

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

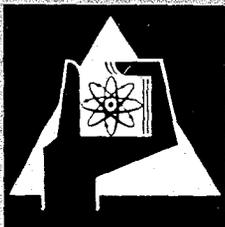
Mai 1969

KFK 979
EUR 3967 d

Institut für Material- und Festkörperforschung

Verträglichkeitsuntersuchungen mit simulierten Spaltprodukten an
nichtrostendem Stahl und Molybdän, mit und ohne Gegenwart von UO_2

P. Hofmann, F. Thümmeler, H. Wedemeyer



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE

Mai 1969

KFK 979

EUR 3967 d

Institut für Material- und Festkörperforschung

Verträglichkeitsuntersuchungen mit simulierten
Spaltprodukten an nichtrostendem Stahl und
Molybdän, mit und ohne Gegenwart von UO₂

von

P.Hofmann, F.Thümmler, und H.Wedemeyer

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

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

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1. Einleitung
2. Experimentelles
 - 2.1 Ausgangssubstanzen
 - 2.2 Versuchsdurchführung
 - 2.2.1 Versuche mit Hüllmaterial plus Spaltprodukte plus Kernbrennstoff
 - 2.2.2 Versuche mit Alkali- und Erdalkaliverbindungen und rostfreiem Stahl
 - 2.2.3 Versuche mit rostfreiem Stahl und CO_2
3. Ergebnisse
 - 3.1 Verträglichkeit des rostfreien Stahles mit CO_2
 - 3.2 Verträglichkeit des rostfreien Stahles mit den Alkali- und Erdalkaliverbindungen
 - 3.2.1 $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{V2A, V4A}$
 - 3.2.2 $\text{SrO} + \text{V2A, V4A}$
 - 3.2.3 $\text{SrCO}_3 + \text{V2A, V4A}$
 - 3.3 Die Bedeutung des Sauerstoffes bei der Verträglichkeit von rostfreiem Stahl mit Cs und Sr
 - 3.4 Verträglichkeit zwischen den Hüllmaterialien und Spaltprodukten in Gegenwart des Kernbrennstoffes
 - 3.4.1 Allgemeine Ergebnisse

- 3.4.2 $\text{UO}_2 + \text{V4A (Mo)} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$
- 3.4.3 $\text{UO}_2 + \text{V4A (Mo)} + \text{SrO}$
- 3.4.4 $\text{UO}_2 + \text{V4A (Mo)} + \text{CeO}_2$
- 3.4.5 $\text{UO}_2 + \text{V4A (Mo)} + \text{ZrO}_2$
- 3.4.6 $\text{UO}_2 + \text{V4A (Mo)} + \text{Mo}$
- 3.4.7 $\text{UO}_2 + \text{V4A (Mo)} + \text{Pd}$
- 3.5 Verträglichkeitsuntersuchungen mit mehreren simulierten Spaltprodukten gleichzeitig
 - 3.5.1 Allgemeine Ergebnisse
 - 3.5.2 $\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SrO}$
 - 3.5.3 $\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Mo} + \text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Cs}_2\text{CO}_3$
- 4. Schlußbetrachtung
- 5. Literaturverzeichnis
- 6. Anhang: Tabellen, Schliffbilder, Röntgendiagramme

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, festzustellen, unter welchen Glühbedingungen simulierte metallische Spaltprodukte die Verträglichkeit des UO_2 mit nichtrostendem Stahl und Molybdän beeinträchtigen.

Hierzu wurden Untersuchungen an Pulvermischungen von Kernbrennstoff (UO_2), Hüllmaterialien (Mo, rostfreier Stahl: V2A entspricht Typ 321 SS und V4A entspricht Typ 316L SS) und verschiedenen simulierten Spaltprodukten (Cs_2CO_3 , SrO, CeO_2 , ZrO_2 , Mo und Pd) vorgenommen. Ähnliche Untersuchungen erfolgten an rostfreiem Stahl mit den Alkali- und Erdalkaliverbindungen ohne Gegenwart von UO_2 . Infolge der Verwendung von Cäsiumkarbonat (Cs_2CO_3) anstelle der schwer handhabbaren Cäsiumoxide (Cs_2O , Cs_2O_2 , Cs_2O_3) mußten zusätzliche Untersuchungen mit rostfreiem Stahl und Kohlendioxid durchgeführt werden. Verträglichkeitsuntersuchungen mit nichtmetallischen Spaltprodukten, wie z.B. Jod und Tellur, wurden nicht durchgeführt.

Die Pulvermischungen wurden zu Pellets verpreßt und in offenen und teilweise in geschlossenen Vakuumsystemen geglüht. Die Glühtemperaturen variierten zwischen 750 und 1250°C, die Glühzeiten betragen bis zu 1000 h. Einige Untersuchungen wurden bei Atmosphären- und auch bei Überdruck (Schutzgas)-durchgeführt, um den Einfluß des Druckes auf bestimmte Reaktionen erkennen zu können.

Bei Gegenwart von Cäsiumkarbonat in den Pulvermischungen fanden schon bei 750°C starke Reaktionen zwischen diesem und nichtrostendem Stahl statt, wobei sich Cäsiumchromate bildeten. Wahrscheinlich finden schon bei wesentlich tieferen Temperaturen solche Reaktionen statt. Durch die Reaktion der Cäsiumverbindungen mit einer Legierungskomponente des rostfreien Stahles (Cr), bildete sich aus dem Austenit teilweise Ferrit (α -Fe bzw. ein ferritischer Mischkristall). Bei Einwirkung von SrO blieb der Austenit jedoch vollständig erhalten. Bei allen anderen

simulierten Spaltprodukten (CeO_2 , ZrO_2 , Pd, Mo) sind erst bei Temperaturen über 1000°C Reaktionen mit dem Kernbrennstoff und Hüllmaterial eingetreten.

Als hauptsächliche Reaktionsprodukte zwischen den simulierten Spaltprodukten und dem Kernbrennstoff entstanden ab 750°C Strontium- und Cäsiumuranate; außerdem bildeten sich einige sauerstoffreichere Uranoxidphasen wie U_3O_8 , U_4O_9 und $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$. Neben dem SrO und Cs_2CO_3 reagierten noch das CeO_2 und Chrom mit dem UO_2 , wobei zwischen CeO_2 und UO_2 Mischkristallbildung eintrat. Diese war jedoch stets von dritten Substanzen in den Pulvermischungen abhängig, was zur Folge hatte, daß bereits bei $1250^\circ\text{C}/5\text{h}$ Mischkristallbildung nachweisbar war.

Die Untersuchungen von rostfreiem Stahl mit CO_2 ergaben, daß bei allen Glühtemperaturen (800°C , 1000°C) und Glühzeiten (1h bis 1000 h) Reaktionen stattfanden, wobei sich vorwiegend Spinelle (FeCr_2O_4 , Fe_3O_4) bildeten. Außerdem wurden in den meisten Fällen beträchtliche Mengen Ferrit gefunden. Bei allen Systemen in Gegenwart von Cs_2CO_3 , besonders aber in den geschlossenen, waren zusätzliche Reaktionsprodukte durch die oxidierende Atmosphäre des CO_2 zu erwarten und sind auch festgestellt worden (FeCO_3 , NiCO_3 , Cr_2C_6). Es ist deshalb anzunehmen, daß einige Reaktionsprodukte, die in geschlossenen Systemen gefunden wurden, in offenen nicht oder viel schwächer auftreten. Eine grundsätzliche Veränderung des Verhaltens durch das aus dem Cs_2CO_3 freigesetzte CO_2 wurde jedoch nicht festgestellt, insbesondere ist anzunehmen, daß der Ferrit nicht nur durch Einwirkung des CO_2 entstanden ist.

Beim gleichzeitigen Zusammentreffen mehrerer Spaltproduktoxide in den Pulvermischungen wurden hauptsächlich Reaktionen zwischen diesen beobachtet. Die dabei am stärksten auftretenden

Reaktionsprodukte waren SrZrO_3 ($1000^\circ\text{C}/5\text{h}$), $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($1000^\circ\text{C}/5\text{h}$), $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ ($1250^\circ\text{C}/5\text{h}$), SrCeO_3 ($1250^\circ\text{C}/5\text{h}$) und Cs_2MoO_4 ($750^\circ\text{C}/5\text{h}$). Daneben wurde das Auftreten weiterer Reaktionsprodukte festgestellt, die teilweise nicht identifiziert werden konnten. Es liegen Anzeichen dafür vor, daß einige Reaktionen bei Anwesenheit von Edelmetallen (Pd) rascher verlaufen.

Es ist nicht anzunehmen, daß nach einer Glühzeit von 25 h bei 1250°C allgemein der Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

Abstract

It was the object of this work to establish the annealing conditions under which simulated metallic fission products will affect the compatibility of UO_2 with stainless steel and molybdenum.

In pursuance of this objective investigations were made on powder mixtures of nuclear fuels (UO_2), cladding materials (Mo, stainless steel V2A corresponding to Typ 321 SS, V4A corresponding to Typ 316L SS) and on various simulated fission products (Cs_2CO_3 , SrO, CeO_2 , ZrO_2 , Mo, Pd). Similar studies were conducted on stainless steel in respect of alkali compounds and alkaline earth compounds in the absence of UO_2 . Due to the employment of cesium carbonate (Cs_2CO_3) instead of cesium oxides (Cs_2O , Cs_2O_2 , Cs_2O_3) which are difficult to handle, additional investigations had to be carried out on stainless steel and carbon dioxide. Compatibility investigations on non - metallic fission products, such as iodine and tellurium, were not carried out.

The powder mixtures were pressed into pellets and annealed in open and partly in closed vacuum systems. Annealing temperatures ranged from $750^\circ C$ to $1250^\circ C$, whereas the annealing durations came up to 1000 h. Some investigations were carried out at atmospheric pressure and at gauge pressure (cover gas) in order to get information on the influence exerted by pressure on certain reactions.

When cesium carbonate was present in the powder mixtures vigorous reactions between this compound and stainless steel took already place at $750^\circ C$ and cesium chromates were formed. It is probable that similar reactions even occur at considerably lower

temperatures. The reaction of cesium compounds with an alloy component of stainless steel (Cr) partly caused the formation of a ferrite (α -Fe and a ferritic mixed crystal) from the austenite. However, the austenite was completely preserved under the action of SrO. For all remaining simulated fission products (CeO_2 , ZrO_2 , Pd, Mo) reactions with the nuclear fuel and cladding material only occurred at temperatures over 1000°C .

Strontium- and cesium uranates were the principal products formed at 750°C and higher temperatures by the reaction between the simulated fission products and the nuclear fuel. Some uranium oxide phases with higher oxygen content, such as U_3O_8 , U_4O_9 and $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ were formed in addition.

Apart from SrO and Cs_2CO_3 another reaction took place between CeO_2 and chromium on the one hand and UO_2 on the other with mixed crystals being formed by CeO_2 and UO_2 . However, the formation of mixed crystals always depended on the presence of third substances in powder mixtures and, consequently, mixed crystals could already be observed at $1250^\circ\text{C}/5\text{h}$.

The examinations of stainless steel containing CO_2 yielded that for any annealing temperatures (800°C , 1000°C) and durations (1h up to 1000h) reactions took place and that above all spinels (FeCr_2O_4 ; Fe_3O_4) were formed. In addition, considerable quantities of ferrite were found in most cases. In the presence of Cs_2CO_3 additional reaction products (FeCO_3 , NiCO_3 , Cr_2C_6) could be anticipated and ultimately detected in all

systems, particularly in closed systems. It can be admitted therefore that some reaction products found in closed systems do not occur at all or at least in much smaller quantities in open systems. However, a fundamental change in behavior as a result of CO_2 release from Cs_2CO_3 could not be observed, and it is justified to suppose that the ferrite was not exclusively formed by the action of CO_2 .

In case that several fission-product oxides were simultaneously contained in the powder mixtures the majority of reactions observed took place between these oxides. The predominant reaction products were SrZrO_3 ($1000^\circ\text{C}/5\text{h}$), $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ZrO}_2$ ($1000^\circ\text{C}/5\text{h}$), $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ ($1250^\circ\text{C}/5\text{h}$), SrCeO_3 ($1250^\circ\text{C}/5\text{h}$), and Cs_2MoO_4 ($750^\circ\text{C}/5\text{h}$). Besides, other reaction products occurred which partly could not be identified. There is some indication that certain reactions are accelerated by the presence of noble metals (Pd).

It is not probable that following a 25 h annealing duration at 1250°C the equilibrium was generally reached.

Résumé

Le présent travail avait pour objet d'établir les conditions de recuit dans lesquelles les produits métalliques simulés de fission influenceront la compatibilité de l' UO_2 avec l'acier inoxydable et le molybdène.

Pour arriver à ce but on a fait des études sur des mélanges de poudre composés de combustibles nucléaires (UO_2), de matériaux de gaine (Mo, acier inoxydable V2A égal à Typ 321 SS, V4A égal à Typ 316L SS) et de différents produits simulés de fission. (Cs_2CO_3 , SrO, CeO_2 , ZrO_2 , Mo et Pd). Des études semblables ont été effectuées sur l'acier inoxydable par rapport aux composés alcalins et alcalino-terreux en absence de UO_2 . En raison de l'emploi du carbonate de césium (Cs_2CO_3) au lieu des oxydes de césium difficiles à manipuler (Cs_2O , Cs_2O_2 , Cs_2O_3) des examens complémentaires sur l'acier inoxydable et l'anhydride carbonique furent nécessaires.

Des études de compatibilité portant sur des produits de fission non-métalliques, p.ex. l'iode et le tellurium, n'ont pas été effectuées.

Les mélanges de poudre furent comprimés en pastilles et recuits dans des systèmes de vide ouverts ou fermés. Les températures de recuit s'étendaient de $750\text{ }^{\circ}C$ à $1250\text{ }^{\circ}C$, pendant que les temps de recuit duraient jusqu'à 1000 h. Quelques examens furent effectués à la pression atmosphérique, d'autres à la surpression (gaz protecteur) afin de pouvoir déterminer l'influence de la pression sur certaines réactions.

Dans le cas où les mélanges de poudre contenaient du carbonate de césium des réactions vigoureuses se sont déjà produites à 750°C entre le carbonate et l'acier inoxydable résultant dans la formation de chromates de césium. Il est probable que de telles réactions aient déjà lieu aux températures beaucoup plus basses. A la suite de la réaction des composés du césium avec un composant d'alliage de l'acier inoxydable (Cr) l'austénite se transforme partiellement en ferrite (ferrite- α ou crystal mixte ferritique). Cependant, sous l'influence de SrO l'austénite complètement conservée. Pour le reste des produits simulés de fission (CeO_2 , ZrO, Pd, Mo) les réactions avec le combustible et le matériel de gaine ne se sont produites qu'aux températures de plus de 1000°C.

Les uranates de strontium et de césium furent les principaux produits formés à partir de 750°C par la réaction intervenant entre les produits simulés de fission et le combustible. En outre quelques phases d'oxydes d'uranium plus riches en oxygène, comme par exemple U_3O_8 , U_4O_9 et U_3O_7 -B, furent formées.

Outre la réaction entre le SrO et le Cs_2CO_3 il y avait une réaction entre le CeO_2 et le chrome d'une part et l' UO_2 d'autre part avec une formation de cristaux mixtes par le CeO_2 et l' UO_2 qui dépendait, cependant, toujours d'autres substances présentes dans les mélanges de poudre. Par conséquent, la formation de cristaux mixtes pouvait déjà être observée à 1250°C/5h.

Les examens faits sur l'acier inoxydable contenant du CO_2 ont montré que des réactions avaient lieu à toute température de recuit (800°C , 1000°C) et pendant tous les temps de recuit (1h jusqu'à 100h) et que les spinelles (FeCr_2O_4 , Fe_3O_4) furent dominantes parmi les produits ainsi formés. En plus, des quantités considérables en ferrite furent trouvées dans la plupart des ca. En présence de Cs_2CO_3 on attendait pour tous les systèmes, en particulier pour les systèmes fermés, des produits supplémentaires de réaction formés par l'atmosphère oxydante du CO_2 , et en effet ces produits pouvaient être détectés (FeCO_3 , NiCO_3 , Cr_{23}C_6). On en conclut que quelques produits de réaction intervenant dans les systèmes fermés n'apparaissent ou point ou dans une mesure assez réduite dans les systèmes ouverts. Cependant, on n'observait pas de changement fondamental dans le comportement à la suite du dégagement du CO_2 à partir du Cs_2CO_3 et il est raisonnable d'admettre que le ferrite ne fut pas exclusivement formé par l'influence du CO_2 .

En présence simultanée de plusieurs oxydes de produits de fission dans les mélanges de poudre on observait le plus souvent que des réactions intervenaient entre ceux-ci. Les produits de réaction le plus fréquents furent SrZrO_3 ($1000^\circ\text{C}/5\text{h}$), $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($1000^\circ\text{C}/5\text{h}$), $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ ($1250^\circ\text{C}/5\text{h}$), SrCeO_3 ($1250^\circ\text{C}/5\text{h}$) et Cs_2MoO_4 ($750^\circ\text{C}/5\text{h}$). En outre, l'apparition d'autres produits de réaction fut observée qui en partie ne se prêtaient pas à une identification. Il existe des indications pour une vitesse accélérée de certaines réactions en présence de métaux nobles (Pd).

Il est peu probable qu'au bout d'un temps de recuit de 25 heures l'état d'équilibre soit généralement atteint à une température de 1250°C.

1. Einleitung

Der Begriff der Verträglichkeit umfaßt grundsätzlich alle chemischen Wechselwirkungen, die zwischen zwei oder mehreren Stoffen zur Auswirkung kommen, sofern diese Stoffe möglichst ohne Reaktionen und Diffusionen nebeneinander bestehen bleiben sollen.

Die Verträglichkeit von Kernbrennstoffen mit Brennelementhüllwerkstoffen ist ein zentrales Problem für die Lebensdauer von Brennelementen. Da nach hohen Abbränden der Kernbrennstoff durch die entstandenen Spaltprodukte chemisch verändert wird, sind Verträglichkeitstests mit reinem Kernbrennstoff und Hüllwerkstoffen nicht voll ausreichend. Es wurden daher Untersuchungen mit dem Kernbrennstoff bei gemischten Oxiden gemacht, die als Spaltprodukte auftreten.

Für die Untersuchungen wurden folgende Spaltprodukte simuliert:

Ce + Seltene Erden	in Form von	CeO ₂
Pt - Metalle	" " "	Pd
Zr	" " "	ZrO ₂
Mo	" " "	Mo
Cs + Rb	" " "	Cs ₂ CO ₃
Sr + Ba	" " "	SrO

In [44,45,46,51,53] wurden Untersuchungen an bestrahlten UO₂-Proben durchgeführt. Mit Hilfe einer Mikrosonde wurden die Einschlüsse im UO₂ analysiert, und man fand, daß die metallischen Spaltprodukte, mit Ausnahme des Cs₂CO₃ (siehe Seite 4), in der oben angegebenen Form auftraten. Bei den molybdänhaltigen Einschlüssen stellte man fest, daß das Mo als Metall oder als Oxid (MoO₂) auftreten kann. Die Molybdänoxidbildung ist stark von der Stöchiometrie des UO₂ abhängig, und tritt nur bei überstöchiometrischem UO₂ bzw. im Verlauf des Abbrandes infolge Stöchiometrieverschiebung auf.

B.T. Brodbury und andere [41, 44, 45, 46, 51, 53] untersuchten Spaltproduktausscheidungen in bestrahltem UO₂ und beobachteten folgendes: An den Korngrenzen bestrahlter UO₂-

Proben wurden Einschlüsse beobachtet, die in allen Fällen Mo, Ru, Tc und Rh enthielten. Bei vielen Einschlüssen wurde auch Ba und Sr neben Zr und Ce gefunden. Zirkonium und Cer wurden immer in Gemeinschaft mit Barium und Strontium beobachtet. Einschlüsse die kein Ba und Sr enthielten, waren frei von Zr. Die Bildung von ZrO_2 wurde in [46] wahrscheinlich gemacht und in einer anderen Arbeit [45] eindeutig bestätigt. Überdies wurde angenommen, daß die Bildung von Erdalkalizirkonaten und Erdalkaliceraten möglich sei. Die Ausscheidung von ZrO_2 aus der UO_2 -Matrix war nach [53] unerwartet, da ZrO_2 mit UO_2 in weiten Bereichen Mischkristalle bilden. In [45] wurde dagegen festgestellt, daß ZrO_2 und CeO_2 im UO_2 bleiben.

Da Zirkonium immer gemeinsam mit Ba und Sr vorkommt, ist anzunehmen, daß sich eine feste Phase aus ZrO_2 und BaO bzw. SrO bildet, etwa $BaZrO_3$ und $SrZrO_3$. Diese Zirkonate sind stabiler als die Ausgangsoxide. Auch falls das ganze BaO und SrO auf diese Weise mit dem ZrO_2 Erdalkalizirkonate bildet, bleibt noch eine beträchtliche Menge ZrO_2 übrig (ZrO_2 entsteht bei der Spaltung von UO_2 in großen Mengen), das dann mit anderen Substanzen reagieren kann.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden mit Pulvermischungen von UO_2 mit den zugesetzten simulierten Spaltprodukten und nichtrostendem Stahlpulver einerseits und Molybdänpulver andererseits durchgeführt. Dadurch konnten größere Berührungsflächen pro Volumeneinheit und größere chemische Umsätze erzielt werden als bei Verwendung von Pellet-Hüllrohr-Kombinationen. Außerdem wurden Versuche mit massivem rostfreiem Stahl (V2A) mit Cs_2CO_3 , SrO und CO_2 durchgeführt.

Die Pulvermischungen wurden kalt gepreßt und im Hochvakuum (10^{-5} Torr) bei Temperaturen von $750^\circ C$ bis $1250^\circ C$ gegläht. Die Untersuchungen mit dem massiven rostfreien Stahl wurden

bei 800°C und 1000°C und Glühzeiten bis 1000 h in einem abgeschlossenen System vorgenommen. Die im Reaktionsraum herrschenden Drücke variierten zwischen 10^{-4} Torr und ungefähr 4 atm.

Die Verträglichkeitsuntersuchungen wurden röntgenographisch und durch Anfertigung von Schlifffbildern ausgewertet. Einige Proben wurden mit der Mikrosonde untersucht, sofern mit Hilfe der Röntgenfeinstrukturanalyse keine Aussagen mehr möglich waren (Substanzen gleicher Kristallstruktur mit ähnlichen Gitterkonstanten, kleine Einschlüsse, Konzentrationsverteilungen).

Weiter wurden, soweit möglich, die temperatur- und druckabhängigen Bildungsenthalpien der Reaktionsprodukte ermittelt, um so eine Aussage zu bekommen, welche Reaktionsprodukte auf Grund ihrer größeren Stabilität wahrscheinlich sind.

2. Experimentelles

2.1 Ausgangssubstanzen

Um einen bestimmten Abbrand zu simulieren, wurden die Einzelmengen und die relativen Gewichtsverhältnisse der Spaltprodukte aus dem Massenspektrum der Spaltung von U^{235} durch thermische Neutronen aus der Nuklidkarte errechnet. Bei einem Abbrand von 10% bis 20% (100 000 bis 200 000 MWd/to) sind die einzelnen Komponenten der Spaltprodukte teils noch in so geringen Mengen vorhanden, daß sie nicht mehr röntgenographisch nachzuweisen sind. Deshalb wurden die Einzelmengen der Spaltprodukte so erhöht, daß die Komponenten mit den geringsten Mengenanteilen (SrO, Pd) mindestens 3,5% der Gesamtmenge betragen.

Die prozentuale Ausbeute der verschiedenen Spaltproduktisotopen (Anzahl der sich bildenden Atome auf 100 gespaltene Spaltstoffatome) bei der Spaltung von U^{235} (Pu^{239}) durch

Neutronen verschiedener Energie ist in Bild 1 als Funktion der Massenzahl dargestellt. Tabelle 1 zeigt ein Beispiel der Spaltproduktverteilung von U^{235} auf die einzelnen Gruppen des periodischen Systems.

Für die hier durchgeführten Verträglichkeitsuntersuchungen wurden die metallischen Spaltprodukte in der in Tabelle 2 angegebenen Weise simuliert. Die Nichtmetalle wie Jod, Brom, Tellur und Selen wurden nicht berücksichtigt.

Aus der Gruppe der Alkalimetalle wurde das Cäsium in Form von Cäsiumkarbonat (Cs_2CO_3) verwendet, da die Cäsiumoxide stark hygroskopisch sind, eine große Affinität zum Sauerstoff besitzen und deshalb schwer zu handhaben sind. Da sich bei der Erwärmung des Cs_2CO_3 Kohlendioxid abspaltet, sind zusätzliche Verträglichkeitsuntersuchungen notwendig, um den Einfluß des CO_2 auf die Bildung der Reaktionsprodukte festzustellen.

Die relativen Gewichtsverhältnisse der einzelnen Komponenten der simulierten Spaltprodukte wurden bei allen Versuchen konstant gehalten; ebenso das Gewichtsverhältnis Spaltstoff (UO_2) zu Hüllmaterial (V4A, Mo), das zwei zu eins betrug. Das Verhältnis Spaltmaterial plus Hüllmaterial zu den simulierten Spaltprodukten ist dadurch über die Versuchsreihe nicht mehr konstant. Daraus folgt auch, daß die Gesamtmenge der Spaltprodukte teilweise größer ist als die Menge an Spaltmaterial. Das hat zur Folge, daß der simulierte Abbrand von Versuch zu Versuch verschieden ist und 20 At. % wesentlich überschreitet.

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Versuche mit Hüllmaterial plus Spaltprodukte plus Kernbrennstoff

Zur Durchführung der Versuche wurden jeweils die Einzelmengen der verschiedenen Substanzen in einer Schwingmühle (System: Spex) gemeinsam gemahlen und gemischt. Das Mischen der Pulver im Taumelmischer erwies sich als ungenügend, da sich die

Substanzen - besonders die hygroskopischen (Cs_2CO_3 , SrO) - zusammenballten und so eine homogene Mischung verhinderten. Die Mengen der einzelnen Substanzen waren z.B. in den Dreistoffsystemen wie folgt verteilt: 50 Gew.-% UO_2 , 25 Gew.-% Hüllmaterial (V4A, Mo) und 25 Gew.-% Spaltprodukt (Cs_2CO_3 , SrO , ZrO_2 , Mo, Pd, CeO_2).

Von jeder Mischung wurden mehrere Pellets von 10 mm Durchmesser und 5 bis 8 mm Höhe hergestellt. Ein Preßling diente zur röntgenographischen Auswertung mit einem Zählrohrgoniometer, der andere zur Anfertigung von Schliffen nach der entsprechenden Glühung. Die Pellets wurden in einer hydraulischen Presse mittels einer zylindrischen Preßform von 10 mm Durchmesser hergestellt. Die Preßbedingungen waren 5t/cm^2 , 20 s, Preßhilfen wurden nicht verwendet.

Die Glühungen wurden in einem Rohrofen in einem einseitig geschlossenen Quarzrohr unter Hochvakuum (ca. 10^{-5} Torr) bei laufender Pumpe durchgeführt. Es wurden jeweils zwei Proben gleicher Mischung in einem Sinterkorrrundschiffchen geglüht. Die Glühtemperaturen und Glühzeiten waren: $750^\circ\text{C}/5\text{ h}$, $1000^\circ\text{C}/5\text{ h}$, $1250^\circ\text{C}/5\text{ h}$ und $1250^\circ\text{C}/25\text{ h}$. Die Glühungen bei 1250°C erfolgten in einem einseitig geschlossenen Sinterkorrrundrohr.

Um den Einfluß der simulierten Spaltprodukte besser erkennen zu können, wurden diese zunächst einzeln und später zusammen dem Kernbrennstoff und Hüllmaterial zugefügt.

