

*Karlsruhe*

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

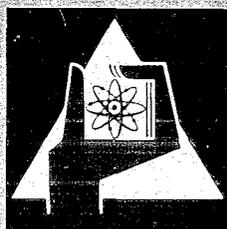
November 1969

KFK 1086

Institut für Material- und Festkörperforschung

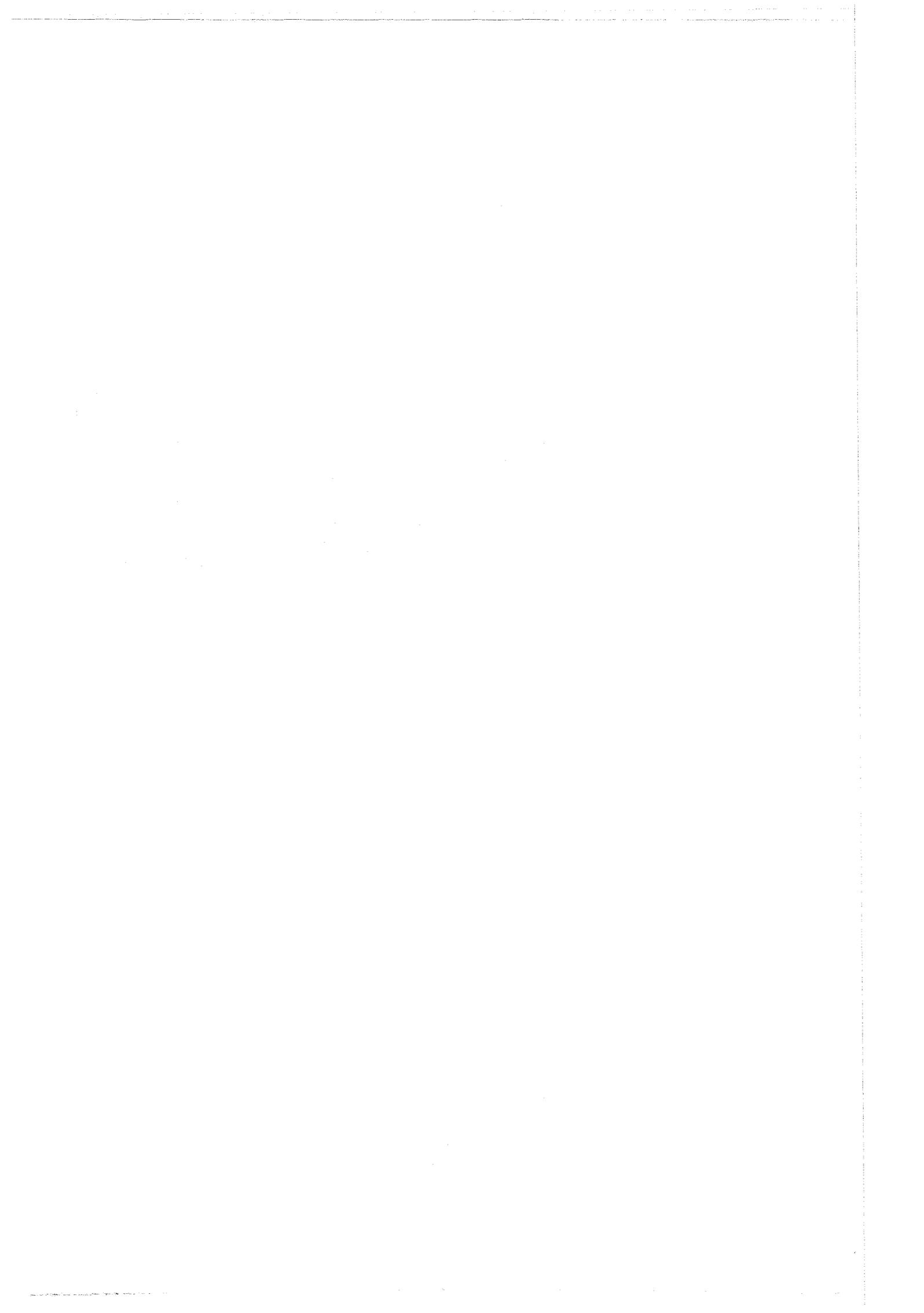
Vergleich von Lang- und Kurzzeitverträglichkeitsuntersuchungen  
an UN und  $\text{UO}_2$

