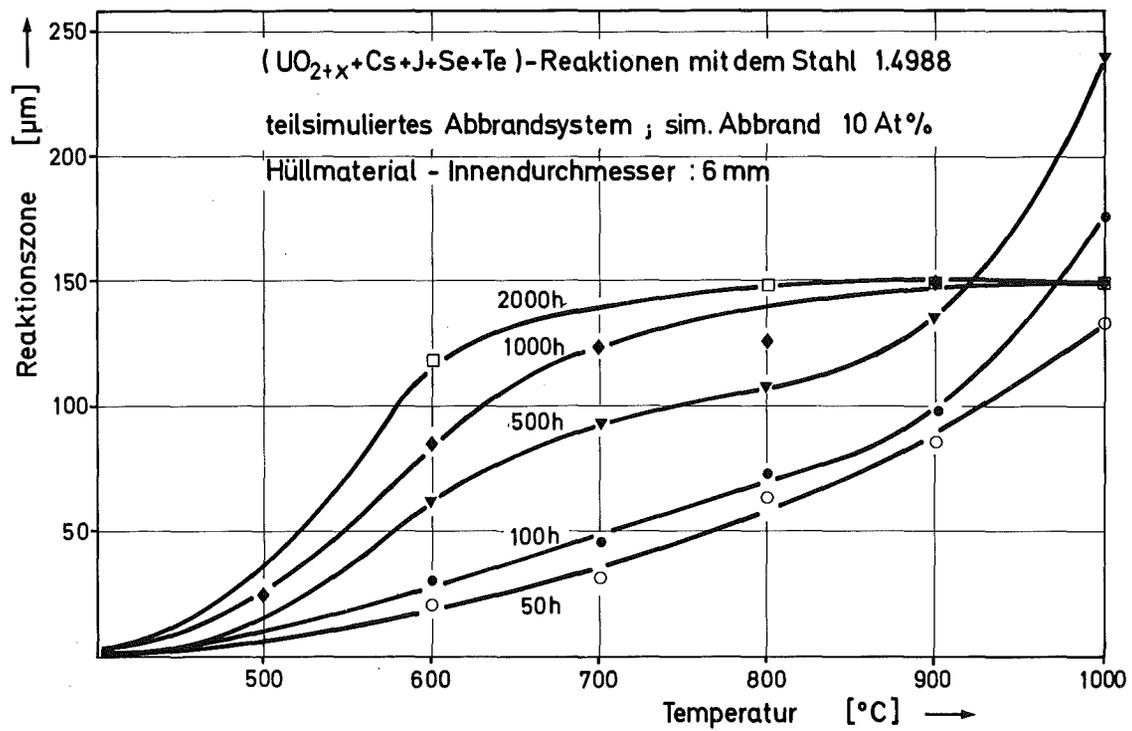


Abb. 214: Spaltprodukteindringtiefen in den austenitischen Stahl 1.4988 als Funktion der Temperatur und Glühzeit (teilsimuliertes Abbrandsystem)

