

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

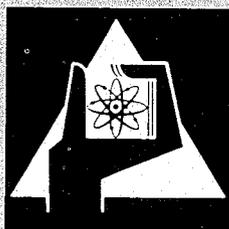
April 1968

KFK 762
EUR 3952 d

Institut für Material- und Festkörperforschung

Verträglichkeit hochschmelzender Metalle mit Urandioxid

D. Vollath



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

April 1968

KFK-762

EUR 3952 d ✓

Institut für Material- und Festkörperforschung

VERTRÄGLICHKEIT HOCHSCHMELZENDER METALLE MIT URANDIOXID *)

von

D. Vollath

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

*) Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes the need for transparency and accountability in financial reporting.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It includes a detailed description of the experimental procedures and the statistical tools employed.

3. The third part of the document presents the results of the study, showing the trends and patterns observed in the data. It includes several tables and graphs to illustrate the findings.

4. The final part of the document discusses the implications of the results and provides recommendations for future research. It also includes a conclusion summarizing the key points of the study.

I n h a l t :

1. Einführung
 2. Experimentelle Durchführung der Verträglichkeitsversuche
 3. Verträglichkeit hochschmelzender Metalle und Legierungen mit UO_2
 - 3.1 Tantal
 - 3.2 Molybdän
 - 3.3 Wolfram
 - 3.4 Rhenium
 - 3.5 Legierung Wolfram 26 % Rhenium
 - 3.6 Legierung Wolfram 50 % Molybdän
 4. Zusammenfassung
- Literatur

1. Einführung

Untersuchungen zur Verträglichkeit umfassen alle möglichen Wechselwirkungen zweier Stoffe, die zu einer Begrenzung der Lebensdauer eines Bauelementes führen können.

Verträglichkeitsprobleme treten bei der Wahl des Mantelwerkstoffes eines Hochtemperaturthermoelementes, bei der Auswahl von Tiegelmaterien, bei der Entwicklung von Cermets sowie bei allen Problemen, bei denen eine Wechselwirkung zweier verschiedener Stoffe nicht erwünscht ist, auf.

Diese Arbeit befaßt sich mit der Verträglichkeit von UO_2 mit hochschmelzenden Metallen im Temperaturbereich zwischen $2000^\circ C$ und $2500^\circ C$. Die wichtigsten Mechanismen, die im vorliegenden Fall zu einer Begrenzung der Lebensdauer führen können, sind:

- Bildung einer neuen niedrig schmelzenden Phase,
- Ablagerung von UO_2 an den Korngrenzen des Metalls, was über eine Verbreiterung der Korngrenzen zur Reißbildung bzw. zum Ausbrechen ganzer Körner führen kann,
- Diffusion des Metalls in das UO_2 . Dadurch ist eine ständige Verringerung des Querschnittes gegeben.

Die oben angeführten Zerstörungsmechanismen machen in Verbindung mit den jeweiligen anwendungsbezogenen Gesichtspunkten die Diskrepanz in den verschiedenen Literaturangaben über die Verträglichkeit, die in den bisherigen Literaturberichten [1,2,3] festgestellt wurden, etwas verständlich.

2. Experimentelle Durchführung der Verträglichkeitsversuche

Bei den von uns durchgeführten Versuchen lagen die folgenden experimentellen Bedingungen vor. Die metallischen Proben wurden in Form von

polierten Plättchen verwendet. Diese Plättchen waren beidseitig mit UO_2 in Kontakt. Die Proben waren - wie in Bild 1 zu sehen - in einem Molybdän-Rohr untergebracht. Das Mo-Schutzrohr war einseitig verschweißt, die andere Seite hatte eine kleine Öffnung, um einen Gasaustausch mit der Ofenatmosphäre sicherzustellen.

Die Versuche wurden unter 400 Torr Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Versuchsbedingungen waren schwach reduzierend, da der Sauerstoffpartialdruck des Schutzgases kleiner ist als der des UO_2 . Bei erhöhten Temperaturen bildet sich unter diesen Bedingungen immer UO_{2-x} . Das Ausgangsmaterial hatte die Zusammensetzung $UO_{2,008}$, daher lag während der gesamten Versuchsdauer - von der kurzen Abkühlungsperiode abgesehen - kein metallisches Uran vor. Die Versuche beschreiben somit die Verträglichkeit der hochschmelzenden Metalle mit einphasigem UO_{2-x} . Auf diesen Punkt sei besonders hingewiesen, da mit UO_2 oder UO_{2+x} wegen des größeren Sauerstoffanteils andere Ergebnisse zu erwarten sind.

Die Temperatur wurde mit einem Zweifarben-Pyrometer gemessen. Die Genauigkeit der Temperaturmessung war besser als 3 %.

Nach Abschluß der Glühung wurde das Schutzrohr auf einer Seite geöffnet und mit einem Kunstharz ausgegossen. Das Rohr mit dem erstarrten Kunstharz wurde mit einer Diamantsäge der Länge nach in zwei Hälften zerlegt. Diese Rohrhälften wurden dann so zerteilt, daß Proben aus je einem halbierten Metallplättchen mit den anhaftenden UO_2 -Pellets entstanden. Diese Proben wurden nach einem neuerlichen Einbetten in Plexiglas metallographisch poliert. Die Auswertung der metallographischen Schliffe erfolgte nach den Methoden der Metallographie. Zur Sicherstellung der Ergebnisse wurden ausgewählte Proben mit der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht.

3. Verträglichkeit hochschmelzender Metalle und Legierungen mit UO_2

3.1 Tantal

Tantal bildet in Gegenwart von UO_2 eine niedrig schmelzende Phase [1,11,17]. Der Vorgang der Reaktion ist [22,26] so anzunehmen, daß das Tantal mit dem Sauerstoff, der vom UO_2 unter Bildung von UO_{2-x} abgegeben wird, Ta_2O_5 bildet. Die Reaktion verläuft in der Form [19]



Auf Grund von Strukturbestimmungen [1,19] handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt nicht um ein Doppeloxid, sondern um ein Tantalat mit der Formel $U(TaO_3)_4$. Dieses Tantalat schmilzt bei $1850^\circ C$.

Molybdän und Wolfram bilden ähnliche Verbindungen [26,27,28,29,30], jedoch treten diese Phasen nicht auf, wenn diese Metalle mit UO_2 in Verbindung gebracht werden. Bei der Untersuchung der Verträglichkeit von überstöchiometrischem UO_{2+x} ist das Auftreten dieser Phasen durchaus möglich, so daß von dieser Seite her eine Beeinflussung der Verträglichkeit zu erwarten ist.

Das Auftreten der $U(TaO_3)_4$ Phase ist bei $2100^\circ C$ bzw. bei $2050^\circ C$ nach 150 h zu beobachten [1]. In einer eigenen Arbeit [17] wurde festgestellt, daß die Reaktion vorwiegend dort stattfindet, wo das Metall nicht mit UO_2 bedeckt ist. Es liegt daher die Annahme nahe, daß die Reaktion über die Gasphase verlaufen ist. Ein typisches Beispiel einer solchen Reaktionszone zeigt das Bild 2.

Im Gegensatz zu den oben zitierten Arbeiten fand [10] nach 10 min keinen Angriff von flüssigem UO_2 auf Ta. Dieses Ergebnis wurde jedoch in einer späteren Arbeit [11] der gleichen Gruppe korrigiert. Keine Reaktion fand auch [16] nach 1 Stunde bei $2660^\circ C$.

3.2 Molybdän

Molybdän ist gegen UO_2 recht beständig. Bei Untersuchungen, die nur kurze Zeit andauerten (< 1 h), konnten bis zum Schmelzpunkt des Molybdäns [10,16] keine Reaktionen festgestellt werden. Keine Reaktion mit flüssigem Molybdän ist in [11] angegeben, und in [18] wird festgestellt, daß flüssiges UO_2 und flüssiges Molybdän völlig verträglich sind. Nach 200 h bei 1900°C [4] und 1000 h nach 1800°C [7] waren auch keine Reaktionen gefunden worden.

Im Gegensatz dazu steht die Tatsache, daß im Heiztischmikroskop bereits bei 1850°C eine flüssige Phase beobachtet wurde [1]. Eine flüssige Phase konnte auch bei mit Molybdän umhüllten $\text{UO}_{2,048}$ Teilchen nach 100 h bei 1800°C beobachtet werden [6]. Derselbe Autor findet jedoch mit $\text{UO}_{1,98}$ keinerlei Reaktion.

Bei unseren Arbeiten wurde in den Korngrenzen des UO_2 eine Mo-haltige metallische Phase, die in Bild 3 zu sehen ist, gefunden [17].