O. Götzmann, W. Hein



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

November 1969

KFK 1086

Institut für Material- und Festkörperforschung

Vergleich von Lang- und Kurzzeitverträglichkeitsuntersu-  
chungen an UN und  $UO_2$

von

O. Götzmann, W.Hein

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

14.11.1969



## Kurzfassung

Es wurden Verträglichkeitsuntersuchungen an den Hüllwerkstoffen Reinvanadin, VTi5Nb2o, VTi1o, VTi2o, austenitischem Stahl (XCrNiTi 18/9), Incoloy 8oo (Nicrofer), Inconel 625 und Inconel 718 mit den Kernbrennstoffen UN und UO<sub>2</sub> durchgeführt. Die Glühtemperaturen lagen bei 76o ° und 8oo °C; die Glühdauer erstreckte sich über 1000 h. Das Verhalten der einzelnen Verträglichkeitssysteme wurde beschrieben und mit Ergebnissen aus früheren, systematischen Verträglichkeitsuntersuchungen, bei denen die Glühzeiten höchstens 144 h betrugten, verglichen. Die Folgerungen über das Verträglichkeitsverhalten der Systeme, die aus den Kurzzeitglühungen gezogen wurden, konnten durch diese Versuche im wesentlichen bestätigt werden. Lediglich Incoloy 8oo (Nicrofer) verhielt sich mit beiden Kernbrennstoffen anders als erwartet.

## Abstract

Compatibility tests were performed on the cladding materials Vanadium, VTi5Nb2o, VTi1o, VTi2o, stainless steel (XCrNiTi 18/9), Incoloy 8oo (Nicrofer), Incoloy 625 and Inconel 718 with the nuclear fuels UN and UO<sub>2</sub>. The test temperatures were at 76o ° and 8oo °C, and the annealing time was 1000 h. The behaviour of the different compatibility couples is described and compared to the results of former, more systematic compatibility tests where the annealing times were a maximum of 144 h. The conclusions drawn from those short-time-test results for the compatibility behaviour of the different systems could be supported by these investigations fairly well. Only the results of Incoloy 8oo (Nicrofer) with UN as well as UO<sub>2</sub> differed from those that were expected.



## I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
Vanadinwerkstoffe/UN	1 - 2
Eisen-Nickel-Chromlegierungen/UN	2 - 3
Vanadinwerkstoffe/UO <sub>2</sub>	3
Eisen-Nickel-Chromlegierungen/UO <sub>2</sub>	4
Schlußbetrachtung	4 - 5
Literatur	6
Tabellen und Bilder	7 - 10



Es war das Ziel dieser Arbeit, Aussagen über die Verträglichkeit, die aufgrund von Kurzzeitversuchen (bis 144 h) gemacht wurden, mit Ergebnissen aus Langzeituntersuchungen zu vergleichen. Die Kurzzeituntersuchungen wurden an anderer Stelle schon beschrieben [1]. Die Art der Versuchsdurchführung und die Materialkombinationen waren auch hier die gleichen wie in [1]. Die Proben bestanden aus Hüllmaterialnäpfchen, in die der Brennstoff eingepreßt wurde. Anschließend wurden die Näpfchen mit einem Stöpsel verschlossen und in Quarzampullen unter Vakuum eingeschmolzen. Die Glühungen fanden bei 760 °C und 800 °C über 1000 h statt. Untersucht wurden als Hüllwerkstoffe Reinvanadin, die Vanadintitanlegierungen VTi10, VTi20 und VTi5Nb20, die Eisenbasislegierungen XCrNiTi18/9 (V2A-Typ) und Nicrofer (Incoloy 800) und die Nickelbasislegierungen Inconel 625 und Inconel 718. Als Brennstoffe wurde pulverisiertes UO<sub>2</sub> und UN mit einer Körnung von 40 - 60 µm verwendet. Die Präparation der geglühten Proben zur Auswertung und die Auswertung selbst sind ebenfalls in [1] schon beschrieben worden.

Die Ergebnisse sind in den beiden Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Es hat sich gezeigt, daß zum Teil auch bei den in [1] als Verträglichkeitsgrenzen definierten Temperaturen und zum Teil sogar darunter Wechselwirkungen auftreten.

