

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

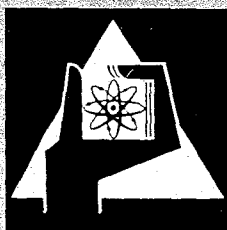
Mai 1969

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 UO<sub>2</sub>

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<sub>2</sub>
3. Ergebnisse
  - 3.1 Verträglichkeit des rostfreien Stahles mit CO<sub>2</sub>
  - 3.2 Verträglichkeit des rostfreien Stahles mit den Alkali- und Erdalkaliverbindungen
    - 3.2.1 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + V2A, V4A
    - 3.2.2 SrO + V2A, V4A
    - 3.2.3 SrCO<sub>3</sub> + 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 ( $\alpha$ -Fe bzw. ein ferritischer Mischkristall). Bei Einwirkung von SrO blieb der Austenit jedoch vollständig erhalten. Bei allen anderen

simulierten Spaltprodukten ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Pd, Mo) sind erst bei Temperaturen über  $1000^\circ\text{C}$  Reaktionen mit dem Kernbrennstoff und Hüllmaterial eingetreten.

Als hauptsächliche Reaktionsprodukte zwischen den simulierten Spaltprodukten und dem Kernbrennstoff entstanden ab  $750^\circ\text{C}$  Strontium- und Cäsiumuranate; außerdem bildeten sich einige sauerstoffreichere Uranoxidphasen wie  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$  und  $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ . Neben dem SrO und  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  reagierten noch das  $\text{CeO}_2$  und Chrom mit dem  $\text{UO}_2$ , wobei zwischen  $\text{CeO}_2$  und  $\text{UO}_2$  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  $\text{CO}_2$  ergaben, daß bei allen Glüh Temperaturen ( $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ) und Glühzeiten (1h bis 1000 h) Reaktionen stattfanden, wobei sich vorwiegend Spinelle ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bildeten. Außerdem wurden in den meisten Fällen beträchtliche Mengen Ferrit gefunden. Bei allen Systemen in Gegenwart von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , besonders aber in den geschlossenen, waren zusätzliche Reaktionsprodukte durch die oxidierende Atmosphäre des  $\text{CO}_2$  zu erwarten und sind auch festgestellt worden ( $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{C}_6$ ). 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  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  freigesetzte  $\text{CO}_2$  wurde jedoch nicht festgestellt, insbesondere ist anzunehmen, daß der Ferrit nicht nur durch Einwirkung des  $\text{CO}_2$  entstanden ist.

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



Reaktionsprodukte waren  $\text{SrZrO}_3$  ( $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ ),  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$  ( $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ ),  $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$  ( $1250^\circ\text{C}/5\text{h}$ ),  $\text{SrCeO}_3$  ( $1250^\circ\text{C}/5\text{h}$ ) und  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  ( $750^\circ\text{C}/5\text{h}$ ). 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  $1250^\circ\text{C}$  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 ( $\alpha$ -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 ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Pd, Mo) reactions with the nuclear fuel and cladding material only occurred at temperatures over  $1000^\circ\text{C}$ .

Strontium- and cesium uranates were the principal products formed at  $750^\circ\text{C}$  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  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$  and  $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$  were formed in addition.

Apart from SrO and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  another reaction took place between  $\text{CeO}_2$  and chromium on the one hand and  $\text{UO}_2$  on the other with mixed crystals being formed by  $\text{CeO}_2$  and  $\text{UO}_2$ . 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  $\text{CO}_2$  yielded that for any annealing temperatures ( $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ) and durations (1h up to 1000h) reactions took place and that above all spinels ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) were formed. In addition, considerable quantities of ferrite were found in most cases. In the presence of  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  additional reaction products ( $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{C}_6$ ) 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  $\text{CO}_2$  release from  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  could not be observed, and it is justified to suppose that the ferrite was not exclusively formed by the action of  $\text{CO}_2$ .

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  $\text{SrZrO}_3$  ( $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ ),  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ZrO}_2$  ( $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ ),  $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$  ( $1250^\circ\text{C}/5\text{h}$ ),  $\text{SrCeO}_3$  ( $1250^\circ\text{C}/5\text{h}$ ), and  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  ( $750^\circ\text{C}/5\text{h}$ ). 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  $1250^\circ\text{C}$  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' $\text{UO}_2$  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 ( $\text{UO}_2$ ), 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. ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , SrO,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Mo et Pd). Des études semblables ont été effectuées sur l'acier inoxydable par rapport aux composés alcalins et alcalino-terreux en absence de  $\text{UO}_2$ . En raison de l'emploi du carbonate de césium ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) au lieu des oxydes de césium difficiles à manipuler ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_3$ ) 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  $750^\circ\text{C}$  à  $1250^\circ\text{C}$ , 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- $\alpha$  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  $\text{CO}_2$  ont montré que des réactions avaient lieu à toute température de recuit ( $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ) et pendant tous les temps de recuit (1h jusqu'à 100h) et que les spinelles ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) furent dominantes parmi les produits ainsi formés. En plus, des quantités considérables en ferrite furent trouvées dans la plupart des ca. En présence de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  on attendait pour tous les systèmes, en particulier pour les systèmes fermés, des produits supplémentaires de réaction formés par l'atmosphère oxydante du  $\text{CO}_2$ , et en effet ces produits pouvaient être détectés ( $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). 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  $\text{CO}_2$  à partir du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  et il est raisonnable d'admettre que le ferrite ne fut pas exclusivement formé par l'influence du  $\text{CO}_2$ .

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  $\text{SrZrO}_3$  ( $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ ),  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$  ( $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ ),  $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$  ( $1250^\circ\text{C}/5\text{h}$ ),  $\text{SrCeO}_3$  ( $1250^\circ\text{C}/5\text{h}$ ) et  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  ( $750^\circ\text{C}/5\text{h}$ ). 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 <sub>2</sub>                |
| Pt - Metalle       | " " "       | Pd                              |
| Zr                 | " " "       | ZrO <sub>2</sub>                |
| Mo                 | " " "       | Mo                              |
| Cs + Rb            | " " "       | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| Sr + Ba            | " " "       | SrO                             |

In [44,45,46,51,53] wurden Untersuchungen an bestrahlten UO<sub>2</sub>-Proben durchgeführt. Mit Hilfe einer Mikrosonde wurden die Einschlüsse im UO<sub>2</sub> analysiert, und man fand, daß die metallischen Spaltprodukte, mit Ausnahme des Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (siehe Seite 4), in der oben angegebenen Form auftraten. Bei den molybdänhaltigen Einschlüssen stellte man fest, daß das Mo als Metall oder als Oxid (MoO<sub>2</sub>) auftreten kann. Die Molybdänoxidbildung ist stark von der Stöchiometrie des UO<sub>2</sub> abhängig, und tritt nur bei überstöchiometrischem UO<sub>2</sub> bzw. im Verlauf des Abbrandes infolge Stöchiometrieverschiebung auf.

B.T. Brodbury und andere [41, 44, 45, 46, 51, 53] untersuchten Spaltproduktausscheidungen in bestrahltem UO<sub>2</sub> und beobachteten folgendes: An den Korngrenzen bestrahlter UO<sub>2</sub>-

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  $1250^\circ C$  geglüht. 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 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SrO}$ ) - zusammenballten und so eine homogene Mischung verhinderten. Die Mengen der einzelnen Substanzen waren z.B. in den Dreistoffsystemen wie folgt verteilt: 50 Gew.-%  $\text{UO}_2$ , 25 Gew.-% Hüllmaterial (V4A, Mo) und 25 Gew.-% Spaltprodukt ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Mo, Pd,  $\text{CeO}_2$ ).

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  $5\text{t/cm}^2$ , 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  $1250^\circ\text{C}$  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.

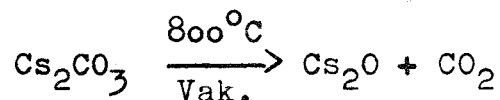
Zur Auswertung der Röntgendiagramme wurden die Lagen der einzelnen Reflexe aus den aus der Literatur bekannten Strukturdaten errechnet, oder - soweit vorhanden - aus der ASTM-Kartei entnommen. Bei der vergleichenden Auswertung wurde als maximale Abweichung in der Lage der Interferenzen ein Wert von  $\Delta \vartheta = 15'$  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 Cs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 SrCO<sub>3</sub> verwendet. Außerdem wurde das Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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<sup>-4</sup> Torr 20 Stunden lang wärmebehandelt. Untersuchungen mit einer Thermowaage zeigten, daß hierdurch das Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> stark passiviert wurde. Dadurch wurden die Schwierigkeiten bei der Arbeit mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sehr verringert. So war die Wasseraufnahme des Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aus der Luft nach der Wärmebehandlung um den Faktor 1000 kleiner (Gewichtszunahme etwa 4·10<sup>-3</sup>%/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<sup>-4</sup> Torr 50 Stunden lang getempert. Eine thermische Zersetzung des Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> findet bei dieser Temperatur noch nicht statt. Erst danach wurden die Proben für die Glühungen eingesetzt.

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> läßt sich bei hohen Temperaturen im Vakuum leicht in Cs<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> zersetzen; der Dissoziationsdruck des Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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  $800^{\circ}\text{C}$  gasförmig ist, sind Cäsiumoxide und Cäsiumperoxide flüssig. In offenen Vakuumsystemen wurde die thermische Zersetzung des  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  schon unterhalb  $750^{\circ}\text{C}$  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  $800^{\circ}\text{C}$  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 SrCO<sub>3</sub> im Vakuum bei 1100°C hergestellt. Eine vollständige CO<sub>2</sub>-Abspaltung wurde jedoch nicht erreicht, wie man aus den Röntgendiagrammen erkennen kann, obwohl nach den thermodynamischen Daten - der Dissoziationsdruck des SrCO<sub>3</sub> beträgt bei 1100°C 140 Torr - kein SrCO<sub>3</sub> 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 CO<sub>2</sub> gegenüber den anderen Komponenten in den Pulvermischungen (oxidierende Atmosphäre), speziell gegenüber dem rostfreien Stahl, ist bei der Verwendung von Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> störend und soll deshalb getrennt untersucht werden.