Das Bild 4 zeigt Linienanalysen, die mit einer Mikrosonde über Korngrenzen von UO_2 -Proben gemacht wurden, die bei 2200°C bzw. 2500°C mit Molybdän in Kontakt waren. Man sieht eine deutliche Zunahme der Mo-Konzentration in der Korngrenze. Um die Anschaulichkeit zu erhöhen, wurden die Linienanalysen der beiden Proben auf denselben Maßstab umgezeichnet. Wir sehen bei steigender Temperatur eine ganz wesentliche Erhöhung des Mo-Anteils in der Korngrenzsubstanz. In den Korngrenzen wurden 4-5 % Mo bzw. 14-16 % Mo festgestellt. Der Rest ist Uran. Der Sauerstoffanteil ist in der metallischen Phase so gering, daß er mit der Mikrosonde nicht nachgewiesen werden konnte.

Es ist interessant, festzustellen, daß im Fall der oxydierenden Ofenatmosphäre die Mo-Ausscheidungen kein Uran enthalten [16,23].

Bei UO_{2+x} tritt in oxydierender Atmosphäre das bei etwa 800°C schmelzende MoO_3 auf [23]. Das dürfte auch die flüssige Phase sein, die im Heiztischmikroskop [6] beobachtet wurde. Zusätzlich kann unter diesen Bedingungen die Phase UO_2MoO_4 [29] auftreten. Hierbei dürfte es sich, wie auch beim Wolfram, um ein Doppeloxyd [28,29,30] und nicht um ein Uranylmolybat bzw. Uranylwolframat [26,27] handeln.

Eine Verbreiterung der Korngrenzen des Molybdäns bzw. eine Belegung der Korngrenzen des Molybdäns mit UO_2 wurde bei 2000°C [9] und bei 1800°C [6] gefunden. Bei unseren Untersuchungen [17] konnte diese Belegung der Korngrenzen des Metalls mit UO_2 nur bei extrem stark unterstöchiometrischem Material, also bei Vorliegen von metallischem Uran (Bild 5) eindeutig nachgewiesen werden. In diesem Fall nehmen jedoch die Zerstörungen bereits ein katastrophales Ausmaß an. Nach [21] kann man eine Korngrenzendiffusion von Uran in Molybdän schon ab 1700°C nachweisen. Bei Temperaturzyklen führt dies zu ernstesten Zerstörungen des Werkstoffes. Das ist wahrscheinlich auf denselben Mechanismus zurückzuführen, der für eine Legierung von W 26 % Re angegeben wurde [19].

Wenn auch die Belegung der Korngrenzen mit UO_2 im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, so muß aber doch auf einen ähnlichen Effekt hingewiesen werden, der die oben zitierten Arbeiten indirekt bestätigt. Im Molybdän wurden kleine abgerundete Einschlüsse festgestellt, die eindeutig als UO_2 identifiziert werden konnten. Die im Bild 6 gezeigten Einschlüsse sind etwa 1 bis 2 μm groß und mausgrau. Mit der Mikrosonde konnte in diesen Einschlüssen Uran nachgewiesen werden. Wegen ihrer Kleinheit entzogen sich diese Einschlüsse jedoch einer genauen quantitativen Analyse. Diese Einschlüsse dürften

auch Ursache für die Bildung von interkristallinen Rissen im Mo bei Temperaturen über 2400°C sein (Bild 7).

UO_2 -Pellets, die bei Temperaturen über 2300°C mit Mo in Kontakt waren, zeigten ganz charakteristische Veränderungen ihres Aussehens. Wie das Bild 8 zeigt, sahen die UO_2 -Pellets nach den Versuchen so aus, als ob sich eine flüssige Phase gebildet hätte. Es liegt der Schluß zur Annahme einer Löslichkeit des UO_2 für Mo bei hoher Temperatur nahe. Diese Löslichkeit dürfte Ursache eines ternären Monotektikums sein, dessen monotektische Temperatur unter 2300°C liegt. Auch die kugelige Form der UO_2 -Einschlüsse im Molybdän, die schon bei einer Temperatur von 2100°C zu beobachten sind, legt die Annahme nahe, daß der Schmelzpunkt des UO_2 durch Lösen von Molybdän auf 2100°C erniedrigt wird. Allerdings ist es möglich, daß diese Kugelform der UO_2 -Einschlüsse ein Effekt der Oberflächenspannung ist und ihre Ursache nicht in einer Schmelzpunkt-erniedrigung hat. In diesem Zusammenhang kann die Mo-haltige Korngrenzsubstanz, die im UO_2 gefunden wurde, als eine gemeinsame Ausscheidung von Uran und Molybdän beim Abkühlen des UO_{2-x} gedeutet werden.

3.3 Wolfram

Für die Verträglichkeit von Wolfram mit UO_2 wurde eine Reihe von Cermet-Versuchen durchgeführt. Diese Versuche ergaben übereinstimmend eine ausgezeichnete Verträglichkeit [12,13,14,6]. Interessant ist jedoch, daß bei Wolfram umhülltem UO_2 Wolfram-Teilchen im Brennstoff gefunden wurden [6].

[13] bettete im UO_2 Wolframkügelchen ein und bestrahlte ein damit gefülltes Brennelement. Nach 15 min Bestrahlung waren in der Zone, in der eine Temperatur von etwa $2000 - 2500^{\circ}\text{C}$ geherrscht hat, die Wolfram-Teilchen zerfallen.

Nach 200 h und 2000°C wurde keine Reaktion gefunden zwischen Wolfram und UO_2 [4,5]. In [15,10] ist keine Reaktion zwischen Wolfram und geschmolzenem UO_2 angegeben. Weiter finden auch [9,16] keine Reaktion. Betrachtet man jedoch die metallographischen Bilder, die in den Arbeiten [4,5,15] veröffentlicht wurden, so sind Mikro- und Makrorisse, Belegung der Korngrenzen mit UO_2 und auch ausgebrochene Körner zu sehen. Vom Standpunkt eines Hüllmaterials für Thermoelemente aus gesehen, ist ein solches Verhalten untragbar. Das ist besonders deutlich in [11], wo sogar auf einen UO_2 -Einschluß im Metall hingewiesen wird. Dies ist sicher nicht auf eine schlechte Deutung der Schliffbilder zurückzuführen, sondern es handelt sich dabei nur um die Konsequenzen der Fragestellung. So ist es z.B. bei einer Effusionszelle [15] völlig gleichgültig, ob aus dem Wolframtiegel einige Körner ausbrechen oder nicht, solange sich dabei nur keine Phase bildet, die mit dem UO_2 verdampfen kann.

Übereinstimmend mit der Literatur [21] wurde in eigenen Arbeiten [17] eine Penetration der Korngrenzen des Wolframs mit UO_2 gefunden. Das führt dann - besonders bei Temperaturzyklen [21] - zu einem Ausbrechen von Körnern und, wie es in [17] gezeigt wird, zur Bildung von Rissen (Bild 9). Diese Rißbildung kann auch Mitursache zu der von [13] gefundenen Zerteilung von Wolframbügeln in UO_2 sein.

Im Rahmen unserer weiterführenden Arbeiten wurde gefunden, daß bei Temperaturen über 2300°C das an den Korngrenzen des Wolfram abgelagerte UO_2 schmilzt und linsenförmige Einschlüsse bildet. Diese Einschlüsse sind bereits so groß - bis zu 5 μm - daß sie mit der Mikrosonde eindeutig als UO_2 identifiziert werden können. In Bild 10 sind diese UO_2 -Einschlüsse im Wolfram gut zu sehen.

Ähnlich wie beim Molybdän ist auch beim Wolfram das Auftreten einer flüssigen Phase zu beobachten. Im UO_2 waren nach dem Abkühlen der Proben metallische Einschlüsse festzustellen. Diese Einschlüsse hatten dasselbe Aussehen wie Uranausscheidungen, die nach dem Abkühlen von UO_{2-x} auftreten. Es ist jedoch bemerkenswert, daß diese Uranausscheidungen einige Prozent Wolfram enthielten, die offenbar mit dem Uran ausgeschieden wurden, so daß die Löslichkeit des UO_2 für Wolfram sichergestellt erscheint. Eine Löslichkeit von 1 % W bei $2000^\circ C$ wurde bereits in der Literatur [24,25] erwähnt. Das Auftreten der flüssigen Phase bei Temperaturen über $2300^\circ C$ dürfte auch in diesem Fall durch ein Monotektikum zu erklären sein. Diese Annahme wurde auch in den Arbeiten [24,25] gemacht.