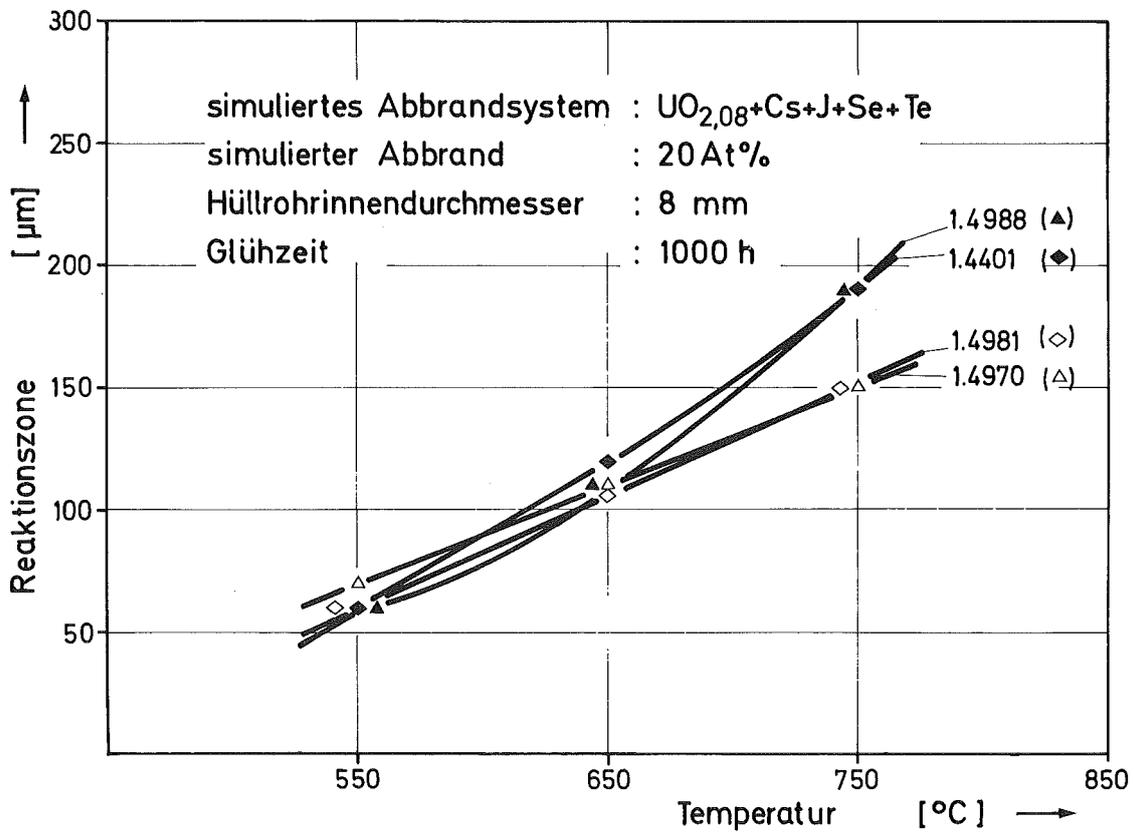
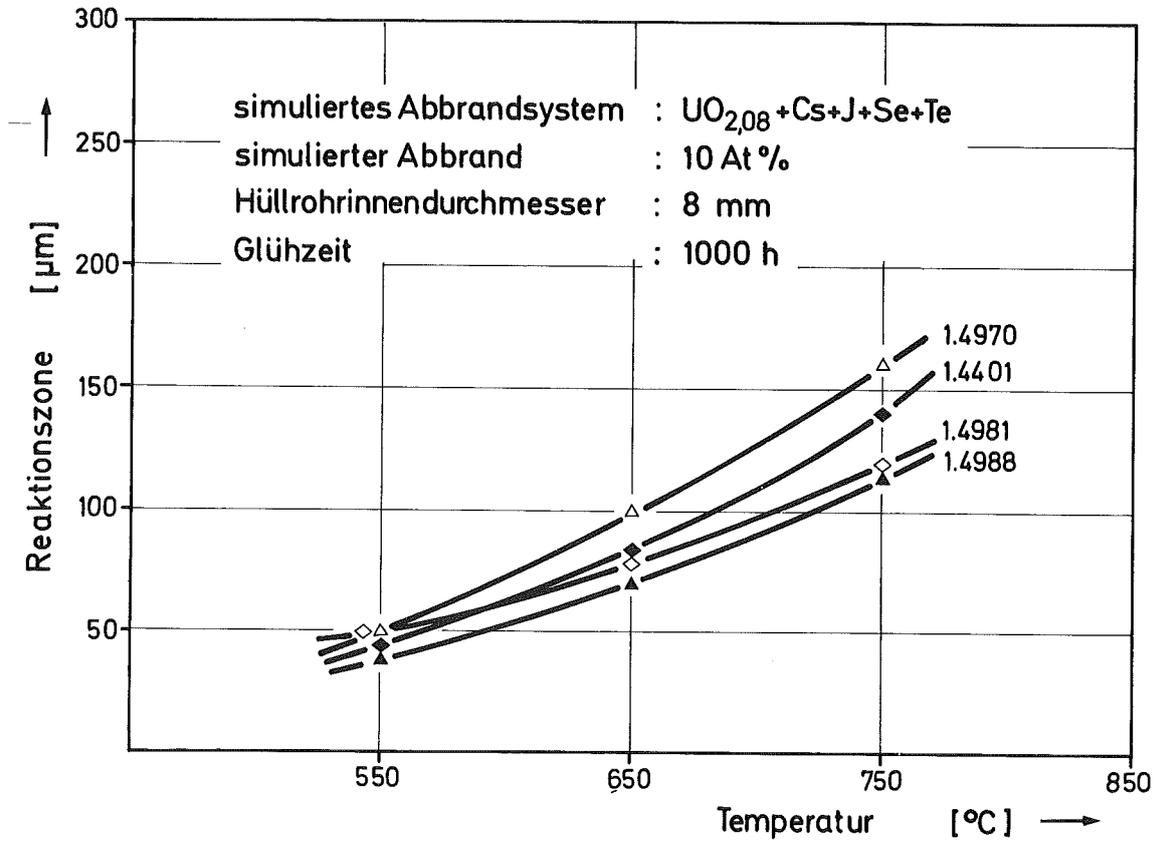