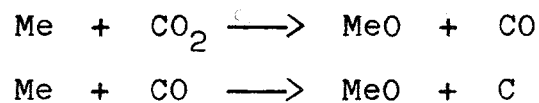
### 2.2.3 Versuche mit rostfreiem Stahl und CO<sub>2</sub>

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 <sub>2</sub>   | max. | 200 ppm |
| N <sub>2</sub>   | max. | 800 ppm |
| H <sub>2</sub> O | max. | 200 ppm |

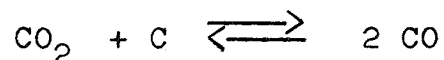
Es wurde vor dem Einsatz nochmals getrocknet, obwohl aus der Literatur [6] bekannt ist, daß geringe H<sub>2</sub>O-Gehalte im CO<sub>2</sub> keinen Einfluß auf die Reaktionen haben.

Vor der Einleitung des CO<sub>2</sub>-Gases in den Reaktionsraum wurden die Stahlproben in einem Quarzrohr unter Vakuum (ca. 10<sup>-5</sup> Torr) in einem Rohrofen auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt. Der CO<sub>2</sub>-Druck betrug bei allen Versuchen ungefähr 700 Torr. Es wurden Versuche in stehendem und in strömendem CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> laufend abnimmt, und sich im Laufe der Zeit ein bestimmtes CO<sub>2</sub>/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<sub>2</sub> nicht in Berührung mit freiem Kohlenstoff steht. In diesem Falle gilt für das CO<sub>2</sub> das Dissoziationsgleichgewicht, das bei den angewendeten Temperaturen ganz auf der linken Seite liegt.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Verträglichkeit des rostfreien Stahles mit CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> reagiert bereits ab 650°C mit dem rostfreien Stahl. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte hängen in komplizierter Weise von der Glühzeit der Temperatur und dem CO<sub>2</sub>/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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die innere Schicht bestand vorwiegend aus Eisenchromat (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) und Chromoxid (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die Bildung von FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kommt dadurch zustande, daß Cr als Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in die Zunderschicht (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) eintritt und zur Spinellreaktion (FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht.

Die beiden Spinelle FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a=8.348) und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfolgt mit großer Wahrscheinlichkeit nur intermediär; bei längeren Glühzeiten findet man fast kein Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mehr. Außerdem ist die Bildung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von dem Konzentrationsverhältnis CO<sub>2</sub>/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  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  reagiert.

Neben dem Eisenchrom- und Eisensauerstoffspinellen treten sehr wahrscheinlich auch Nickelspinelle ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ) auf, die aber auf Grund ihrer gleichen Gitterstruktur wie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  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 ( $\text{FeO}$ ), während der Abkühlung, in  $\alpha\text{-Fe}$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei Temperaturen unter  $600^{\circ}\text{C}$  zustande. Aber auch hier ist wie beim  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  anzunehmen, daß nach sehr langen Glühzeiten weniger oder kein Ferrit mehr entsteht, da das FeO zu  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Bildung vollständig aufgebraucht wird. FeO wurde nach den Glühungen immer gemeinsam mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  festgestellt. Andererseits wird durch den hohen Chromverbrauch ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) 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 ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) und die Ausbildung einer  $\zeta$ -Phase, die nur beim V4A (enthält 2,35 % Mo) beobachtet wurde.

In [6,8] wurden Verträglichkeitsuntersuchungen mit an Wasserdampf gesättigtem  $\text{CO}_2$  und rostfreiem Stahl durchgeführt. Es wurden die gleichen Reaktionsprodukte wie bei den Untersuchungen mit trockenem  $\text{CO}_2$  gefunden. Der Unterschied bestand nur darin, daß sich die Oxydationsraten bei Verwendung von  $\text{CO}_2$  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 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ + V2A, V4A

Die Verträglichkeitsuntersuchungen mit feuchtem und trockenem  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ergaben bei langen Glühzeiten - von kleinen Schwankungen abgesehen - die gleichen Reaktionsprodukte; siehe Tabelle 6. Der einzige deutlich erkennbare Unterschied bestand in der Reaktionsgeschwindigkeit des  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . Während sich trockenes  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  bei kurzen Glühzeiten (50 h bei  $800^\circ\text{C}$ ) gegenüber dem Stahl passiv verhielt, erwies sich das feuchte  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als sehr reaktionsfreudig. Bei entsprechend langen Glühzeiten (1000 h bei  $800^\circ\text{C}$ ) 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 ( $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{Cr}_3\text{O}_7$ ,  $\text{CsCr}_3\text{O}_8$ ), vorwiegend  $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ . 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 ( $\alpha$ -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  $\gamma$ -Gebiet ein nickelreicher  $\gamma$ -Mischkristall im Gleichgewicht mit einem nickelarmen  $\alpha$ -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  $\gamma$ -Mischkristall ein  $\alpha$ -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  $\gamma$ -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.

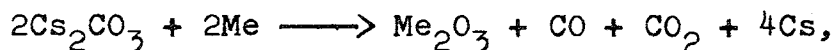
Wie aus den Schliffbildern (7, 8) und Röntgendiagrammen zu entnehmen ist, besteht das Gefüge offenbar aus einem Gemenge von Nickel-Martensit, Ferrit und Austenit. Auch die starke Verbreiterung der Ferritreflexe auf den Röntgendiagrammen deutet auf eine unvollständige Entmischung hin. Es liegen im Gemenge 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  $\text{CO}_2$ -Druckes wurden in allen Fällen die gleichen Reaktionsprodukte festgestellt.

Aus der Literatur [19] ist bekannt, daß  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  an der Reaktion denkbar. Das gebildete Metalloxid z.B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - das thermodynamisch stabiler als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$  ist - kann dann mit den sich bildenden Cäsiumoxiden zu Cäsiumchromat reagieren. Die gebildeten Zwischenprodukte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) bei der direkten Reaktion des  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  sind stabiler als jene die bei der thermischen Zersetzung des  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  gebildet werden ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_3$ ).

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  $\text{CO}_2$  einerseits und  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  andererseits gestatten nun Aussagen über etwaige "verfälschende" Wirkungen des mit dem Karbonat eingeschleppten  $\text{CO}_2$  auf die Reaktionen:

Ein wesentlicher Unterschied in den Reaktionsprodukten bei Verwendung von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  anstatt  $\text{Cs}_2\text{O}$  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  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre im Reaktionsraum wird ein größerer Sauerstoffpartialdruck als bei Vorliegen von  $\text{Cs}_2\text{O}$  herrschen. Hierdurch werden die einzelnen Oxydationsvorgänge der Komponenten des rostfreien Stahles

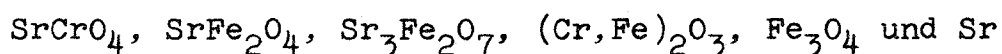
speziell aber die vom Chrom, intensiver verlaufen. Die ausgeprägte, vom Sauerstoffpartialdruck abhängige Cäsiumchromatbildung ist die Ursache für den Zerfall des Austenites, d.h. die Entstehung von Ferrit. Prinzipiell jedoch werden Cäsiumchromat und Ferrit auch bei Abwesenheit einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre im Reaktionsraum in vom  $\text{Cs}_2\text{O}$ -Anteil abhängigen Mengen gebildet werden. Die Aussage wird gestützt durch die Beobachtung sehr starker Ferritmengen mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  im geschlossenen System (der Austenit verschwand größtenteils!), nur schwacher oder fehlender Ferritmengen mit  $\text{CO}_2$  im statischen Versuch, und etwas stärkerer Ferritanteile mit  $\text{CO}_2$  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  $800^\circ\text{C}$  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  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  bzw. Cäsiumoxiden und  $\text{CO}_2$  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):

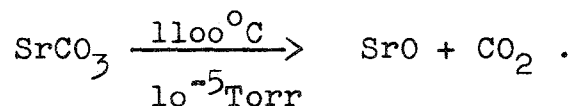


die wie folgt entstehen: Da sowohl die Eisen- als auch die Chromoxide thermodynamisch wesentlich stabiler sind als das SrO, wird ein Teil des SrO zu Sr reduziert, wobei Eisen- und Chromoxide bzw. Chromate und Ferrate entstehen. Obige Reaktionsprodukte wurden alle eindeutig in großen Mengen nachgewiesen. Außerdem bildeten sich in kleineren Mengen  $\text{FeCrO}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , sowie ein nickelreicher austenitischer Mischkristall ( $a=3,63 \text{ \AA}$ ) und beim V4A die  $\zeta$ -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 $\text{SrCO}_3 + \text{V2A}, \text{V4A}$

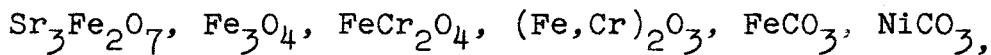
Das im vorigen Abschnitt verwendete SrO wurde durch thermische Zersetzung des  $\text{SrCO}_3$  hergestellt



Obwohl das Strontiumkarbonat bis zu 100 Stunden bei laufender Vakuumpumpe geglüht wurde, und der Dissoziationsdruck des  $\text{SrCO}_3$  bei  $800^\circ \text{C}$  etwa 1 Torr beträgt, war keine vollständige Abspaltung des  $\text{CO}_2$  zu erhalten. Aus diesem Grund wurden zum Vergleich auch einige Versuche mit  $\text{SrCO}_3$  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  $\text{SrCO}_3$  verhinderte.