Auf Grund des hier geschilderten Sachverhaltes ist es verständlich, daß nach dem Abkühlen von flüssigem UO_2 in W-Tiegeln W-Teilchen im UO_2 festgestellt wurden [11,20]. Wahrscheinlich wurden diese Versuche in leicht oxydierender Atmosphäre durchgeführt, so daß sich kein UO_{2-x} bildete und damit auch kein Uran ausgeschieden wurde. Eine neue weiße Phase, die an der Grenzfläche von geschmolzenem UO_2 zum Wolfram gefunden wurde [11] und deren Mikrohärtigkeit zwischen der des Wolfram und der des UO_2 war, ist durch die Annahme eines Monotektikums im System $UO_2 - W$ einfach zu erklären. Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben auch eine Mischung von Wolfram mit UO_2 .

Es ist interessant, festzustellen, daß das katastrophale Aufreißen der Korngrenzen des Wolfram, das durch dessen Belegung mit UO_2 verursacht wird, bei Temperaturen über $2300^\circ C$ nicht mehr auftritt. Offenbar sind einzelne aufgeschmolzene Einschlüsse günstiger als eine gleichmäßige Belegung der Korngrenzen. Da man annehmen muß, daß die

Korngrenzen durch die unterschiedliche Längenausdehnung von Matrix und Korngrenzsubstanz aufreißen, ist dies im Fall der aufgeschmolzenen Einschlüsse wegen der günstigeren Volumenbilanz nicht zu erwarten. Dieser günstige Einfluß einer höheren Temperatur ist auch bei der Legierung W 26 % Re zu beobachten.

3.4 Rhenium

Nach [7] zeigt Rhenium, das in Temperaturzyklen zwischen 1900-2100°C UO₂ ausgesetzt war, keine Reaktion. Dieselbe Arbeitsgruppe fand auch nach 650 h bei 1950°C keine Reaktion [8].

Etwas umfangreichere Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Studie durchgeführt. In einer früheren Arbeit [17] wurde festgestellt, daß Rhenium bei einer Temperatur von 2150°C 150 h und bei 2200°C 500 h bei 400 Torr Argon beständig gegen UO₂ ist. Es konnte lediglich eine Penetration der Korngrenzen des UO₂ mit einer Re-haltigen Legierung festgestellt werden. Diese Penetration der Korngrenzen des UO₂ ist auf eine Ausscheidung der Rhenium-Uran-Legierung beim Abkühlen zurückzuführen. Das heißt also, daß das UO₂ in der Lage ist, geringe Mengen Rhenium zu lösen. Auch bei Temperaturen von 2500°C und 350 Stunden Versuchsdauer war keine Beschädigung des Re durch das UO₂ festzustellen. Es ist lediglich ein verstärktes Ausdiffundieren des Re in das UO₂ festzustellen. Bild 11 zeigt ein typisches Beispiel für eine solche Probe. Das führt ebenso wie beim Molybdän und Wolfram zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes des UO₂. Wahrscheinlich kommt es auch hier zu einer monotektischen Reaktion.

3.5 Legierung Wolfram 26 % Rhenium

Die Legierung Wolfram 26 % Rhenium verhält sich so, wie es von einer Mischung der beiden reinen Metalle zu erwarten war. Man findet also einerseits eine Penetration der Korngrenzen des Metalls mit UO_2 [19] und andererseits im UO_2 metallische rheniumhaltige Teilchen. (Bild 12). Dieses Verhalten wurde auch in eigenen Versuchen bestätigt [17]. Bei Temperaturen über $2300^\circ C$ finden sich auch bei dieser Legierung abgerundete UO_2 -Teilchen an den Korngrenzen, deren Entstehung auch hier durch Aufschmelzen des UO_2 an den Korngrenzen zu erklären ist (Bild 13).

Der Reaktionsmechanismus ist so [19], daß Uran in das Metall eindiffundiert und dort oxidiert wird. Solche UO_2 -Teilchen findet man dann an den Korngrenzen. Das Beladen des W 26 % Re mit Uran erfolgt nach Ansicht dieses Autors nur über die Dampfphase. Die metallischen Teilchen im UO_2 enthalten etwa 6 % Re [19], ein Wert, der etwas zu niedrig liegt und stark temperaturabhängig ist. Darüber hinaus ist in diesen Teilchen auch Wolfram nachweisbar.

3.6 Legierung Wolfram 50 % Molybdän

Diese, im Handel als Moly B 100 bekannte Legierung, wurde bisher nur von uns untersucht [17]. Sie zeigt die charakteristischen Eigenschaften des Wolfram und des Molybdän. Man findet also - wenn auch in etwas geringerem Ausmaß wie beim Wolfram - eine Neigung zur Ribildung und zum Ausbrechen einzelner Körner des Metalls. Hervorgerufen wird dieses Verhalten durch eine Beladung der Korngrenzen durch UO_2 .

Wie beim Molybdän sind bei der Legierung W 50 % Mo schon bei $2100^\circ C$ runde UO_2 -Einschlüsse zu beobachten, jedoch sind die Einschlüsse

hier wesentlich größer und häufiger anzutreffen. Bei 2500°C sind Einschlüsse mit einem Durchmesser von 7 μm keine Seltenheit. Daher konnten diese Einschlüsse mit der Elektronenstrahlmikrosonde einwandfrei analysiert werden. Dazu wurden Linienanalysen quer über die Einschlüsse gemacht. In Bild 14 wurden die wichtigsten Analyseergebnisse zusammengestellt. Bei jeder Analyse wurde die U MB Linie als Referenzlinie aufgenommen. Man sieht deutlich den Anstieg der U-Konzentration, der mit einer Abnahme der W- bzw. Mo-Konzentration verbunden ist. Im untersten Teil des Bildes ist noch eine Analyse aus Sauerstoff dargestellt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß im metallischen Teil der Probe kein Sauerstoff nachgewiesen werden konnte, d.h. daß der Untergrund der O-K Bande entsprechend hoch liegt. Die verschiedenen Formen der Konzentrationsprofile sind dadurch bedingt, daß jedes der drei dargestellten Profile an einem anderen Einschluß aufgenommen wurde, da bei der angewandten langsamen Abtastgeschwindigkeit des Elektronenstrahles die Probe sehr stark kontaminiert wurde

Wie schon bei den Metallen Molybdän und Wolfram dargestellt wurde, geht die Annahme der Bildung von UO_2 in den Korngrenzen dieser Metalle davon aus, daß das Uran und der Sauerstoff getrennt diffundieren. Dabei wird für das Uran eine Korngrenzendiffusion angenommen. Während man bei den bisher besprochenen Metallen die Korngrenzendiffusion des Uran nicht eindeutig nachweisen konnte, ist es bei dieser Legierung möglich, in den Korngrenzen Uran nachzuweisen, das nicht in Form von UO_2 vorliegt; Bild 15 zeigt eine scanning-Aufnahme eines Korngrenzenzwickels auf Uran. Man sieht die Korngrenzen ganz schwach vom Untergrund abgehoben. Diese Stelle wurde mit der Mikrosonde genauer untersucht. Bild 16 zeigt eine Skizze der Probenstelle, an der Linienanalysen durchgeführt

wurden. Die Linienanalysen zeigen eine deutliche Urananreicherung an den Korngrenzen. Die aus den Linienanalysen ersichtliche Breite der Korngrenzen von etwa $2\ \mu\text{m}$ ist nur scheinbar. Diese Breite setzt sich aus der Verbreiterung infolge des endlichen Elektronenstrahldurchmessers von etwa $1\ \mu\text{m}$ und der durch die Sekundäranregung der U M β Linie durch die W L α Linie hervorgerufene Vergrößerung des angeregten Bereiches zusammen. Die tatsächliche Breite der Korngrenzen ist wesentlich geringer. Aus diesem Grunde ist es sinnlos, aus diesen Messungen einen Urangehalt der Korngrenzen bestimmen zu wollen. Im Uranoxid kann man, wie beim Molybdän, eine Belegung der Korngrenzen mit einer U-Mo-Legierung feststellen. Im vorliegenden Fall ist in dieser metallischen Phase auch etwas Wolfram gelöst.

4. Zusammenfassung

Wie diese Arbeit gezeigt hat, erfolgt die Zerstörung von Werkstoffen in Gegenwart von UO_{2-x} entweder, wie z.B. bei Tantal, über die Bildung einer neuen niedrigschmelzenden Phase oder, wie bei Wolfram und wolframhaltigen Legierungen, durch das Belegen der Korngrenzen mit UO_2 . Das kann bei Temperaturzyklen zu einem Aufreißen der Korngrenzen führen. Dieser Vorgang scheint die Verwendbarkeit von Wolfram und wolframhaltigen Legierungen stark einzuschränken. In vielen Fällen wird man auf eine Verwendung dieser Legierungen verzichten müssen.