Die einzelnen Ansätze waren wie folgt:

- A
1. $\text{UO}_2 + \text{V4A}$
 2. $\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Cs}_2\text{CO}_3; \text{SrO}; \text{ZrO}_2; \text{Mo}; \text{Pd}; \text{CeO}_2$
 3. $\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{ZrO}_2 + \text{Cs}_2\text{CO}_3; \text{SrO}$
 4. $\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{ZrO}_2 + \text{Pd} + \text{Cs}_2\text{CO}_3; \text{SrO}$
 5. $\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{Cs}_2\text{CO}_3; \text{SrO}$
 6. $\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{Pd} + \text{Mo} + \text{Cs}_2\text{CO}_3; \text{SrO}$

B Anstelle von V4A (entspricht 316 L SS) ist Molybdän zu setzen.

In jedem Fall wurden auch Pulveruntersuchungen ohne Spaltprodukte durchgeführt und ausgewertet. Außerdem wurden zum Vergleich Röntgendiagramme der Einzelsubstanzen und der nicht geglühten Probenmischungen aufgenommen.

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde die Probe nach dem Glühen pulverisiert und präpariert. Die Röntgendiagramme wurden mit einem Zählrohrgoniometer bei Raumtemperatur angefertigt. Die dabei verwendete Röntgenstrahlung war im Falle des rostfreien Stahles Cr-Strahlung (20 kV, 20 mA), bei Verwendung von Molybdän Cu-Strahlung (35 kV, 28 mA).

Für die Schlibfbildaufnahmen wurde der zweite geglühte Preßling im Vakuum mit Araldit und anschließend in Plexigum eingebettet. Die Proben wurden unter Wasser oder Petroleum geschliffen und auf einer Pellonscheibe mit Tonerdeemulsion vibrationspoliert. Schwierigkeiten bereiteten dabei die Schlibfbildaufnahmen jener Substanzgemische, in denen hygroskopische Komponenten zugegen waren.

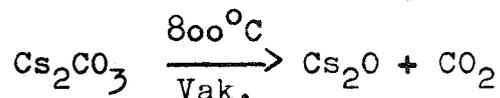
Zur Auswertung der Röntgendiagramme wurden die Lagen der einzelnen Reflexe aus den aus der Literatur bekannten Strukturdaten errechnet, oder - soweit vorhanden - aus der ASTM-Kartei entnommen. Bei der vergleichenden Auswertung wurde als maximale Abweichung in der Lage der Interferenzen ein Wert von $\Delta \vartheta = 15'$ zugelassen.

2.2.2 Versuche mit Alkali- und Erdalkaliverbindungen und rostfreiem Stahl

Bei dieser Versuchsreihe wurde zunächst ein Abbrand von 30 At.-% simuliert, wobei der SrO-Anteil in den Pulvermischungen 4,1 Gew.-% und der Cs₂O₃-Anteil 6,7 Gew.-% betragen. Da bei diesen geringen Prozentgehalten der röntgenographische Nachweis der Reaktionsprodukte schwierig ist - Reaktionsprodukte liegen teilweise an der Nachweisgrenze von 3 Vol % - erhöhte man den Gewichtsanteil der simulierten Spaltprodukte auf 50 %.

Neben SrO wurde auch SrCO₃ verwendet. Außerdem wurde das Cs₂CO₃ einmal ohne und einmal mit Vorbehandlung, zum Zwecke der Befreiung von anhaftendem Wasser, eingesetzt. Dazu wurde es zunächst bei 170°C und normaler Atmosphäre 5 Stunden lang und danach bei 250°C und 10⁻⁴ Torr 20 Stunden lang wärmebehandelt. Untersuchungen mit einer Thermowaage zeigten, daß hierdurch das Cs₂CO₃ stark passiviert wurde. Dadurch wurden die Schwierigkeiten bei der Arbeit mit Cs₂CO₃ sehr verringert. So war die Wasseraufnahme des Cs₂CO₃ aus der Luft nach der Wärmebehandlung um den Faktor 1000 kleiner (Gewichtszunahme etwa 4·10⁻³%/Stunde). Da es sich jedoch nicht ganz vermeiden ließ, daß während des Mischens und Pressens der Pulver wieder etwas Wasser aufgenommen wurde, wurden die Pellets nochmals bei 250°C und 10⁻⁴ Torr 50 Stunden lang getempert. Eine thermische Zersetzung des Cs₂CO₃ findet bei dieser Temperatur noch nicht statt. Erst danach wurden die Proben für die Glühungen eingesetzt.

Cs₂CO₃ läßt sich bei hohen Temperaturen im Vakuum leicht in Cs₂O und CO₂ zersetzen; der Dissoziationsdruck des Cs₂CO₃ beträgt bei 800°C 6 Torr. Das durch die thermische Zersetzung des Cäsiumkarbonats gewonnene Cäsiumoxid



ist bei dieser Temperatur nicht stabil und zersetzt sich weiter in Cäsiumperoxide und metallischem Cäsium. Während Cs bei 800°C gasförmig ist, sind Cäsiumoxide und Cäsiumperoxide flüssig. In offenen Vakuumsystemen wurde die thermische Zersetzung des Cs_2CO_3 schon unterhalb 750°C beobachtet. Die kälteren Teile des Quarzrohres waren von einer Cs-Kondensatschicht überzogen.

Die Glühungen wurden hier in geschlossenen Systemen bei verschiedenen Drücken (von ca. 10^{-4} Torr bis 4 atm) durchgeführt, um erstens festzustellen, welcher Einfluß der Druck auf den chemischen Reaktionsablauf hat und zweitens, welche zusätzliche Reaktionsprodukte gebildet werden wenn die leicht flüchtigen Cs-Verbindungen im Reaktionsraum bleiben. Dazu wurden die Proben in einem rostfreien Stahlrohr durch gut passende Klemmdeckel verschlossen und über einen Abpumpstutzen in einer Elektronenstrahl-Schweißanlage evakuiert und gasdicht zugeschweißt. Bei der Versuchsreihe mit Überdruck im Reaktionsraum wurde das Pulvergemisch direkt in ein einseitig geöffnetes V2A-Rohr eingepreßt ($3\text{to}/\text{cm}^2$) und durch einen Abschlußstopfen über eine Konusverbindung gasdicht verschraubt (Bild 2). Das Einpressen und Verschrauben wurde in einer Handschuhbox unter Argon durchgeführt.

Bei beiden Versuchsreihen wurden die verschlossenen Proben in Quarzrohre unter Vakuum (10^{-1} Torr) eingekapselt. Die Quarzampullen wurden dann bei 800°C 50, 100, 500 und 1000 Stunden lang in einem Muffelofen geblüht.

Die Röntgendiagramme wurden hier mit Co-Strahl (35 kV, 12 mA) aufgenommen. Ein Teil der Proben waren während der Röntgenaufnahme in einer selbstkonstruierten Vakuumkammer untergebracht, um Veränderungen der hygroskopischen Substanzen während der Aufnahme zu verhindern.

Das verwendete SrO wurde durch thermische Zersetzung des SrCO₃ im Vakuum bei 1100°C hergestellt. Eine vollständige CO₂-Abspaltung wurde jedoch nicht erreicht, wie man aus den Röntgendiagrammen erkennen kann, obwohl nach den thermodynamischen Daten - der Dissoziationsdruck des SrCO₃ beträgt bei 1100°C 140 Torr - kein SrCO₃ mehr vorhanden sein dürfte.

Die Analysen des verwendeten Stahlpulvers V4A (Typ 316 L SS) und des massiven Stahles V2A (Typ 321 SS) sind:

	Ni	Cr	Si	Mo	C	Ti	Mn	Fe
V2A	10.80	17.80	0.51	-	0.035	0.49	1.40	Rest
V4A	13.48	17.78	0.82	2.35	0.022	<0.5	0.06	Rest

Das Verhalten des CO₂ gegenüber den anderen Komponenten in den Pulvermischungen (oxidierende Atmosphäre), speziell gegenüber dem rostfreien Stahl, ist bei der Verwendung von Cs₂CO₃ störend und soll deshalb getrennt untersucht werden.

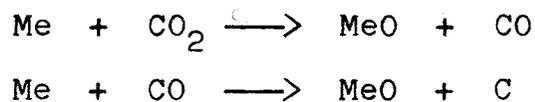
2.2.3 Versuche mit rostfreiem Stahl und CO₂

Es wurden massive und pulverförmige Stahlproben (V2A, V4A) bei Temperaturen von 650°C, 800°C und 1000°C und Glühzeiten bis zu 1000 h untersucht. Das Kohlendioxidgas war durch folgende Stoffe verunreinigt:

O ₂	max.	200 ppm
N ₂	max.	800 ppm
H ₂ O	max.	200 ppm

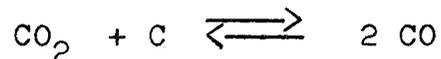
Es wurde vor dem Einsatz nochmals getrocknet, obwohl aus der Literatur [6] bekannt ist, daß geringe H₂O-Gehalte im CO₂ keinen Einfluß auf die Reaktionen haben.

Vor der Einleitung des CO_2 -Gases in den Reaktionsraum wurden die Stahlproben in einem Quarzrohr unter Vakuum (ca. 10^{-5} Torr) in einem Rohrofen auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt. Der CO_2 -Druck betrug bei allen Versuchen ungefähr 700 Torr. Es wurden Versuche in stehendem und in strömendem CO_2 gefahren. Durch die Oxydation des Metalls bildet sich CO das ebenfalls mit dem Metall reagiert.



Das hat zur Folge, daß bei den statischen Versuchen die Konzentration des CO_2 laufend abnimmt, und sich im Laufe der Zeit ein bestimmtes CO_2/CO Konzentrationsverhältnis einstellt. Die Oxydationsrate und die Oxydationsprodukte sind aber neben der Temperatur eine Funktion dieser Zusammensetzung, weshalb statische und dynamische Versuche unterschiedliche Resultate ergeben können.

Es ist anzunehmen, daß das Boudouard-Gleichgewicht



hier keine Bedeutung hat, da das CO_2 nicht in Berührung mit freiem Kohlenstoff steht. In diesem Falle gilt für das CO_2 das Dissoziationsgleichgewicht, das bei den angewendeten Temperaturen ganz auf der linken Seite liegt.

3. Ergebnisse

3.1 Verträglichkeit des rostfreien Stahles mit CO₂

CO₂ reagiert bereits ab 650°C mit dem rostfreien Stahl. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte hängen in komplizierter Weise von der Glühzeit der Temperatur und dem CO₂/CO-Konzentrationsverhältnis ab (Zusammenstellung der Reaktionsprodukte siehe Tabelle 3).

Die Untersuchungen ergaben, daß sich abhängig von obigen Parametern, verschiedene Oxidschichten bildeten. Die äußere Oxidschicht war immer stark an Fe angereichert und an Cr verarmt, und es bildete sich vorwiegend Fe₃O₄ (FeO·Fe₂O₃). Die innere Schicht bestand vorwiegend aus Eisenchromat (FeCr₂O₄) und Chromoxid (Cr₂O₃). Die Bildung von FeCr₂O₄ kommt dadurch zustande, daß Cr als Cr₂O₃ in die Zunderschicht (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) eintritt und zur Spinellreaktion (FeO·Cr₂O₃ = FeCr₂O₄) führt. Im ersten Reaktionsstadium kommt es zu einer bevorzugten FeO-Bildung bei hohen Temperaturen. Mit fortschreitender Oxydation verarmen die äußeren Austenitschichten an Chrom und es kommt einmal zur Ausbildung von Eisen-Chromspinellen, zum anderen zu einer Diffusion von Chrom bis in die äußere vorhandene Fe₃O₄-Schicht.

Die beiden Spinelle FeCr₂O₄ (a=8.348) und Fe₃O₄ (a=8.396) besitzen die gleiche Gitterstruktur und fast die gleichen Gitterkonstanten und sind daher röntgenographisch schwer zu unterscheiden. Es wurden deshalb zusätzliche Untersuchungen mit der Mikrosonde durchgeführt.

Die Bildung von Cr₂O₃ erfolgt mit großer Wahrscheinlichkeit nur intermediär; bei längeren Glühzeiten findet man fast kein Cr₂O₃ mehr. Außerdem ist die Bildung von Cr₂O₃ von dem Konzentrationsverhältnis CO₂/CO abhängig. Bei steigendem CO-Anteil im Gasgemisch bilden sich an der Ober-

fläche weniger Eisenoxide und es entsteht bevorzugt Chromoxid, das mit dem bei hohen Temperaturen ($> 550^{\circ}\text{C}$) stabileren FeO zu FeCr_2O_4 reagiert.

Neben dem Eisenchrom- und Eisensauerstoffspinellen treten sehr wahrscheinlich auch Nickelspinelle (NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4) auf, die aber auf Grund ihrer gleichen Gitterstruktur wie Fe_3O_4 und FeCr_2O_4 und ähnlichen Gitterkonstanten ($a=8.33 + 0.076 \text{ \AA}$) röntgenographisch nicht zu unterscheiden sind.

Die Entstehung von Ferrit kommt einerseits durch den Zerfall des Wüstit (FeO), während der Abkühlung, in $\alpha\text{-Fe}$ und Fe_3O_4 bei Temperaturen unter 600°C zustande. Aber auch hier ist wie beim Cr_2O_3 anzunehmen, daß nach sehr langen Glühzeiten weniger oder kein Ferrit mehr entsteht, da das FeO zu FeCr_2O_4 -Bildung vollständig aufgebraucht wird. FeO wurde nach den Glühungen immer gemeinsam mit Cr_2O_3 festgestellt. Andererseits wird durch den hohen Chromverbrauch (FeCr_2O_4) der Austenit-Mischkristall selbst instabil und wandelt sich teilweise in Ferrit um (siehe auch 3.2.1).

Auf dem Schliffbild (Bild 3) sind an den Korngrenzen des rostfreien Stahles Ausscheidungen zu erkennen, die auch in [6,7] gefunden wurden. Es handelt sich hierbei um Chromkarbide (Cr_{23}C_6) und die Ausbildung einer ζ -Phase, die nur beim V4A (enthält 2,35 % Mo) beobachtet wurde.

In [6,8] wurden Verträglichkeitsuntersuchungen mit an Wasserdampf gesättigtem CO_2 und rostfreiem Stahl durchgeführt. Es wurden die gleichen Reaktionsprodukte wie bei den Untersuchungen mit trockenem CO_2 gefunden. Der Unterschied bestand nur darin, daß sich die Oxydationsraten bei Verwendung von CO_2 um einen Faktor (ca. 1,3), der von der

Temperatur abhing, vergrößerten.

Der Unterschied zwischen dem rostfreien Stahlpulver und dem massiven Stahl, bestand in der Oxydationsrate. Nach langen Glühzeiten entstanden auch beim massiven Stahl die gleichen Reaktionsprodukte wie beim Stahlpulver.

Die Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich in den Tabellen Nr. 3, 4, 5.

3.2 Verträglichkeit des rostfreien Stahles mit den Alkali- und Erdalkaliverbindungen

3.2.1 Cs_2CO_3 + V2A, V4A

Die Verträglichkeitsuntersuchungen mit feuchtem und trockenem Cs_2CO_3 ergaben bei langen Glühzeiten - von kleinen Schwankungen abgesehen - die gleichen Reaktionsprodukte; siehe Tabelle 6. Der einzige deutlich erkennbare Unterschied bestand in der Reaktionsgeschwindigkeit des Cs_2CO_3 . Während sich trockenes Cs_2CO_3 bei kurzen Glühzeiten (50 h bei 800°C) gegenüber dem Stahl passiv verhielt, erwies sich das feuchte Cs_2CO_3 als sehr reaktionsfreudig. Bei entsprechend langen Glühzeiten (1000 h bei 800°C) werden jedoch die Unterschiede immer kleiner, was man deutlich auf den Schliffbildern (Bild 8,9) erkennen kann. Die Reaktionszonen (Cäsiumchromat) sind in beiden Fällen, unter den gleichen Glühbedingungen, annähernd gleichstark ausgebildet.

Die stärksten Reaktionsprodukte waren ein ferritischer Mischkristall ($\alpha\text{-Fe}$) und verschiedene Cäsiumchromate (Cs_2CrO_4 , $\text{Cs}_2\text{Cr}_3\text{O}_7$, CsCr_3O_8), vorwiegend Cs_2CrO_4 . Die

Cäsiumchromate konnten wegen den unvollständigen Strukturdaten nicht vollständig indiziert werden, sie sind jedoch, wie quantitative Untersuchungen mit der Mikrosonde ergaben, nicht auszuschließen.

Auf den Schlifffbildern lassen sich diese Reaktionszonen deutlich erkennen (Bild 4,7,8,9). Die Cäsiumchromatzonen sind völlig frei von Eisen und besitzen fast keinen Nickel (siehe Aufnahmen mit der Mikrosonde: Bild 5,6). Die Bildung von Cäsiumferraten konnte röntgenographisch nicht festgestellt werden, während Cäsiumnickeloxide nachzuweisen waren.

In [47] wurden Untersuchungen mit der Mikrosonde an bestrahlten von rostfreiem Stahl (Typ 304) umgebenen UO_2 - PuO_2 Proben durchgeführt. Man fand, daß das während der Bestrahlung gebildete Cs zur Brennstabhülle wandert und dort einen Angriff des Hüllmaterials durch Korngrenzenkorrosion zur Folge hatte. Es wurden daher genauere Untersuchungen an der Grenzfläche Kernbrennstoff-Hülle durchgeführt. Dabei war in den Korngrenzen der Hülle eine Verarmung an Chrom und Eisen und eine Anreicherung von Nickel zu beobachten. Außerdem wurde ein selektives "Herauslösen" des Chroms aus der Matrix des rostfreien Stahles - wahrscheinlich durch das Cäsium - festgestellt. Ein Teil des Cs diffundiert über die Korngrenzen in den rostfreien Stahl. Das Cr wandert dem Cs entgegen, an die innere Oberfläche der Hülle und reagiert dort offenbar mit dem angereicherten Cäsium. - Es ist daher denkbar, daß sich an diesen Stellen auch Cäsiumchromate bilden -. An allen Stellen, an denen Cr und Cs in hoher Konzentration vorlagen, war kein Eisen und nur wenig Nickel nachzuweisen.

In dem hier untersuchten System war bei Beginn der Reaktion eine starke Verbreiterung der Röntgenreflexe vom rostfreien Stahl festzustellen. Auch die Reflexe des sich bildenden ferritischen Mischkristalls (α -Fe) waren sehr breit. Das deutet daraufhin, daß entweder Mischkristalle unterschiedlicher Konzentration vorliegen, oder daß die Kristallgitter stark verzerrt sind.

Der ferritische Mischkristall tritt mit über 50 Vol.-% quantitativ am stärksten auf. Für diese Erscheinung glauben wir folgende Erklärung geben zu können: Untersuchungen mit der Mikrosonde zeigten, daß die Matrix des rostfreien Stahles, in der Umgebung der starken Reaktionszonen, stark an Chrom verarmt ist (Bild 6). Es liegt an diesen Stellen ein chromarmer Fe,Ni-Mischkristall vor. Besonders in Korngrenzennähe sind Bereiche entstanden, in denen der Chromgehalt auf teilweise geringe Gehalte abgesunken ist. Zwar ist Nickel ein typischer Austenitbildner; entsprechend dem Gleichgewichtsdiagramm in [11] steht aber bei der langsamen Abkühlung einer chromarmen Fe,Ni-Legierung aus dem γ -Gebiet ein nickelreicher γ -Mischkristall im Gleichgewicht mit einem nickelarmen α -Mischkristall, wenn die Grenze des heterogenen Gebietes erreicht wird.

Auch bei den hier auftretenden, relativ geringen Abkühlgeschwindigkeiten kann man bei Nickelgehalten von 6 bis 25 % offenbar keine Gleichgewichtseinstellung enthalten. Vielmehr wird die diffusionskontrollierte Phasenumwandlung durch eine diffusionslose Schiebungsumwandlung abgelöst, bei der sich aus dem γ -Mischkristall ein α -Mischkristall gleicher Konzentration bildet. Die Umgitterung erfolgt schlagartig. Diese Umwandlung entspricht der Martensitbildung im Fe,C-System und wird deshalb als Nickel-Martensitumwandlung bezeichnet. Da aber hier keine Atome (z.B. C) in die Elementarzellen des Mischkristalls eingelagert werden, tritt der Martensit in kubischer Form auf (keine tetragonale Verzerrung). Dieser kubische Martensit weist die gleiche Zusammensetzung auf wie der Austenit, aus dem er entstand, und ist deshalb ein übersättigter, metastabiler Mischkristall. Ist die Abkühlung aus dem γ -Gebiet entsprechend langsam (schon Luftabkühlung genügt [13]), so findet eine Entmischung (Anlaßvorgang) statt, wobei der

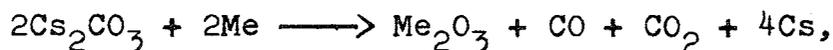
Nickel-Martensit in Ferrit und Austenit unterschiedlicher Zusammensetzung zerfällt. Der Ferrit ist nickelärmer und der Austenit nickelreicher als die Nickel-Martensitphase.

Wie aus den Schliffbildern (7, 8) und Röntgendiagrammen zu entnehmen ist, besteht das Gefüge offenbar aus einem Gemenge von Nickel-Martensit, Ferrit und Austenit. Auch die starke Verbreiterung der Ferritreflexe auf den Röntgendiagrammen deutet auf eine unvollständige Entmischung hin. Es liegen im Gemenge also ferritische Mischkristalle (krz) unterschiedlicher Konzentration, austenitische Mischkristalle (kfz) und Nickel-Martensit (krz) - mit etwas anderer Gitterkonstante als Ferrit - vor. Die Reflexe vom Ferrit (stark) und die vom Austenit (schwach) sind auf dem Röntgendiagramm, neben den Reflexen vom rostfreien Stahl, vorhanden. Die Austenitreflexe sind nur bei molybdänhaltigen Stählen (V4A) festzustellen.

Wird also durch irgendwelche Reaktionen der austenitischen Grundmasse Chrom entzogen, so wird die Stabilität des Austenits verringert, und es kann beim Abkühlen auf Raumtemperatur, zumindest in der Nähe der Ausscheidungszonen, zu einer Ferritbildung, ggf. über die Nickel-Martensitphase, kommen.

Die weiteren identifizierten Reaktionsprodukte sind in Tabelle 6 aufgeführt. In geschlossenen Systemen, d.h. unter Aufbau eines größeren CO_2 -Druckes wurden in allen Fällen die gleichen Reaktionsprodukte festgestellt.

Aus der Literatur [19] ist bekannt, daß Cs_2CO_3 durch geeignete Elemente (Fe, Cr, Zr) reduziert werden kann. Deshalb ist folgende Reaktion, besonders in geschlossenen Systemen, sehr wahrscheinlich:



d.h. in diesem Fall ist auch eine direkte Beteiligung des Cs_2CO_3 an der Reaktion denkbar. Das gebildete Metalloxid z.B. Cr_2O_3 - das thermodynamisch stabiler als Fe_2O_3 oder ZrO_2 ist - kann dann mit den sich bildenden Cäsiumoxiden zu Cäsiumchromat reagieren. Die gebildeten Zwischenprodukte (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2) bei der direkten Reaktion des Cs_2CO_3 sind stabiler als jene die bei der thermischen Zersetzung des Cs_2CO_3 gebildet werden (Cs_2O , Cs_2O_2 , Cs_2O_3).

Bei der Betrachtung der Schliffbilder (Bild 4,7,9) erkennt man, daß die Reaktionen des Cäsiums mit dem Chrom bevorzugt über die Korngrenzen ablaufen. Man hat den Eindruck, als würde sich eine niedrig schmelzende eutektische Mischung bilden. Die Korngrenzen werden durch die Cäsiumchromatbildung aufgerissen, bei zunehmender Glühdauer werden diese Zonen immer größer, koagulieren und wandern in die Stahlmatrix. Es bildet sich nach entsprechend langen Glühzeiten eine ausgedehnte Zone von Cäsiumchromat im Stahl (siehe Bild 8,9). Da offenbar das Cäsium und der Sauerstoff bevorzugt diffundieren, wandert diese dem Chrom entgegen.

Die Versuche mit CO_2 einerseits und Cs_2CO_3 andererseits gestatten nun Aussagen über etwaige "verfälschende" Wirkungen des mit dem Karbonat eingeschleppten CO_2 auf die Reaktionen:

Ein wesentlicher Unterschied in den Reaktionsprodukten bei Verwendung von Cs_2CO_3 anstatt Cs_2O ist das zusätzliche Auftreten von Fe, Ni-Karbonaten und Fe, Cr-Karbiden. Im übrigen bilden sich alle die in Tabelle 6 angegebenen Reaktionsprodukte. Außerdem sind quantitative Unterschiede in der Ferrit- und Cäsiumchromatbildung zu erwarten. Infolge einer zusätzlichen CO_2 -Atmosphäre im Reaktionsraum wird ein größerer Sauerstoffpartialdruck als bei Vorliegen von Cs_2O herrschen. Hierdurch werden die einzelnen Oxydationsvorgänge der Komponenten des rostfreien Stahles

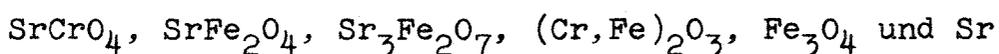
speziell aber die vom Chrom, intensiver verlaufen. Die ausgeprägte, vom Sauerstoffpartialdruck abhängige Cäsiumchromatbildung ist die Ursache für den Zerfall des Austenites, d.h. die Entstehung von Ferrit. Prinzipiell jedoch werden Cäsiumchromat und Ferrit auch bei Abwesenheit einer CO_2 -Atmosphäre im Reaktionsraum in vom Cs_2O -Anteil abhängigen Mengen gebildet werden. Die Aussage wird gestützt durch die Beobachtung sehr starker Ferritmengen mit Cs_2CO_3 im geschlossenen System (der Austenit verschwand größtenteils!), nur schwacher oder fehlender Ferritmengen mit CO_2 im statischen Versuch, und etwas stärkerer Ferritanteile mit CO_2 im dynamischen Versuch unter jeweils vergleichbaren Bedingungen.

3.2.2 SrO + V2A, V4A

Bei der ersten Versuchsreihe wurde eine Mischung mit 4,1 Gewichtsprozent SrO verwendet. Der geringe SrO-Anteil hatte zur Folge, daß bei 800°C bis zu Glühzeiten von 500 Stunden röntgenographisch keine Reaktionsprodukte nachzuweisen waren, obwohl die Schlifffbilder (Bild 10 a, b) deutlich Reaktionen erkennen lassen.

Längere Glühzeiten bis zu 1000 h und eine Erhöhung des Gewichtsanteiles vom SrO auf 50 Gew.-% ergaben starke Reaktionen zwischen dem Stahl und dem Strontiumoxid. Der Angriff erfolgt wiederum entlang der Korngrenzen des Mischkristalls (Bild 10). Entgegen den Feststellungen bei der Reaktion mit Cs_2CO_3 bzw. Cäsiumoxiden und CO_2 trat hier kein Ferrit auf, sondern der Austenit blieb erhalten, obwohl sich wiederum mehrere Reaktionsprodukte zwischen den Legierungskomponenten des Stahles und dem SrO nachweisen ließen.

Als hauptsächliche Reaktionsprodukte bilden sich (siehe Tabelle 7):

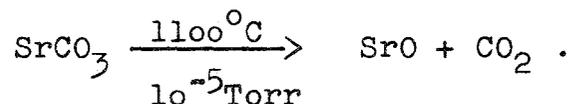


die wie folgt entstehen: Da sowohl die Eisen- als auch die Chromoxide thermodynamisch wesentlich stabiler sind als das SrO, wird ein Teil des SrO zu Sr reduziert, wobei Eisen- und Chromoxide bzw. Chromate und Ferrate entstehen. Obige Reaktionsprodukte wurden alle eindeutig in großen Mengen nachgewiesen. Außerdem bildeten sich in kleineren Mengen FeCrO_4 , NiFe_2O_4 und NiCr_2O_4 , sowie ein nickelreicher austenitischer Mischkristall ($a=3,63 \text{ \AA}$) und beim V4A die ζ -Phase.