Die Röntgenfeinstrukturuntersuchungen zeigten  $\text{SrCrO}_4$  und  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  in großen Mengen (siehe Tabelle 8),



den austenitischen Mischkristall sowie beim V4A die  $\sigma$ -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  $\text{CO}_2$  nicht gefunden wurden. Der Dissoziationsdruck der beiden Karbonate erreicht bei 280°C 1 atm., weshalb beide Karbonate bei den Untersuchungen mit  $\text{CO}_2$  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  $800^{\circ}\text{C}$  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  $\text{UO}_2$  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  $\text{UO}_2$ , erhalten .

##### 3.4.1 Allgemeine Ergebnisse

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

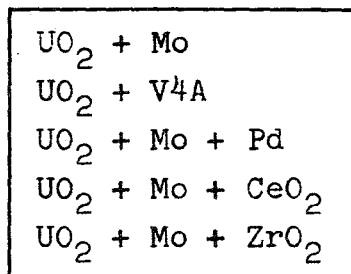
über das Reaktionsverhalten und die dabei entstandenen Reaktionsprodukte, soweit sie zu ermitteln waren. Alle Pulvermischungen hatten folgende Zusammensetzung: 50 Gew.-%  $UO_2$ ; 25 Gew.-% V<sup>4</sup>A bzw. Mo und 25 Gew.-%  $Cs_2CO_3$ ,  $SrO$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ , Mo, Pd.

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

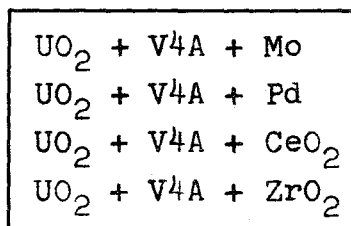
Auch hier wurden Versuche mit offenen und quasi geschlossenen Systemen durchgeführt. In dem offenen System  $UO_2 + Mo + Cs_2CO_3$  sind oberhalb  $750^\circ C$  nur noch  $UO_2$  und Mo mikroskopisch und röntgenographisch (Bild 11 a, c) nachzuweisen, obwohl das  $Cs_2CO_3$  mit 25 Gew.-% in dem Pellet 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  $UO_2 + V^4A + Cs_2CO_3$  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  $UO_2 + V^4A + CeO_2$  konnte eine Mischkristallbildung zwischen  $UO_2$  und  $CeO_2$  ab  $1250^\circ C/5$  h festgestellt werden (Bild 15). Im System mit Molybdän statt V<sup>4</sup>A 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.

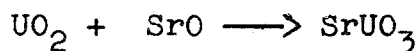
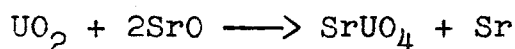
Aus obiger Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß Molybdän als Hüllmaterial, bei den gleichen simulierten Spaltprodukten bis zu einer höheren Temperatur mit diesen verträglich ist als der nichtrostende Stahl. Außerdem sind alle Reaktionen unter 1000°C wieder nur durch die Alkali- und Erdalkaliverbindungen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

### 3.4.2 UO<sub>2</sub> + V4A (Mo) + Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Die Alkaliverbindungen reagieren bevorzugt mit den Hüllmaterialien. Auch in Gegenwart von UO<sub>2</sub> wird der Stahl (V2A, V4A) stark von dem Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 UO<sub>2</sub> zu U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> wurde ab 1250°C/5 h in dem System UO<sub>2</sub> + V4A + Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und UO<sub>2</sub> + Mo + Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 UO<sub>2</sub> + V4A (Mo) + SrO

Das Erdalkalioxid SrO reagiert bevorzugt mit dem UO<sub>2</sub>, wobei sich metallisches Strontium und Strontiumuranat bilden:



Sowohl das SrUO<sub>4</sub>, SrUO<sub>3</sub> als auch das Sr waren röntgenographisch in großen Mengen nachzuweisen.

Während sich in dem System UO<sub>2</sub> + Mo + SrO ab 1000°C nur Strontiumuranate und Strontium gebildet haben, sind in dem System UO<sub>2</sub> + V4A + SrO ab 750°C noch andere Reaktionsprodukte (SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 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  $1250^\circ\text{C}$  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.  $\Delta G (T,p) = - \text{SrUO}_3 + 246 \text{ kcal/mol}$
4.  $\Delta G (T,p) = - \text{SrUO}_4 + 313 \text{ kcal/mol}$
5.  $\Delta G (T,p) = - \text{SrU}_2\text{O}_7 + 559 \text{ kcal/mol}$

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).

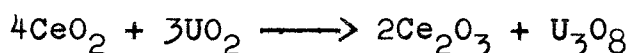
Auf den Schliffbildern des Systems  $\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{SrO}$  kann man bei  $1250^\circ\text{C}/25$  h deutlich die Reaktionszonen (Strontiumuranat) um die  $\text{UO}_2$ -Partikel erkennen (siehe Bild 14). Das Molybdän nimmt an diesen Reaktionen nicht teil.

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

---

Bei Verwendung von Molybdän als Hüllmaterial wurden bis  $1250^\circ\text{C}/25$  h keine Reaktionen festgestellt, während beim rostfreien Stahl ab  $1250^\circ\text{C}/5$  h Reaktionen stattfanden. Ein Teil des  $\text{CeO}_2$  wurde vom  $\text{UO}_2$  unter Bildung von  $\text{U}_3\text{O}_8$  zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  reduziert.  $\text{U}_3\text{O}_8$  ist die stabilste Uran-Sauerstoffverbindung; die Bildung von  $\text{UO}_3$  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  $\Delta G(T,p) = - 47$  kcal/mol (bei  $1250^\circ\text{C}$  und  $10^{-4}$  Torr).

Im System  $\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{CeO}_2$  wird auch eine Mischkristallbildung aus  $\text{UO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  festgestellt. Aus der Literatur [48] ist bekannt, daß  $\text{UO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  erst bei Temperaturen über  $1600^\circ\text{C}$  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 ( $\text{CeO}_2$ :  $a = 5.520$ ;  $\text{UO}_2$ :  $a = 5.468$ ). Bei Untersuchungen an dem gleichen System [49] waren bis  $1100^\circ\text{C}$  keine Reaktionen röntgenographisch nachzuweisen.

Bei unseren Untersuchungen ließen sich die Diffusionserscheinungen zwischen  $\text{UO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  auf dem Röntgen-  
diagramm gut verfolgen (Bild 15). Die Reflexe von  $\text{UO}_2$   
und  $\text{CeO}_2$  liegen zu Beginn deutlich getrennt dicht neben-  
einander, sie gehen nach Glühungen ab  $1250^\circ\text{C}$ , 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  $\text{UO}_2$ -  
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  $\text{U}_4\text{O}_9$ , die röntgenographisch eindeutig  
indiziert werden konnten.

In [29, 40] wurden bei Oxydationsversuchen mit  $\text{UO}_2$  ebenfalls  $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$  und  $\text{U}_4\text{O}_9$  gefunden. Bei Temperaturen über der Raumtemperatur geht die Oxydation des  $\text{UO}_2$  in einer Mehrstufenreaktion bis zum  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  erfolgt dabei eine diffusionsbestimmte Umwandlung des  $\text{UO}_2$  zu kubischem  $\text{U}_4\text{O}_9$  ( $\text{UO}_{2,25}$ ) und tetragonalem  $\text{U}_3\text{O}_7$  ( $\text{UO}_{2,33}$ ). Über  $300^\circ\text{C}$  bildet sich nach [50] echtes  $\text{UO}_{2+x}$  das auch auf Raumtemperatur abschreckbar ist. Beim langsamen Abkühlen entsteht daraus  $\text{UO}_2$  und  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Da nach [42, 50]  $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$  nur durch Oxydation von  $\text{U}_4\text{O}_9$  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  $\text{U}_4\text{O}_9$  und  $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$  notwendige Sauerstoff wurde durch teilweise Reduktion des  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  nicht mehr vorhanden sind, ist anzunehmen, daß neben den Reaktionen zwischen  $\text{UO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ , Reaktionen des  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{UO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{UO}_2$  ab. In [44, 45, 46] wurden Untersuchungen an bestrahltem  $\text{UO}_2$  durchgeführt, und bei

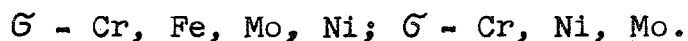
Verwendung von überstöchiometrischem  $UO_{2+x}$  ist stets Molybdänoxid ( $MoO_2$ ,  $MoO_3$ ) gefunden worden. In der Praxis wird wahrscheinlich immer eine Mischung von Mo (ggf. in Legierung mit anderen Spaltprodukten) und Molybdänoxid auftreten, und zwar radial ortsabhängig.

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

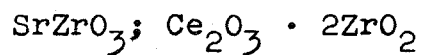
Reaktionen stattfinden. Es bilden sich Reaktionsprodukte die nicht indiziert werden konnten; wahrscheinlich handelt es sich um Cr, Pd - oder Fe, Pd-Verbindungen (nicht aber um FePd, FePd<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>), für die keine Strukturdaten vorliegen. Auf den Schliffbildern (siehe Bild 17) erkennt man im V<sup>4</sup>A deutlich Reaktionszonen. Das Palladium ist bei 1250°C/25 h fast vollständig in die Stahlmatrix eindiffundiert.