Besser dürften die Metalle Molybdän und Rhenium zu bewerten sein. Während es beim Molybdän in gewissen Fällen noch zu einer Belegung der Korngrenzen mit UO_2 kommen kann, scheint dies beim Rhenium nicht der Fall zu sein. Der Materialverlust durch Ausdiffundieren in das UO_2 ist, wie schon früher gezeigt wurde [17], praktisch vernachlässigbar. Da

jedoch bei diesen Metallen möglicherweise eine monotektische UO_2 -reiche flüssige Phase existiert, besteht die Gefahr, daß über diese Schmelze ein erhöhter Materialtransport stattfindet. Dies kann unter Umständen zu ernststen Materialverlusten führen. Der Materialübergang vom Oxid zum Metall dürfte über die Gasphase verlaufen. Im Oxid erfolgt der Transport durch Volumsdiffusion; im Metall spielt die Korngrenzendiffusion eine entscheidende Rolle.

Das Problem der Verträglichkeit ist, wie es aus dieser Arbeit zu erkennen ist, in jedem einzelnen Anwendungsfall anders gelagert. Es ist nur sehr bedingt möglich, Verträglichkeitsdaten aus der Literatur zu übernehmen. In jedem Fall wird es notwendig sein, Schlüsse, die man aus der Literatur gezogen hat, experimentell unter den speziellen erforderlichen Bedingungen zu überprüfen.

Herrn Prof. F. Thümmler danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Herrn Ränsch sei für die experimentelle Durchführung der Mikrosondenuntersuchungen gedankt.

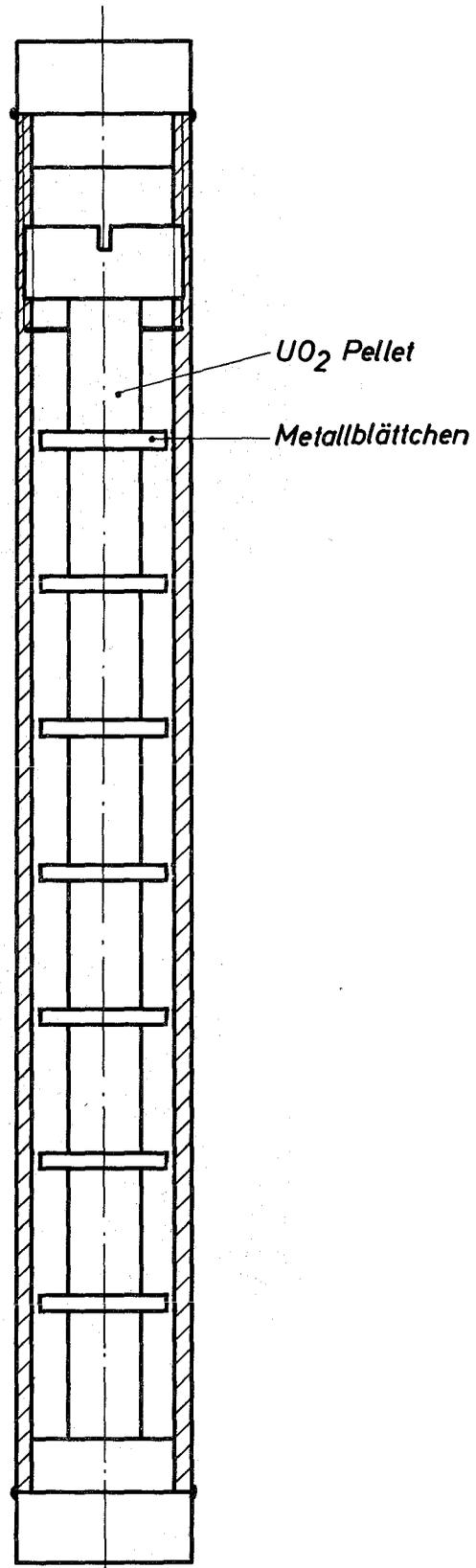
Literatur

- [1] W. Batey, D.M. Donaldson, M.B. Finley son
The Compatibility of Mixed Oxides and Carbides with
Refractory Metals
3. Int. Conf. on Plutonium 1965, London
- [2] O. Götzmann, F. Thümmler
Vergleich der Verträglichkeit der Kernbrennstoffe UN, UC
und UO_2 mit Metallen
KFK-Bericht 435 (1967)
- [3] R.R. Asamoto, P.E. Novak
General Electric
GEAP-4903 (1965)
- [4] Quarterly Report, General Electric Co.
GESR-2006 (1962)
- [5] Quarterly Report, General Electric Co.
GESR-2007 (1965)
- [6] S.J. Paprocki et al.
Battelle Memorial Institute
BMI-1650 (1963)
- [7] S.J. Paprocki et al.
Battelle Memorial Institute
BMI-1657 (1963)

- [8] S.J. Paprocki et al.
Battelle Memorial Institute
BMI-1665 (1964)
- [9] A. Weintey, L. Lang
General Atomic
GA-3124 (1962)
- [10] J.J. Gangler, W.A. Sanders, I.L. Drell
NASA-Technical Note
NASA-TN-D-262 (1960)
- [11] W.A. Sanders, I.L. Drell
NASA-Technical Note
NASA-TN-D-1442 (1963)
- [12] G.L. Daniel
Hanford Works
HW-76304 (1963)
- [13] G.R. Horn, L.E. Pember
Hanford Works
HW-76304 (1963)
- [14] J.L. Bates
Hanford Works
HW-76304 (1963)

- [15] R.W. Ohse
Euratom, Fontenay-aux-Roses
EUR-2166 e (1964)
- [16] J.J. Byerley
Atomic Energy of Canada Ltd.
CRFD-971 / AECL-1126 (1960)
- [17] D. Vollath
Compatibility Studies between refractory metals and
oxide fuels
IMF-Externer Bericht 6/66-1 (1966)
- [18] E. Gebhardt, G. Ondracek
J. of Nucl. Mat. 13 (1964) 220
- [19] R.A. Eksvall
Trans. ANS 1966 9. 1 S.24
- [20] B. Weidenbaum, H. Hausner
Trans. ANS 1965 8. 1 S.33
- [21] A.I. Kaznoff, M.S. Sanderson, von Horrminen
Trans. ANS 1965 8. 1 S.33
- [22] S.C. Tresryatkie, V.I. Kuskakovskie
Atomnaya Energiya 8 (1960) 56

- [23] L.N. Grossman
AIME Conf. on High Temperature Nuclear Fuels
Delovah, Wisconsin, Oct. 3-5, 1966
AED-Conf. 66-320-3
- [24] A.E. Martin, F.E. Mrazek
ANL-7125 (1967)
- [25] A.E. Martin, F.E. Mrazek
ANL-7175 (1967)
- [26] L.M. Kovba, V.K. Trunov
Dokl. Akad. Nauk SSS/R 147 (3) 622-24 (1962)
- [27] V.K. Trunov, L.M. Kovba, I. Spitsyn
Dokl. Akad. Nauk SSR 141 (1) 114-16 (1961)
Übers. ins Franz. LA TRR 1665
- [28] H.W. Dunn
X-Ray Diffraction data of some Uranium Compounds
ORNL-2092 (1956) S.36
- [29] E.F. Juenke, S.F. Bartram
Acta Cryst. 17 (1964) 618
- [30] R.A. Smith, D.E. Kotor, E.O. Speidel, D.E. Keller
Equilibrium Studies in the U-W-O System
BMI-1755 (1966)