Für die Bildung der genannten Verbindungen wurden der Stahlmatrix große Mengen an Chrom und Eisen entzogen. Dadurch erhält man Zonen in denen Nickel stark angereichert ist. Bei Nickelgehalten über 30 Atomprozent ist das Gefüge des Mischkristalls rein austenitisch, wobei die Gitterkonstante des Mischkristalles eine Funktion des Nickel-Gehaltes ist. Ferrit wird hier, anscheinend infolge des starken Eisenentzuges durch die Reaktionen, nicht in nachweisbarem Umfang gebildet.

3.2.3 $\text{SrCO}_3 + \text{V2A}, \text{V4A}$

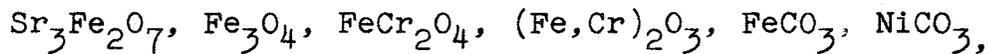
Das im vorigen Abschnitt verwendete SrO wurde durch thermische Zersetzung des SrCO_3 hergestellt



Obwohl das Strontiumkarbonat bis zu 100 Stunden bei laufender Vakuumpumpe geglüht wurde, und der Dissoziationsdruck des SrCO_3 bei 800°C etwa 1 Torr beträgt, war keine vollständige Abspaltung des CO_2 zu erhalten. Aus diesem Grund wurden zum Vergleich auch einige Versuche mit SrCO_3 durchgeführt.

Die Pulvermischungen wurden unter Schutzgas in die Hüllrohre aus V2A gebracht und gasdicht verschraubt. Sie bestanden aus 50 Gew.-% Stahlpulver und 50 Gew.-% Strontiumkarbonat und wurden bei 800°C 920 Stunden geglüht. Bei Aufheizung der Proben baute sich im Reaktionsraum ein Druck von ungefähr 4 atm. auf, der eine thermische Zersetzung des SrCO_3 verhinderte.

Die Röntgenfeinstrukturuntersuchungen zeigten SrCrO_4 und SrFe_2O_4 in großen Mengen (siehe Tabelle 8),



den austenitischen Mischkristall sowie beim V4A die σ -Phase in mittleren und kleineren Mengen. Ferrit konnte wiederum röntgenographisch nicht nachgewiesen werden.

Wie in dem System $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{V2A}$, V4A entstehen auch hier Eisen- und Nickelkarbonate, die bei den Verträglichkeitsuntersuchungen mit CO_2 nicht gefunden wurden. Der Dissoziationsdruck der beiden Karbonate erreicht bei 280°C 1 atm., weshalb beide Karbonate bei den Untersuchungen mit CO_2 bei 700 Torr und 650 bis 1000°C nicht auftraten.

3.3 Die Bedeutung des Sauerstoffes bei der Verträglichkeit von rostfreiem Stahl mit Cs und Sr

Aus der Literatur [20,21] ist bekannt, daß reines Cäsium bis 500°C mit den meisten rostfreien Stählen verträglich ist; in [22] wurde sogar eine Verträglichkeit bis 650°C gefunden. Nach neueren Untersuchungen [23] finden erst ab 840°C Reaktionen des metallischen Cäsiums mit dem rostfreien Stahl statt. Bei allen Versuchen wurde absolut

sauerstofffreies Cs verwendet, da schon geringe Sauerstoffgehalte im Cs (in der Größenordnung einiger ppm), die Verträglichkeit stark herabsetzen. Gleiches gilt für metallisches Strontium.

Es wurden auch eigene Verträglichkeitsuntersuchungen mit Cäsium- und Strontiummetall durchgeführt, wobei in allen Fällen Reaktionen bei 800°C mit dem rostfreien Stahl festgestellt wurden. Die Versuchsbedingungen waren aber nicht sauber genug (zuviel Sauerstoff im Schutzgas), um obige Ergebnisse bestätigen zu können. Solche Versuche sind für die vorliegende Fragestellung auch nicht bedeutsam, da beim Abbrand des UO_2 in der Brennstabhülle immer eine oxidierende Atmosphäre herrscht, so daß stets eine Wechselwirkung zwischen den Alkali- und Erdalkalimetallen in oxidischer Form oder allgemein in Gegenwart von Sauerstoff in Betracht kommt.

3.4 Verträglichkeitsuntersuchungen zwischen den Hüllmaterialien und Spaltprodukten in Gegenwart des Kernbrennstoffes

Ob die Cäsium- und Strontiumverbindungen außer mit dem rostfreien Stahl auch Reaktionen mit dem Kernbrennstoff und den anderen Spaltprodukten eingehen, soll in den folgenden Abschnitten untersucht werden. Dabei wurden gleichzeitig Ergebnisse über das Verhalten anderer Spaltprodukte als Strontium und Cäsium, sowohl gegenüber den Hüllwerkstoffen als auch dem UO_2 , erhalten .

3.4.1 Allgemeine Ergebnisse

Eine zusammenfassende Übersicht ist den Tabellen 9 und 10 gegeben. Die Ergebnisse liefern im wesentlichen Auskunft

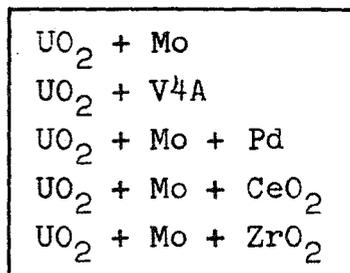
über das Reaktionsverhalten und die dabei entstandenen Reaktionsprodukte, soweit sie zu ermitteln waren. Alle Pulvermischungen hatten folgende Zusammensetzung: 50 Gew.-% UO_2 ; 25 Gew.-% V⁴A bzw. Mo und 25 Gew.-% Cs_2CO_3 , SrO , ZrO_2 , CeO_2 , Mo, Pd.

Während Molybdän als Hüllmaterial gegenüber den meisten Spaltprodukten bis $1250^\circ\text{C}/25$ h keine röntgenographisch nachweisbaren Reaktionen erkennen läßt, sind beim rostfreien Stahl oberhalb 1000°C bei allen simulierten Spaltprodukten deutliche Anzeichen von Reaktionen vorhanden. Die Alkali- und Erdalkaliverbindungen erweisen sich dabei, wie oben beschrieben, als besonders reaktionsfreudig.

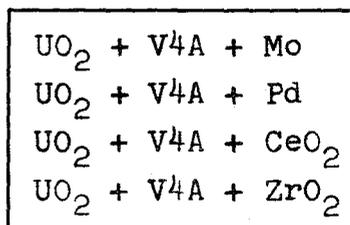
Auch hier wurden Versuche mit offenen und quasi geschlossenen Systemen durchgeführt. In dem offenen System $\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$ sind oberhalb 750°C nur noch UO_2 und Mo mikroskopisch und röntgenographisch (Bild 11 a, c) nachzuweisen, obwohl das Cs_2CO_3 mit 25 Gew.-% in dem Pellet vor der Glühung vertreten war. In einem quasi geschlossenen System, mit den gleichen Substanzen, sind dagegen Reaktionen sowohl auf den Schliffbildern (Bild 11 b) wie auf dem Röntgendiagramm zu erkennen. Ähnliches gilt auch für das System $\text{UO}_2 + \text{V}^4\text{A} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$ bei dem sich ebenfalls Unterschiede in den Reaktionsprodukten ergaben, wenn die Glühung der Proben einmal in einem offenen und zum anderen in einem quasi geschlossenen System durchgeführt wurden (Bild 13).

In dem System $\text{UO}_2 + \text{V}^4\text{A} + \text{CeO}_2$ konnte eine Mischkristallbildung zwischen UO_2 und CeO_2 ab $1250^\circ\text{C}/5$ h festgestellt werden (Bild 15). Im System mit Molybdän statt V⁴A war sie nicht zu beobachten, siehe auch Abschnitt 3.4.4.

Die unten aufgeführten Systeme waren bis zu einer Temperatur von 1250°C/25 h verträglich, d.h. es waren weder röntgenographisch noch mikroskopische Reaktionen nachzuweisen:



Bis zu einer Temperatur von 1000°C waren beständig:



Das schließt aber nicht aus, daß bei diesen Temperaturen eventuell schon Diffusion einzelner Komponenten stattfand, die sich aber der Beobachtung entzog und gegebenenfalls mit der Mikrosonde hätte nachgewiesen werden können. Ein solcher zusätzlicher Aufwand konnte aber nur in einzelnen Fällen erfolgen.

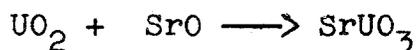
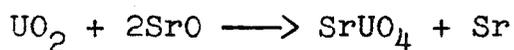
Aus obiger Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß Molybdän als Hüllmaterial, bei den gleichen simulierten Spaltprodukten bis zu einer höheren Temperatur mit diesen verträglich ist als der nichtrostende Stahl. Außerdem sind alle Reaktionen unter 1000°C wieder nur durch die Alkali- und Erdalkaliverbindungen verursacht worden. Weitere Einzelheiten erbringen die folgenden Abschnitte.

3.4.2 UO₂ + V4A (Mo) + Cs₂CO₃

Die Alkaliverbindungen reagieren bevorzugt mit den Hüllmaterialien. Auch in Gegenwart von UO₂ wird der Stahl (V2A, V4A) stark von dem Cs₂CO₃ angegriffen, wobei im wesentlichen dieselben Reaktionsprodukte entstehen wie in Abschnitt 3.2 beschrieben. Außerdem entsteht ab 750°C in geringen Mengen Cäsiumuranat und Cäsiummolybdat. Eine starke Autoxydation des UO₂ zu U₃O₈ wurde ab 1250°C/5 h in dem System UO₂ + V4A + Cs₂CO₃ und UO₂ + Mo + Cs₂CO₃ festgestellt. Zusammenstellung der Reaktionsprodukte siehe Tabelle 9 und 10. Schliffbildaufnahmen siehe Bild 11, 12, 13. Die dunklen Reaktionszonen um die rostfreien Stahlpartikel (Bild 12, 13) bestehen aus Cäsiumchromat.

3.4.3 UO₂ + V4A (Mo) + SrO

Das Erdalkalioxid SrO reagiert bevorzugt mit dem UO₂, wobei sich metallisches Strontium und Strontiumuranat bilden:



Sowohl das SrUO₄, SrUO₃ als auch das Sr waren röntgenographisch in großen Mengen nachzuweisen.

Während sich in dem System UO₂ + Mo + SrO ab 1000°C nur Strontiumuranate und Strontium gebildet haben, sind in dem System UO₂ + V4A + SrO ab 750°C noch andere Reaktionsprodukte (SrCr₂O₄, Cr₂U₂O₇, FeCr₂O₄, Fe₃O₄) in kleineren Mengen entstanden, siehe Tabelle 9 und 10.

Daß hier keine höheren Uranoxide gebildet wurden, obwohl diese stabiler als das SrO sind, kann durch eine thermodynamische Betrachtung der verschiedenen möglichen Reaktionen erklärt werden.

1. $\text{UO}_2 + \text{SrO} \longrightarrow \text{UO}_3 + \text{Sr}$
2. $3\text{UO}_2 + 2\text{SrO} \longrightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + 2\text{Sr}$
3. $\text{UO}_2 + \text{SrO} \longrightarrow \text{SrUO}_3$
4. $\text{UO}_2 + 2\text{SrO} \longrightarrow \text{SrUO}_4 + \text{Sr}$; $\text{Me}_2^{\text{I}}(\text{UO}_4)$ Uranate
5. $2\text{UO}_2 + 3\text{SrO} \longrightarrow \text{SrU}_2\text{O}_7 + 2\text{Sr}$; $\text{Me}_2^{\text{I}}(\text{U}_2\text{O}_7)$ Diuranate

Berechnet man die Bildungsenthalpien dieser Reaktionen für 1250°C und 10^{-4} Torr [14, 39] und bildet den Ausdruck

$$\Delta G (T,p) = G_{\text{Endprodukte}} - G_{\text{Anfangsprodukte}}$$

so erhält man:

1. $\Delta G (T,p) = + 76 \text{ kcal/mol}$
2. $\Delta G (T,p) = + 73 \text{ kcal/mol}$
3. $\Delta G (T,p) = - G_{\text{SrUO}_3} + 246 \text{ kcal/mol}$
4. $\Delta G (T,p) = - G_{\text{SrUO}_4} + 313 \text{ kcal/mol}$
5. $\Delta G (T,p) = - G_{\text{SrU}_2\text{O}_7} + 559 \text{ kcal/mol}$

Daraus ist zu entnehmen, daß 1. und 2. thermodynamisch nicht möglich sind. Außerdem muß der Betrag von

$G(\text{SrUO}_3) > 246 \text{ kcal/mol}$ und der von

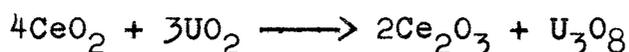
$G(\text{SrUO}_4) > 313 \text{ kcal/mol}$ sein, da diese Verbindungen nachgewiesen wurden (Bildungsenthalpien der Strontiumuranate sind nicht bekannt).

Auf den Schliffbildern des Systems $\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{SrO}$ kann man bei $1250^\circ\text{C}/25 \text{ h}$ deutlich die Reaktionszonen (Strontiumuranat) um die UO_2 -Partikel erkennen (siehe Bild 14). Das Molybdän nimmt an diesen Reaktionen nicht teil.

3.4.4 $\text{UO}_2 + \text{V4A (Mo)} + \text{CeO}_2$

Bei Verwendung von Molybdän als Hüllmaterial wurden bis $1250^\circ\text{C}/25 \text{ h}$ keine Reaktionen festgestellt, während beim rostfreien Stahl ab $1250^\circ\text{C}/5 \text{ h}$ Reaktionen stattfanden. Ein Teil des CeO_2 wurde vom UO_2 unter Bildung von U_3O_8 zu Ce_2O_3 reduziert. U_3O_8 ist die stabilste Uran-Sauerstoffverbindung; die Bildung von UO_3 wurde nicht festgestellt.

Wenn die Reaktion nach der Gleichung



verlaufen soll, so muß die Differenz der Bildungsenthalpien $\Delta G(T,p)$ der Ausgangs- und Endprodukte negativ sein. Die Nachprüfung ergibt $\Delta G(T,p) = - 47 \text{ kcal/mol}$ (bei 1250°C und 10^{-4} Torr).

Im System $\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{CeO}_2$ wird auch eine Mischkristallbildung aus UO_2 und CeO_2 festgestellt. Aus der Literatur [48] ist bekannt, daß UO_2 und CeO_2 erst bei Temperaturen über 1600°C eine lückenlose Reihe von Substitutionsmischkristallen bildet und daß erst $> 1600^\circ\text{C}$ eine nennenswerte Lösegeschwindigkeit beobachtet wird. Beide Substanzen sind kubisch flächenzentriert und ihre Gitterkonstanten weichen nur wenig voneinander ab (CeO_2 : $a = 5.520$; UO_2 : $a = 5.468$). Bei Untersuchungen an dem gleichen System [49] waren bis 1100°C keine Reaktionen röntgenographisch nachzuweisen.

Bei unseren Untersuchungen ließen sich die Diffusionserscheinungen zwischen UO_2 und CeO_2 auf dem Röntgen-
diagramm gut verfolgen (Bild 15). Die Reflexe von UO_2
und CeO_2 liegen zu Beginn deutlich getrennt dicht neben-
einander, sie gehen nach Glühungen ab 1250°C , unter
gleichzeitiger Verbreiterung, ineinander über. Bei zu-
nehmender Glühzeit und höheren Temperaturen werden die
Reflexe wieder schmaler (Konzentrationsausgleich).

Da bei $\text{UO}_2 + \text{V}4\text{A} + \text{CeO}_2$ bei $1250^\circ\text{C}/5 \text{ h}$, nicht aber bei
 $\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{CeO}_2$, eine Mischkristallbildung festgestellt
wurde, ist anzunehmen, daß der rostfreie Stahl oder das
Mo einen (nicht geklärten) Einfluß auf die Geschwindig-
keit der Mischkristallbildung ausüben. Für das System
 $\text{UO}_2 + \text{V}4\text{A} + \text{CeO}_2$ soll die Auswertung der Röntgen-
diagramme im einzelnen gezeigt werden. Die Tabellen
(siehe Tabelle 18) der Beugungswinkel, im ungeglühten
und geglühten Zustand, mit den dazugehörigen Indizierungen
der einzelnen Substanzen sind auf Seite 62 wiedergegeben.

3.4.5 $\text{UO}_2 + \text{V}4\text{A} (\text{Mo}) + \text{ZrO}_2$

Während mit Molybdän keine Reaktionen bis $1250^\circ\text{C}/25 \text{ h}$
festzustellen sind, werden beim rostfreien Stahl ab
 $1250^\circ\text{C}/5 \text{ h}$ Reaktionen beobachtet. Auf dem Röntgen-
diagramm ist bei $1250^\circ\text{C}/25 \text{ h}$ eine Aufspaltung der UO_2 -
Reflexe festzustellen, die durch die Bildung neuer
Uran-Sauerstoff-Phasen verursacht wird. Dabei bildet
sich (nach Abkühlung) in großen Mengen $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ und in
kleineren Mengen U_4O_9 , die röntgenographisch eindeutig
indiziert werden konnten.

In [29, 40] wurden bei Oxydationsversuchen mit UO_2 ebenfalls $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ und U_4O_9 gefunden. Bei Temperaturen über der Raumtemperatur geht die Oxydation des UO_2 in einer Mehrstufenreaktion bis zum U_3O_8 . Zwischen 150°C und 300°C erfolgt dabei eine diffusionsbestimmte Umwandlung des UO_2 zu kubischem U_4O_9 ($\text{UO}_{2,25}$) und tetragonalem U_3O_7 ($\text{UO}_{2,33}$). Über 300°C bildet sich nach [50] echtes UO_{2+x} das auch auf Raumtemperatur abschreckbar ist. Beim langsamen Abkühlen entsteht daraus UO_2 und U_4O_9 . Da nach [42, 50] $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ nur durch Oxydation von U_4O_9 entstehen kann, müßte sich das hier gebildete $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ während der Abkühlung der Proben auf Raumtemperatur gebildet haben. Der für die Bildung von U_4O_9 und $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ notwendige Sauerstoff wurde durch teilweise Reduktion des ZrO_2 geliefert, was thermodynamisch möglich erscheint.

Es entstehen noch andere Reaktionsprodukte in großen Mengen, die nicht indiziert werden konnten. Da die Reflexe von rostfreiem Stahl stark an Intensität verlieren und die vom ZrO_2 nicht mehr vorhanden sind, ist anzunehmen, daß neben den Reaktionen zwischen UO_2 und ZrO_2 , Reaktionen des ZrO_2 mit dem V4A vorliegen. Im System $\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{ZrO}_2$ waren bei $1250^\circ\text{C}/25 \text{ h}$ keine Reaktionen festzustellen. Eine Mischkristallbildung zwischen UO_2 und ZrO_2 war unter diesen Bedingungen nicht nachzuweisen.

3.4.6 $\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Mo}$ -----

Ob das Spaltprodukt Molybdän als Metall oder als Oxid auftritt, hängt im wesentlichen von der Stöchiometrie des eingesetzten UO_2 ab. In [44, 45, 46] wurden Untersuchungen an bestrahltem UO_2 durchgeführt, und bei

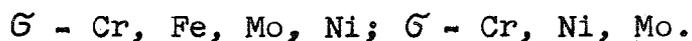
Verwendung von überstöchiometrischem UO_{2+x} ist stets Molybdänoxid (MoO_2 , MoO_3) gefunden worden. In der Praxis wird wahrscheinlich immer eine Mischung von Mo (ggf. in Legierung mit anderen Spaltprodukten) und Molybdänoxid auftreten, und zwar radial ortsabhängig.

Da bei $UO_2 + V4A$ (V2A) bis $1250^\circ C$ und höher Verträglichkeit gefunden wurde, in dem System $UO_2 + V4A + Mo$ bei $1250^\circ C$ jedoch Reaktionen festzustellen sind, kann es sich nur um Reaktionen des rostfreien Stahles mit dem Mo handeln.

Nach Glühungen bei $1250^\circ C/5$ h bildeten sich in geringen Mengen:



und zwei Sigma-Phasen:



Bei zunehmender Glühdauer bildeten sich sowohl die Fe-Mo-Verbindungen als auch die Sigma-Phasen stärker. Das UO_2 nimmt an keiner Reaktion teil. Auf dem Röntgendiagramm sind bei $1250^\circ C/25$ h die Reflexe vom Mo und vom V4A verschwunden. Auf den Schlifffbildern (siehe Bild 16) sind nur das UO_2 und die Partikel vom rostfreien Stahl zu erkennen, das Molybdän ist fast vollständig, unter Bildung obiger Verbindungen, in die Matrix des rostfreien Stahles eindiffundiert.

3.4.7 $UO_2 + V4A$ (Mo) + Pd

Im System $UO_2 + Mo + Pd$ sind bis $1250^\circ C/25$ h mikroskopisch und röntgenographisch keine Reaktionen festzustellen, während im System $UO_2 + V4A + Pd$ ab $1250^\circ C/5$ h

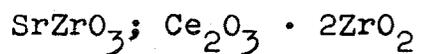
Reaktionen stattfinden. Es bilden sich Reaktionsprodukte die nicht indiziert werden konnten; wahrscheinlich handelt es sich um Cr, Pd - oder Fe, Pd-Verbindungen (nicht aber um FePd, FePd₃, Cr₃Pd₂), für die keine Strukturdaten vorliegen. Auf den Schliffbildern (siehe Bild 17) erkennt man im V⁴A deutlich Reaktionszonen. Das Palladium ist bei 1250°C/25 h fast vollständig in die Stahlmatrix eindiffundiert.

3.5 Verträglichkeitsuntersuchungen mit mehreren simulierten Spaltprodukten gleichzeitig

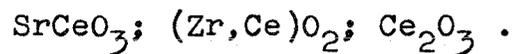
3.5.1 Allgemeine Ergebnisse

Eine Zusammenstellung der Reaktionsprodukte - soweit sie ermittelt werden konnten - zeigen die Tabellen 11 bis 17.

Die in den Vielstoffsystemen quantitativ am stärksten auftretenden Reaktionsprodukte, sind immer nur durch Reaktionen von Spaltprodukten untereinander gebildet worden. Es bilden sich dabei in großen Mengen Zirkonate



und in kleineren Mengen



Weiterhin findet in vielen Systemen eine Mischkristallbildung mit UO₂ und CeO₂ statt.

Es bilden sich weiter in kleinen und kleinsten Mengen die gleichen Reaktionsprodukte wie in den vorangegangenen Untersuchungen. Sie treten jedoch teilweise

in so geringen Mengen auf, daß sie röntgenographisch nicht mehr erfaßt werden können. In den Tabellen 11 bis 17 sind nur die hauptsächlichsten und gegenüber den vorangegangenen Systemen neu gebildeten Reaktionsprodukte aufgeführt.

In der auf Seite 1 zitierten Arbeit von Bradbury wurde festgestellt, daß strontiumhaltige Einschlüsse von bestrahltem UO_2 stets in Verbindung mit Zirkonium und Cer gefunden wurden. Es wurde daher angenommen, daß sich Erdalkalizirkonate und Erdalkalicerate bilden. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen treten beide Verbindungen auf. Die Zirkonate scheinen thermodynamisch sehr stabil zu sein, denn schon bei sehr geringen Mengen der Ausgangsstoffe, werden sie stets gebildet und sind nachzuweisen. Sie treten in Vielstoffsystemen am stärksten auf.

Bei den Untersuchungen mit vier und mehr Substanzen, in denen immer eine Komponente SrO oder Cs_2CO_3 war, fanden im Beisein von Cs_2CO_3 ab $750^\circ C$ stets Reaktionen statt, während beim SrO in den meisten Systemen erst ab $1000^\circ C/5$ h Reaktionen röntgenographisch oder mikroskopisch nachgewiesen werden konnten. Dies stimmt mit den Ergebnissen vorhergehender Abschnitte überein. Die mit SrO schon unter $1000^\circ C$ festgestellten geringe Umsätze können nur durch die Mikrosonde erfaßt werden.

Da in den hier untersuchten Vielstoffsystemen bis zu acht Substanzen gleichzeitig in den Pulvermischungen vorlagen, ist eine Auswertung der Röntgendiagramme schwierig und manchmal fragwürdig, da oft keine eindeutige Zuordnung mehr möglich ist. Außerdem waren einige Substanzen (SrO , Cs_2CO_3 , Pd) nur mit 3 bis 4 Gew.-% in der Mischung vertreten, so daß die gebildeten Reaktionsprodukte oft unter der röntgenographischen Nachweisgrenze lagen.

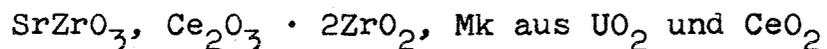
Da nicht alle Systeme einzeln besprochen werden können, werden im folgenden zwei Systeme exemplarisch behandelt.

3.5.2 $UO_2 + Mo + CeO_2 + ZrO_2 + SrO$

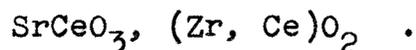
Die Mischung der Pellets war folgendermaßen zusammengesetzt (in Gewichtsprozent):

36 % UO_2 , 18% Mo, 29% CeO_2 , 12% ZrO_2 , 5% SrO .

Ab $1000^{\circ}C/5$ h sind die ersten Reaktionsprodukte röntgenographisch nachzuweisen, die sich bei höheren Glühtemperaturen stärker ausbilden. Außerdem kommen bei $1250^{\circ}C$ einige neue Reaktionsprodukte hinzu. Bei $1250^{\circ}C$ bilden sich große Mengen von



und kleinere Mengen



Auch hier beschleunigt (wie in Abschnitt 3.4.4) eine der Substanzen (ZrO_2 oder SrO) die Mischkristallbildung zwischen UO_2 und CeO_2 , denn in dem System $UO_2 + Mo + CeO_2$ war bis $1250^{\circ}C/25$ h keine solche festgestellt worden.

Die Indizierung von Strontiumcerat auf dem Röntgendiagramm ist nicht eindeutig, da sich fast alle Reflexe vom $SrCeO_3$ mit Reflexen von anderen Substanzen decken. Für genauere Aussagen müßten spezielle Untersuchungen in dem System $SrO + CeO_2 + ZrO_2$ durchgeführt werden. Thermodynamische Daten über $SrCeO_3$ und $SrZrO_3$ sind nicht verfügbar.

Eine Reaktion des SrO mit dem UO_2 unter Bildung von Strontiumuranat und Strontium (wie in den Systemen $UO_2 + V4A (Mo) + SrO$) konnte hier nicht festgestellt werden. Wahrscheinlich ist das Strontiumzirkonat wesentlich stabiler als das Strontiumuranat, so daß sich vorwiegend jenes bildet.

Ein Teil des CeO_2 wird durch das UO_2 auch hier zu Ce_2O_3 reduziert (siehe Abschnitt 3.4.4), wobei U_3O_8 entsteht. Das hexagonale Ce_2O_3 bildet dann mit dem monoklinen ZrO_2 eine kubische Phase



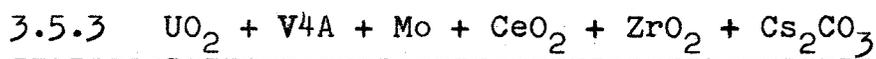
Auch andere Oxide (CaO , MgO) bilden mit dem ZrO_2 beim Erhitzen kubische, bei Raumtemperatur stabile Phasen. Auf den Schliffbildaufnahmen (siehe Bild 18) sind um die UO_2 -Partikel schmale, dunkle Zonen zu erkennen ($1250^\circ C/25 h$), die aus $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ bestehen. Die Reduktion des CeO_2 zu Ce_2O_3 und die anschließende $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ -Bildung finden nur in einer bestimmten Umgebung der UO_2 -Teilchen statt. Ebenfalls läßt sich auf den Bildern die Strontiumzirkonat-Bildung verfolgen. Während bei $1000^\circ C$ noch deutlich das SrO zu erkennen ist, ist bei höheren Temperaturen die Reaktion



vonstatten gegangen, wobei sich große, dunkle Zonen bilden.