### 3.5 Verträglichkeitsuntersuchungen mit mehreren simulierten Spaltprodukten gleichzeitig

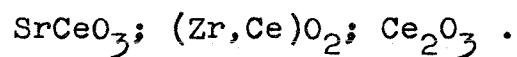
#### 3.5.1 Allgemeine Ergebnisse

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 UO<sub>2</sub> und CeO<sub>2</sub> 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.

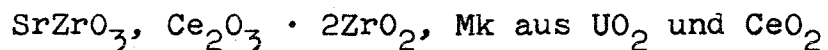
Da nicht alle Systeme einzeln besprochen werden können, werden im folgenden zwei Systeme exemplarisch behandelt.

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

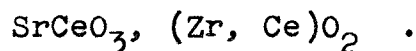
Die Mischung der Pellets war folgendermaßen zusammengesetzt (in Gewichtsprozent):

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



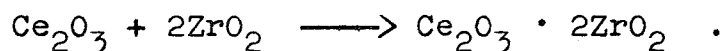
Auch hier beschleunigt (wie in Abschnitt 3.4.4) eine der Substanzen ( $ZrO_2$  oder SrO) die Mischkristallbildung zwischen  $UO_2$  und  $CeO_2$ , denn in dem System  $UO_2 + Mo + CeO_2$  war bis  $1250^\circ C/25$  h keine solche festgestellt worden.

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<sub>2</sub> unter Bildung von Strontiumuranat und Strontium (wie in den Systemen UO<sub>2</sub> + 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<sub>2</sub> wird durch das UO<sub>2</sub> auch hier zu Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduziert (siehe Abschnitt 3.4.4), wobei U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> entsteht. Das hexagonale Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet dann mit dem monoklinen ZrO<sub>2</sub> eine kubische Phase



Auch andere Oxide (CaO, MgO) bilden mit dem ZrO<sub>2</sub> beim Erhitzen kubische, bei Raumtemperatur stabile Phasen. Auf den Schliffbildaufnahmen (siehe Bild 18) sind um die UO<sub>2</sub>-Partikel schmale, dunkle Zonen zu erkennen (1250°C/25 h), die aus Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2ZrO<sub>2</sub> bestehen. Die Reduktion des CeO<sub>2</sub> zu Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die anschließende Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2ZrO<sub>2</sub>-Bildung finden nur in einer bestimmten Umgebung der UO<sub>2</sub>-Teilchen statt. Ebenfalls läßt sich auf den Bildern die Strontiumzirkonat-Bildung verfolgen. Während bei 1000°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

$\eta$ -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.

3.5.3 UO<sub>2</sub> + V4A + Mo + CeO<sub>2</sub> + ZrO<sub>2</sub> + Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

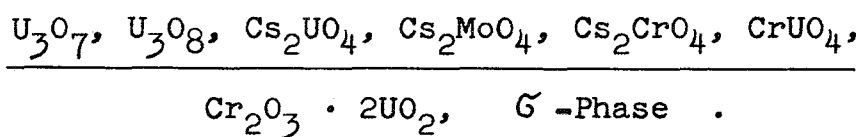
Die Mischung der Pellets war folgendermaßen zusammengesetzt (in Gewichtsprozent):

40% UO<sub>2</sub>, 20% V4A, 20% CeO<sub>2</sub>, 8% ZrO<sub>2</sub>, 7% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 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 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2ZrO<sub>2</sub> feststellen, die bei 1250°C/5 h die quantitativ stärksten Reaktionsprodukte darstellen. Bei 1250°C/5 h bildet sich auch (Zr,Ce)O<sub>2</sub> das mit zunehmender Glüh-dauer stärker erscheint, während das  $\alpha$ -Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht mehr röntgenographisch nachzuweisen ist, da es wahrscheinlich für die Bildung von Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2ZrO<sub>2</sub> 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 ( $\alpha$ -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 ( $750^{\circ}\text{C}$ ) 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 ( $\text{UO}_2$ ) 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 appli-  
cations.  
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 CO<sub>2</sub> at atmospheric  
pressure and 1100-1800<sup>o</sup>F.  
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<sup>e</sup> 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  
Brookhaven Not. Lab., Upton,  
New York 1964
- [22] J. M. Lamberti  
N. T. Saunders  
Compatibility of Cesium Vapor with selected materials at temperatures to 1200<sup>o</sup>F.  
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  
UO<sub>2</sub> 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<sup>-2</sup>  
und 10<sup>-3</sup> 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. 22<sup>2</sup>(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. Thümmeler  
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<br>At.% | Summe<br>At.% |
|-----------------------|--------------|--------------------|---------------|
| Alkalimetalle         | Rb           | 3,8                | 16,3          |
|                       | Cs           | 12,5               |               |
| Erdalkali-<br>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-<br>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<br>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<br>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 + CO<sub>2</sub>  
 Glühtemperaturen 650 bis 1000°C; Glühzeit 1 bis 1000 h

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

Die Zahlen bedeuten Mengenanteile in Gew.-Prozent.

Es bilden sich auch Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> und Fe<sub>3</sub>C 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)<br>massiv | V4A (316 L)<br>Pulver | Fe-<br>Pulver |
|---------------------------|---------------------|-----------------------|---------------|
| V2A                       | 70                  | 50                    | -             |
| Ferrit<br>( $\alpha$ -Fe) | 3                   | 30                    | -             |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$   | -                   | 5                     | 10            |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$   | 20                  | -                     | 90            |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$   | 7                   | 15                    | -             |

- 49 -

Tabelle 5: Reaktionsprodukte in dem System V2A (304) und  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf  
 Glühtemperatur 620°C; Glühzeit 10 000 h

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$   | st |
| $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ | st |
| $\text{NiFe}_2\text{O}_4$            | m  |
| $\text{NiMn}_2\text{O}_4$            | m  |

Ergebnisse aus [1]

Tabelle 6: Reaktionsprodukte in dem System V2A, V4A + Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 Glüh Temperatur : 800°C; Glühzeit: 50 bis 1000 h

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

50 Gew.-% Stahl  
 50 Gew.-% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 abgeschlossenes System

Bei Verwendung von feuchtem Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | st         |
| SrFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | st         |
| Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | st         |
| Sr   | st         |
| (Cr,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | st         |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                 | st         |
| FeCrO <sub>4</sub>                             | m          |
| NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | m          |
| NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | 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 + SrCO<sub>3</sub>

Glühtemperatur: 800°C; Glühzeit: 920 h

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

50 Gew.-% Stahl

50 Gew.-% SrCO<sub>3</sub>

abgeschlossenes System

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

Tabelle 9: Reaktionsprodukte in den Systemen UO<sub>2</sub> + Mo + Pd, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SrO

| Temperatur | UO <sub>2</sub> + V4A | ... + Mo   | ... + Pd   | ... + CeO <sub>2</sub>   | ... + ZrO <sub>2</sub>   | ... + Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | ... + SrO  |
|------------|-----------------------|--|--|--|--|---|--|
| 750°C/5h   | keine Reaktionen      | keine Reaktionen   | keine Reaktionen   | keine Reaktionen   | keine Reaktionen   | ferrit. Mk<br>(α-Fe) sst<br>Cs <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> st<br>CsCr <sub>3</sub> O <sub>8</sub> m<br>Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> sw<br>U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> sw<br>FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> m   | Schwache Reaktion.<br>SrUO <sub>3</sub> m<br>SrUO <sub>4</sub> m<br>FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sw<br>Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sw<br>Cr <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ssw              |
| 1000°C/5h  | keine Reaktionen      | keine Reaktionen   | —  | keine Reaktionen   | keine Reaktionen   | wie bei 750°C   | Starke Reaktion.<br>SrUO <sub>3</sub> st<br>SrUO <sub>4</sub> st<br>Sr st<br>SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> m<br>Cr <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> m<br>(Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ssw |
| 1250°C/5h  | keine Reaktionen      | α-Fe <sub>2</sub> Mo sw<br>ε-Fe <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> sw<br>Bild. von<br>δ-Phasen<br>δ-Cr, Fe, Mo, Ni m<br>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 <sub>2</sub> +CeO <sub>2</sub> Redukt. des CeO <sub>2</sub> → Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> unter Bild. von U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (schwach) | Die Intensität der V4A-Reflexe nimmt stark ab.<br>Schwache Reaktionen  | ferrit. Mk sst<br>Cs <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> st<br>CsCr <sub>3</sub> O <sub>8</sub> m<br>U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> st<br>FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> m<br>Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> sw<br>Cs <sub>2</sub> U <sub>3</sub> O <sub>7</sub> sw<br>Cr <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 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.<br>α-Fe <sub>2</sub> Mo m<br>ε-Fe <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> m<br>δ-Cr, Fe, Ni, Mo st<br>δ-Cr, Ni, Mo st | wie bei 1250°C/5h Das Pd ist fast vollständig in dem V4A-Mischkristall eindiffundiert                  | Mk-Bildung UO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> sst<br>Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> m<br>U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> sw<br>unbek. R.P. (UO <sub>x</sub> ; x > 2) sw             | β-U <sub>3</sub> O <sub>7</sub> st<br>U <sub>4</sub> O <sub>9</sub> m<br>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 UO<sub>2</sub>+V4A+Mo, Pd, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SrO