Abb.215: Spaltprodukteindringtiepen in austenitische
 Stähle als Funktion der Temperatur
 (simulierter Abbrand 10 und 20 At.%)

($\text{UO}_{2,08} + \text{Cs} + \text{J} + \text{Se} + \text{Te}$)-Reaktionen mit dem Stahl 1.4988
 teilsimuliertes Abbrandsystem, sim. Abbrand 10At%

$$\text{Exponent } n = f(T, t)$$

$$x = k \cdot t^n$$

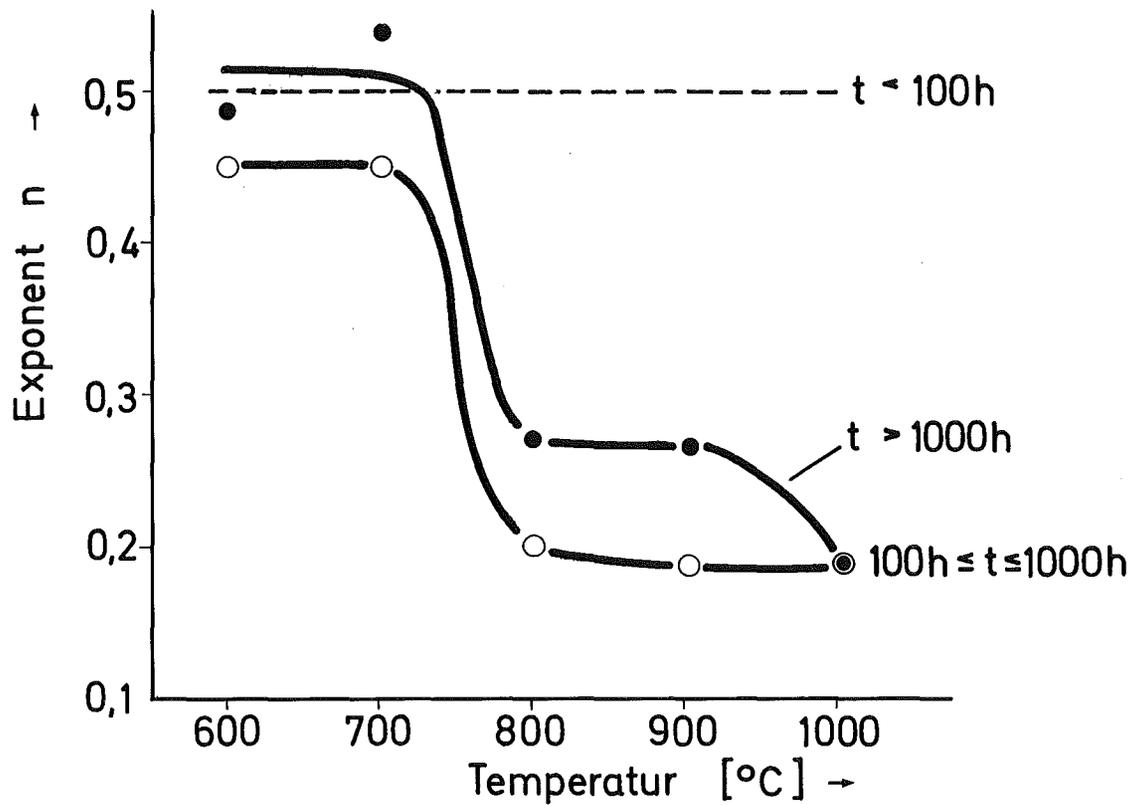


Abb.216: Exponent n des Zeitgesetzes $x=k \cdot t^n$ in Abhängigkeit von der Temperatur und Glühzeit für die Reaktionen des teilsimulierten Abbrandsystems mit dem Stahl 1.4988.