Die Röntgendiagramme des Systems sind ~~in~~ Bild 19 wiedergegeben. Die Beugungswinkel der Ausgangssubstanzen und Reaktionsprodukte und die Zuordnung der

η -Werte zu den einzelnen Substanzen zeigen die Tabellen 19 und 20. Die Beugungswinkel der Tabelle 20 (nach der Glühung bei 1250°C/25 h) wurden wegen Dejustierung des Zählrohrgoniometers korrigiert. Als Bezugssubstanz diente das Mo, das an keiner Reaktion teilnahm. Bei einigen Substanzen konnten nicht alle Reflexe indiziert werden, da die dazugehörigen Intensitäten zu schwach waren.



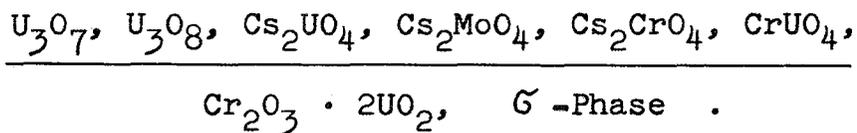
Die Mischung der Pellets war folgendermaßen zusammengesetzt (in Gewichtsprozent):

40% UO₂, 20% V4A, 20% CeO₂, 8% ZrO₂, 7% Cs₂CO₃, 5% Mo .

Die Glühungen der Pellets wurden in einem offenen Vakuum-system durchgeführt. Es ist deshalb anzunehmen, daß ein Teil der Alkaliverbindungen wegsublimierte und somit die durch das Cs₂CO₃ bedingten Reaktionen abgeschwächt auftraten. Bei 750°C bildet sich ein Reaktionsprodukt, das bei höheren Temperaturen nicht mehr nachzuweisen war.

Ab 1000°C läßt sich die Bildung von α -Ce₂O₃ und Ce₂O₃ · 2ZrO₂ feststellen, die bei 1250°C/5 h die quantitativ stärksten Reaktionsprodukte darstellen. Bei 1250°C/5 h bildet sich auch (Zr,Ce)O₂ das mit zunehmender Glüh-dauer stärker erscheint, während das α -Ce₂O₃ nicht mehr röntgenographisch nachzuweisen ist, da es wahrscheinlich für die Bildung von Ce₂O₃ · 2ZrO₂ aufgebraucht wird.

Neben den schon erwähnten Verbindungen bildete sich noch in kleineren Mengen (siehe Tabelle 16):



Eine Mischkristallbildung zwischen UO_2 und CeO_2 konnte hier nicht festgestellt werden, obwohl sie im System $UO_2 + V4A + CeO_2$ beobachtet wurde.

Ab $750^\circ C$ sind auf den Schliffbildern (siehe Bild 20) in den Stahlpartikeln die gleichen Reaktionszonen wie in dem System $UO_2 + V4A + Cs_2CO_3$ bzw. $V2A + Cs_2CO_3$ zu erkennen. Der Mischkristall des Stahles wird durch das Cäsium angegriffen, wobei sich Cäsiumchromat und ein ferritischer Mischkristall (α -Fe) bildet. Von Ferrit konnte nur der (111)-Reflex auf dem Röntgendiagramm indiziert werden, während diejenigen vom Cäsiumchromat völlig fehlten, da die gebildeten Mengen zu klein sind.

4. Schlußbetrachtung

Die Untersuchungen zeigen, daß in größeren Mengen vorliegende Spaltprodukte einen ungünstigen Einfluß auf das Verträglichkeitsverhalten innerhalb von Brennstäben ausüben können. Dies trifft ganz besonders für das Cäsium zu, das schon bei $750^\circ C$ oder darunter in Gegenwart von Sauerstoff mit nichtrostendem Stahl reagiert. Andere Spaltprodukte verhalten sich in dieser Hinsicht wesentlich unkritischer. Welchen Einfluß die nichtmetallischen Spaltprodukte wie Jod und Tellur auf die Verträglichkeit besitzen, besonders gegenüber dem Hüllmaterial, wurde hier nicht untersucht. Es ist jedoch bekannt, daß Jod und Tellur unter Reaktorbedingungen rostfreien Stahl angreifen, wobei die Reaktionen bevorzugt über die Korngrenzen ablaufen.

Wenn auch zum Zwecke einer eindeutigen röntgenographischen Erfassung die Konzentration der Spaltprodukte weit höher gewählt wurde, als in Brennstäben z.B. für Schnelle Brüter durch Abbrand erzielt werden kann, so ist dadurch allein noch kein vermindertes Risiko für den Praxis-Fall gegeben, da:

1. Die Standzeiten wenigstens um eine Zehnerpotenz höher angesetzt werden müssen als die hier angewandten Versuchszeiten von ca. 1000 Stunden.
2. Radiale und axiale Entmischungsvorgänge zu weit höheren Lokalkonzentrationen Anlaß geben können als dem Abbrandzustand entspricht. Dies ist gerade für das Cäsium für die hülnnahen Brennstoffzonen nachgewiesen worden.

Allerdings liegen die niedrigsten angewandten Versuchstemperaturen (750°C) unter der oberen Grenze des denkbaren für Brüterbrennstäbe, weniglich die Hüllwand-Innentemperaturen im Falle der Berührung mit - ggf. cäsiumangereichertem - Brennstoff gar nicht genau angebar sind.

Ein weiterer, die Reaktionen und Diffusionsvorgänge ggf. beschleunigender Faktor ist in der Strahlenbeeinflussung des Hüllwerkstoffes durch den schnellen Neutronenfluß zu suchen. Aussagen hierzu sollen im Rahmen dieser Arbeit nicht gemacht werden.

Trotz aller bei simulierten Systemen und im isothermen Fall allgemein notwendigen Einschränkungen der Aussagekraft sind doch durch die vorliegenden Untersuchungen einerseits

- zahlreiche mögliche Reaktionen im System Kernbrennstoff (UO_2) Spaltprodukt-Hüllwerkstoffe gezeigt und erläutert worden, andererseits aber auch
- bestimmte für die Lebensdauer eines Brennstabes bedeutsame, d.h. gefährliche Reaktionen an der Hüllrohr-Innenwand deutlich gemacht worden.

Es erscheint sicher, daß die hauptsächlichlichen Reaktionsprodukte sich auch während des praktischen Betriebes eines Brennstabes ergeben und auch bei Verwendung von UO_2 - PuO_2 statt reinem UO_2 . Der Kernbrennstoff nimmt an den Hüllrohr-gefährdenden Reaktionen des Cäsiums nicht teil.

Als Fortsetzung und Erweiterung der hier beschriebenen Untersuchungen müßten Messungen an hochabgebrannten Brennstäben folgen. Insbesondere mikroskopische und Mikrosonden-Untersuchungen der Hüllrohr-Innenwand, Härte- bzw. Festigkeitsmessungen an den Hüllrohren und die Untersuchung der kühleren Brennstoffzonen könnten weitere Ergebnisse zum Einfluß der Spaltprodukte auf die Verträglichkeit bringen.

Danksagung

Herrn Dr. B. Kegel, Herrn W. Wehner und Herrn Dr. W. Hein sei an dieser Stelle für die Untersuchungen mit der Mikrosonde und Fräulein U. Ludwig und Herrn K. Kurz für die Herstellung der metallographischen Schliffe und Schliffbildaufnahmen gedankt.

5. Literaturverzeichnis

- [1] W.L. Pearl
E.G. Prush
G.G. Gaul
G.P. Wozadlo
General corrosion of materials for nuclear superheat applications. Metals, Ceramics, and Materials TID-4500 (42nd Ed.); GEAP-4760 (1965)
- [2] F. Tödt
Korrosion und Korrosionsschutz Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1961
- [3] R. Darras
H. Loriers
Problèmes de corrosion des aciers ordinaires ou alliés par le gaz carbonique aux températures élevées. B.I.S.T. No. 104 - Mai 1966
- [4] M.R. Darras
Les problèmes de corrosion par les gaz chauds dans les réacteurs nucléaires. Energie Nucléaire 1966, S. 540 - 553
- [5] H.E. McCoy
Type 304 stainless steel vs flowing CO₂ at atmospheric pressure and 1100-1800^oF. Corrosion (USA) März 1965 (21) S. 84-94 ORNL-7474 (1965)
- [6] A. Draycott
R. Smith
Compatibility of austenitic stainless steel with carbon dioxide. Fuel element fabrication, IAEA , Wien 1960, Academie press, Volume 2 , 1961, S.105
- [7] H. Inouye
High-temperature reaction of type 304 stainless steel in low concentration of carbon dioxide and carbon monoxide
Seite 317-342 in Proceedings Vol. I. Conference on Corrosion of Reactor Materials, Wien, 1962, AIEA

- [8] S.R. Billington The oxidation of four
 C.G. Stevens austenitic stainless steels
 M.W. Davies and the Nickel Alloy Inconel
 in carbon dioxide.
 TID-7597 Buch 2, Febr. 1960,
 S. 733
- [9] J.E. Antill Corrosion behaviour of steels
 C.S. Campbell in carbon dioxide-carbon
 D. Goodison monoxide atmospheres.
 W.B. Jepson 3^e Conference international des
 Nations-Unies sur l'utilisation
 de l'énergie atomique à des
 fins pacifiques, Genf 1964,
 A/CONF. 28/S.157
- [10] H. Lories Compatibilité des aciers
 D. Leclercq inoxydables avec le gaz
 R. Darras carbonique aux températures
 élevées.
 Mémoires scientifiques de la
 Revue de Metallurgie, Band 60
 (1963)
- [11] E. Houdremont Handbuch der Sonderstahlkunde
 Springer Verlag 1956, Band I
- [12] . . . Ausscheidungsvorgänge in
 Legierungen. Vorträge gehalten
 auf der Konferenz der Forschungs-
 gemeinschaft der Deutschen
 Akademie der Wissenschaften
 Berlin 1962
 Akademie Verlag Berlin 1964,
 B. VIII
- [13] H.Schumann Metallographie
 VEB Deutscher Verlag für
 Grundstoffindustrie, Leipzig
 1962
- [14] O. Kubaschewski Metallurgical thermochemistry
 E.L. Evans Pergamon Press, New York 1958
- [15] . . . Handling and uses of the
 alkali metals
 American Chemical Society,
 Mai 1957 Meeting of the
 american chemical Soc.
 Dallas, April 1956

- [16] T. L. Martin
E. J. McIver
Thermodynamik and phase studies for plutonium and uranium-plutonium oxides with application to compatibility calculation.
Proceedings of the 3. Internat. Conf. on Plutonium, London 1965
- [17] W. Schreiter
Seltene Metalle
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1960
- [18] R. Glocker
Materialprüfung mit Röntgenstrahlen
Springer Verlag 1958
- [19] . . .
Gmelin Band 25 : Cäsium
Verlag Chemie GmbH Weinheim, 1955
- [20] E. S. Keddy
Compatibility evaluation of materials with cesium
Los Alamos Scientific Lab.
Aug. 1963
LAMS-2948, Contract W-7405 - eng - 36. 28 p
- [21] D. H. Gurinsky
J. R. Weeks
u. andere
Corrosion in liquid metal systems
A/CONF. 28/244
Brookaven Not. Lab., Upton,
New York 1964
- [22] J. M. Lamberti
N. T. Saunders
Compatibility of Cesium Vapor with selected materials at temperatures to 1200^oF.
Lewis Research Center Cleveland, Ohio NASA TN/D - 1739 (1963)
- [23] W. O. Harms
A. P. Litman
Compatibility of materials with alkali metals for space nuclear power systems
Nuclear Application
Vol. 5, Nr. 3, September 1968
- [24] N.J. Hoffman
W.T. Chandler
The role of Oxygen in attack of Refractory metals by alkali metals.
Rocketdyne, North American Aviation, Inc. 1966

- [25] K. Hauffe Diffusion in und an festen Stoffen
Springer Verlag 1966
- [26] . . . Gmelin Band 29: Strontium(Ergbd.)
Verlag Chemie GmbH. Weinheim,
1960
- [27] O. Götzmann Vergleichende der Verträglichkeit
F. Thümmeler der Kernbrennstoffe UN, UC und
UO₂ mit Metallen
KFK 435 (1966)
- [28] . . . Investigation in the field of
Uranium chemistry
Symposium of papers edited by
academician V.I. Spitsyn (1961)
ANL - Trans - 33
TID-4500, 37th. Ed. (1964)
- [29] S. Steeb Röntgenographische und chemische
Untersuchung von Uranoxiden
während der Oxydation bei 10⁻²
und 10⁻³ Torr zwischen 100 und
800°C.
Zeitschrift für Metallk.
Bd. 55 (1964) H. 8
- [30] C. E. Wicks Thermodynamic properties of
F. E. Block 65 elements -
Thermodyn. prop. of 65 elements-
their oxides, hydrides, carbides
and nitrides.
Bulletin 605, Bureau of Mines (1963)
- [31] W. Epprecht Werkstoffkunde der Kern-
technik
Birkhauer Verlag 1961
- [32] H. Neff Grundlagen und Anwendung der
Röntgenfeinstrukturanalyse
R. Oldenburg, München 1962
- [33] H. Remy Lehrbuch der anorganischen
Chemie Band I und II.
Akademie Verlagsgesellschaft,
Leipzig 1962
- [34] . . . Handbook of chemistry and
physics, 45th. Ed.;
The Chemical Rubber Co., 1964

- [35] Hansen Constitution of binary alloys
Mc. Graw-Hill Book Company,
Inc. 1958
- [36] Elliot Constitution of binary alloys
First supplement, etc. Inc.
1965
- [37] Pearson Metal physics and physical
metallurgy; Pergamon Press,
1958
- [38] K. Sagel Tabellen zur Röntgenfein-
strukturanalyse
Springer Verlag 1958
- [39] O. Kubaschewski The thermochemical properties
M. H. Rand of uranium compounds
Oliver and Boyd, LTD 1963
- [40] H. R. Hoekstra Low temperatur oxidation of
A. Santora UO_2 and U_4O_9
S. Siegel Journal Inorgan. Nucl. Chem. 18
(1961) S. 166
- [41] B.T. Bradbury Solid fission products in
J. T. Demont irradiated UO_2
P. Martin A.E.R.E., Harwell 1965
(unveröffentlicht)
- [42] E. Gebhardt Reaktorwerkstoffe
F. Thümmeler B.G. Teubner Verlag Stuttgart
Seghezzi 1969
- [43] . . . The alkali metals
An internat. Symp. held at
Nottingham 1966
Special publication No. 22;
The chemical Society London,
1967
- [44] D.R. O'Boyle Solid fission product behavior
F.L. Brown in uranium-plutonium oxide
J.E. Sanecki fuel irradiated in a fast
neutron flux.
Journal of Nucl. Materials
(29) 1969, S. 27
- [45] B.M. Jeffery Microanalysis of inclusions
in irradiated UO_2
J. Nucl. Mat. 22²(1967) S.33-40

- [46] B. T. Bradbury
J. T. Demant
P. M. Martin
D. M. Poole
Electron probe micro-
analysis of irradiated UO_2
J. Nucl. Mat. 17 (1965)
227 - 236
- [47] . . .
Chemistry of irradiated fast
reactor fuels; Electron
microprobe studies.
Chemical engineering division
Research highlights,
May 1967 - April 1968
ANL-7450 (1968), Seite 49
- [48] . . .
Thermodynamics Vol. II
IAEA Wien 1965
- [49] H. Wedemeyer
Untersuchungen über das
Reaktionsverhalten von UN,
 UO_2 und einigen Metalloxiden.
(Untersuchung mit UO_2 unver-
öffentlicht; Untersuchung
mit UN KFK-Bericht 771 (1968)
- [50] F. Thümmler
Vorlesung über Reaktor-
werkstoffe SS 1965,
Universität Karlsruhe
- [51] J.L. Bates
Fission product distribution
in irradiated UO_2
UC-25, Metals, Ceramics,
and Materials
BNWL - 58 (1964)
- [52] F.M. Perel'Man
Rubidium and Caesium
Pergamon Press 1965
- [53] B.T. Bradbury
J.D. Lambert
A.D. Wapham
Microstructural effects in
irradiated UO_2 due the
formation of fission products
Gmelin, AEB - CONF - 66 - 204 -
14 (1966)

6. Anhang

Bemerkungen zu den Tabellen

In der nachfolgenden tabellarischen Übersicht sind die Ergebnisse der einzelnen Verträglichkeitsuntersuchungen mit den Reaktionsprodukten, soweit sie ermittelt werden konnten, zusammengestellt. Zu diesen Tabellen sei folgendes angemerkt:

- a) "Keine Reaktionen" bedeutet, daß keine Reaktionsprodukte röntgenographisch und mikroskopisch nachgewiesen werden konnten.
- b) In Vielstoffsystemen werden vorwiegend nur die, gegenüber den Systemen mit nur einem Spaltprodukt, neu gebildeten Reaktionsprodukte aufgeführt. Manche Reaktionsprodukte liegen unter der Nachweisgrenze und konnten deshalb nicht in die Tabellen aufgenommen werden, obwohl sie sich, wie die Schliffbilder zeigen, in kleinen Mengen gebildet haben.
- c) Die Mengenangaben bei den Reaktionsprodukten stellen nur eine Orientierung dar.

sst = sehr stark
st = stark
m = mittel
sw = schwach
ssw = sehr schwach

Tabelle 1: Beispiel einer Spaltproduktverteilung auf die einzelnen Gruppen des Periodensystems bei der Spaltung von U^{235} .

Gruppe	Spaltprodukt	Verteilung At.%	Summe At.%
Alkalimetalle	Rb	3,8	16,3
	Cs	12,5	
Erdalkali- metalle	Sr	9,4	15,2
	Ba	5,8	
B -Al-Gruppe	-	-	-
C-Gruppe	Sn	0,2	0,2
N-Gruppe	Sb	0,1	0,1
O-Gruppe	Se	0,4	2,9
	Te	2,5	
Halogene	Br	0,1	1,4
	J	1,3	
Edelgase	Kr	3,6	31,6
	Xe	28,0	
Übergangs- metalle	Y	4,8	66,6
	Zr	30,6	
	Mo	24,8	
	Tc	6,3	
	Cd	0,1	
Platinmetalle	Ru	11,3	15,3
	Rh	2,9	
	Pd	1,1	
La und Lanthanide	La	6,4	50,4
	Ce	17,9	
	Pr	5,8	
	Nd	15,4	
	Pm	2,6	
	Sm	2,1	
	Eu	0,2	

200,0 At.%

Tabelle 2: Die für die Verträglichkeitsuntersuchungen mit UO_2 und V4A bzw. Mo simulierten Spaltprodukte.

Gruppe	Spaltprodukt	Gewichtsanteil in %
Alkalimetalle	Cs_2CO_3	12,33
Erdalkalimetalle	SrO	7,30
Übergangsmetalle	ZrO_2	17,67
	Mo	11,04
Platinmetalle	Pd	7,55
Lanthaniden	CeO_2	44,11

Summe 100,00 Gew.-%

Tabelle 3: Ausgangs- und Reaktionsprodukte in dem System V2A, V4A + CO₂
 Glühtemperaturen 650 bis 1000°C; Glühzeit 1 bis 1000 h

	650°C 250 h V4A-Pulver	800°C/70 h		800°C/550 h		800°C/1000 h V4A-Pulver (sehr kleines Vol.) stat.Versuch	1000°C 1 h V4A-Pulver stat.Versuch	1000°C/250 h		1000°C/430 h	
		V4A- Pulver	V2A massiv	V4A- Pulver stat.	V2A massiv Versuch			V4A- Pulver	V4A Pellet	V4A- Pulver	V4A Pellet
V2A	-	-	90	-	30	-	-	-	-	-	-
V4A	85	55	-	45	-	90	40	15	15	25	40
Ferrit (α-Mk)	5	10	-	10	30	-	25	40	40	-	-
FeCr ₂ O ₄	10	20	5	30	30	5	25	40	40	50	40
Fe ₃ O ₄	-	5	5	5	-	5	-	5	5	15	15
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO	-	5	-	7	-	-	5	-	-	10	-
(Fe,Cr) ₂ O ₃	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	5	-	3	-	-	5	-	-	-	5

Die Zahlen bedeuten Mengenanteile in Gew.-Prozent.

Es bilden sich auch Cr₂₃C₆ und Fe₃C die röntgenographisch nicht nachgewiesen werden konnten. Auf den Schliffbildern (Bild 3) erkennt man deutlich die Ausscheidung der Karbide an den Korngrenzen.

Tabelle 4: Reaktionsprodukte von V2A, V4A und Fe beim Glühen an der Luft
 Glühtemperatur 800°C; Glühzeit 120 h; Angabe der Mengen in
 Prozentgehalten

R.P.	V2A (321) massiv	V4A (316 L) Pulver	Fe- Pulver
V2A	70	50	-
Ferrit (α -Fe)	3	30	-
Fe_3O_4	-	5	10
Fe_2O_3	20	-	90
Cr_2O_3	7	15	-

- 49 -

Tabelle 5: Reaktionsprodukte in dem System V2A (304) und H₂O-Dampf
 Glühtemperatur 620°C; Glühzeit 10 000 h

α - Fe_2O_3	st
$(Cr, Fe)_2O_3$	st
$NiFe_2O_4$	m
$NiMn_2O_4$	m

Ergebnisse aus [1]

Tabelle 6: Reaktionsprodukte in dem System V2A, V4A + Cs₂CO₃
 Glühtemperatur : 800°C; Glühzeit: 50 bis 1000 h

Substanz (R.P.)	Intensität der Reflexe
ferrit.Mischkristall (α -Fe)	sst
Cs ₂ CrO ₄	st
Cs ₂ NiO ₅	m
Cs ₂ MoO ₄	m
(Cr,Fe) ₂ O ₃	m
Cs ₂ Cr ₃ O ₈	sw
Cs ₂ Cr ₂ O ₇	sw
NiCO ₃ } Bei den Versuchen mit	sw
FeCO ₃ } Überdruck	sw
Fe ₃ C	ssw
Cr ₂₃ C ₆	ssw
G -Phase (nur bei V4A)	ssw
austenit. Mischkristall (γ -Fe)	sw

50 Gew.-% Stahl
 50 Gew.-% Cs₂CO₃
 abgeschlossenes System

Bei Verwendung von feuchtem Cs₂CO₃ entstanden die gleichen R.P.

Tabelle 7: Reaktionsprodukte in dem System V2A, V4A + SrO
 Glüh Temperatur: 800°C ; Glühzeit: 50 bis 1000 h

Substanz	Intensität
SrCr_2O_4	st
SrFe_2O_4	st
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$	st
Sr	st
$(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$	st
Fe_3O_4	st
FeCrO_4	m
NiFe_2O_4	m
NiCr_2O_4	m
austenit. Mk (γ -Fe)	m
ζ -Phase (nur beim V4A)	

50 Gew.-% Stahl

50 Gew.-% SrO

abgeschlossenes System

Tabelle 8: Reaktionsprodukte in dem System V2A, V4A + SrCO₃

Glühtemperatur: 800°C; Glühzeit: 920 h

Substanz	Intensität
SrCrO ₄	st
SrFe ₂ O ₄	st
Sr ₃ Fe ₂ O ₇	m
Fe ₃ O ₄	m
FeCr ₂ O ₄	m
(Fe,Cr) ₂ O ₃	m
Austenit (γ-Mk)	m
FeCO ₃ } Bei den Versuchen	sw
NiCO ₃ } mit Überdruck	sw
σ -Phase (nur beim V4A)	ssw

50 Gew.-% Stahl

50 Gew.-% SrCO₃

abgeschlossenes System

Temperatur	UO ₂ + Mo	... + Pd	... + CeO ₂	... + ZrO ₂	... + Cs ₂ CO ₃	... + SrO
750°C/5h	keine Reaktionen	keine Reaktionen	keine Reaktionen	keine Reaktionen	UO ₂ -Reflexe sind aufgespalten (Bild. von β-U ₃ O ₇) Cs ₂ MoO ₄ sw Cs ₂ UO ₄ , Cs ₂ U ₂ O ₇ ssw Noch andere nicht identifizierbare R.P.	Es sind <u>sehr schwache Reaktionen</u> auf den Schliffbildern zu erkennen
1000°C/5h	keine Reaktionen	-	keine Reaktionen	keine Reaktionen	wie bei 750°C; Reaktionsprodukte bilden sich stärker aus	<u>starke Reaktionen</u> SrUO ₃ st SrUO ₄ st Sr st
1250°C/5h	keine Reaktionen	keine Reaktionen	keine Reaktionen	keine Reaktionen	<u>sehr starke Reaktion.</u> neues Reaktionsprodukt U ₃ O ₈ sst Cs ₂ UO ₄ m Cs ₂ U ₂ O ₇ m Cs ₂ MoO ₄ m	R.P. bilden sich stärker aus. Neue R.P. sind keine festzustellen
1250°C/25h	keine Reaktionen	keine Reaktionen	keine Reaktionen	<u>keine Reaktionen.</u> Es wurde keine Mk-Bild. festgestellt	wie bei 1250°C/ 5h	wie bei 1250°C/5h

Tabelle 9: Reaktionsprodukte in den Systemen UO₂ + Mo + Pd, CeO₂, ZrO₂, Cs₂CO₃, SrO

Temperatur	UO ₂ + V4A	... + Mo	... + Pd	... + CeO ₂	... + ZrO ₂	... + Cs ₂ CO ₃	... + SrO
750°C/5h	keine Reaktionen	keine Reaktionen	keine Reaktionen	keine Reaktionen	keine Reaktionen	ferrit. Mk (α-Fe) sst Cs ₂ CrO ₄ st CsCr ₃ O ₈ m Cs ₂ UO ₄ sw U ₃ O ₈ sw FeCr ₂ O ₄ m	Schwache Reaktion. SrUO ₃ m SrUO ₄ m FeCr ₂ O ₄ sw Fe ₃ O ₄ sw Cr ₂ U ₂ O ₇ ssw
1000°C/5h	keine Reaktionen	keine Reaktionen	—	keine Reaktionen	keine Reaktionen	wie bei 750°C	Starke Reaktion. SrUO ₃ st SrUO ₄ st Sr st SrCr ₂ O ₄ m Cr ₂ U ₂ O ₇ m (Cr, Fe) ₂ O ₃ ssw
1250°C/5h	keine Reaktionen	α-Fe ₂ Mo sw ε-Fe ₂ Mo ₂ sw Bild. von δ-Phasen δ-Cr, Fe, Mo, Ni m δ-Cr, Ni, Mo m	Es bilden sich R.P. die nicht indiziert werden konnten, wahrscheinlich Cr, Pd oder Fe, Pd-Verbindungen	Mischkristallbildung aus UO ₂ +CeO ₂ Redukt. des CeO ₂ → Ce ₂ O ₃ unter Bild. von U ₃ O ₈ (schwach)	Die Intensität der V4A-Reflexe nimmt stark ab. Schwache Reaktionen	ferrit. Mk sst Cs ₂ CrO ₄ st CsCr ₃ O ₈ m U ₃ O ₈ st FeCr ₂ O ₄ m Cs ₂ UO ₄ sw Cs ₂ U ₃ O ₇ sw Cr ₂ U ₂ O ₇ sw	R.P. bilden sich besser aus; ansonsten wie bei 1000°C
1250°C/25h	keine Reaktionen	Reaktionen wie bei 1250°C/5h nur stärker. α-Fe ₂ Mo m ε-Fe ₂ Mo ₂ m δ-Cr, Fe, Ni, Mo st δ-Cr, Ni, Mo st	wie bei 1250°C/5h Das Pd ist fast vollständig in dem V4A-Mischkristall eindiffundiert	Mk-Bildung UO ₂ -CeO ₂ sst Ce ₂ O ₃ m U ₃ O ₈ sw unbek. R.P. (UO _x ; x > 2) sw	β-U ₃ O ₇ st U ₄ O ₉ m Es bilden sich starke R.P. die nicht identifiziert werden konnten	Gleiche R.P. wie bei 1250°C/5h; nur in etwas größeren Mengen	wie bei 1250°C/5h