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

Tabelle 11 : Reaktionsprodukte in den Systemen UO<sub>2</sub> + Mo + ZrO<sub>2</sub> + Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 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 ( $\alpha$ -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<br>ferrit. Mk ( $\alpha$ -Fe) sw<br>Cs-chromat konnte nicht röntgenographisch nachgewiesen werden.   | Schwache Reaktionen.<br>Es bildet sich:<br>$SrZrO_3$ sw<br>( $SrO + ZrO_2 \rightarrow SrZrO_3$ )                           |
| 1250°C/5h  | Schwache Reaktionen.<br>Die Intensität der V4A-Reflexe nimmt stark ab.   | Starke Reaktionen<br>ferrit. Mk ( $\alpha$ -Fe) sst<br>$\beta$ - $U_3O_7$ ( $U_4O_9$ ) m<br>Die Bild. von $\alpha$ -Fe weist darauf hin, daß Reaktionen der Cs-Verbindungen mit dem V4A stattgefunden haben. | Starke Reaktionen.<br>Es bildet sich:<br>$SrZrO_3$ sst<br>$\beta$ - $U_3O_7$ m<br>$U_4O_9$ m<br>noch andere R.P. vorhanden |
| 1250°C/25h | $\beta$ - $U_3O_7$ st<br>$U_4O_9$ m<br>Es bilden sich st. R.P. die nicht identifiziert werden k. keine Mk-Bild. aus $UO_2$ - $ZrO_2$ . | wie bei 1250°C/5h<br>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 | $UO_2 + Mo + Pd + ZrO_2 + Cs_2CO_3$   | $UO_2 + Mo + Pd + ZrO_2 + SrO$  |
|------------|---|---|
| 750°C/5h   | <p><u>Schwache Reaktionen.</u></p> <p><math>Cs_2MoO_4</math> sw</p> <p>Die <math>UO_2</math>-Reflexe beginnen sich aufzuspalten. Bildung von <math>\beta-U_3O_7, (U_4O_9?)</math></p>   | <p>Röntgenographisch sind <u>keine Reaktionen</u> nachzuweisen.</p>   |
| 1250°C/5h  | <p><u>Schwache Reaktionen.</u> Durch das offene Vakuumsystem sind die Cs-Verbindungen wegsublimeriert. Wahrscheinlich entweicht das <math>Cs_2CO_3</math> 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><math>SrZrO_3</math> st</p> <p><math>\beta-U_3O_7</math> m</p> <p>unbekannte R.P. m</p> <p><math>(SrO + ZrO_2 \rightarrow SrZrO_3)</math></p>   |
| 1250°C/25h | <p>Wie bei 1250°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><math>SrZrO_3</math> sst</p> <p><math>SrUO_3</math> st</p> <p><math>SrUO_4</math> st</p> <p>Sr st</p> <p><math>SrMoO_4</math> 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><br>(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<br>$SrZrO_3$ sst<br>$\beta-U_3O_7$ m<br>$U_4O_9$ m<br>unbekannte R.P. m<br>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 <sub>3</sub> ) | <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 $UO_2-CeO_2$ .<br>Eine der anwesenden Substanzen muß diffusionsfördernd wirken.<br>Im System $UO_2+Mo+CeO_2$ war keine Mk - Bildung festzustellen.   | <u>Schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich<br>$SrZrO_3$ sw<br>$Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ sw<br>$Ce_2O_3$ ssw<br>$U_3O_8$ ssw   |
| 1250°C/5h  | <u>Starke Reaktionen.</u><br>Mk aus $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ st<br>$UO_2 - CeO_2$ st<br>$(Zr, Ce)O_2$ m<br>$U_3O_8 ; Ce_2O_3$ m<br>$Cs_2UO_4$ sw   | <u>Starke Reaktionen.</u><br>Mk aus $SrZrO_3$ st<br>$UO_2 - CeO_2$ st<br>$Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ st<br>$(Zr, Ce)O_2$ m<br>$SrCeO_3$ sw                                  |
| 1250°C/25h | <u>Starke Reaktionen.</u><br>$Ce_2O_3 + 2ZrO_2 \rightarrow Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ sst<br>$CeO_2 + ZrO_2 \rightarrow (Zr, Ce)O_2 [90\%CeO_2]$ m<br>$UO_2 \rightarrow U_3O_8 ; CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3$ st<br>Mk aus $UO_2 - CeO_2$ st<br>$Cs_2UO_4$ sw<br>$[4CeO_2 + 3UO_2 \rightarrow 2Ce_2O_3 + U_3O_8]$ | <u>Starke Reaktionen:</u> wie bei 1250°C/5h.<br>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 | $UO_2 + V4A + CeO_2 + ZrO_2 + Mo + Cs_2CO_3$  | $UO_2 + V4A + CeO_2 + ZrO_2 + Mo + SrO$   |
|------------|---|---|
| 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<br>$Ce_2O_3$ sw<br>$Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ sw<br>Auf den Schliffbild. sind Reaktionszonen im V4A zu erkennen (ferrit. Mk und Cs-chromat?) | <u>Schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich<br>$SrZrO_3$ sw<br>$Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ sw   |
| 1250°C/5h  | <u>Starke Reaktionen</u><br>$Ce_2O_3$ st<br>$Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ st<br>$(Zr, Ce)O_2$ m<br>$U_3O_8$ sw<br>$CrUO_4, Cr_2U_2O_7$ sw<br>$Cs_2UO_4, Cs_2MoO_4, Cs_2CrO_4$ sw           | <u>Starke Reaktionen</u><br>$SrZrO_3$ st<br>$Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ st<br>$(Zr, Ce)O_2$ m<br>$SrCeO_3$ sw<br>Mk aus $UO_2-CeO_2$ m<br>Die Intensität der Mo-Reflexe nimmt ab.  |
| 1250°C/25h | <u>Starke Reaktionen.</u> $Ce_2O_3$ ist nicht mehr nachzuweisen<br>$Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ sst<br>$(Ce, Zr)O_2$ st<br>$G$ -Phase sw<br>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  $UO_2 + V4A + CeO_2 + ZrO_2 + Cs_2CO_3, SrO$

| Temperatur | $UO_2 + V4A + Mo + CeO_2 + ZrO_2 + Pd + Cs_2CO_3 + SrO$  | $UO_2 + Mo + CeO_2 + ZrO_2 + Pd + Cs_2CO_3 + SrO$  |
|------------|--|--|
| 750°C/5h   | <p><u>Schwache Reaktionen.</u> Es bildet sich:</p> $\begin{matrix} SrZrO_3 & sw \\ (SrO + ZrO_2 \rightarrow SrZrO_3) \end{matrix}$ <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> $\begin{matrix} SrZrO_3 & sw \end{matrix}$ <p>Außerdem sind noch andere R.P. in kleinen Mengen vorhanden.</p>   |
| 1250°C/5h  | <p><u>Starke Reaktionen.</u> Es bildet sich:</p> $\begin{matrix} SrZrO_3 & st \\ Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2 & st \\ (Zr, Ce)O_2 & st \\ Ce_2O_3 & sw \\ U_3O_8, SrCeO_3 & ssw \\ Cs_2MoO_4, Cs_2UO_4 & ssw \end{matrix}$   | <p><u>Starke Reaktionen.</u> Es entsteht:</p> $\begin{matrix} Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2 & st \\ SrZrO_3, SrUO_4 & st \\ Ce_2O_3 & sw \\ U_3O_8, SrCeO_3 & ssw \end{matrix}$ <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 <math>UO_2 + V4A + Mo</math> 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:  $\mathcal{V}$ -Werte der Untersuchung  $UO_2 + V4A + CeO_2$

| 20°C              |        |       |         | 1250°C/25h        |       |           |          |        |
|-------------------|--------|-------|---------|-------------------|-------|-----------|----------|--------|
| $\mathcal{V}$ gem | $UO_2$ | V4A   | $CeO_2$ | $\mathcal{V}$ 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:  $\gamma$ -Werte von dem System  $UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$  ( $20^\circ C$ )

| $\gamma$ 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 |        |         |         |      |