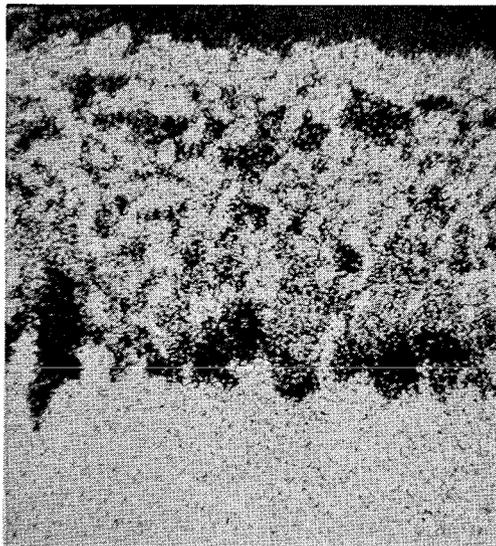


Probenhalter

Bild 1



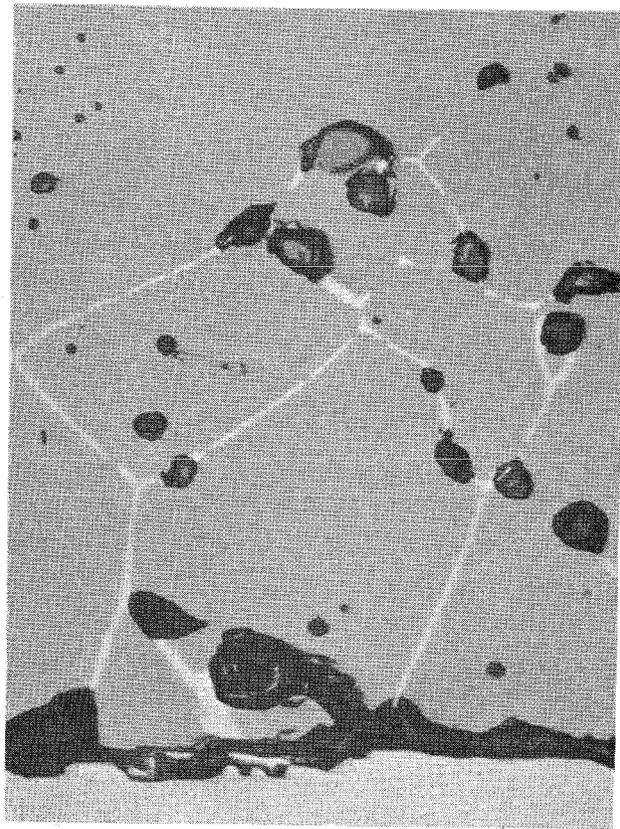
Probenstrom
200x200 um



Ta L_α 20kV 200x200um
Ta 150h 2050°C

Fig. 2

Mo/UO_2



$2200^{\circ}\text{C}/500\text{h}$

$20\mu\text{m}$

Bild 3

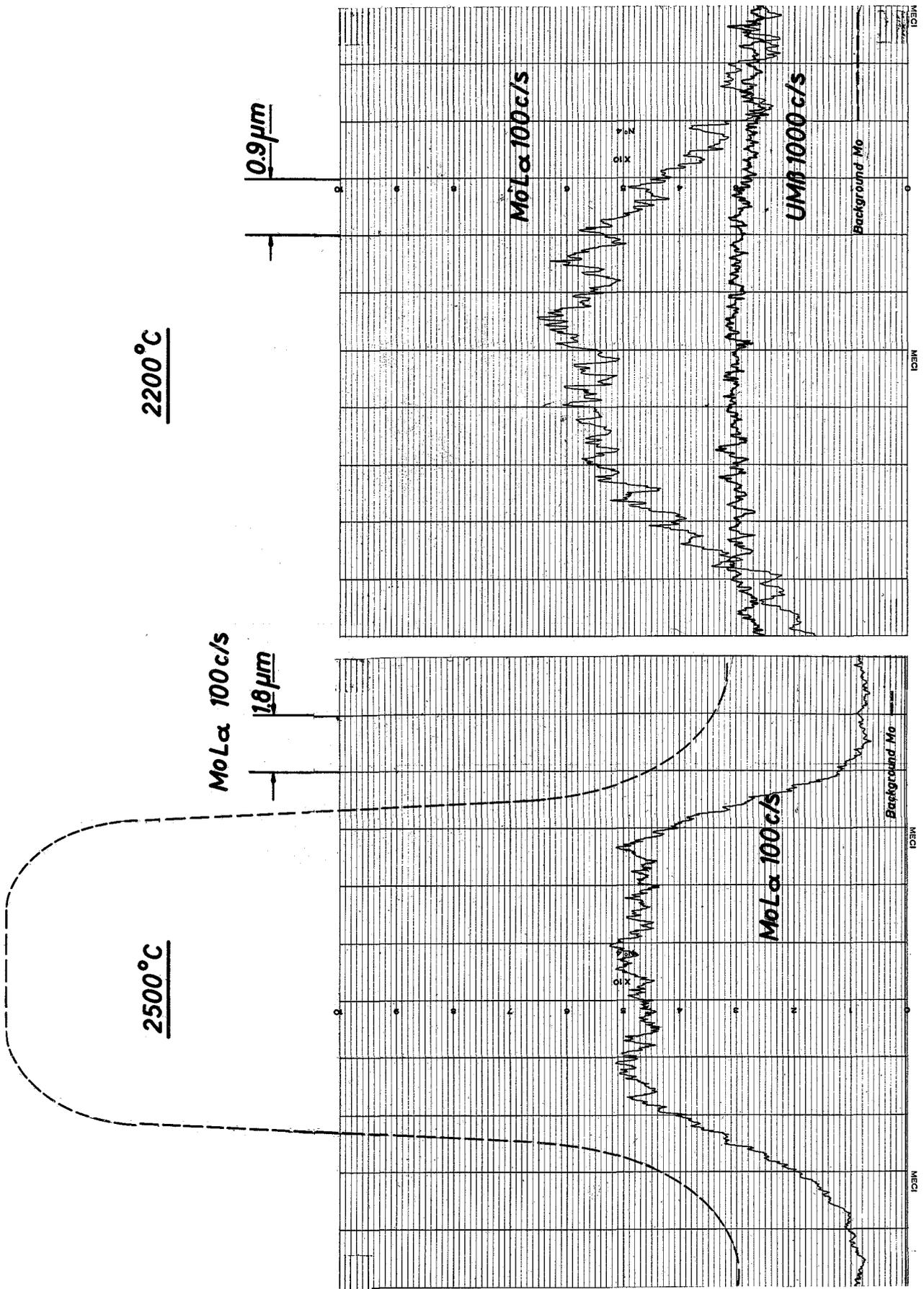
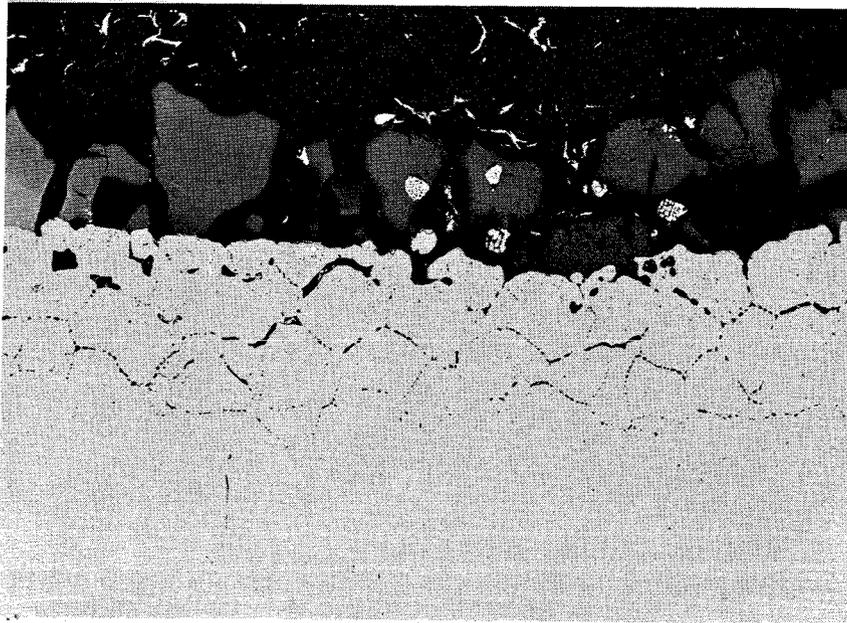