Tabelle 10: Reaktionsprodukte in den Systemen UO₂+V4A+Mo, Pd, CeO₂, ZrO₂, Cs₂CO₃, SrO

Temperatur	UO ₂ +Mo+ZrO ₂	UO ₂ + Mo + ZrO ₂ + Cs ₂ CO ₃	UO ₂ + Mo + ZrO ₂ + SrO
750°C/5h	keine Reaktionen	<u>Schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich Cs ₂ MoO ₄ neben anderen Reaktionsprodukten die nicht identifiziert werden konnten	Röntgenographisch sind <u>keine Reaktionen</u> nachzuweisen.
1000°C/5h	keine Reaktionen	Auf dem Röntgendiagramm sind nur noch die Reflexe vom UO ₂ , Mo und ZrO ₂ vorhanden. Die Cs-Verbindungen sind alle wegsublimiert (offenes System)	<u>Schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich: β-U ₃ O ₇ m SrZrO ₃ sw SrO+ZrO ₂ → SrZrO ₃
1250°C/5h	keine Reaktionen	wie bei 1000°C. Wahrscheinlich bilden sich die gleichen R.P. wie in dem System UO ₂ + Mo + Cs ₂ CO ₃ (quasi geschlossenes System).	Es finden <u>heftige Reaktionen</u> statt, wobei sich SrZrO ₃ und β-U ₃ O ₇ in großen Mengen bildet SrZrO ₃ sst β-U ₃ O ₇ st
1250°C/25h	keine Reaktionen	wie bei 1000°C	<u>Starke Reaktionen.</u> Es bilden sich neue Reaktionsprodukte SrZrO ₃ sst SrUO ₃ st SrUO ₄ st Sr st SrMoO ₄ sw

Tabelle 11 : Reaktionsprodukte in den Systemen UO₂ + Mo + ZrO₂ + Cs₂CO₃, SrO

Temperatur	$UO_2 + V_4A + ZrO_2$	$UO_2 + V_4A + ZrO_2 + Cs_2CO_3$	$UO_2 + V_4A + ZrO_2 + SrO$
750°C/5h	keine Reaktionen	Schwache Reaktion. Es bildet sich ein ferritischer Mk (α -Fe), dazu ist aber notwendig, daß zuvor Reaktionen zwischen den Cs-Verbind. und dem V4A stattgefunden haben (Cs-chromat)	Röntgenographisch sind <u>keine Reaktionen</u> nachzuweisen.
1000°C/5h	keine Reaktionen	Schwache Reaktionen ferrit. Mk (α -Fe) sw Cs-chromat konnte nicht röntgenographisch nachgewiesen werden.	Schwache Reaktionen. Es bildet sich: $SrZrO_3$ sw ($SrO + ZrO_2 \rightarrow SrZrO_3$)
1250°C/5h	Schwache Reaktionen. Die Intensität der V4A-Reflexe nimmt stark ab.	Starke Reaktionen ferrit. Mk (α -Fe) sst β - U_3O_7 (U_4O_9) m Die Bild. von α -Fe weist darauf hin, daß Reaktionen der Cs-Verbindungen mit dem V4A stattgefunden haben.	Starke Reaktionen. Es bildet sich: $SrZrO_3$ sst β - U_3O_7 m U_4O_9 m noch andere R.P. vorhanden
1250°C/25h	β - U_3O_7 st U_4O_9 m Es bilden sich st. R.P. die nicht identifiziert werden k. keine Mk-Bild. aus UO_2 - ZrO_2 .	wie bei 1250°C/5h Ab 750°C sind auf den Schlibbildern <u>Reaktionen</u> nachzuweisen die röntgenograph. nicht erfaßt werden können. Wahrscheinlich gleiche R.P. wie im System $UO_2 + V_4A + Cs_2CO_3$	wie bei 1250°C/5h

Tabelle 12: Reaktionsprodukte in den Systemen $UO_2 + V_4A + ZrO_2 + Cs_2CO_3$, SrO

Temperatur	$UO_2 + Mo + Pd + ZrO_2 + Cs_2CO_3$	$UO_2 + Mo + Pd + ZrO_2 + SrO$
75°C/5h	<p><u>Schwache Reaktionen.</u></p> <p>Cs_2MoO_4 sw</p> <p>Die UO_2-Reflexe beginnen sich aufzuspalten. Bildung von $\beta-U_3O_7, (U_4O_9?)$</p>	<p>Röntgenographisch sind <u>keine Reaktionen</u> nachzuweisen.</p>
125°C/5h	<p><u>Schwache Reaktionen.</u> Durch das offene Vakuumsystem sind die Cs-Verbindungen wegsublimiert. Wahrscheinlich entweicht das Cs_2CO_3 aus den Pellets (beim Aufheizen) und steht so nicht mehr für irgendwelche Reaktionen zur Verfügung.</p>	<p><u>Starke Reaktionen.</u> Es bildet sich:</p> <p>$SrZrO_3$ st</p> <p>$\beta-U_3O_7$ m</p> <p>unbekannte R.P. m</p> <p>$(SrO + ZrO_2 \rightarrow SrZrO_3)$</p>
125°C/25h	<p>Wie bei 125°C/5h und kein Unterschied gegenüber dem System ohne Pd.</p>	<p>Es bilden sich neue R.P. Es ist jedoch kein Unterschied gegenüber dem System ohne Pd zu erkennen</p> <p>$SrZrO_3$ sst</p> <p>$SrUO_3$ st</p> <p>$SrUO_4$ st</p> <p>Sr st</p> <p>$SrMoO_4$ sw</p>

Tabelle 13: Reaktionsprodukte in den Systemen $UO_2 + Mo + Pd + ZrO_2 + Cs_2CO_3$, SrO

Temperatur	$UO_2 + V_4A + Pd + ZrO_2 + Cs_2CO_3$	$UO_2 + V_4A + Pd + ZrO_2 + SrO$
750°C/5h	<u>Schwache Reaktionen</u> (Wahrscheinlich ferrit. Mk. und Cs-chromat)	Röntgenographisch und mikroskopisch sind <u>keine Reaktionen</u> nachzuweisen.
1250°C/5h	<u>Schwache Reaktionen.</u> Es entstehen gegenüber 750°C neue Reaktionsprodukte die alle nicht identifiziert werden konnten. Pd zeigt hier deutlich einen Einfluß auf den Reaktionsablauf. Ferrit konnte nicht nachgewiesen werden.	<u>Starke Reaktionen.</u> Es bildet sich $SrZrO_3$ sst $\beta-U_3O_7$ m U_4O_9 m unbekannte R.P. m Intensität der V4A-Reflexe nimmt ab.
1250°C/25h	<u>Starke Reaktionen.</u> Große Unterschiede gegenüber dem System ohne Pd. Ein ferritischer Mk ist hier nicht nachzuweisen, deshalb ist anzunehmen, daß das Pd eventuell mit dem Ferrit (vielleicht auch mit dem Chrom) reagiert, wobei Fe, Pd-(Cr,Pd) Verbindungen entstehen (jedoch kein FePd und FePd ₃)	<u>Starke Reaktionen</u> wie bei 1250°C/25h. Die Reflexe von V4A sind nicht mehr vorhanden; diese Erscheinung war bei dem System ohne Pd nicht festzustellen. Wahrscheinlich reagiert das Pd mit Komponenten des V4A-Mischkristalls.

Tabelle 14: Reaktionsprodukte in den Systemen $UO_2 + V_4A + Pd + ZrO_2 + Cs_2CO_3, SrO$

Temperatur	$UO_2 + Mo + CeO_2 + ZrO_2 + Cs_2CO_3$	$UO_2 + Mo + CeO_2 + ZrO_2 + SrO$
750°C/5h	<u>Schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich Cs_2MoO_4 das bei höheren Temperaturen nicht mehr nachzuweisen ist.	Röntgenographisch sind <u>keine Reaktionen</u> nachzuweisen.
1000°C/5h	<u>Schwache Reaktionen.</u> Beginn der Mk-Bildung aus UO_2-CeO_2 . Eine der anwesenden Substanzen muß diffusionsfördernd wirken. Im System $UO_2+Mo+CeO_2$ war keine Mk - Bildung festzustellen.	<u>Schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich $SrZrO_3$ sw $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ sw Ce_2O_3 ssw U_3O_8 ssw
1250°C/5h	<u>Starke Reaktionen.</u> Mk aus $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ st $UO_2 - CeO_2$ st $(Zr, Ce)O_2$ m $U_3O_8 ; Ce_2O_3$ m Cs_2UO_4 sw	<u>Starke Reaktionen.</u> Mk aus $SrZrO_3$ st $UO_2 - CeO_2$ st $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ st $(Zr, Ce)O_2$ m $SrCeO_3$ sw
1250°C/25h	<u>Starke Reaktionen.</u> $Ce_2O_3 + 2ZrO_2 \rightarrow Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ sst $CeO_2 + ZrO_2 \rightarrow (Zr, Ce)O_2 [90\%CeO_2]$ m $UO_2 \rightarrow U_3O_8 ; CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3$ st Mk aus $UO_2 - CeO_2$ st Cs_2UO_4 sw $[4CeO_2 + 3UO_2 \rightarrow 2Ce_2O_3 + U_3O_8]$	<u>Starke Reaktionen:</u> wie bei 1250°C/5h. Bei 1250°C bildet sich kein Ce_2O_3 und U_3O_8 mehr, sie sind zumindest nicht mehr röntgenographisch nachzuweisen.

Tabelle 15: Reaktionsprodukte in den Systemen $UO_2 + Mo + CeO_2 + ZrO_2 + Cs_2CO_3, SrO$

Temperatur	$UO_2 + V_4A + CeO_2 + ZrO_2 + Mo + Cs_2CO_3$	$UO_2 + V_4A + CeO_2 + ZrO_2 + Mo + SrO$
750°C/5h	<u>Sehr schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich ein Reaktionsprodukt das bei höheren Temperaturen nicht mehr nachzuweisen ist.	Röntgenographisch sind <u>keine Reaktionen</u> nachzuweisen.
1000°C/5h	<u>Schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich Ce_2O_3 sw $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ sw Auf den Schliffbild. sind Reaktionszonen im V4A zu erkennen (ferrit. Mk und Cs-chromat?)	<u>Schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich $SrZrO_3$ sw $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ sw
1250°C/5h	<u>Starke Reaktionen</u> Ce_2O_3 st $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ st $(Zr, Ce)O_2$ m U_3O_8 sw $CrUO_4, Cr_2U_2O_7$ sw $Cs_2UO_4, Cs_2MoO_4, Cs_2CrO_4$ sw	<u>Starke Reaktionen</u> $SrZrO_3$ st $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ st $(Zr, Ce)O_2$ m $SrCeO_3$ sw Mk aus UO_2-CeO_2 m Die Intensität der Mo-Reflexe nimmt ab.
1250°C/25h	<u>Starke Reaktionen.</u> Ce_2O_3 ist nicht mehr nachzuweisen $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ sst $(Ce, Zr)O_2$ st G -Phase sw Ansonsten wie bei 1250°C/5h	<u>Starke Reaktionen.</u> Die Mo-Reflexe sind fast verschwunden. Mo diffundiert wahrscheinlich in die V4A-Matrix (G -Phase). Mk-Bildung aus UO_2-CeO_2 fortgeschritten. Starke Verbreiterung der UO_2 -Reflexe. Ansonsten wie bei 1250°C/5h.

Tabelle 16: Reaktionsprodukte in den Systemen $UO_2 + V_4A + CeO_2 + ZrO_2 + Cs_2CO_3, SrO$

Temperatur	$UO_2+V_4A+Mo+CeO_2+ZrO_2+Pd+Cs_2CO_3+SrO$	$UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+Pd+Cs_2CO_3+SrO$
750°C/5h	<p><u>Schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich:</p> $SrZrO_3 \quad sw$ $(SrO+ZrO_2 \rightarrow SrZrO_3)$ <p>Wie die Schliffbilder zeigen, finden noch andere Reaktionen statt, die röntgenographisch nicht nachzuweisen waren.</p>	<p><u>Schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich:</p> $SrZrO_3 \quad sw$ <p>Außerdem sind noch andere R.P. in kleinen Mengen vorhanden.</p>
1250°C/5h	<p><u>Starke Reaktionen.</u> Es bildet sich:</p> $SrZrO_3 \quad st$ $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2 \quad st$ $(Zr,Ce)O_2 \quad st$ $Ce_2O_3 \quad sw$ $U_3O_8, SrCeO_3 \quad ssw$ $Cs_2MoO_4, Cs_2UO_4 \quad ssw$	<p><u>Starke Reaktionen.</u> Es entsteht:</p> $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2 \quad st$ $SrZrO_3, SrUO_4 \quad st$ $Ce_2O_3 \quad sw$ $U_3O_8, SrCeO_3 \quad ssw$ <p>Wahrscheinlich noch andere R.P.</p>
1250°C/25h	<p><u>Starke Reaktionen.</u> Die Reflexe vom rostfreien Stahl sind nicht mehr vorhanden. Eventuell haben sich ähnliche Verbindungen wie in dem System $UO_2 + V_4A + Mo$ gebildet. Ansonsten wie bei 1250°C/5h</p>	<p><u>Starke Reaktionen.</u> Die R.P. von 1250°C/5h bilden sich besser aus. Neue R.P. sind keine festzustellen. Indizierung der Substanzen schwierig, da sehr viele Reflexe auf dem Röntgen-diagramm sind.</p>

Tabelle 17: Reaktionsprodukte in den Systemen $UO_2+CeO_2+ZrO_2+Pd+Cs_2CO_3+SrO+Mo$; V4A

Tabelle 18: γ -Werte der Untersuchung $UO_2 + V4A + CeO_2$

20°C				1250°C/25h				
γ gem	UO_2	V4A	CeO_2	γ gem	Mk	Ce_2O_3	U_3O_8	UO_x
21.60	21.6		21.5	20.00		19.9	19.9	
25.00	24.95		24.9	21.45	21.45			
				22.40		22.2		
				23.15				
33.95		33.95	36.4	23.60		23.6		
				24.10				
36.40	36.7			24.90	24.9			
				25.50			25.7	
36.75				26.00			26.0	
				27.20				
40.05		40.05		29.80				
				30.70		30.6		
43.95			43.9	30.90				
				32.00				
44.40	44.3			32.20				
				33.70			33.6	
46.40			46.5	34.75		34.55	35.0	
				36.45	36.4	36.2		
47.00	46.8			39.70			39.5	
				40.3			40.3	
56.55			56.5	41.65		41.4		
				42.0			42.0	
57.30	57.4			42.90		42.95	43.0	
				44.10	44,1			
64.90		64.8		44.60		44.5		
				45.20				
65.20			65.2	46.60	46.6		46.4	
				47.60			47.6	
66.30	66.1			51.00		51.2		
				52.60			52.65	
68.60			68.6	53.65				
				56.00		56.0	56.05	
69.90	69.9			57.00	57.0			
				62.50		62.4		
				62.90				
				64.60		64.4		
				65.20				
				66.00	66.0			
				67.20		67.0	67.4	
				69.60	69.6		69.8	

Vom U_3O_8 konnten nicht alle Reflexe indiziert werden.
 Es entsteht noch ein unbekanntes Reaktionsprodukt, wahrscheinlich eine Uran-Sauerstoffverbindung.

Tabelle 19: γ -Werte von dem System $UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$ ($20^\circ C$)

γ gem	I	UO_2	Mo	CeO_2	ZrO_2	SrO
12.40	ssw				12.4	
13.00	sw	12.95 B		12.9 B	13.1	
14.45	sst			14.40	14.5	
14.60	sst	14.5				15.4
16.10	m				16.1	
16.60	st	16.8		16.6		
17.50	sw				17.5	
18.00	ssw				18.0	17.8
18.55	sw		18.55B			
19.65	ssw				19.2	
20.00	ssw				19.8	
20.65	sst		20.7		20.0	
21.15	sw			21.3 B	20.8	
21.50	ssw	21.5 B				
22.80	ssw				22.8	
23.20	ssw				23.1	
23.65	sst			23.6		
23.85	st	23.9				
25.10	sw			25.1 B	25.0	
25.50	m	25.5 B			25.5	25.5
26.55	ssw		26.6 B			
27.50	sw				27.4	
28.00	st			28.0	28.1	
28.30	m	28.3				
29.30	m			29.3		29.2
29.45	sst				29.5	
29.80	st	29.6	29.7			
30.40	ssw				30.4	
31.75	ssw				31.8	
32.50	ssw				32.5	31.7
33.20	sw		33.1 B		33.2	
34.35	sw	34.2		34.4		
34.70	ssw	34.7 B			34.8	
36.00	ssw				36.0	
37.25	st		37.2			37.2
37.85	m			37.9	37.9	
38.35	ssw	38.4				
39.00	m	38.9 B		39.0		
39.40	m	39.4	39.4 B			
39.75	ssw					
43.55	m					
43.95	sw			43.9		
44.10	m	44.1				

Fortsetzung der Tabelle 19 der \bar{v} -Werte von dem System
 $UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$ (20°C)

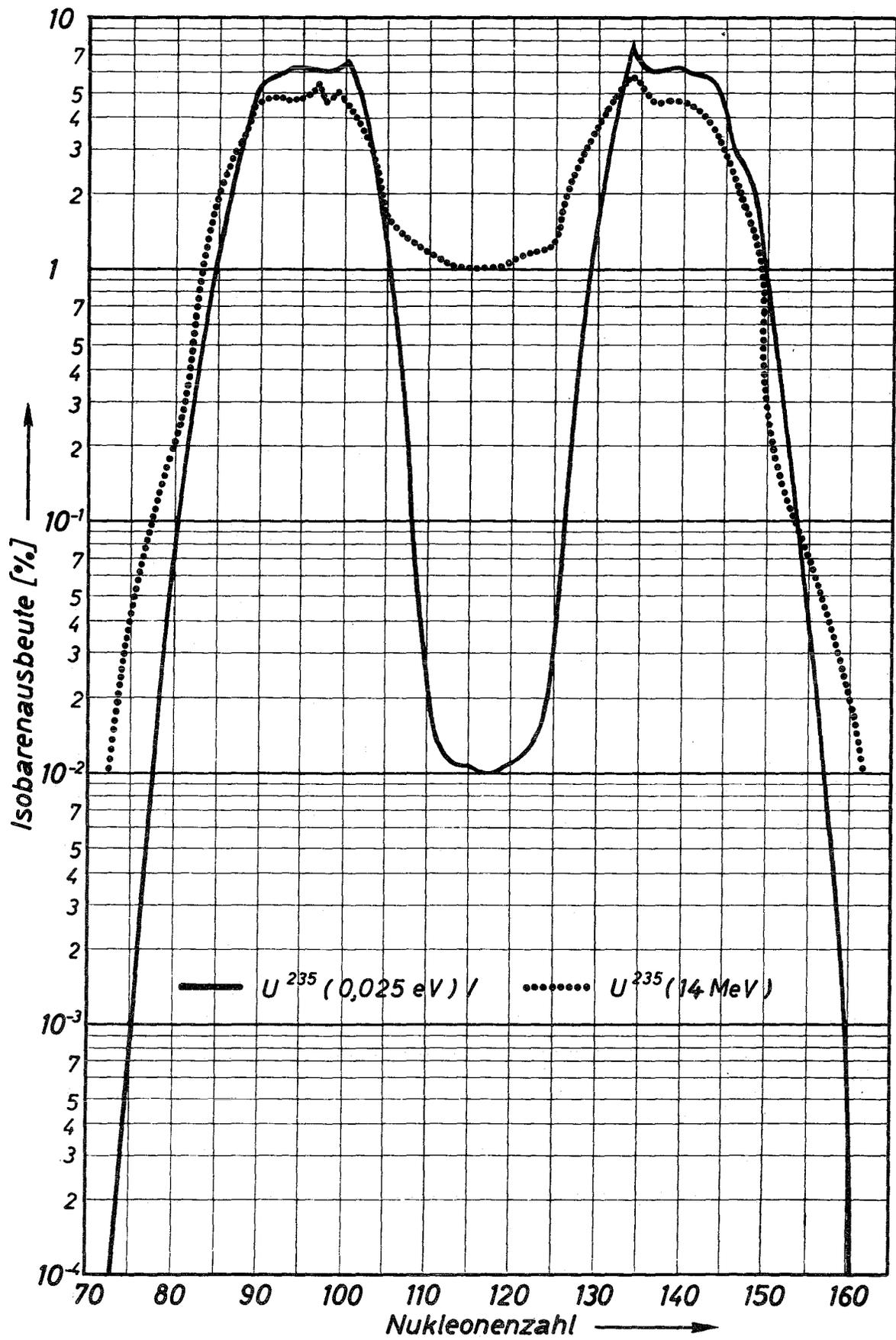
\bar{v} gem	I	UO_2	Mo	CeO_2	ZrO_2	SrO
44.25	m		44.2			
44.40	sw		44.9 B			
44.75	ssw					
46.90	sw			46.9		
47.30	sw					
47.50	sw	47.6				
48.60	ssw					
51.15	st		51.1			51.4
51.40	m					
52.60	ssw			52.6		
53.30	ssw	53.4				
56.15	m		56.2 B	56.1		
56.80	sw					
56.95	sw	56.9				
57.25	ssw			57.3		
58.00	ssw					
58.10	ssw	58.2				58.1
58.35	m		58.3			
58.65	sw					
62.40	sw			62.4		62.6
63.30	m	63.4				
63.60	sw					
66.75	st		66.7a1			
67.10	st		67.0a2			
67.90	sst	67.85a1				
68.20	st	68.1 a2				

Tabelle 20: γ -Werte von dem System $UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$ ($1250^\circ C/25h$)

γ korr.	I	UO_2	Mo	Mk	$SrCeO_3$	$Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_3$	$SrZrO_3$	$(Zr,Ce)O_2$
13.05	m	12.9 β						
14.50	sst	14.5		14.5		14.45		14.3
14.80	st				14.90			
15.80	st						15.70	
16.20	ssw							
16.70	st	16.8		16.7				16.6
17.00	m					16.8		
18.55	sw		18.5 β			18.35		
19.30	ssw						19.3	
20.70	st		20.7			20.6		
21.40	sw	21.5 β			21.4			
21.90	ssw					22.0		
22.50	m						22.4	
23.10	sw							
23.80	st	23.9		23.8				23.8
24.25	m				24.2	24.15		
25.40	ssw	25.5 β			25.3	25.3	25.2	
25.80	ssw							
26.55	sw		26.6 β		26.5			
27.85	m				27.6		27.9	
28.20	st	28.3		28.2				28.2
28.75	m					28.60		
29.60	sst	29.6	29.7	29.6				29.6
30.20	sw				30.0	30.0		
32.60	sw					32.7	32.6	
33.15	ssw		33.1 β					
34.20	ssw	34.2						
34.70	sw	34.7 β		34.6			34.9	34.8
35.40	ssw					35.2		
36.90	sw							
37.20	st		37.2				37.1	
38.20	st			38.2	38.05			
38.40	st	38.4						38.4
39.10	m	38.9 β				38.95		
39.40	m	39.4	39.4	39.3				39.6

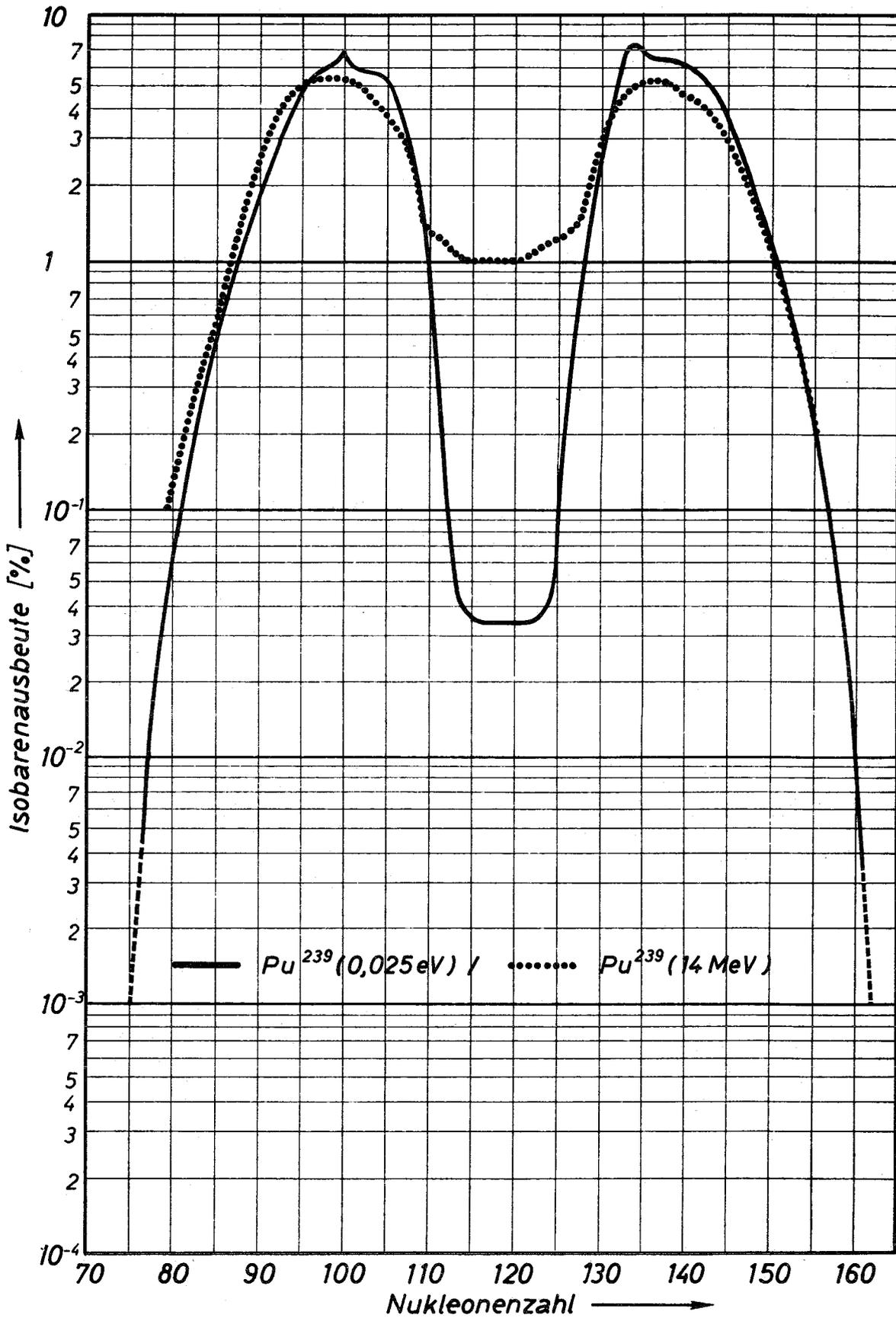
Fortsetzung der Tabelle 2o der \mathcal{J} -Werte für das System $UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$ (1250°C/25h)

\mathcal{J} korr	I	UO_2	Mo	Mk	$SrCeO_3$	$Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$	$SrZrO_3$	$(Zr,Ce)O_2$
40.25	sw					40.1		
41.00	ssw				41.2		41.2	
41.80	ssw	41.8B						
44.00	m	44.1		44.1				
44.20	m		44.2					44.2
45.20	sw		44.9			45.0		
47.30	m		47.4					
47.65	st	47.6						47.85
48.60	sw					48.5		
49.20	ssw	49.2B						
51.10	m		51.1					
53.20	sw							
53.50	sw	53.4		53.4				53.8
54.70	sw					54.6		
56.20	sw		56.2B				56.1	
56.80	m			56.8				
56.95	m	56.9						
58.05	m			58.0				
58.30	m	58.2		58.3		58.45	58.5	
58.70	sw							58.9
59.65	ssw					59.8		
62.20	ssw							
63.30	sw	63.4		63.3			63.5	
66.70	st		66.7a1					
67.00	m		67.0a2					



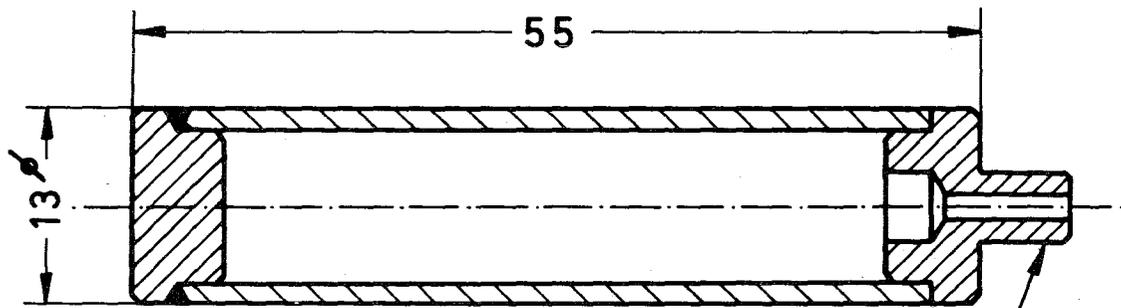
Massenverteilung für die Spaltung von U^{235} mit schnellen und thermischen Neutronen.