#### Vanadinwerkstoffe/UN

Die bei den Systemen Vanadinwerkstoffe/UN gefundene Oxydation des UN hat wahrscheinlich keine schädliche Bedeutung für die Betriebseignung dieser Systeme. Sie ist auch bei den Kurzzeitversuchen beobachtet worden. Auch die schwachen Titananreicherungen in der Hülle, die auf eine Stickstoffdiffusion hindeuten, sind in dem auftretenden Ausmaß für die Hüllmaterialstabilität wahrscheinlich noch nicht kritisch. Die Anreicherungen sind vermutlich stickstoffhaltige, kohärente Ausscheidungen im Vanadintitanmischkristall aufgrund der hohen Affinität von Titan zum Stickstoff. Zu neuen Phasen ist es unter den verwendeten Versuchsbedingungen noch nicht gekommen. Die Urandiffusion in die Hülle, die im System VTi20/UN beobachtet wurde,

ist bei 760 °C nach 1000 h sehr gering. Eine Uranintensität war mit der Mikrosonde bis max. 10 µm nachweisbar. Die Anfangsuranintensität, das entspricht der max. Urankonzentration in der Hülle, war ebenfalls sehr gering. Es ist aus diesem Grund nicht anzunehmen, daß während einer Betriebsdauer von ca. 10 000 h eine Diffusion von Uran weiter als etwa 50 µm stattfindet.

Die Ergebnisse, die mit den 1000 h-Versuchen erhalten wurden, machen keine Korrektur der Verträglichkeitsgrenzen notwendig, die aufgrund von Kurzzeitversuchen für die Vanadinwerkstoffe mit UN angegeben wurden.

#### Eisen-Nickel-Chromlegierungen/UN

Wie auch schon bei den früheren Untersuchungen [1] wurde bei diesen Verträglichkeitssystemen keine Oxydation des UN beobachtet. Eine Urandiffusion in die Hülle konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Vereinzelt Titanausscheidungen traten bei allen vier Legierungen auf, die im allgemeinen nicht Wechselwirkungerscheinungen zwischen den Hüllmaterialien und dem UN darstellen. Nur beim Nicrofer konnte eine deutliche Zone feiner Titanausscheidungen ( $\ll 1 \mu\text{m}$ ) beobachtet werden, die ähnlich wie in [1] als Folge der Stickstoffdiffusion in die Hülle gedeutet wird. Neben diesen feinen Titanausscheidungen wurden noch in den Korngrenzen chromreiche Ausscheidungen ( $\sim 1 \mu\text{m}$  dick) gefunden. Bei den Untersuchungen bei kürzeren Zeiten und höheren Temperaturen [1] wurden die chromreichen Ausscheidungen nicht festgestellt.

Beim Inconel 718 war an der Phasengrenze auch keine Reaktionszone aufgetreten, doch fand bei 800 °C eine Diffusion von Hüllmaterial entlang den Oberflächen der UN-Partikel statt. Diese Hüllmaterialdiffusion konnte auch bei den Kurzzeitversuchen beobachtet werden. Sie nahm jedoch nur ein kleines Ausmaß an und wurde deshalb nicht als kritisch angesehen. Auch nach 1000 h

blieb diese Diffusion beschränkt auf 30  $\mu\text{m}$  von der Phasengrenze. Der Hüllmaterialabtrag betrug an einzelnen Stellen höchstens 5  $\mu\text{m}$ . Eine Beeinträchtigung des Betriebsverhaltens ist dadurch wohl nicht zu erwarten.

Bei beiden Inconel-Typen wurden außer Stellen mit Titan-Anreicherung auch solche mit Niobanreicherungen gefunden, zum Teil befanden sich diese Anreicherungen an der gleichen Stelle. Von diesen Ausscheidungen ist anzunehmen, daß sie Wechselwirkungserscheinungen zwischen UN und dem Hüllmaterial darstellen, da sie in der Nähe der Phasengrenze deutlich stärker auftraten. Härtemessungen ergaben jedoch keinen Anstieg oder Abfall der Härte in der phasengrenznahen Zone oder über den Hüllquerschnitt.

#### Vanadinwerkstoffe/ $\text{UO}_2$

Zwischen Reinvanadin und  $\text{UO}_2$  trat bei 800  $^\circ\text{C}$  während der 1000 h ein mit den verwendeten Untersuchungsmethoden erkennbarer Reaktionseffekt nicht auf.