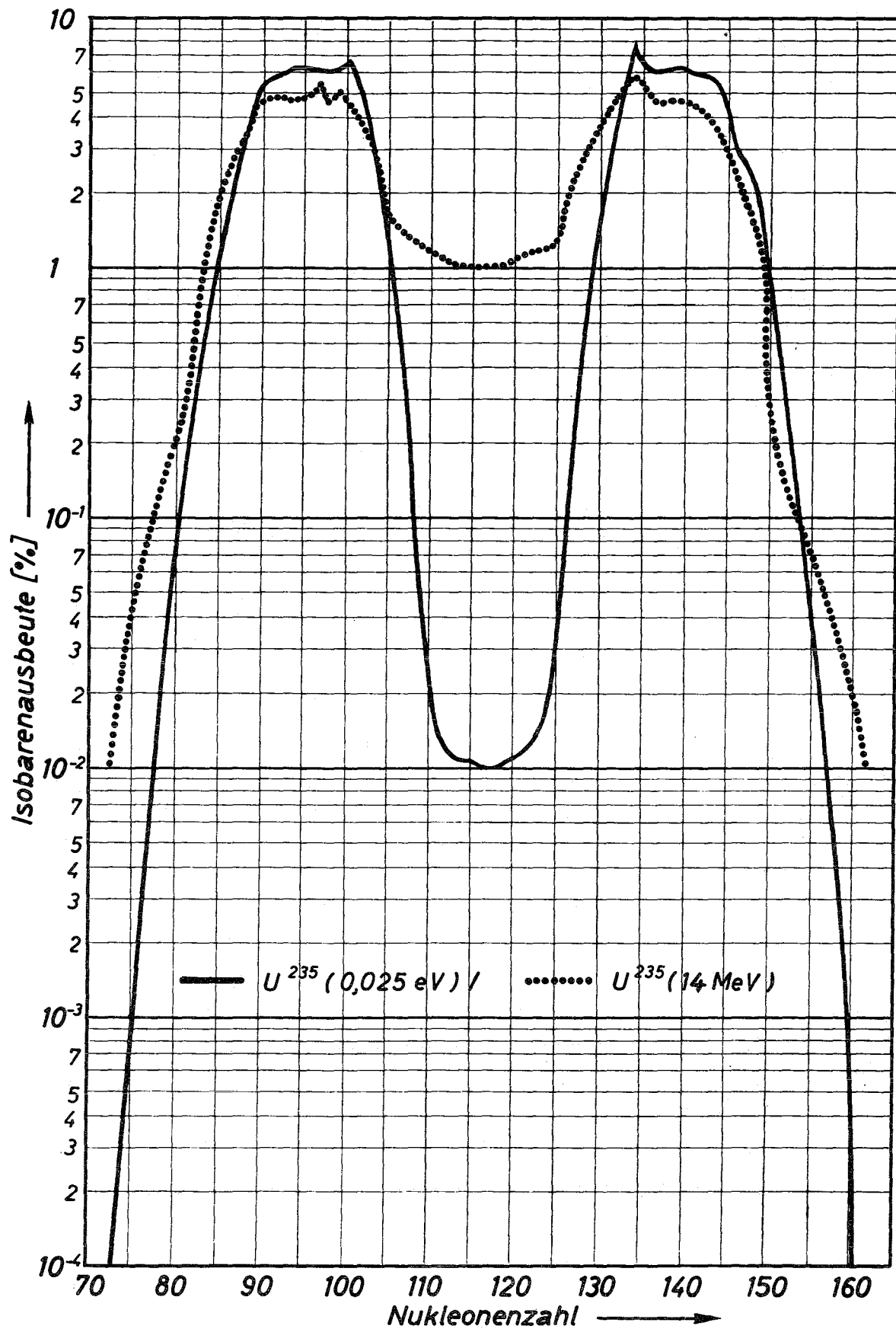


Tabelle 20:  $\gamma$ -Werte von dem System  $UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$  ( $1250^\circ C/25h$ )

| $\gamma$ 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 $\beta$ |              |      |           |                        |           |              |
| 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 $\beta$ |      |           | 18.35                  |           |              |
| 19.30          | ssw |              |              |      |           |                        | 19.3      |              |
| 20.70          | st  |              | 20.7         |      |           | 20.6                   |           |              |
| 21.40          | sw  | 21.5 $\beta$ |              |      | 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 $\beta$ |              |      | 25.3      | 25.3                   | 25.2      |              |
| 25.80          | ssw |              |              |      |           |                        |           |              |
| 26.55          | sw  |              | 26.6 $\beta$ |      | 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 $\beta$ |      |           |                        |           |              |
| 34.20          | ssw | 34.2         |              |      |           |                        |           |              |
| 34.70          | sw  | 34.7 $\beta$ |              | 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 $\beta$ |              |      |           | 38.95                  |           |              |
| 39.40          | m   | 39.4         | 39.4         | 39.3 |           |                        |           | 39.6         |

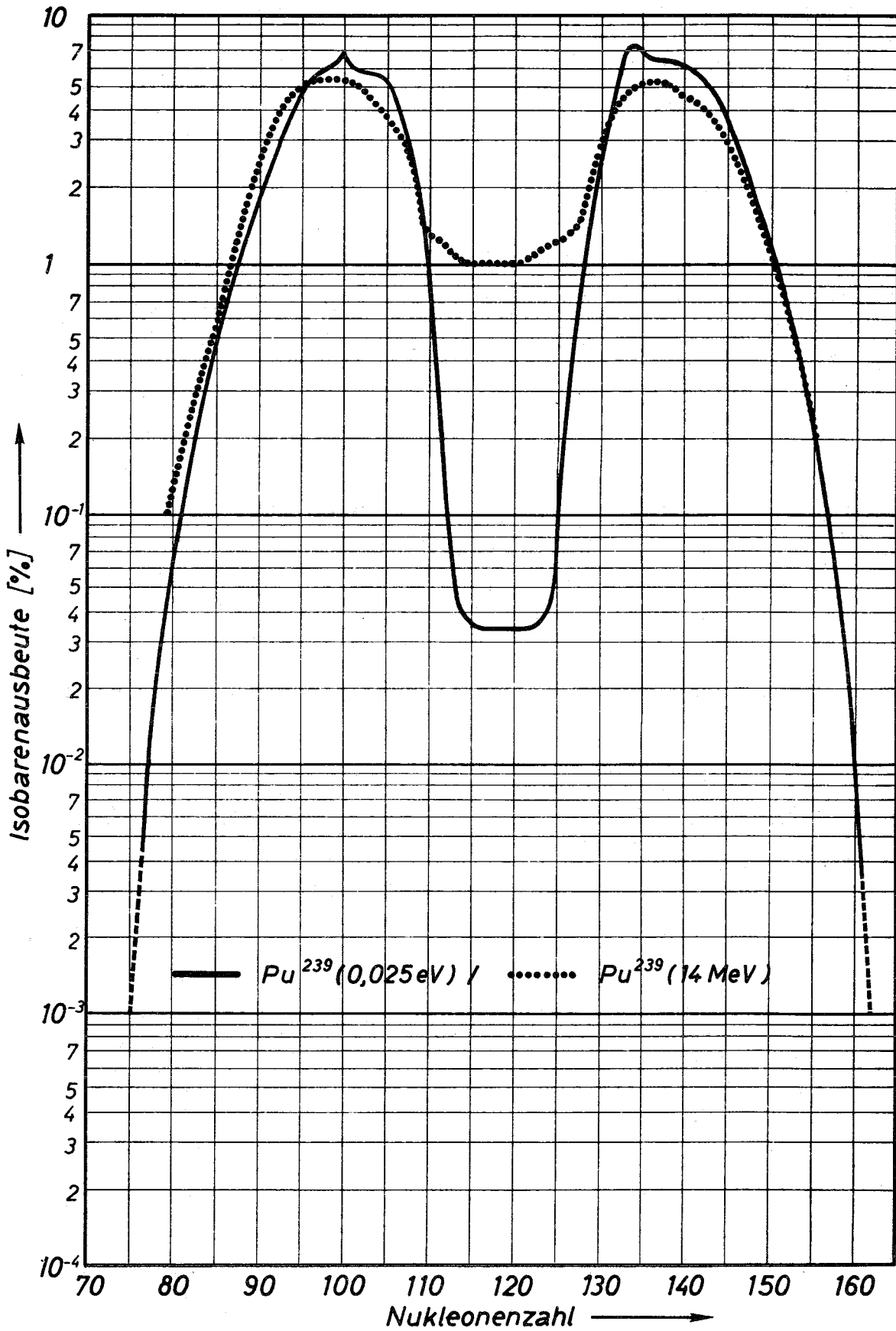
Fortsetzung der Tabelle 2o der  $\mathcal{J}$ -Werte für das System  $UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$  (1250°C/25h)

| $\mathcal{J}$ 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 |      |           |                        |           |              |



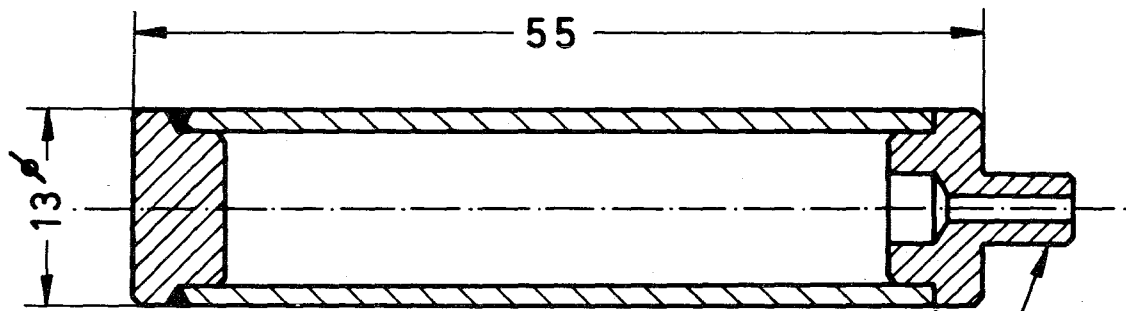
Massenverteilung für die Spaltung von  $U^{235}$  mit schnellen und thermischen Neutronen.

Bild 1 a

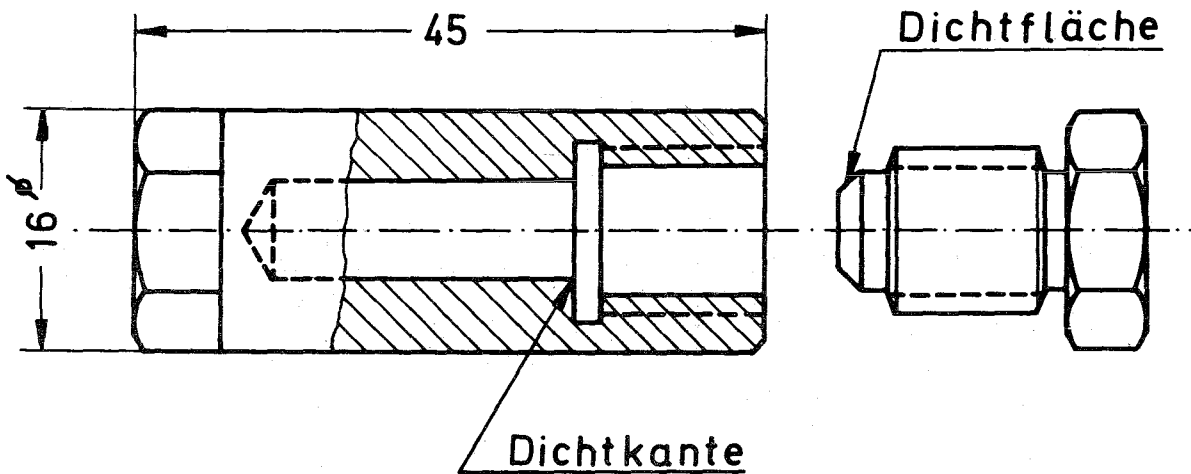


Massenverteilung für die Spaltung von  $Pu^{239}$  mit schnellen und thermischen Neutronen