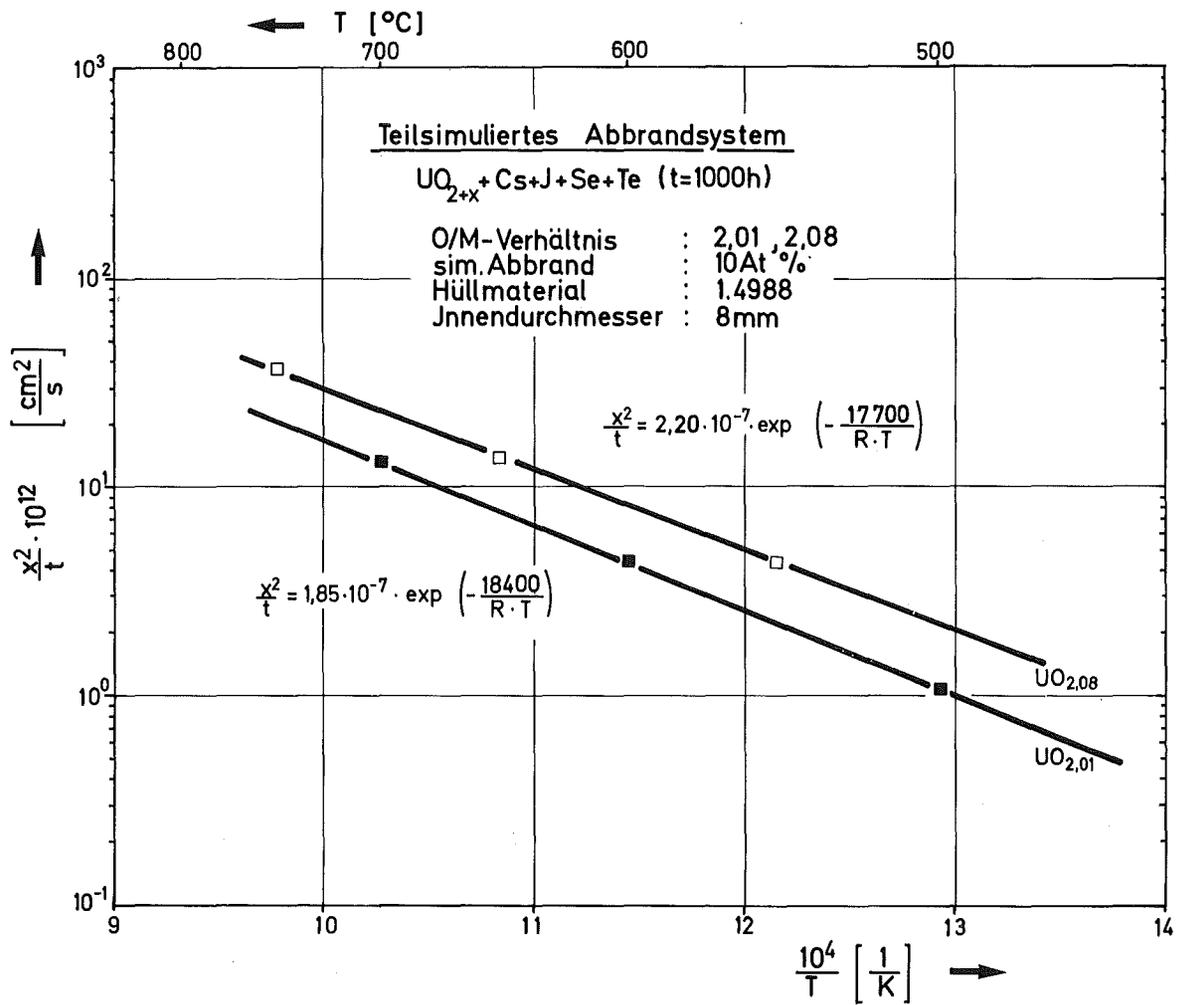


Abb.217: Reaktionen des teilsimulierten Abbrandsystems mit dem austenitischen Stahl 1.4988 in Abhängigkeit vom O/M-Verhältnis des Brennstoffs.