Beim System VTi5Nb20/ $\text{UO}_2$ , das ebenfalls bei 800  $^\circ\text{C}$  geglüht wurde, konnten schwache Titanseigerungen in der Hülle in Phasengrenznähe festgestellt werden. Sonst traten keine Wechselwirkungen auf. Die beiden anderen Vanadinlegierungen VTi10 und VTi20 wurden nur bei 760  $^\circ\text{C}$  geglüht. Eine Titanseigerung in der Hülle war nur bei VTi10 erkennbar. Ansonsten konnten bei beiden Legierungen keine Wechselwirkungen festgestellt werden.

Die angegebenen Verträglichkeitsgrenzen [1] brauchen aufgrund dieser Ergebnisse nicht revidiert zu werden.

Wieweit die schwachen Titanseigerungen einen Einfluß auf das Betriebsverhalten der Hülle ausüben konnte mit den verwendeten Untersuchungsmethoden nicht ermittelt werden. Dazu wären Festigkeitsuntersuchungen an den Hüllmaterialien notwendig.

### Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen/UO<sub>2</sub>

Zwischen Stahl vom Typ V2A und UO<sub>2</sub> fand bei 800 °C während 1000 h praktisch keine Reaktion statt. Nur vereinzelt waren Titanausscheidungen zu erkennen, die aber unregelmäßig verstreut über dem Hüllmaterial lagen und deshalb nicht als Wechselwirkungsprodukte angesehen werden.

Zwischen Nicrofer und UO<sub>2</sub> trat bei 800 °C während 1000 h dagegen eine erkennbare Reaktion auf. An der Phasengrenze entstand eine 2 - 4 µ breite Reaktionszone aus Titan- und Chromprodukten. Auch entlang den Korngrenzen des Hüllmaterials waren bis zu einer Tiefe von 300 µm chromreiche Ausscheidungen zu sehen.

Beim Inconel 718 war in der Hülle entlang der Phasengrenze eine Porenzone (2 - 3 µ) und in der Keramik eine Zone (3 µ) von eindiffundiertem Hüllmaterial entstanden.

Die früher angegebenen Verträglichkeitsgrenzen [1] für die Hüllwerkstoffe V2A-Stahl und Inconel 718 werden durch die Ergebnisse dieser Untersuchung nicht berührt. Die Wechselwirkungen, die zwischen Nicrofer und UO<sub>2</sub> bei 800 °C auftraten, dürften jedoch für die Verträglichkeit nicht mehr tolerierbar sein. Die vergleichbaren früheren Untersuchungen wurden bei höheren Temperaturen durchgeführt (1100 °C). Dort war an der Phasengrenze und als Ausscheidungen in der Hülle nur ein titanhaltiges Reaktionsprodukt zu erkennen; eine chromreiche Phase konnte nicht gefunden werden.

### Schlußbetrachtung

Im wesentlichen sind die Ergebnisse aus den Kurzzeitversuchen durch die Langzeitglühungen bestätigt worden. Nur in Bezug auf das Verhalten von Nicrofer (Incoloy 800-Typ) scheinen die Ergebnisse der Kurzzeitversuche nicht zu den

richtigen Folgerungen geführt zu haben. Sowohl im System Nicrofer/ $UO_2$  wie auch im System Nicrofer/UN kam es zu einer nennenswerten Reaktion mit Chrom. Die Reaktionsprodukte lagen als Ausscheidung entlang den Korngrenzen im Hüllmaterial und an der Phasengrenze vor. Feine Titanausscheidungen im Korn des Hüllmaterials konnten daneben noch bei den Proben Nicrofer/UN beobachtet werden. Bei den Kurzzeitversuchen, die alle bei höheren Temperaturen stattfanden ( $900^\circ - 1100^\circ C$ ), wurden keine chromhaltigen Reaktionsprodukte gefunden. Hier traten nur titanhaltige Reaktionsprodukte auf, die in beiden Systemen als Ausscheidungen im Korn und an den Korngrenzen zu erkennen waren. Das unterschiedliche Verhalten bei höheren und tieferen Temperaturen läßt sich eventuell darauf zurückführen, daß bei der tieferen Temperatur der Stickstoff bez. der Sauerstoff im wesentlichen entlang den Korngrenzen in die Hülle diffundiert ist. Dort war das Angebot an Titan zu gering, so daß eine Chromreaktion stattfinden konnte. Bei der höheren Temperatur diffundierte der Sauerstoff bez. der Stickstoff im wesentlichen durch das Hüllmaterialgitter und die Beweglichkeit des Titans war groß genug, daß auch in den Korngrenzen ein höheres Angebot an Titan vorlag. Wegen der höheren Affinität des Titans zu Stickstoff und Sauerstoff kam es dann ausschließlich zu einer Titanreaktion, die nicht als besonders kritisch betrachtet worden ist. Die Reaktionen mit Chrom, die in beiden Systemen nach der thermodynamischen Abschätzung eigentlich nicht stattfinden sollten, werden auf einen überschüssigen Sauerstoffbez. Stickstoffanteil zurückgeführt.