Bild 1 a

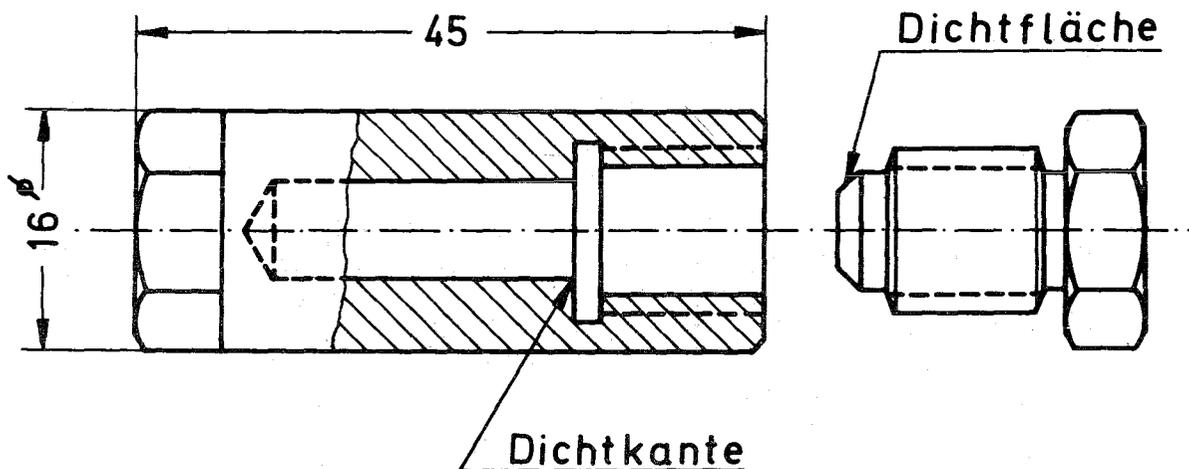


Massenverteilung für die Spaltung von Pu^{239} mit schnellen und thermischen Neutronen

Bild 1 b



An diesen Stellen wird das Rohr unter Vakuum mit einem Elektronenstrahl zugeschweißt.

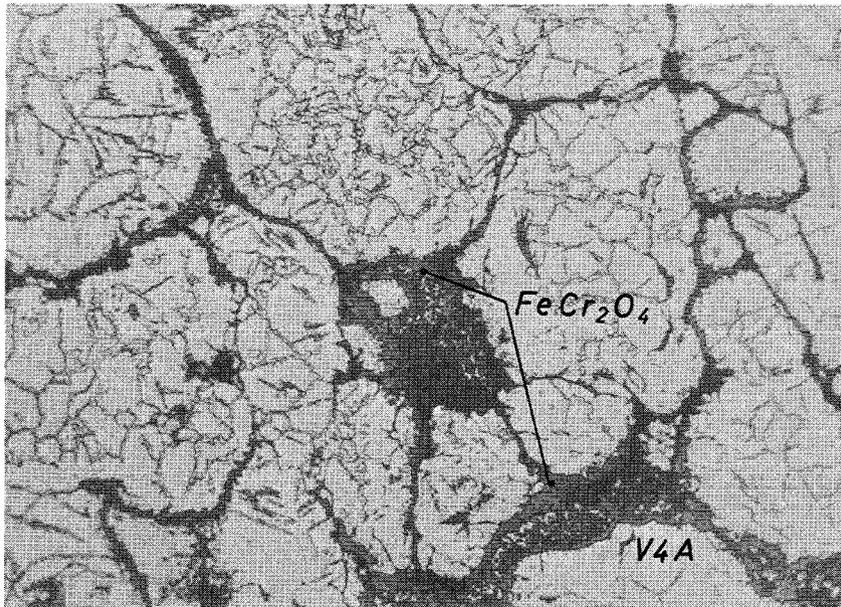


Die Abdichtung der Kapsel erfolgt über die Dichtfläche-Dichtkante und die Gewindeflanken.

Maßstab 2:1

Material: V2A

Glühkapseln für die Verträglichkeitsuntersuchungen

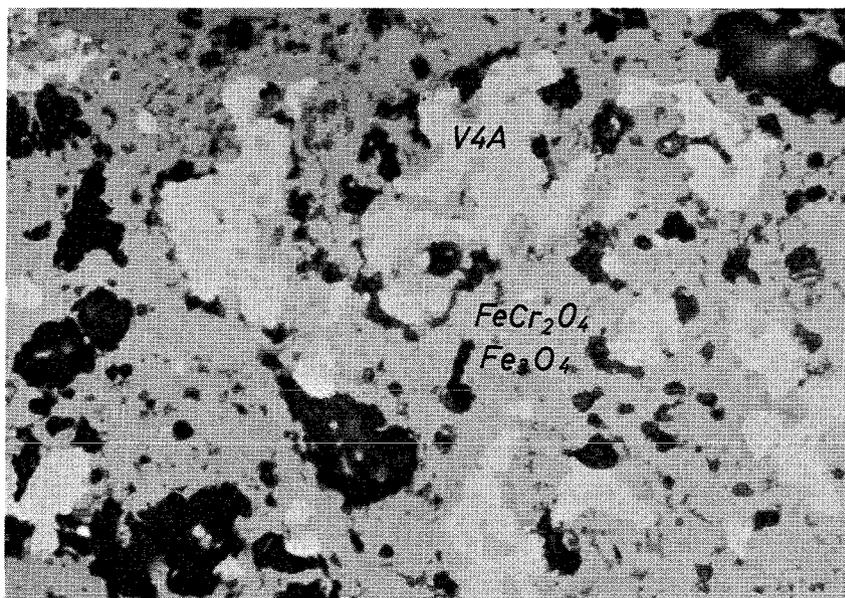


x 500

V4A + CO₂ (700 Torr) , 1000°C/1h

geätzt mit V2A-Beize

Ausscheidungen von Chromkarbid (Cr₂₃C₆) und
einer ζ -Phase an den Korngrenzen.

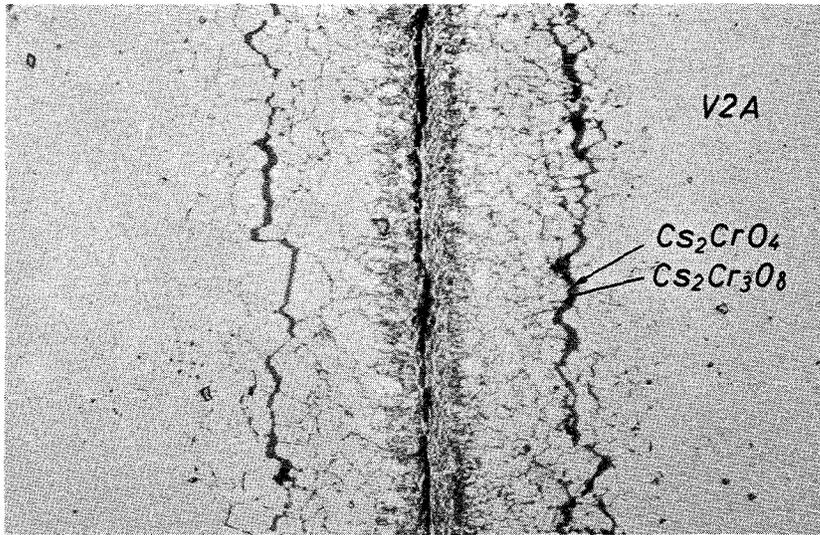


x 200

V4A + CO₂ (700 Torr) , 1000°C/430h

ungeätzt

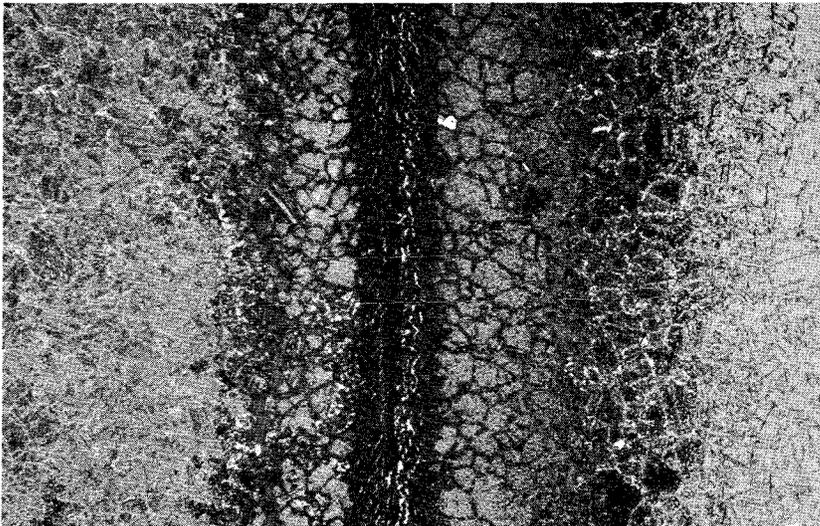
Bild 3a,b



x 200

ungeätzt

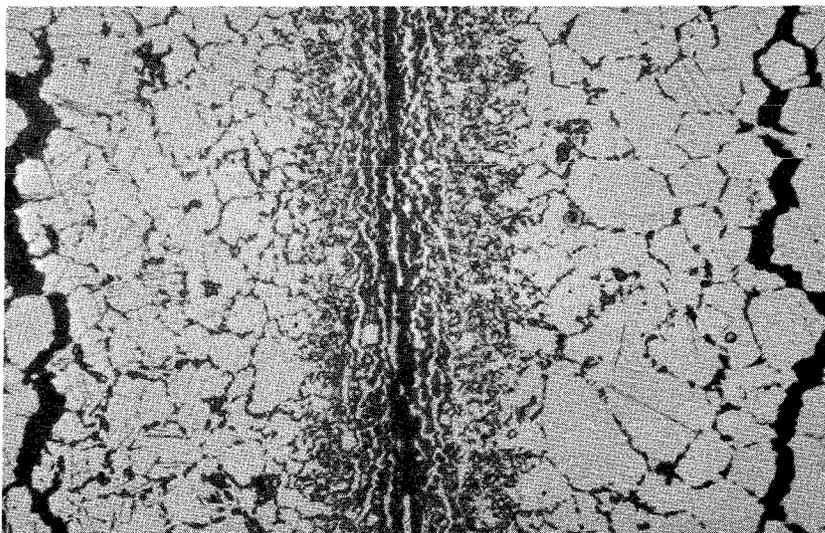
V2A + Cs_2CO_3 (50 Gew.%) , 800°C/500h



x 200

geätzt mit
V2A-Beize

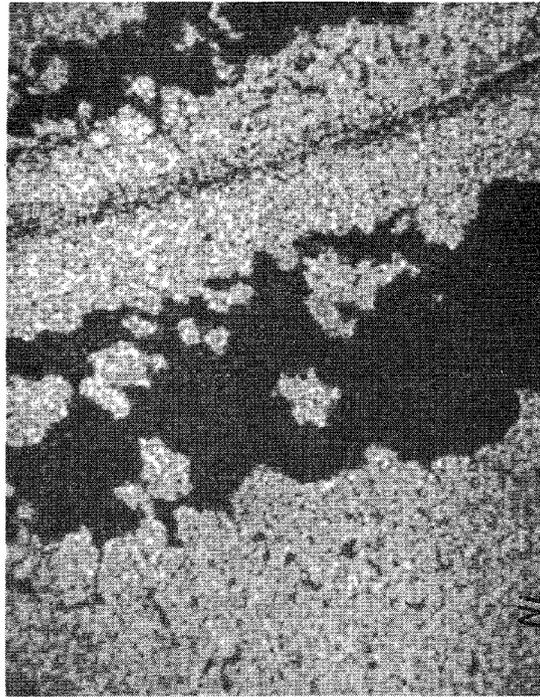
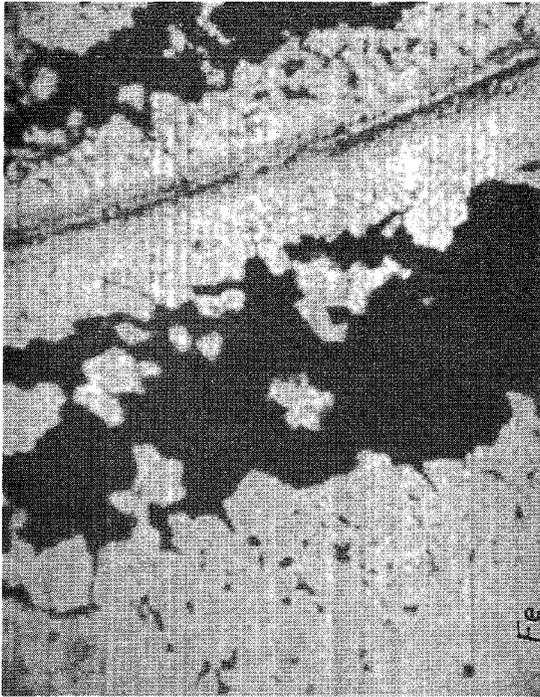
V2A + Cs_2CO_3 (50 Gew.%) , 800°C/500h



x 500

ungeätzt

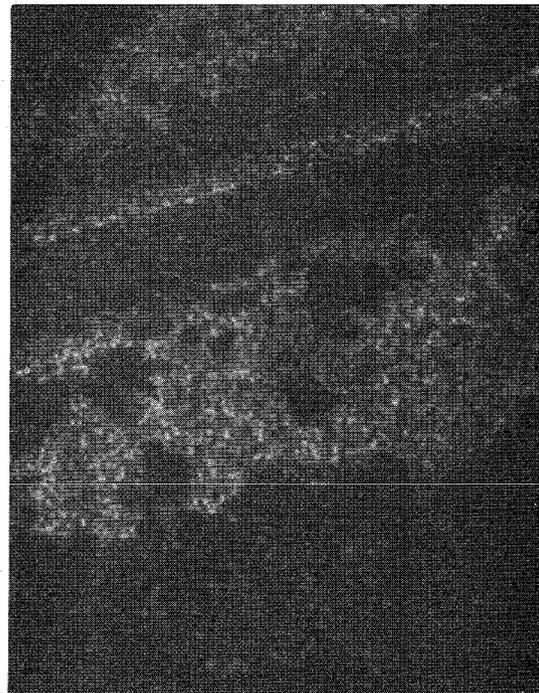
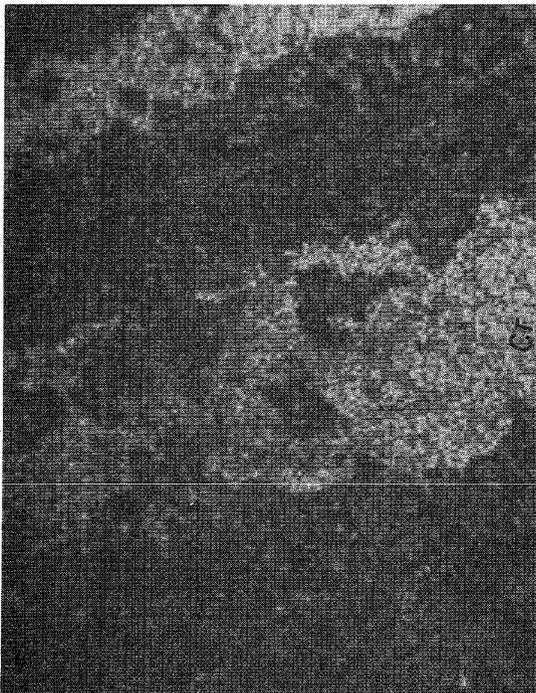
V2A + Cs_2CO_3 (50 Gew.%) , 800°C/500h



Fe - Röntgenstrahlung

Ni - Röntgenstrahlung

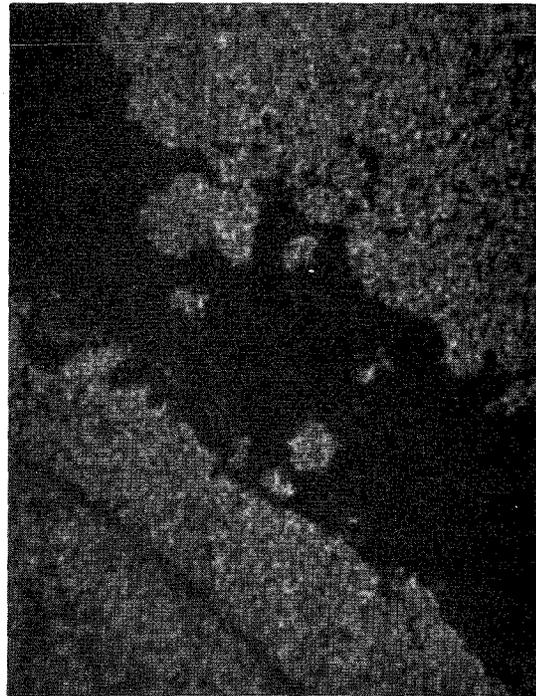
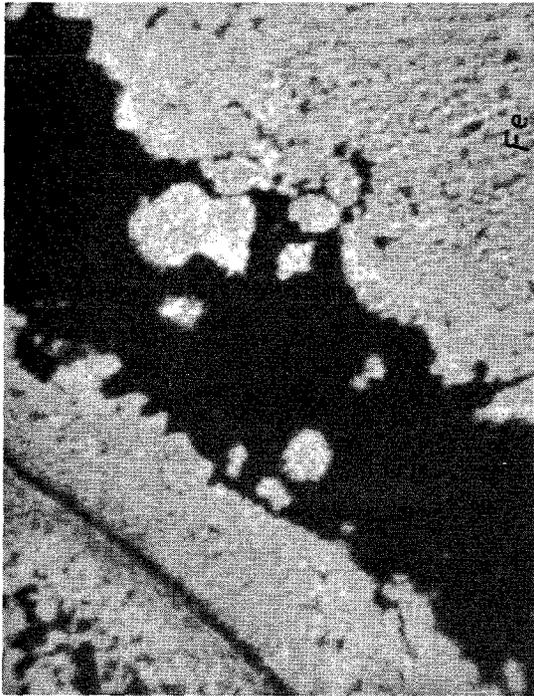
Vergrößerung: x 400



Cr - Röntgenstrahlung

Cs - Röntgenstrahlung

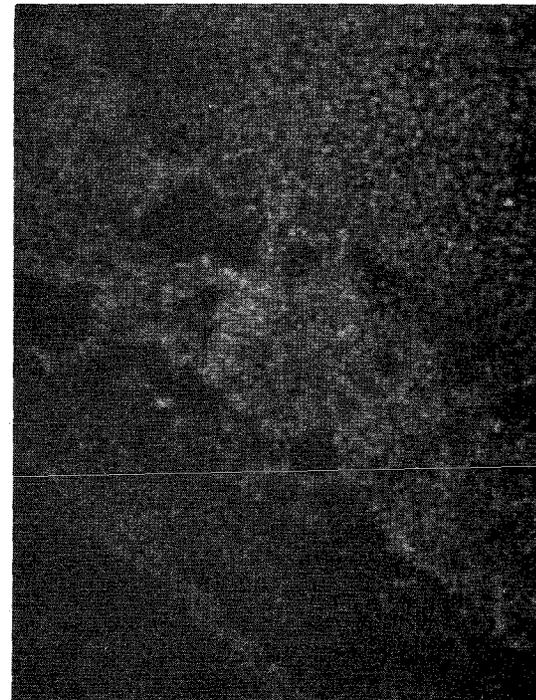
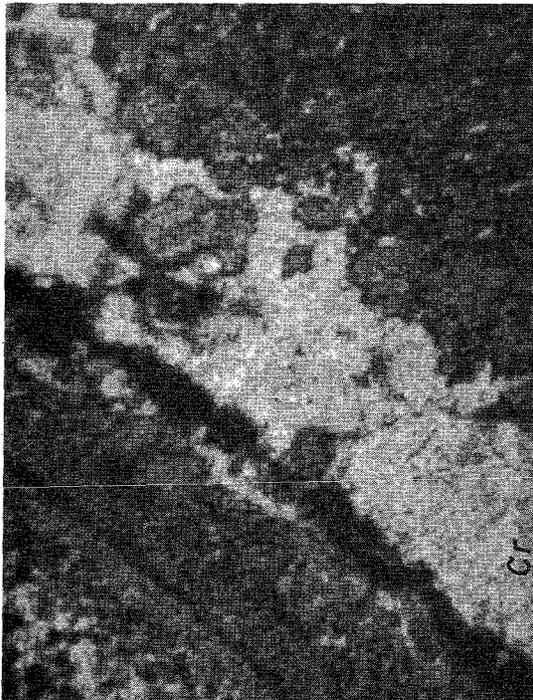
Bild 5 a,b,c,d



Fe - Röntgenstrahlung

Ni - Röntgenstrahlung

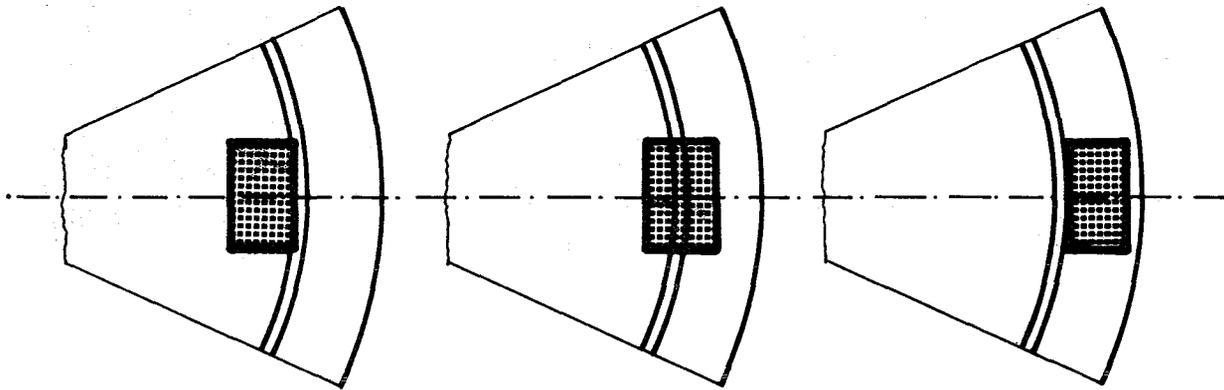
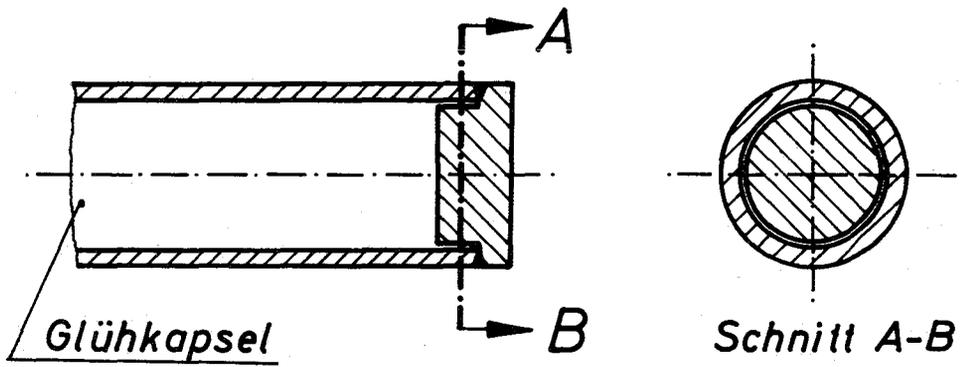
Vergrößerung: x 400



Cr - Röntgenstrahlung

Cs - Röntgenstrahlung

Bild 6 a,b,c,d

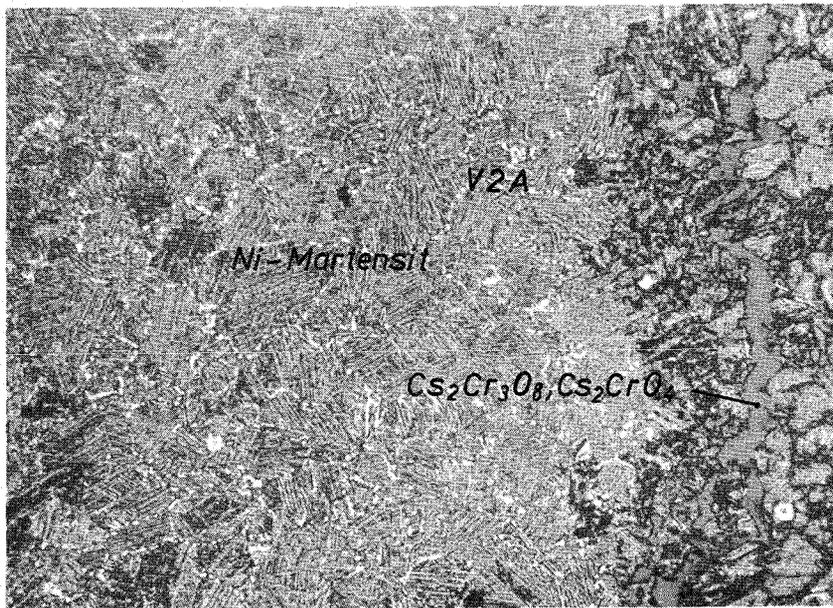


POSITION: I

II

III

Aufnahmepositionen der folgenden Schliffbilder (Bild 7)