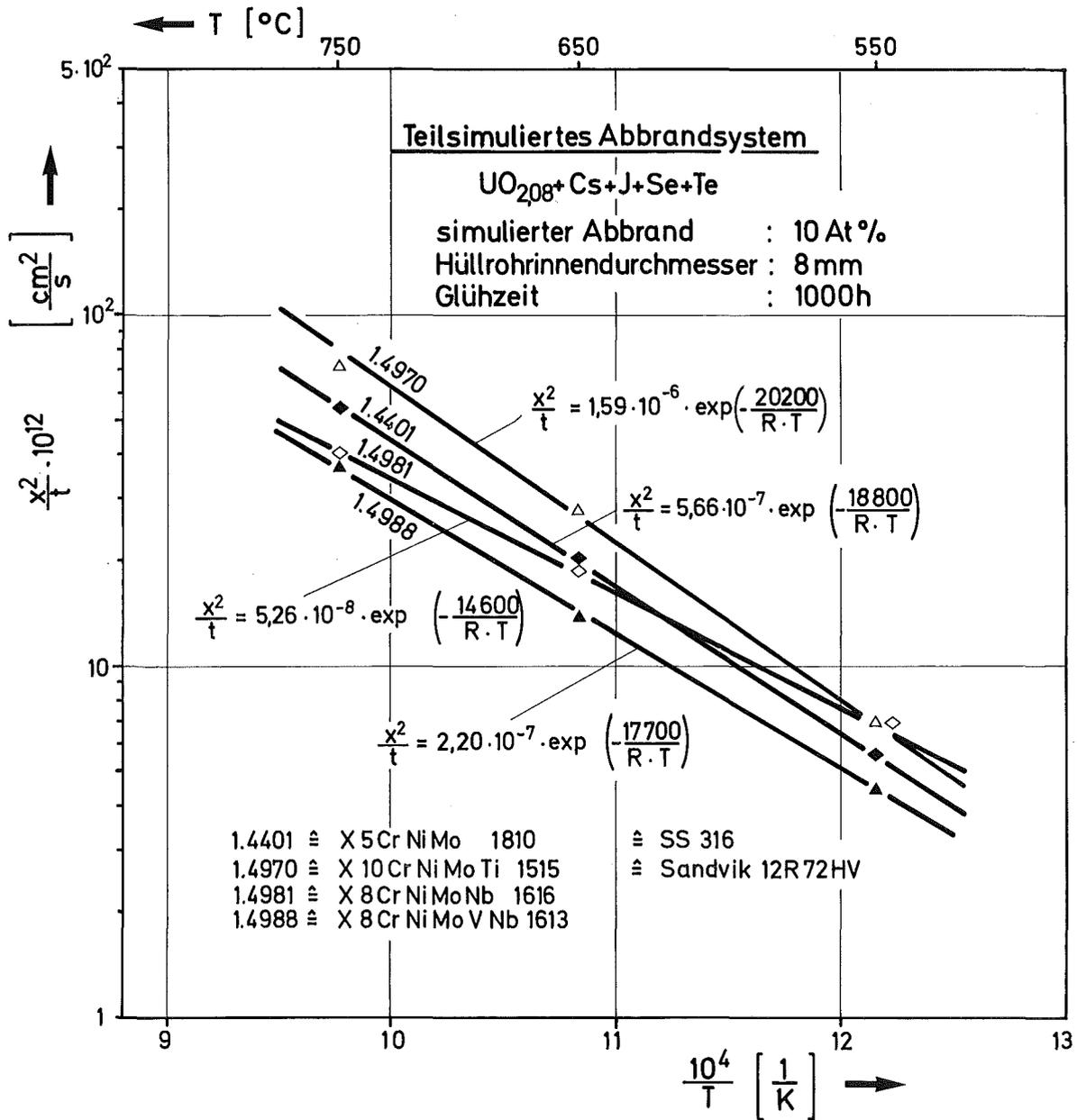


Abb.218a: Reaktionen der teilsimulierten Abbrand= systeme mit austenitischen Stählen. (simulierter Abbrand 10 At.%)