Bild 4



100 μm

Probe Mo ($\text{UO}_{1.6}$) 40h 2000°C

Bild 5

Mo/UO_2

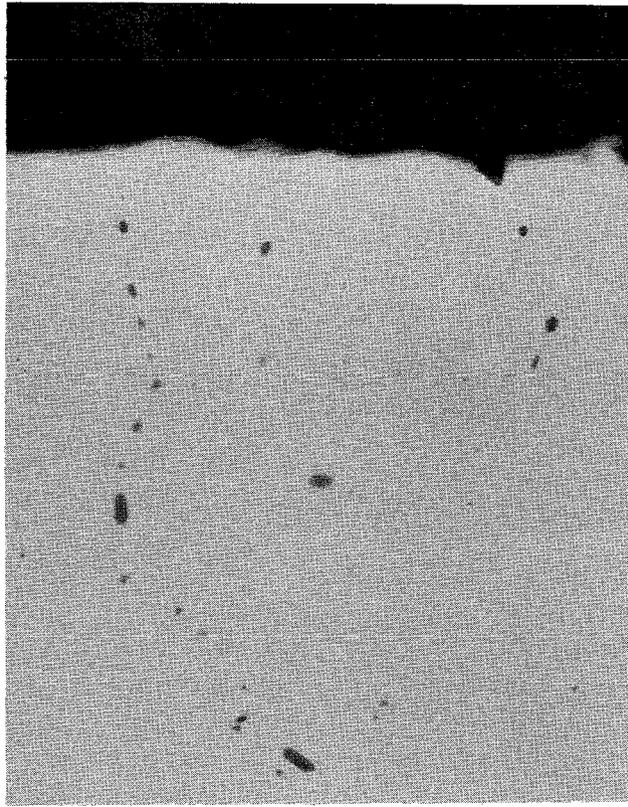


Bild 6

$2500^{\circ}C/336h$

10 μm

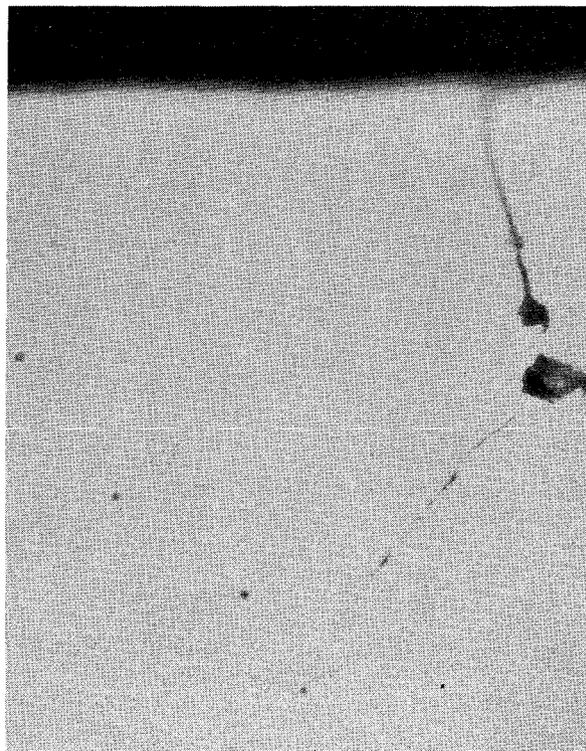
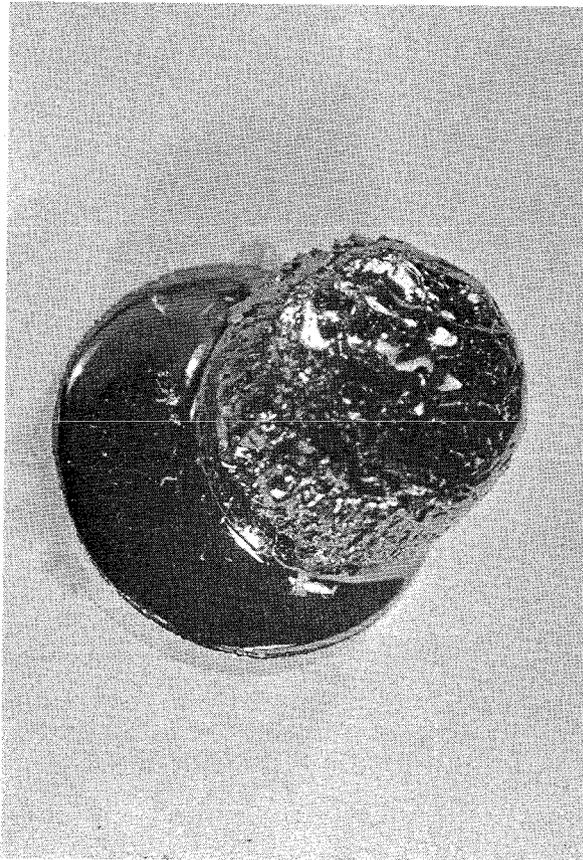


Bild 7

$2500^{\circ}C/336h$

10 μm

Mo/UO_2



$2500^{\circ}C/150h$

1mm

Bild 8

W/UO₂

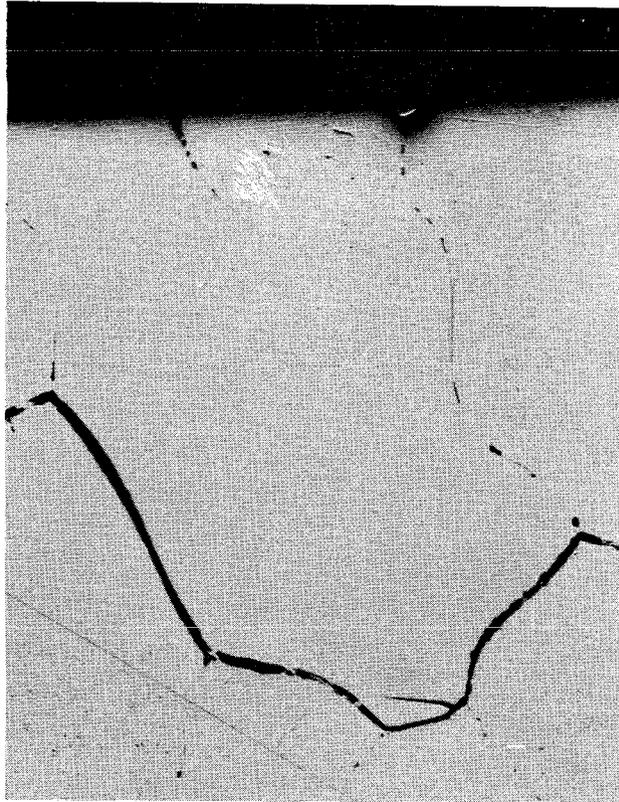


Bild 9

2500°C/336h

50µm

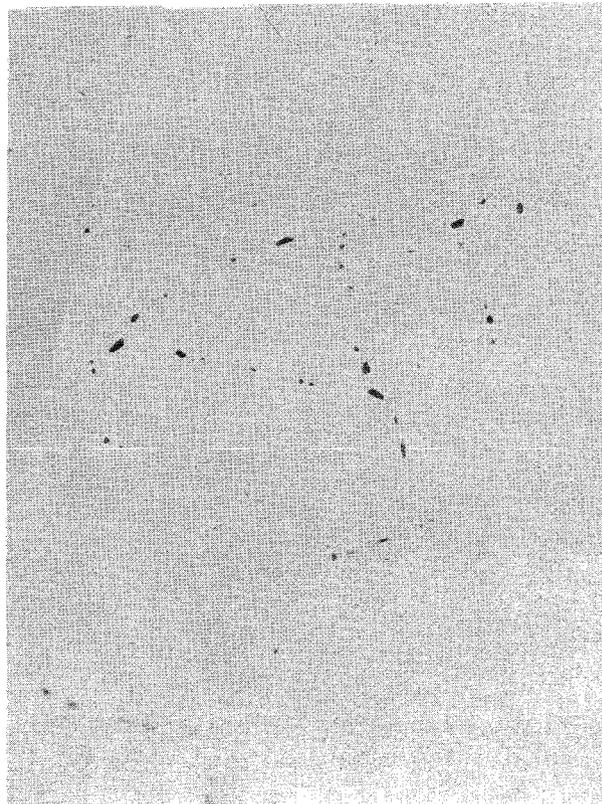
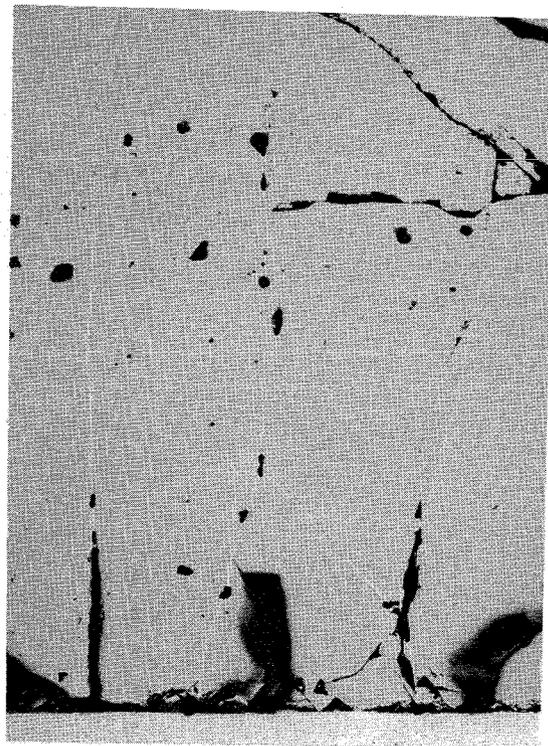