Literatur

- [1] O. Götzmann, F. Thümmler,  
6. Plansee Seminar 1968  
p. 439

	Vers.Temp.	UN-Oxyd	U-Diff.	Reaktionszone	Ausscheidungen	Vertrgl.Grenze aus Kurzzeitvers.
Vanadin	760 °C	6-10 μ		-	-	1100 °C
VTi5Nb2o	760 °C 800 °C	4-5 μ		-	-	850 °C
VTi1o	760 °C	3-4 μ		-	Ti schwach	800 °C
VTi2o	760 °C	5 μ	5-10 μ	-	Ti schwach	750 °C
X1o CrNiTi 18/9 (V2A)	760 °C 800 °C	- -	- -	- -	vereinzelt Ti vereinzelt	1200 °C
Nicrofer (Incoloy 8oo)	760 °C 800 °C	- -	- -	- -	im Korn: 90 μm (Ti) in Korngrenzen: 200 μm (Cr)  im Korn: 150 μm (Ti) in Korngrenzen: 300 μm (Cr)	1150 °C
Inconel 625	760 °C 800 °C	- -	- -	- -	Ti + Nb vereinzelt	850 °C
Inconel 718	760 °C 800 °C	- -	- -	- (Hüllmaterial in Keram. 30 μ)	Nb + Ti vereinzelt	950 °C

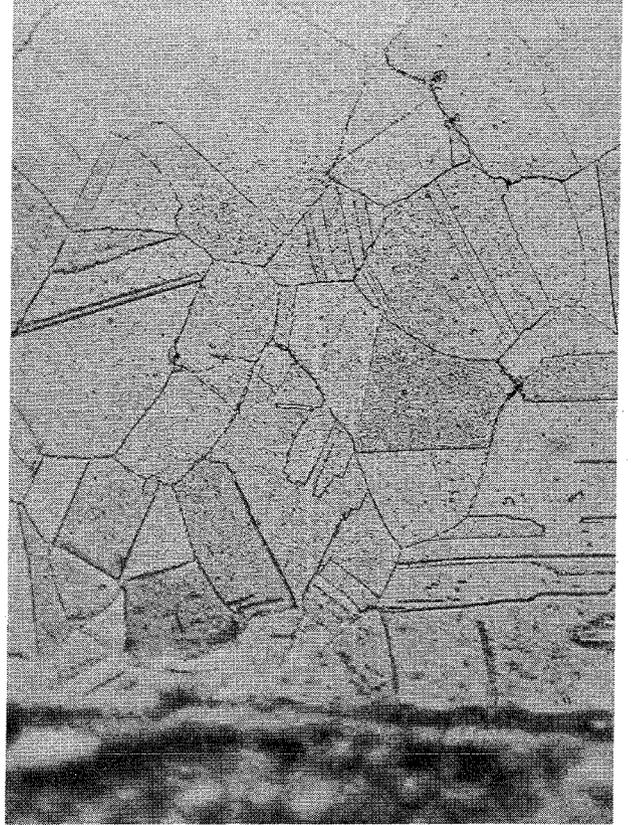
Wechselwirkungen der Hüllmaterialien mit UN bei 760 °C bez. 800 °C  
während 1000 h.