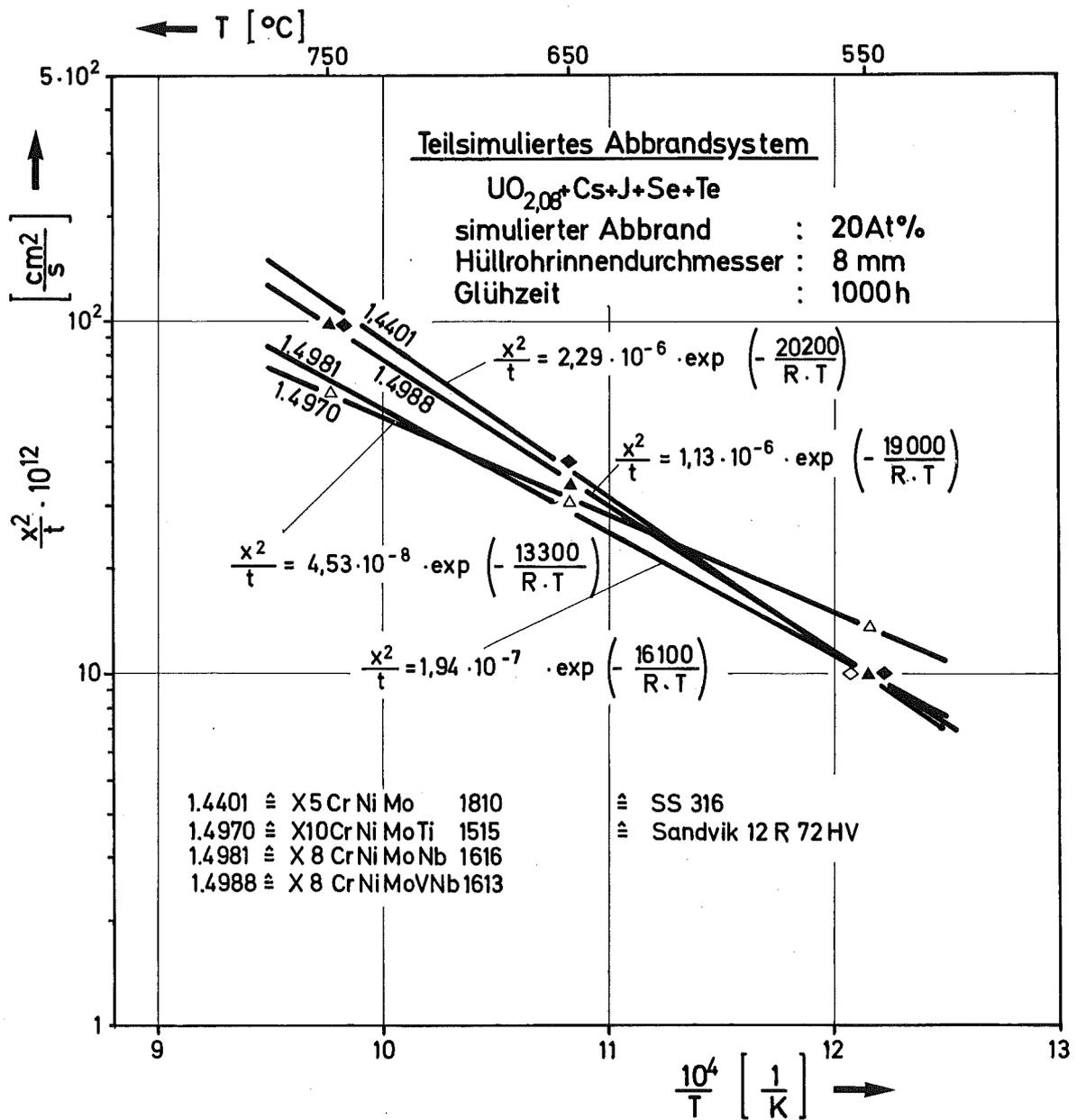


Abb. 218b: Reaktionen der teilsimulierten Abbrand= systeme mit austenitischen Stählen.
 (simulierter Abbrand 20 At.%)