Bild 10

2500°C/336h

20µm

Re/UO₂



2500°C/336h

100 μm

Bild 11

W26Re/UO₂

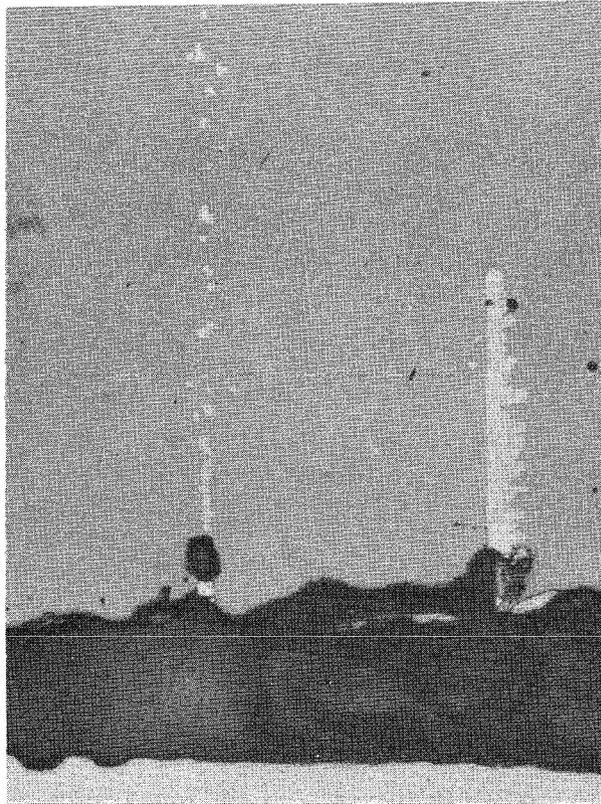


Bild 12

2500°C/336h

20µm

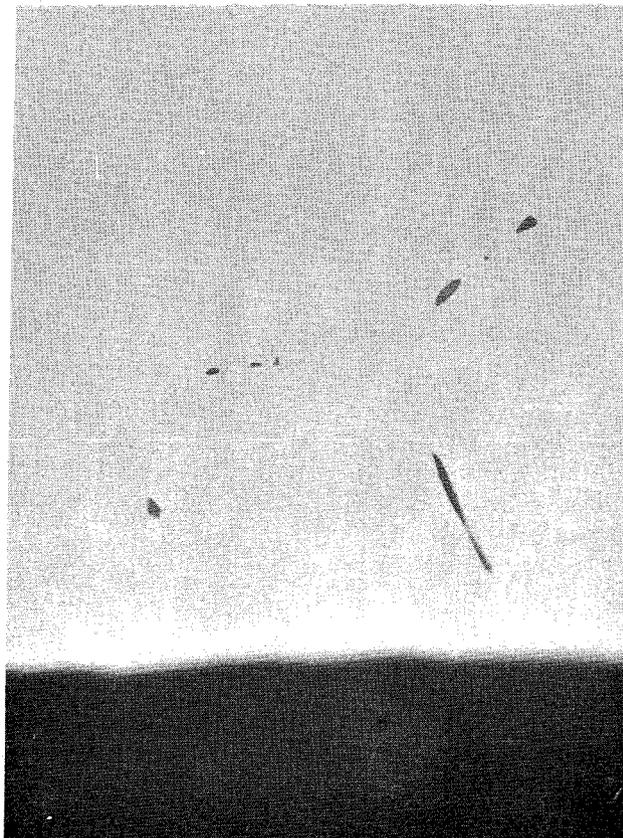


Bild 13

2200°C/500h

20µm

W50%Mo 2500°C

0.9 μm

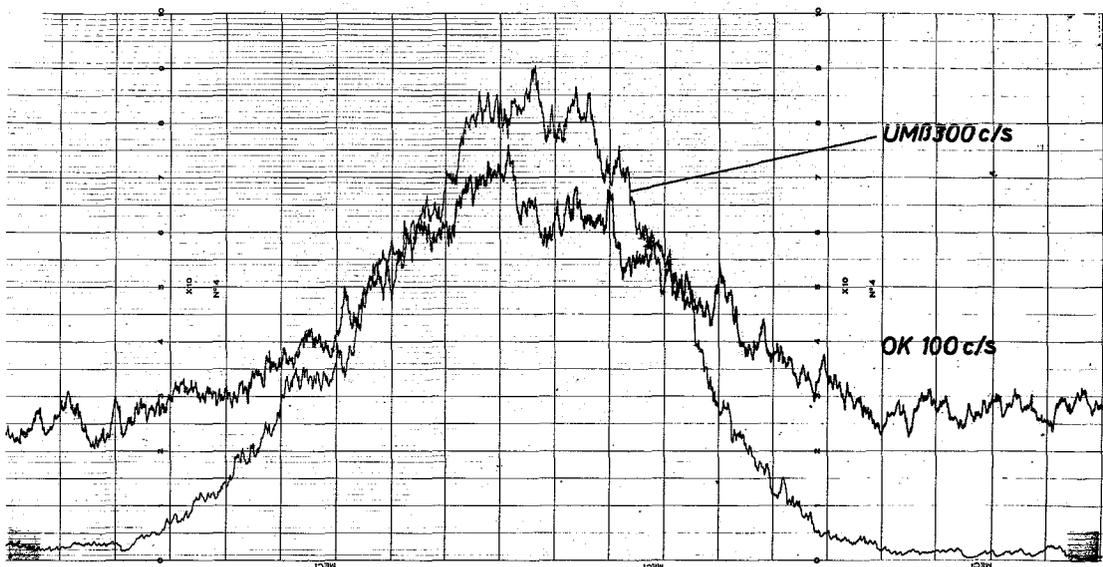
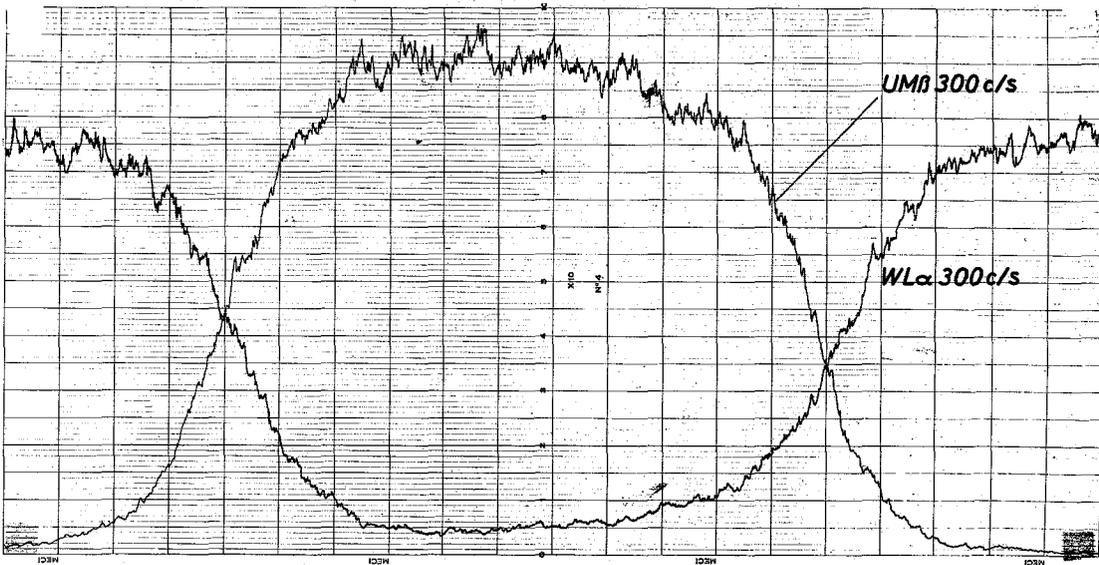
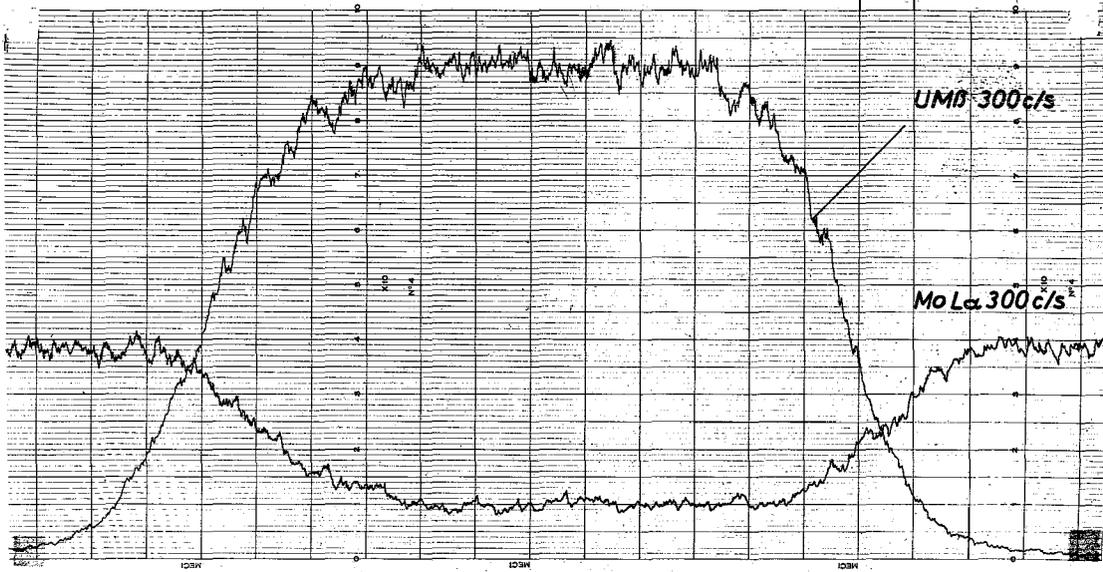
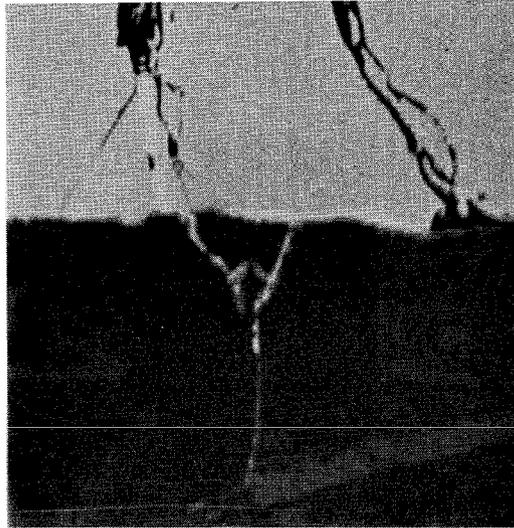
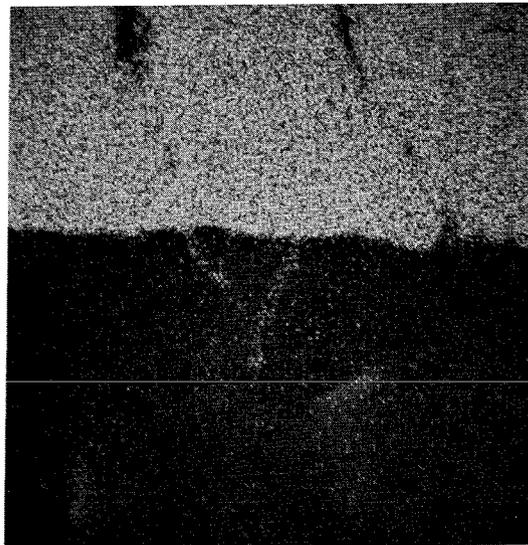