	Vers.Temp.	U-Diff.	Reaktionszone	Ausscheidungen	Vertrgl.Gr.aus Kurzzeitvers.
Vanadin	800 °C	-	-	-	1500 °C
VTi5Nb2o	800 °C	-	-	Ti schwach	1500 °C
VTi1o	76o °C	-	-	Ti schwach	1500 °C
VTi2o	76o °C	-	-	Ti schwach	75o °C
X1oCrNiTi 18/9 (V2A)	800 °C	-	-	Ti vereinzelt	1300 °C
Nicrofer (Incoloy 8oo)	800 °C	-	2-4 µm	100 µm (Cr) Ti vereinzelt	1300 °C
Inconel 718	800 °C	-	2 µ (Nb+Ti) (Hüllmaterial in Keramik)	Nb+Ti vereinzelt	1300 °C

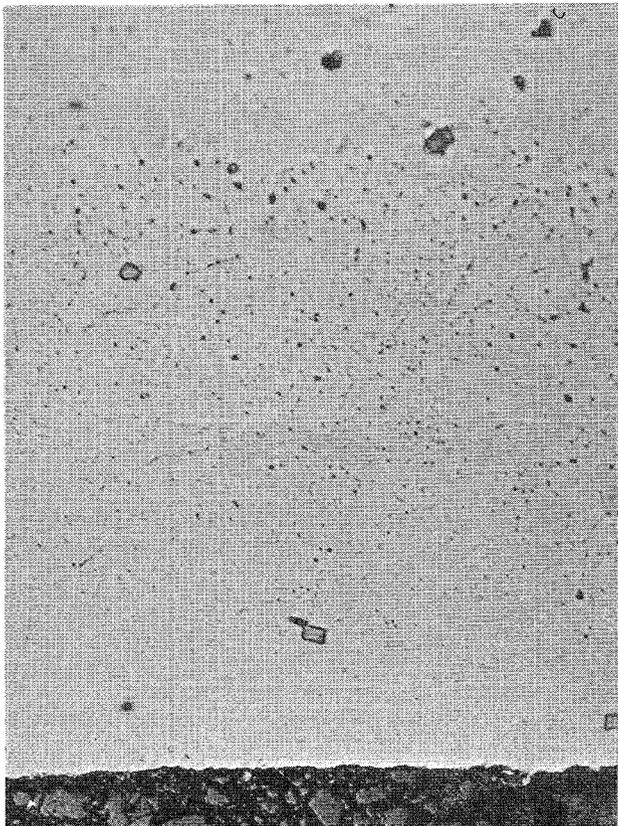
Wechselwirkungen der Hüllmaterialien mit  $UO_2$  bei 760 ° bez. 800 °C  
während 1000 h.



500 x



500 x



500 x

Nicrofer/UN

links oben: 760 °C/1000 h  
(geätzt)

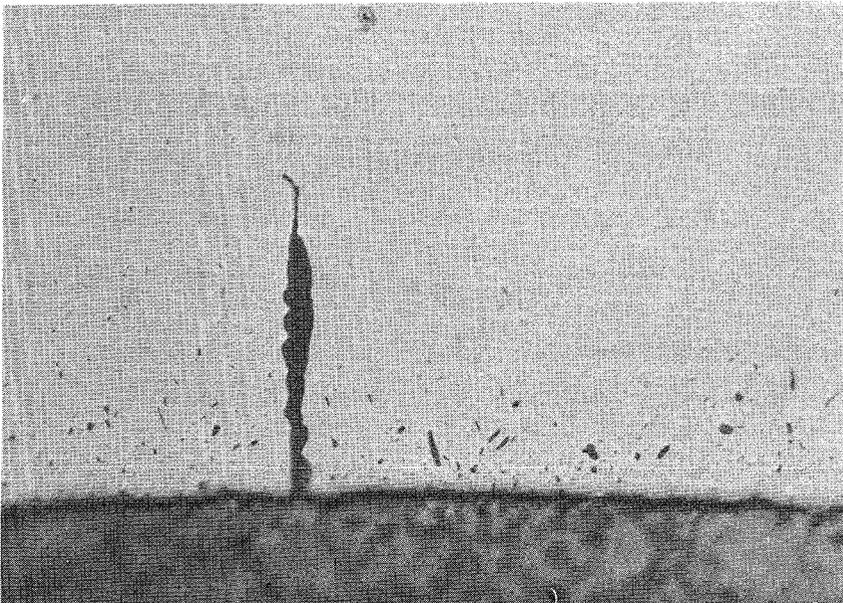
rechts oben: 800 °C/1000 h  
(geätzt)

links: 900 °C/144 h  
(ungeätzt)



500 x

Nicrofer/ $UO_2$   
800 °C/1000 h  
(geätzt)  
mit Cr-Ausscheidungen



500 x

Nicrofer/ $UO_2$   
1100 °C/144 h  
(ungeätzt)  
mit Ti-Ausscheidungen