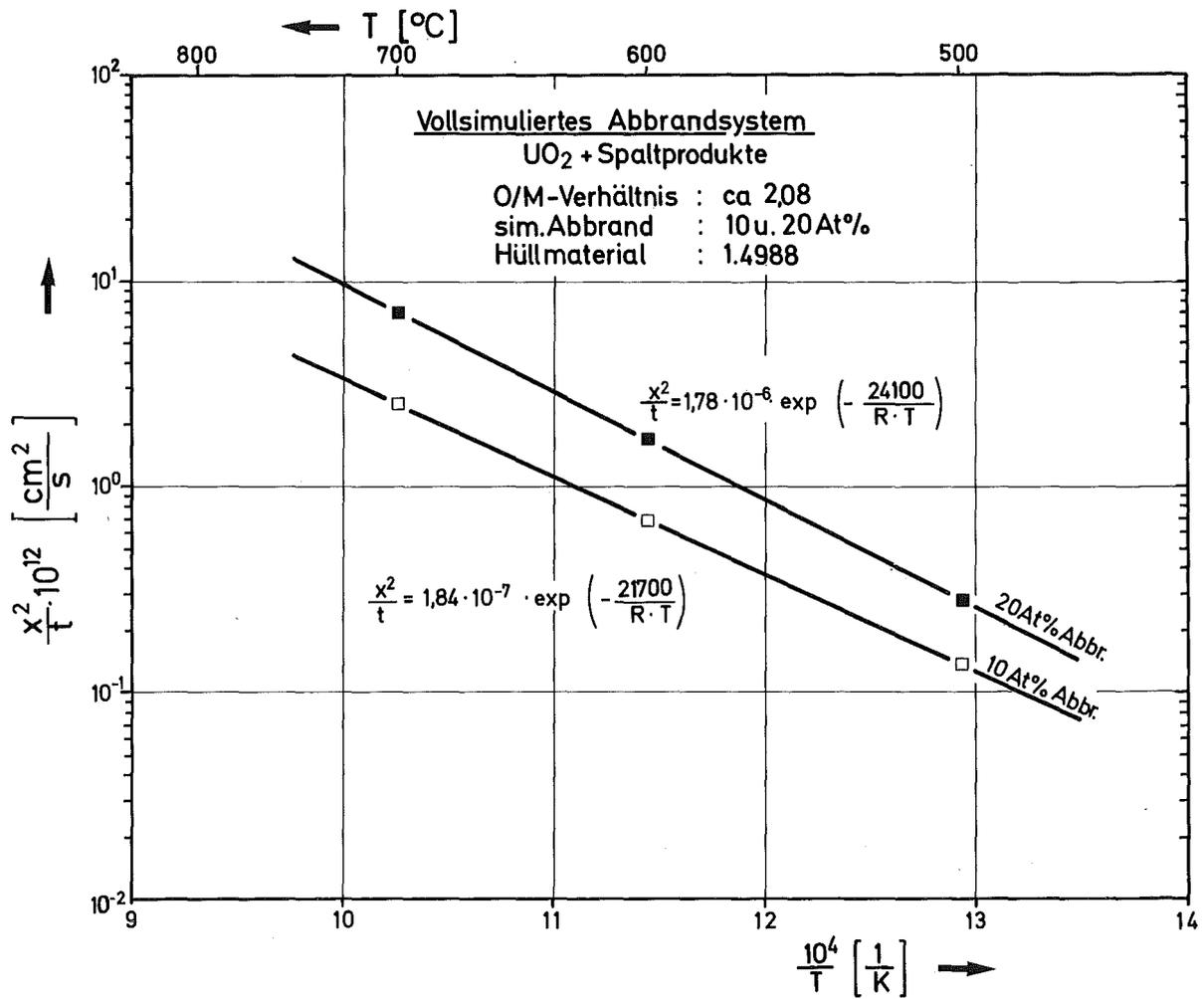


Abb.219: Reaktionen des vollsimulierten Abbrandsystems mit dem austenitischen Stahl 1.4988 in Abhängigkeit des Abbrandes.