Bild 1 b



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

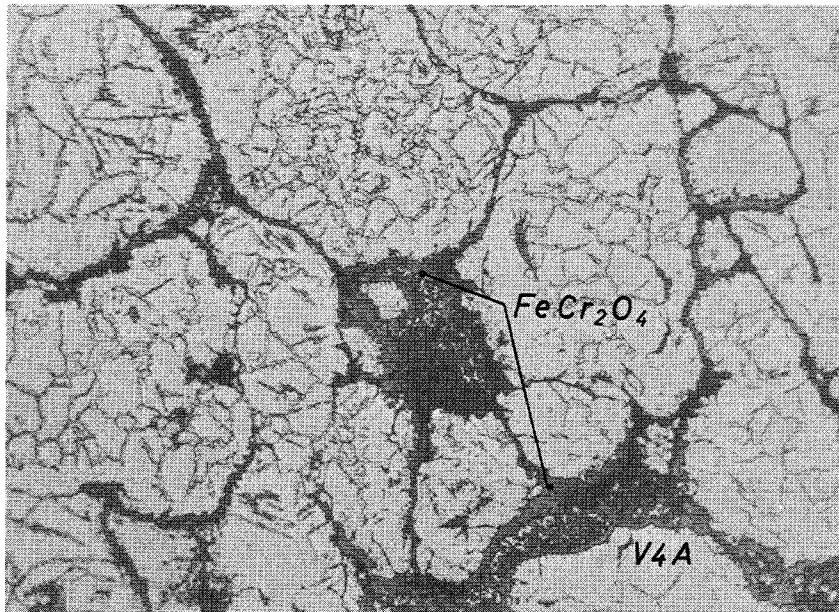


Die Abdichtung der Kapsel erfolgt über die Dichtfläche-Dichtkante und die Gewindeflanken.

Maßstab 2:1

Material: V2A

Glühkapseln für die Verträglichkeitsuntersuchungen

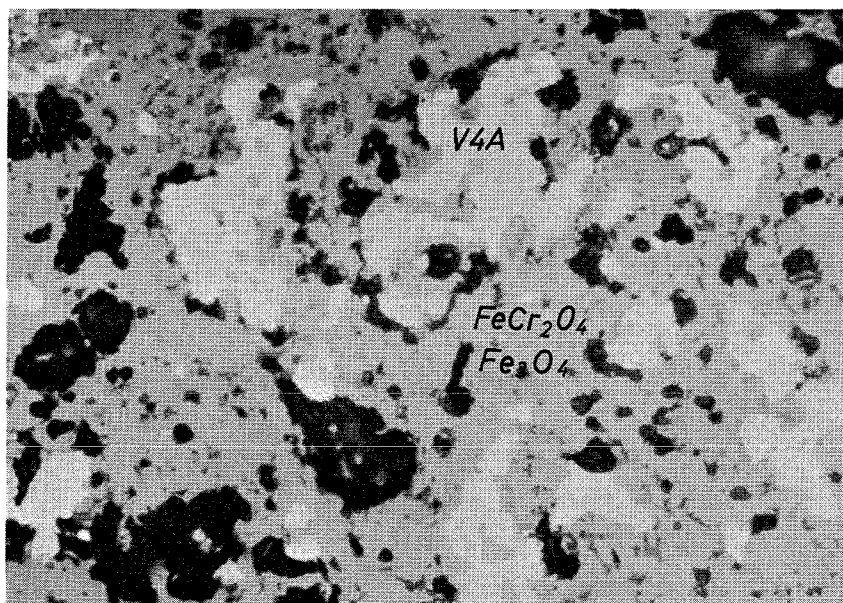


x 500

V4A + CO<sub>2</sub> (700 Torr) , 1000°C/1h

geätzt mit V2A-Beize

Ausscheidungen von Chromkarbid (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) und  
einer  $\zeta$ -Phase an den Korngrenzen.

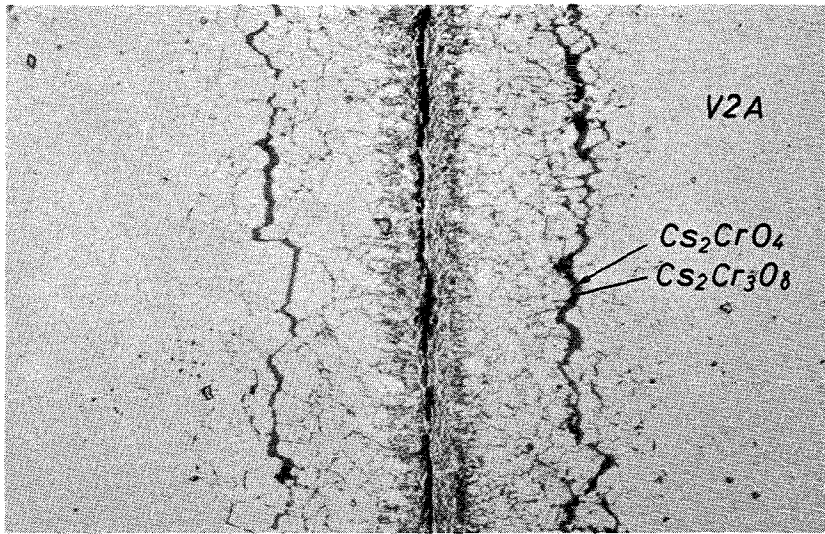


x 200

V4A + CO<sub>2</sub> (700 Torr) , 1000°C/430h

ungeätzt

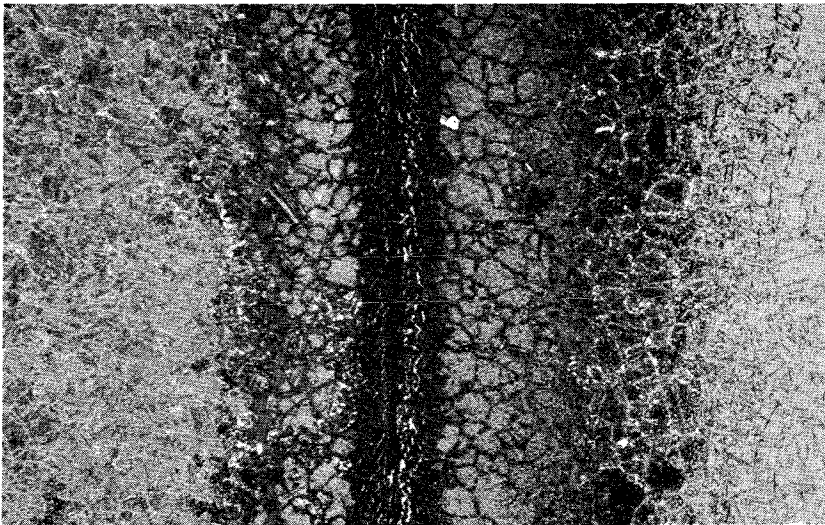
Bild 3a,b



x 200

ungeätzt

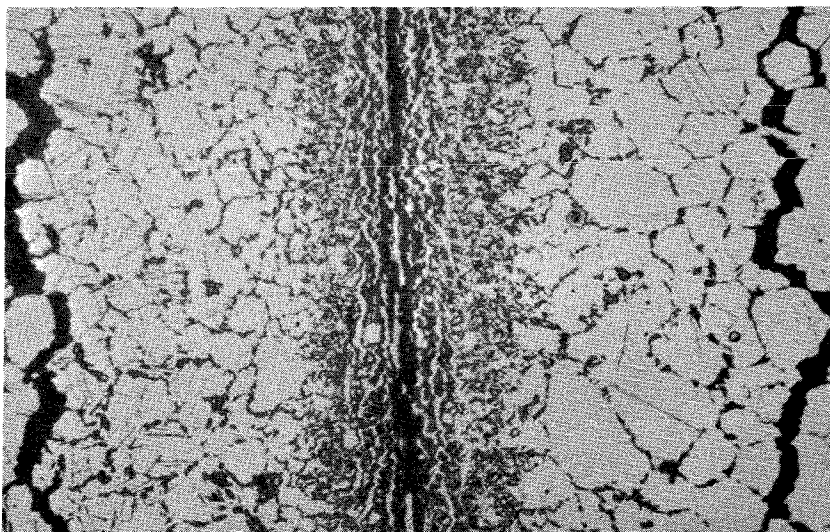
V2A +  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (50 Gew.%) , 800°C/500h



x 200

geätzt mit  
V2A-Beize

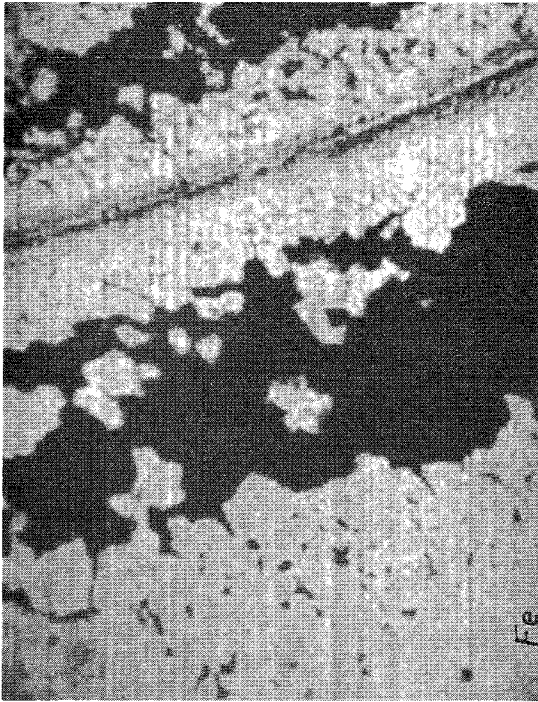
V2A +  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (50 Gew.%) , 800°C/500h