Bild 14

W50% Mo/UO



*Probenstrom
100x100µm*



*UM_β 2200°C/500h
100x100µm*

Bild 15

W50%Mo 2200°C 500h

18μm

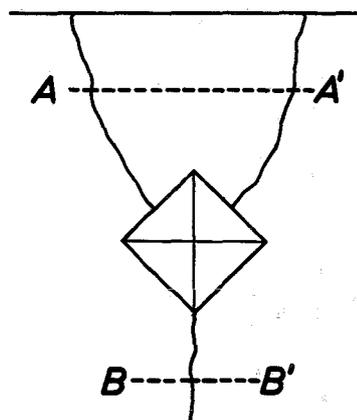
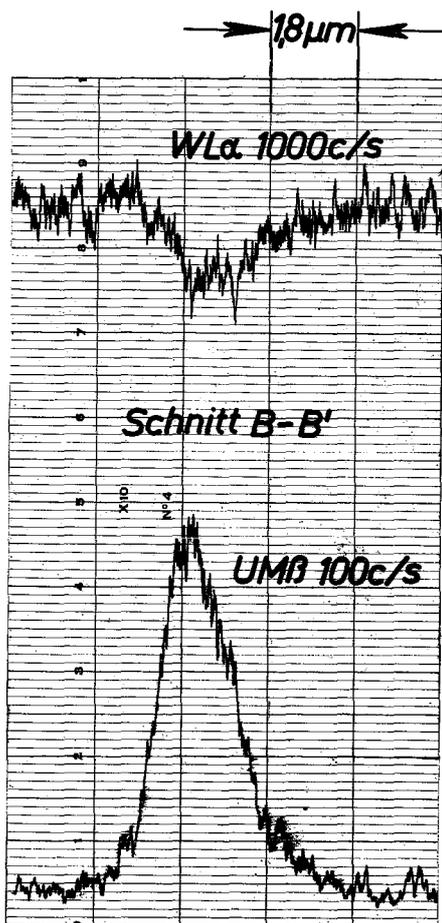
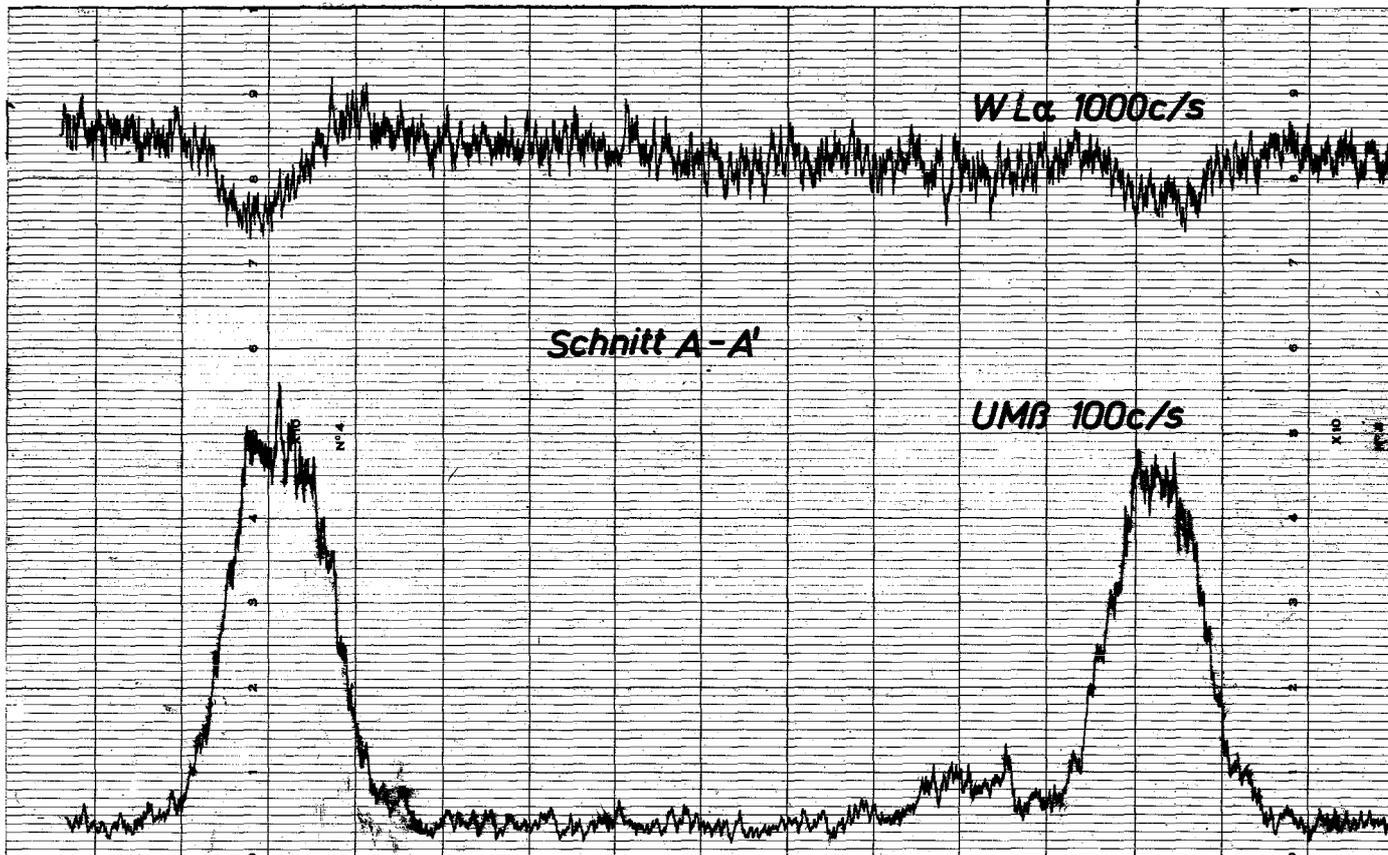


Bild 16