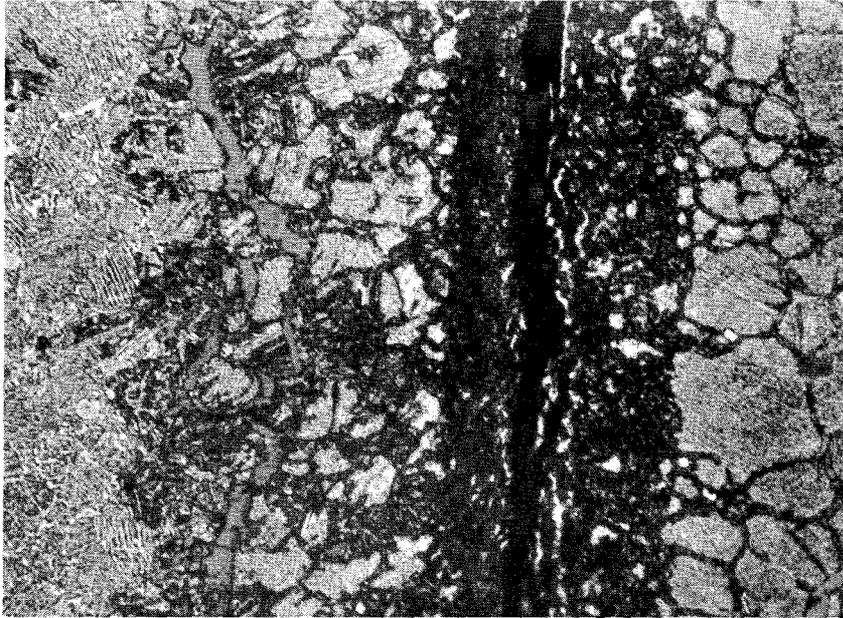


x 500

V2A + Cs_2CO_3 (50 Gew.%) , 800°C/500h

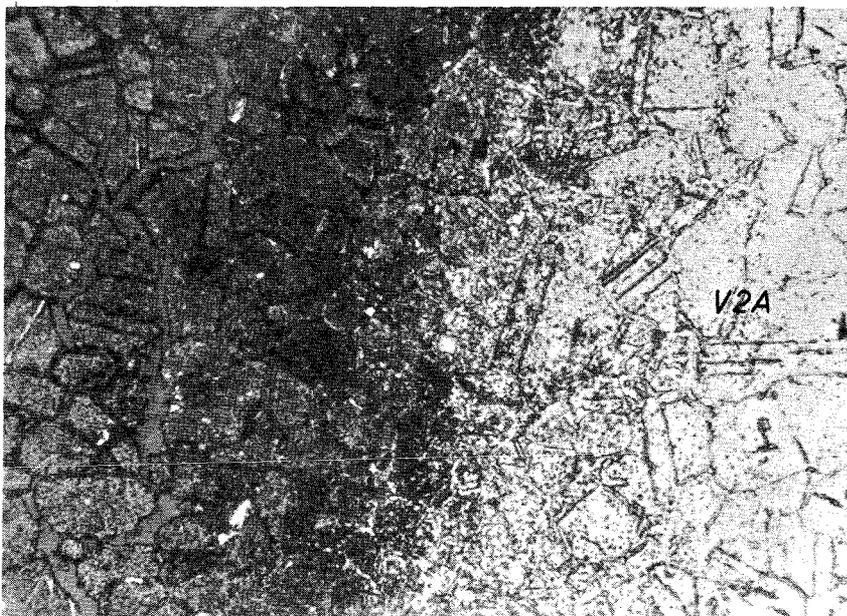
POSITION: I ; geätzt mit V2A-Beize

Bild 7a



x 500

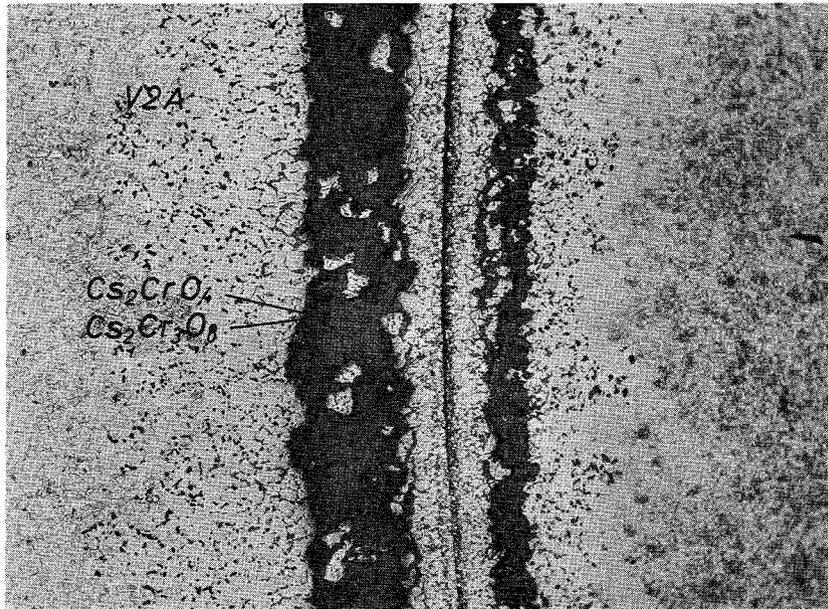
V2A + Cs₂CO₃ (50 Gew.%) , 800°C/500h
POSITION: II ; geätzt mit V2A-Beize



x 500

V2A + Cs₂CO₃ (50 Gew.%) , 800°C/500h
POSITION: III ; geätzt mit V2A-Beize

Bild 7 b,c

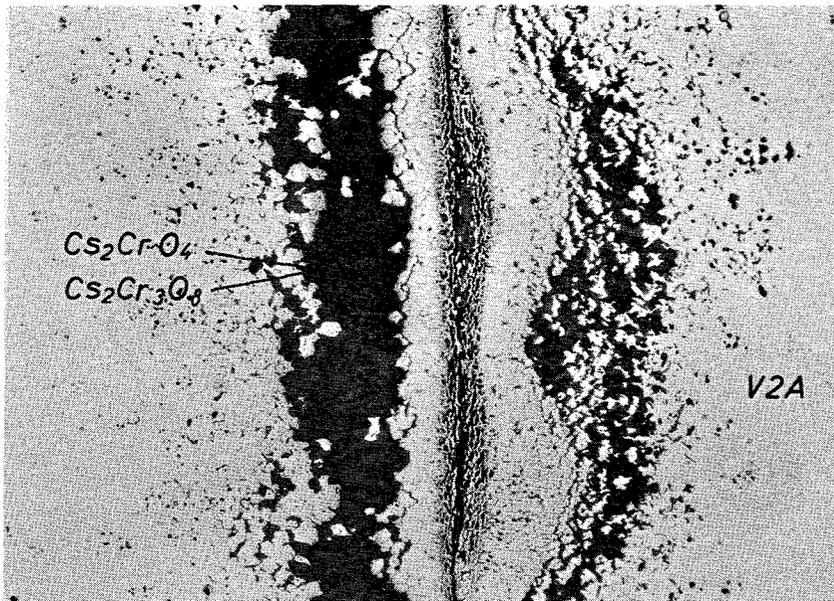


V2A + Cs₂CO₃ (50 Gew.%) , 800°C/1000h

geätzt mit V2A-Beize

Das Cs₂CO₃ war nicht vorbehandelt (feucht).

Bild 8

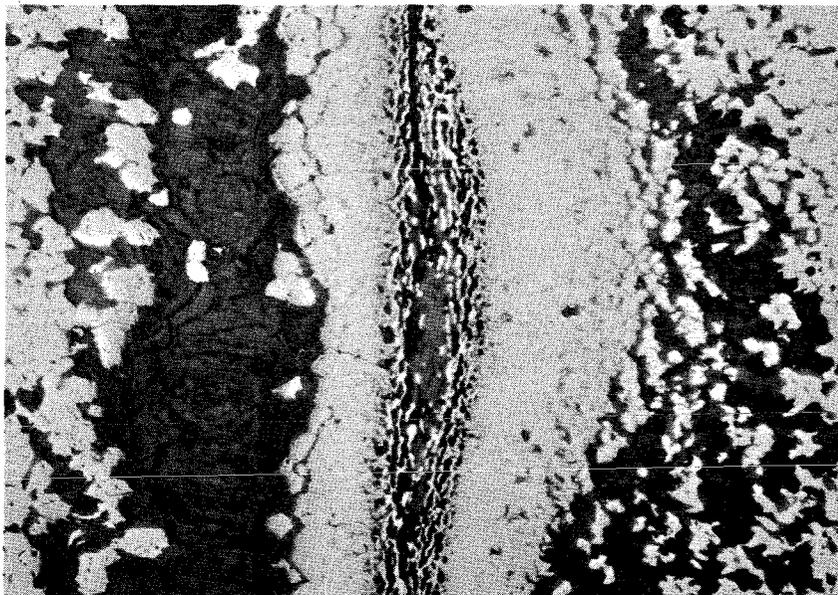


x 100

V2A + Cs_2CO_3 (50 Gew.%) , 800°C/1000h

ungeätzt

Das Cs_2CO_3 wurde vorbehandelt (entwässert).

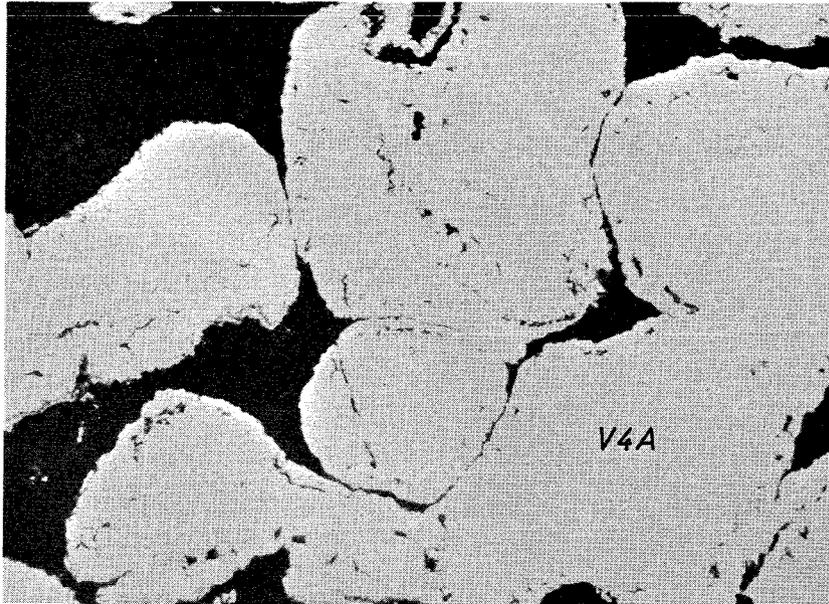


x 200

V2A + Cs_2CO_3 (50 Gew.%) , 800°C/1000h

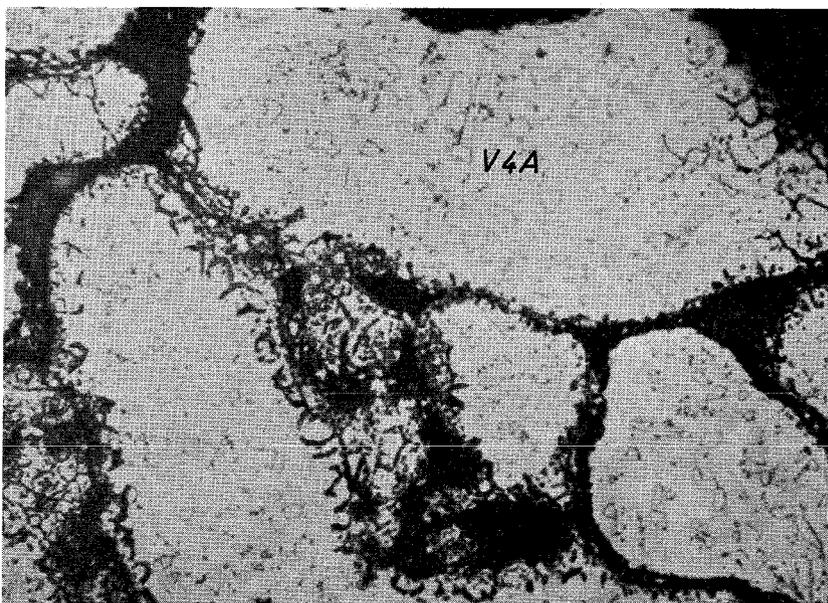
ungeätzt

Bild 9 a,b



x 500

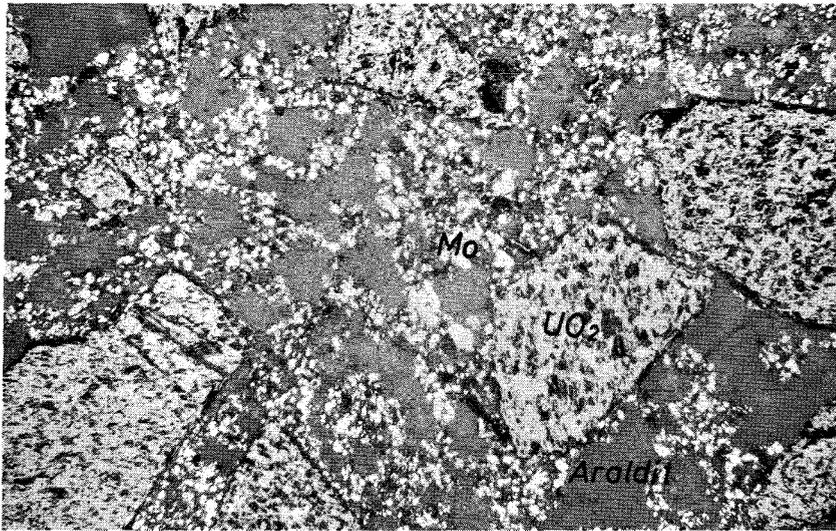
V4A + SrO (4,1 Gew.%) , 800°C/100h
ungeätzt



x 500

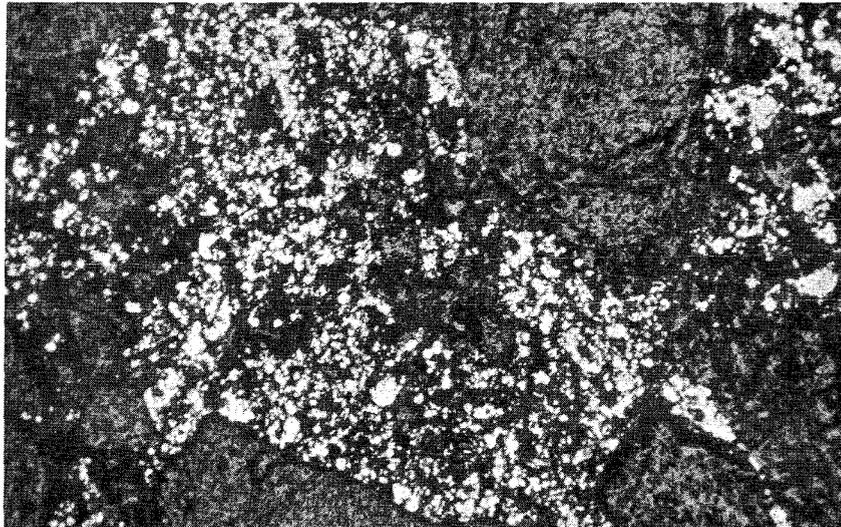
V4A + SrO (4,1 Gew.%) , 800°C/500h
geätzt mit V2A-Beize

Bild 10 a,b



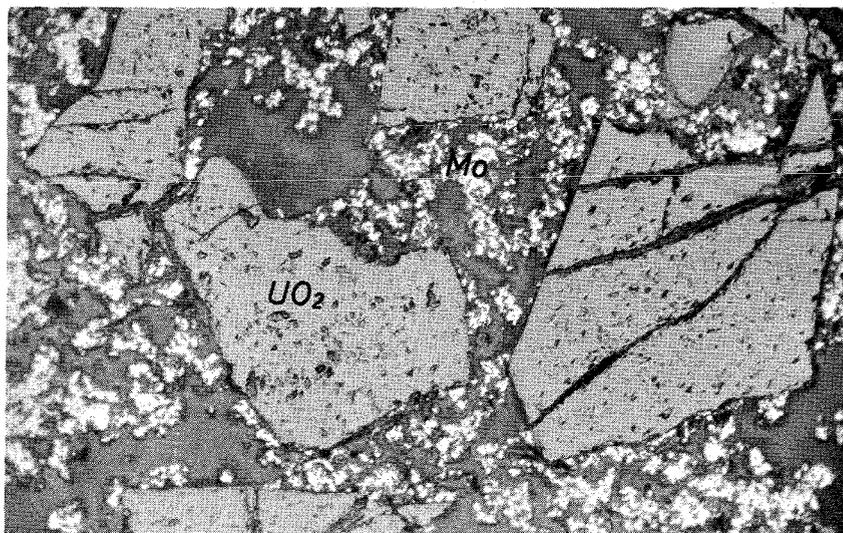
x 250
(offenes System)

$UO_2 + Mo + Cs_2CO_3$, 1000°C/5h



x 250
(quasige= schlossenes System)

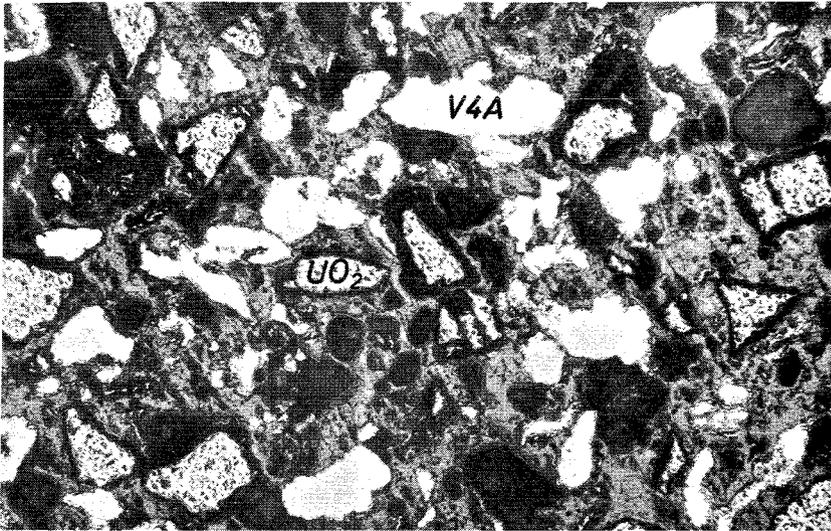
$UO_2 + Mo + Cs_2CO_3$, 1250°C/5h



x 250
(offenes System)

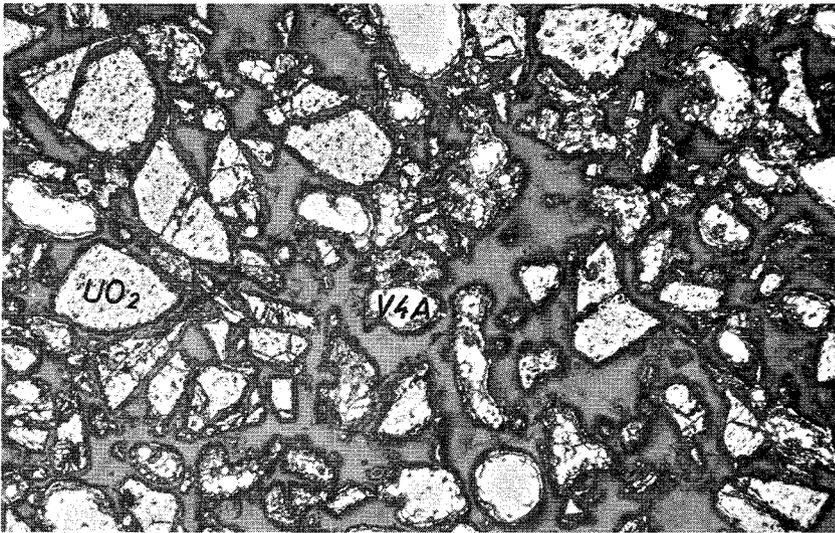
$UO_2 + Mo + Cs_2CO_3$, 1250°C/25h

Bild 11 a,b,c



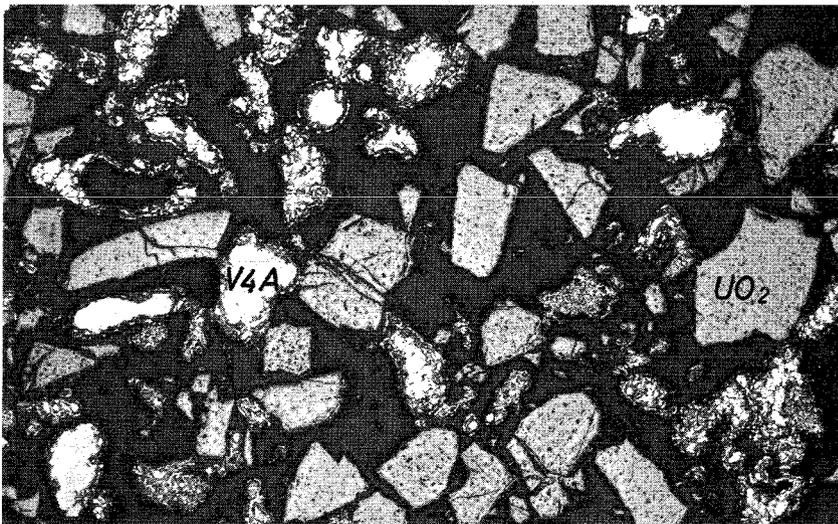
x 75
(offenes
System)

$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$, $750^\circ\text{C}/5\text{h}$



x 75
(offenes
System)

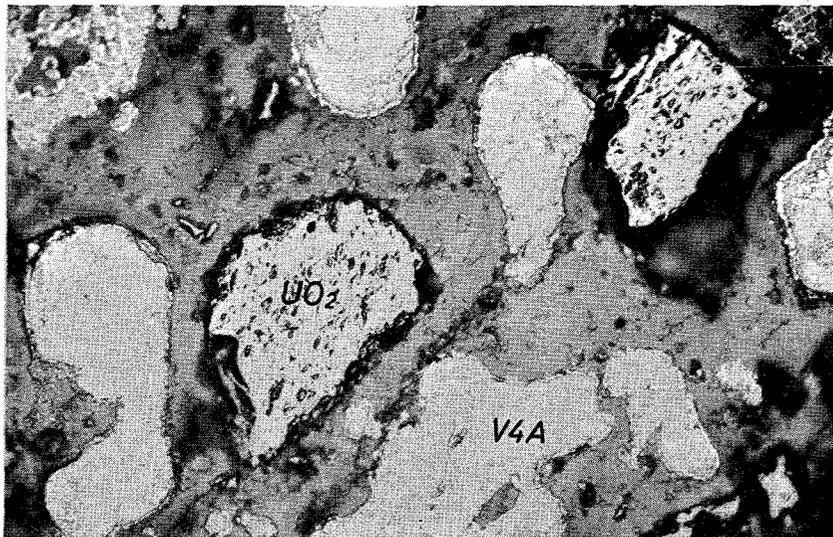
$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$, $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$



x 75
(offenes
System)

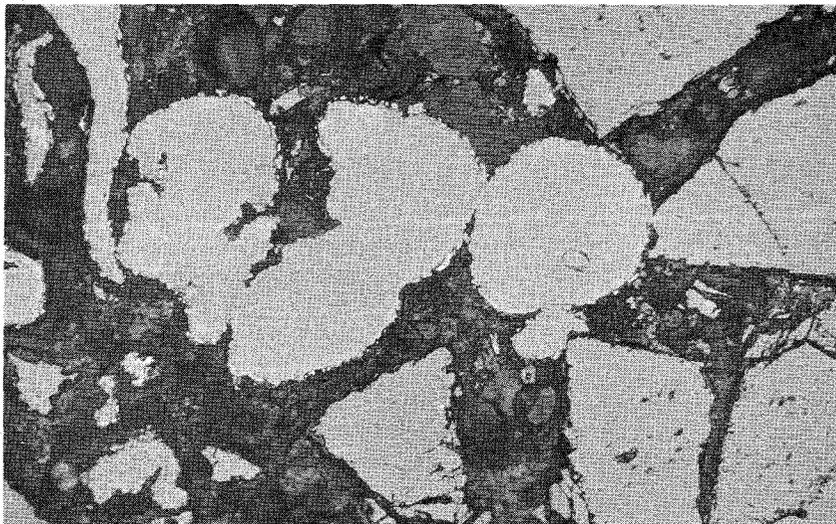
$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$, $1250^\circ\text{C}/25\text{h}$

Bild 12 a,b,c



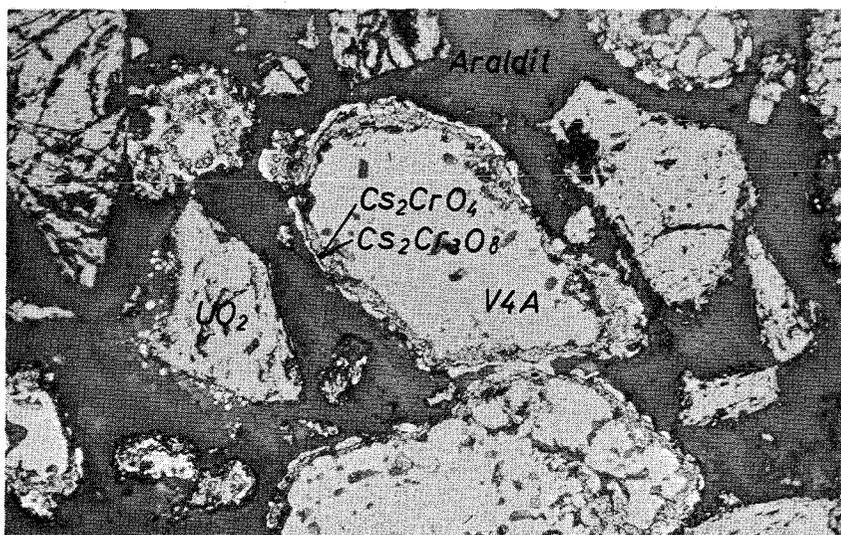
x 250
(offenes
System)

$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$, $750^\circ\text{C}/5\text{h}$



x 250
(quasige=
schlossenes
System)

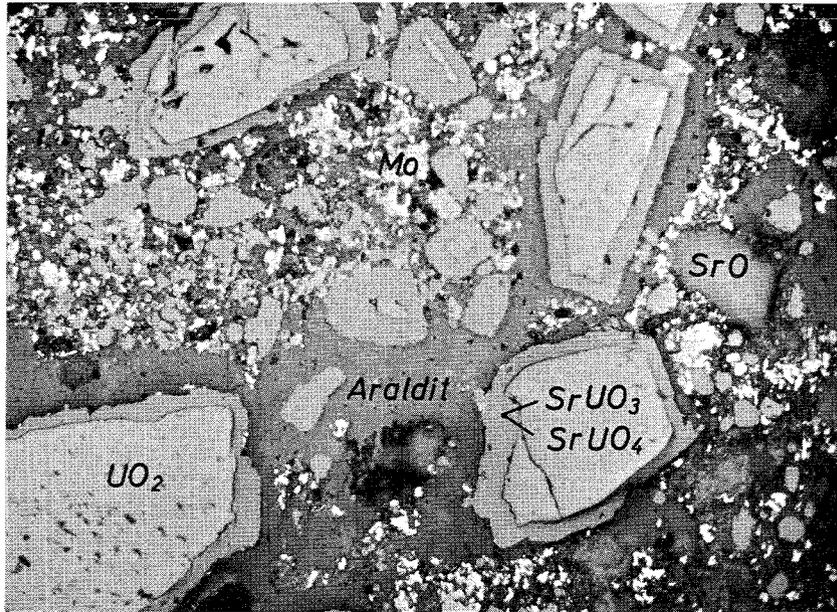
$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$, $1250^\circ\text{C}/5\text{h}$



x 250
(offenes
System)

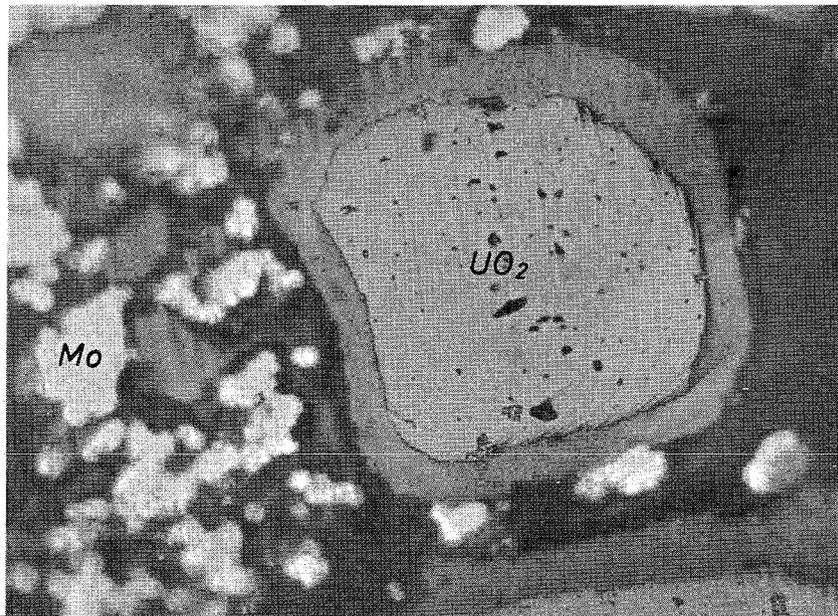
$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$, $1250^\circ\text{C}/25\text{h}$

Bild 13 a,b,c



x 250

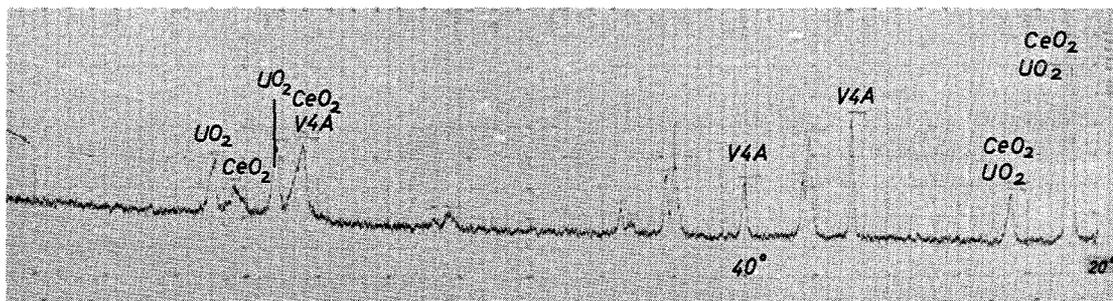
$UO_2 + Mo + SrO$ (25 Gew.%) , $1250^{\circ}C/25h$
ungeätzt



x 500

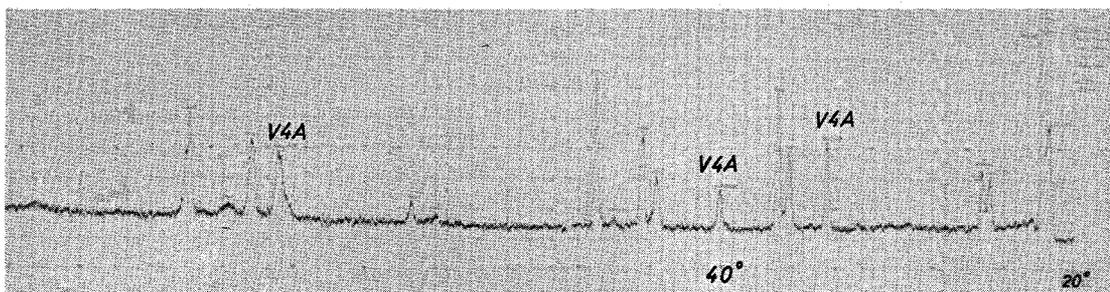
$UO_2 + Mo + SrO$ (25 Gew.%) , $1250^{\circ}C/25h$
ungeätzt

Bild 14 a,b



UO₂ + V4A + CeO₂ (25 Gew.%), 20°C

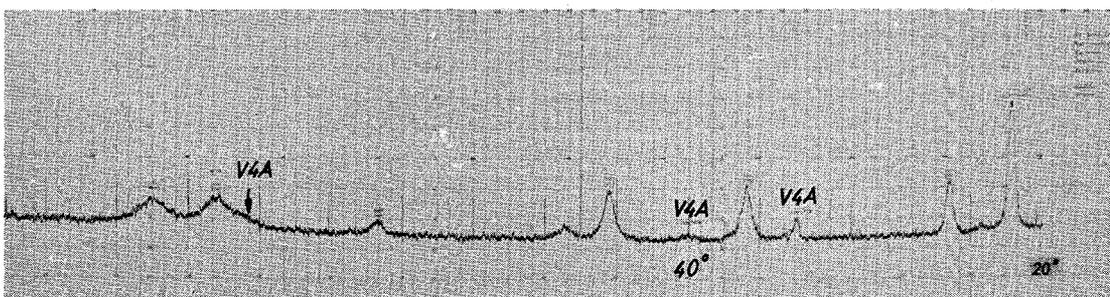
Cr - K_α



UO₂ + V4A + CeO₂ ,

1000°C/5h

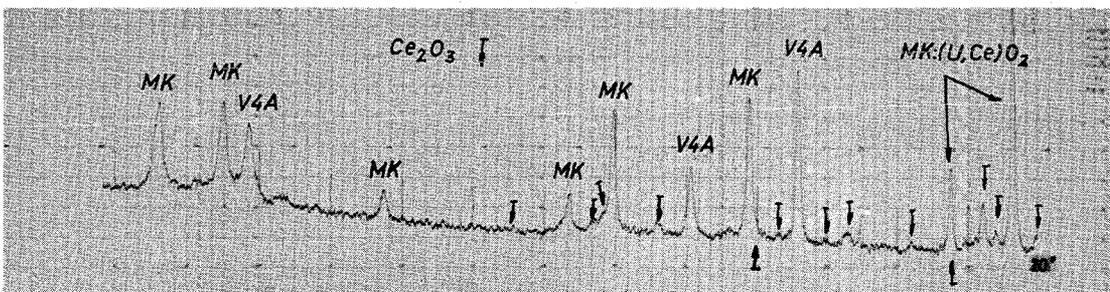
Cr - K_α



UO₂ + V4A + CeO₂ ,

1250°C/5h

Cr - K_α

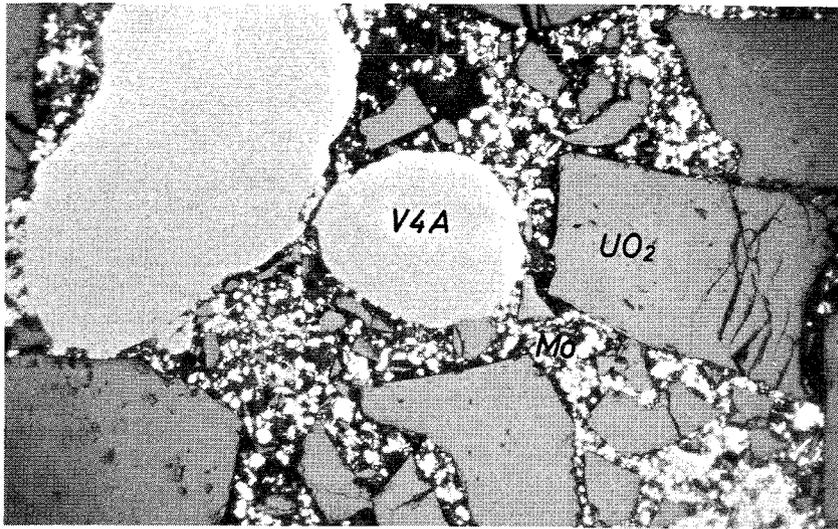


UO₂ + V4A + CeO₂ ,

1250°C/25h

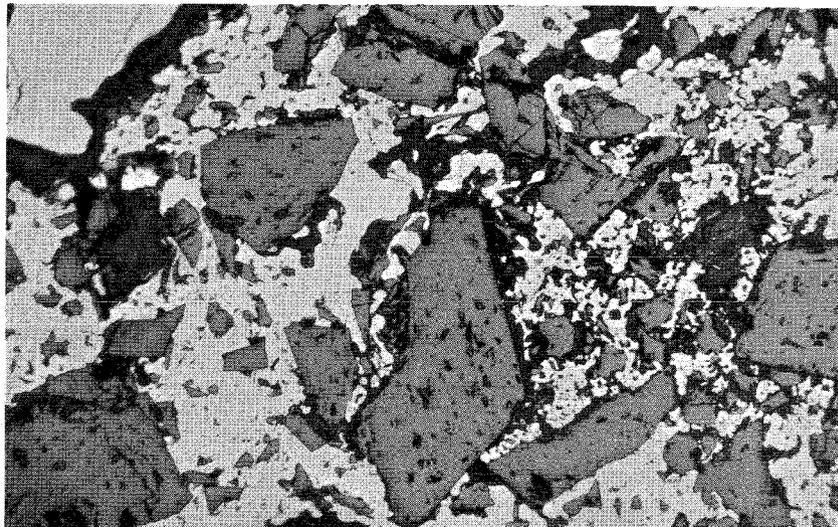
Cr - K_α

Bild 15 a,b,c,d



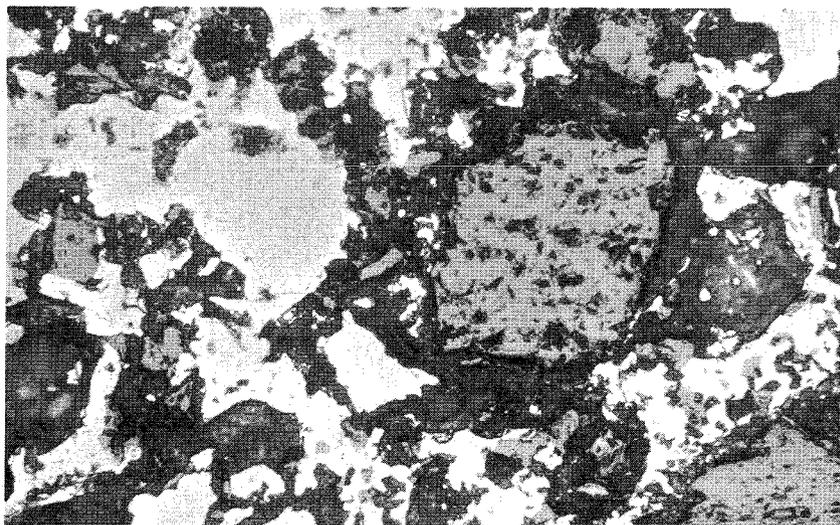
x 250

$UO_2 + V4A + Mo$, $750^{\circ}C/5h$



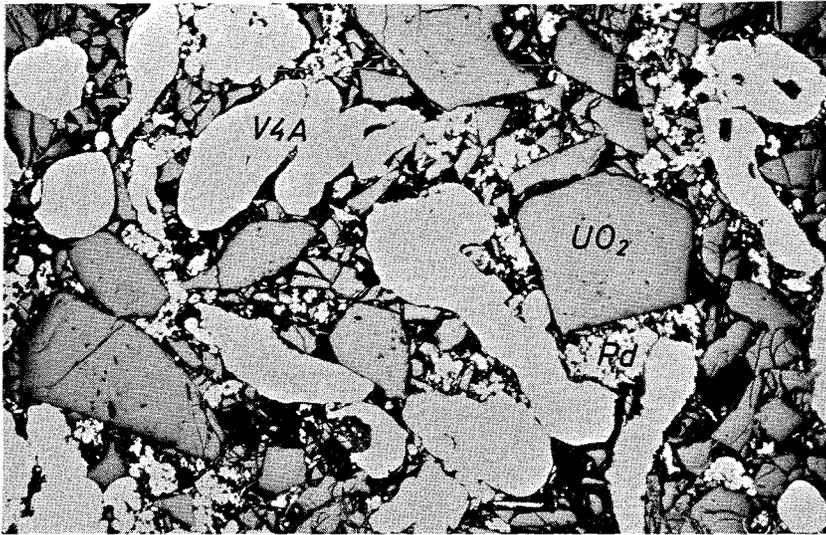
x 250

$UO_2 + V4A + Mo$, $1250^{\circ}C/5h$



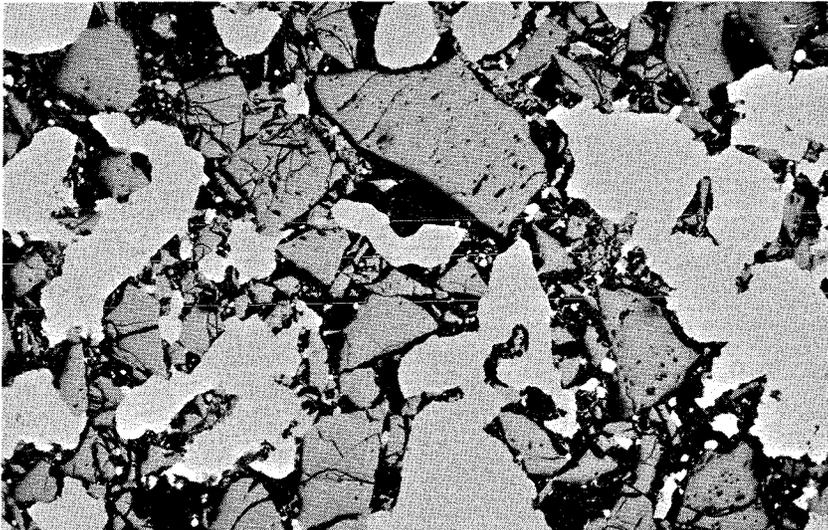
x 250

$UO_2 + V4A + Mo$, $1250^{\circ}C/25h$



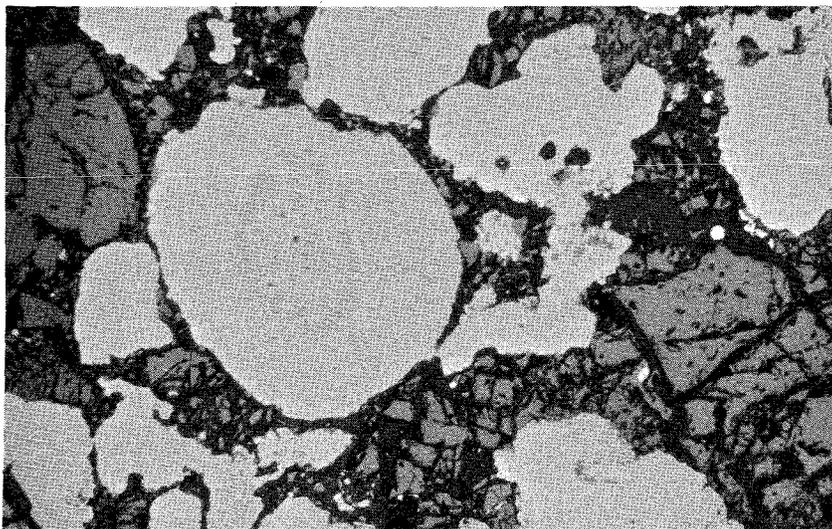
x 150

$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Pd (25 Gew.%)}$, $750^\circ\text{C}/5\text{h}$



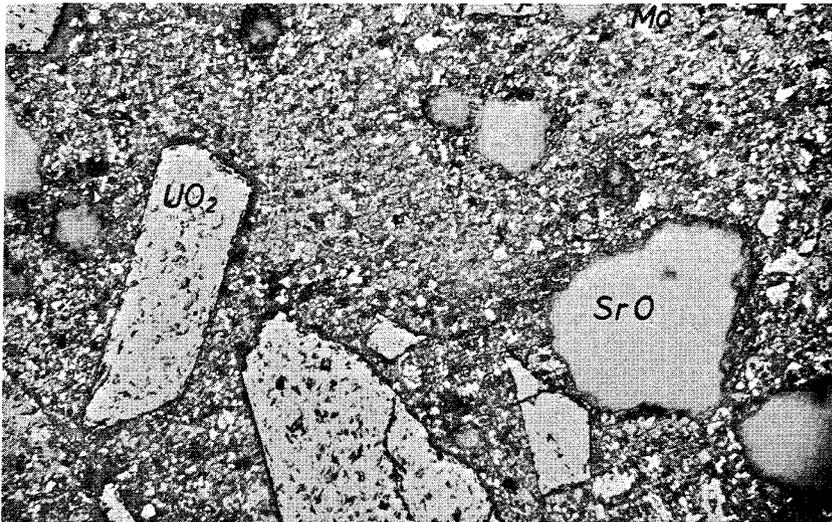
x 150

$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Pd (25 Gew.%)}$, $1250^\circ\text{C}/5\text{h}$



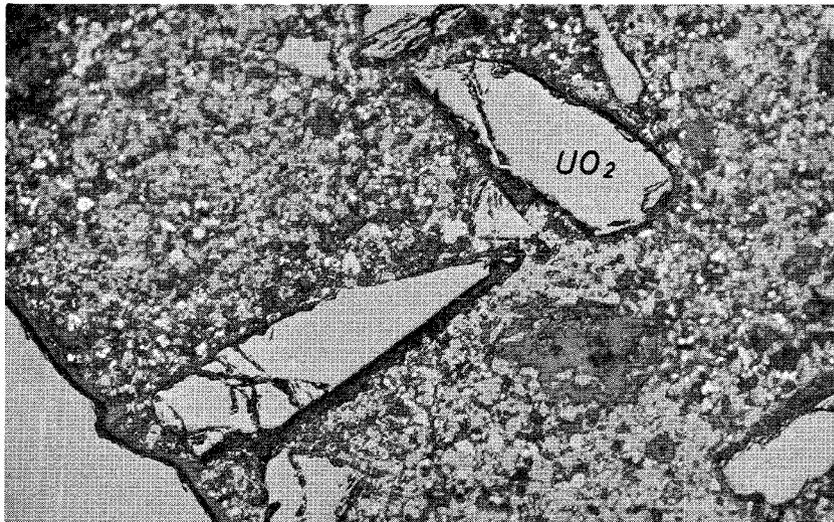
x 250

$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Pd (25 Gew.%)}$, $1250^\circ\text{C}/25\text{h}$



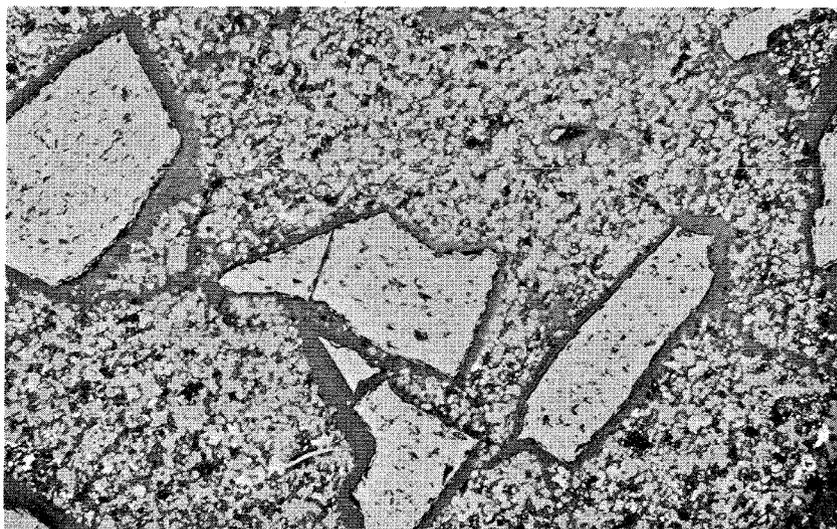
x 250

$\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SrO}$, 1000°C/5h



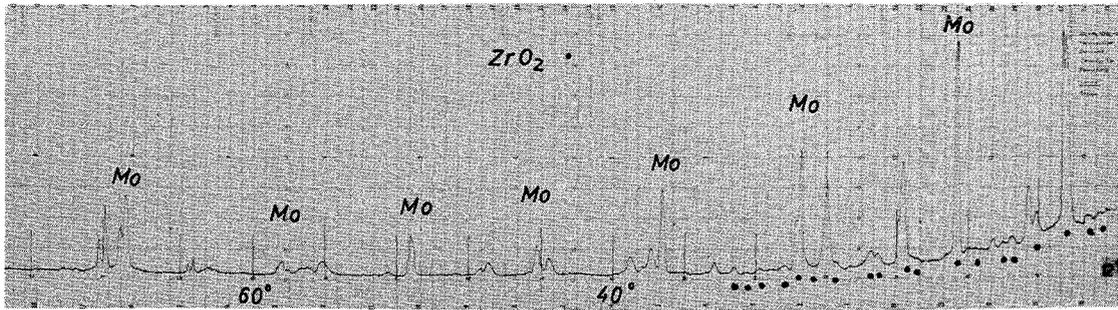
x 250

$\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SrO}$, 1250°C/5h

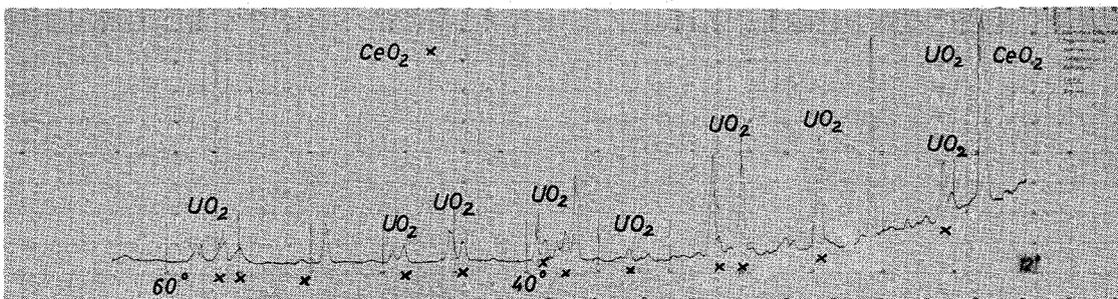


x 250

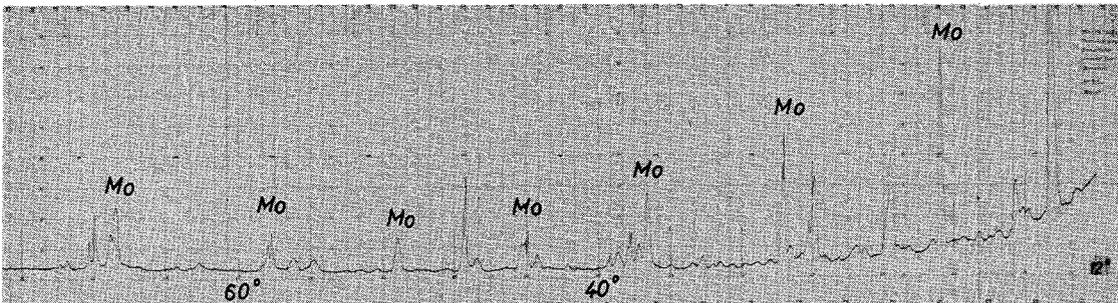
$\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SrO}$, 1250°C/25h



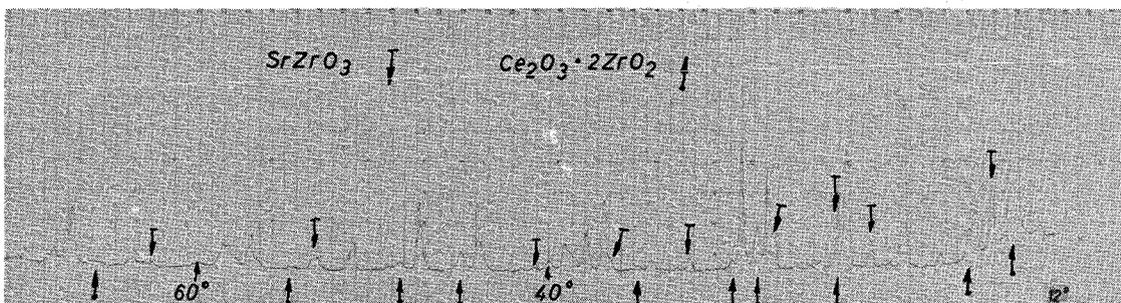
$UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$, $20^{\circ}C$ $Cu - K_{\alpha}$



$UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$, $750^{\circ}C/5h$ $Cu - K_{\alpha}$

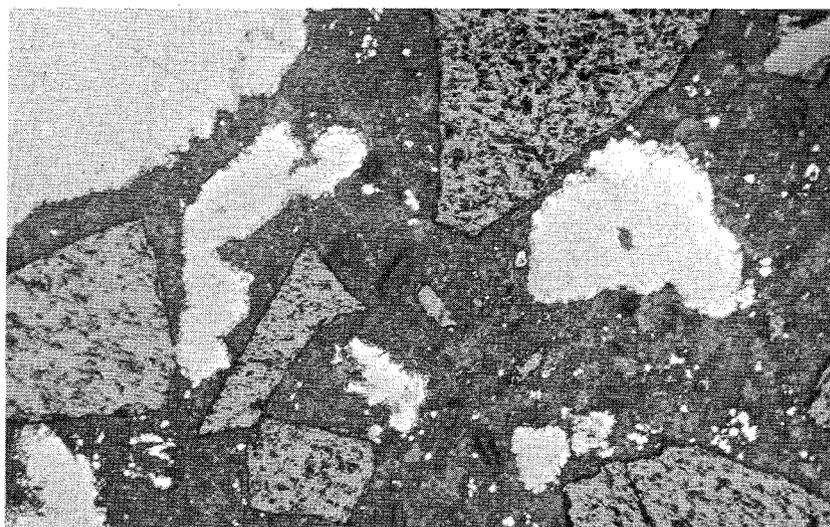


$UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$, $1000^{\circ}C/5h$ $Cu - K_{\alpha}$



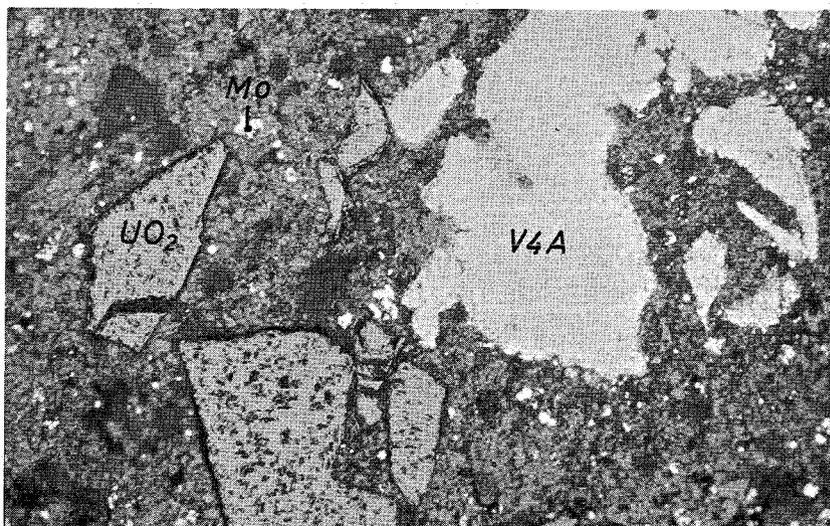
$UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$, $1250^{\circ}C/5h$ $Cu - K_{\alpha}$

Bild 19 a,b,c,d



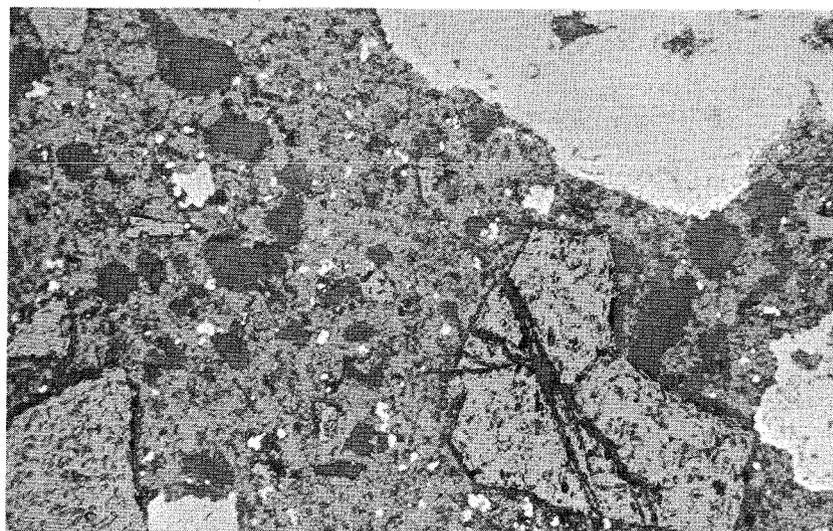
x 250

$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Mo} + \text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Cs}_2\text{CO}_3$, 750°C/5h



x 250

$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Mo} + \text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Cs}_2\text{CO}_3$, 1000°C/5h



x 250

$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Mo} + \text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Cs}_2\text{CO}_3$, 1250°C/5h