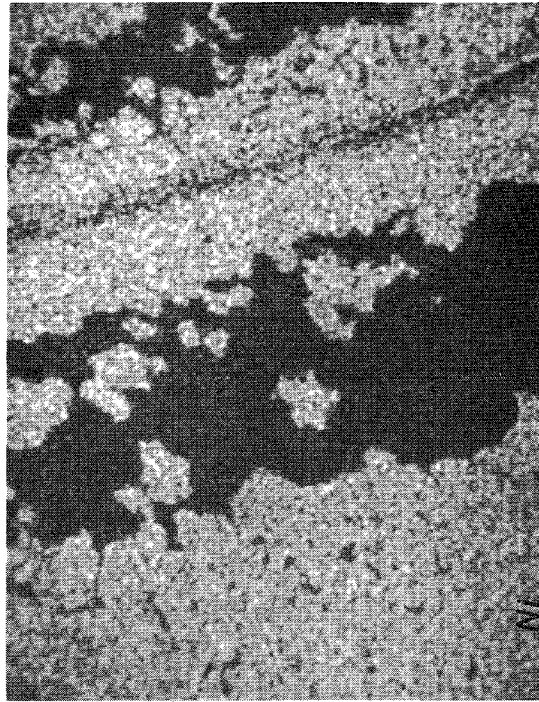
x 500

ungeätzt

V2A +  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (50 Gew.%) , 800°C/500h

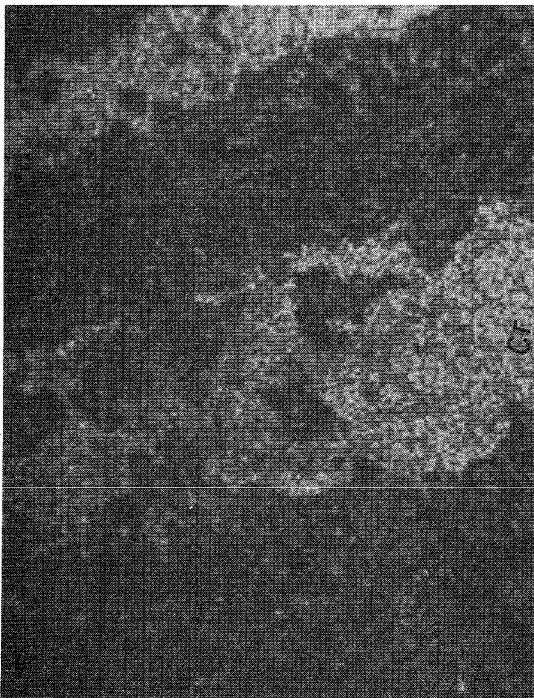


Fe - Röntgenstrahlung

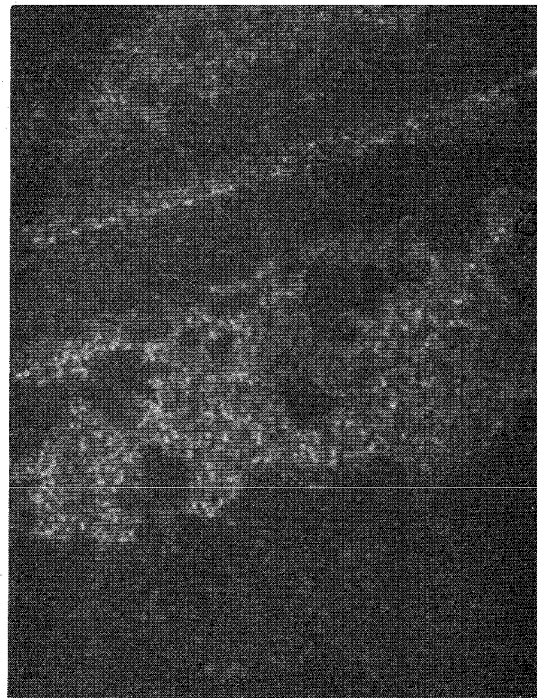


Ni - Röntgenstrahlung

Vergrößerung: x 400



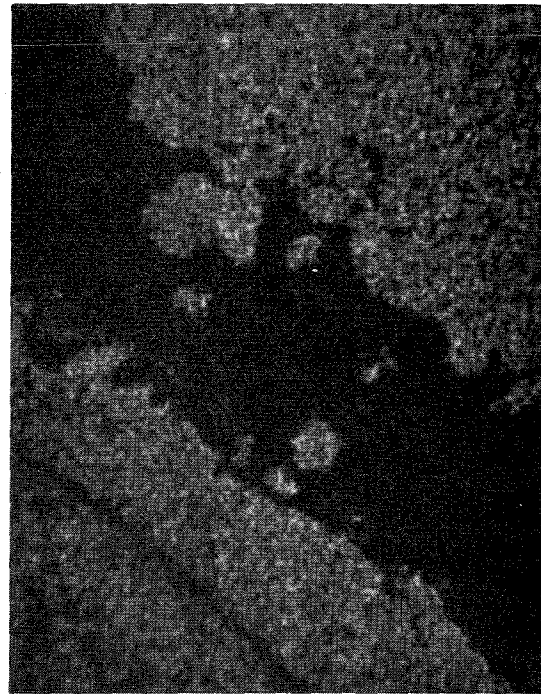
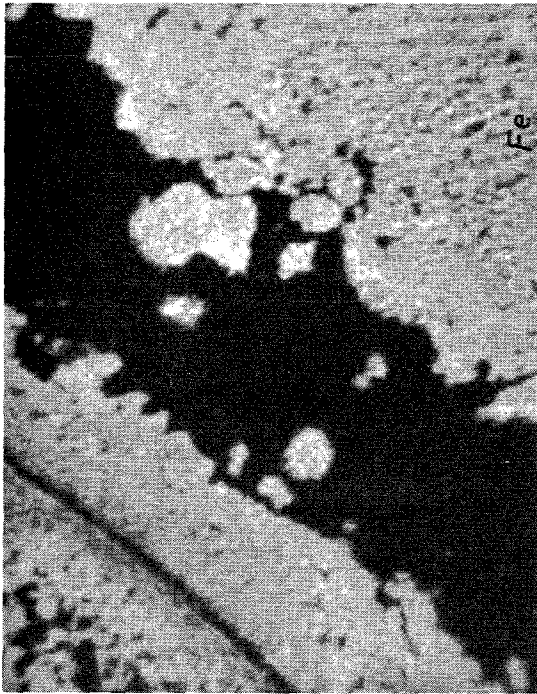
Cr - Röntgenstrahlung



Cs - Röntgenstrahlung

Bild 5 a,b,c,d

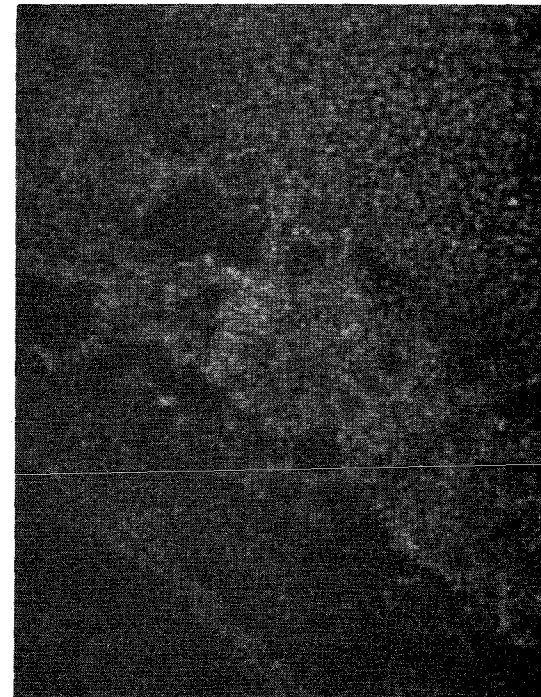
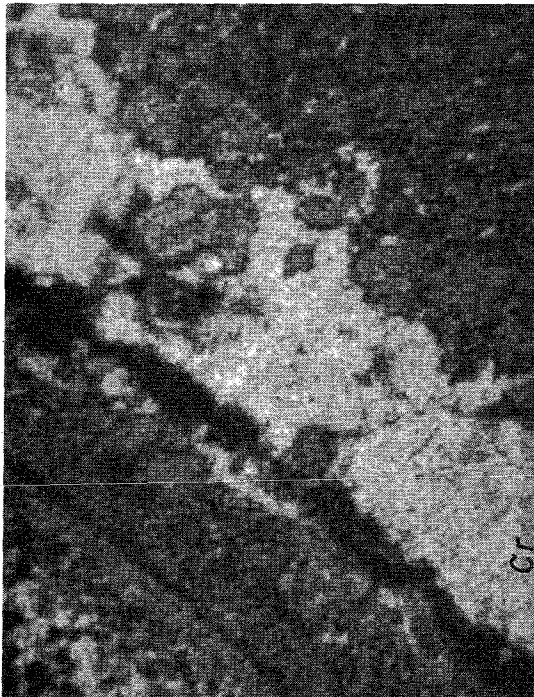




Fe - Röntgenstrahlung

Ni - Röntgenstrahlung

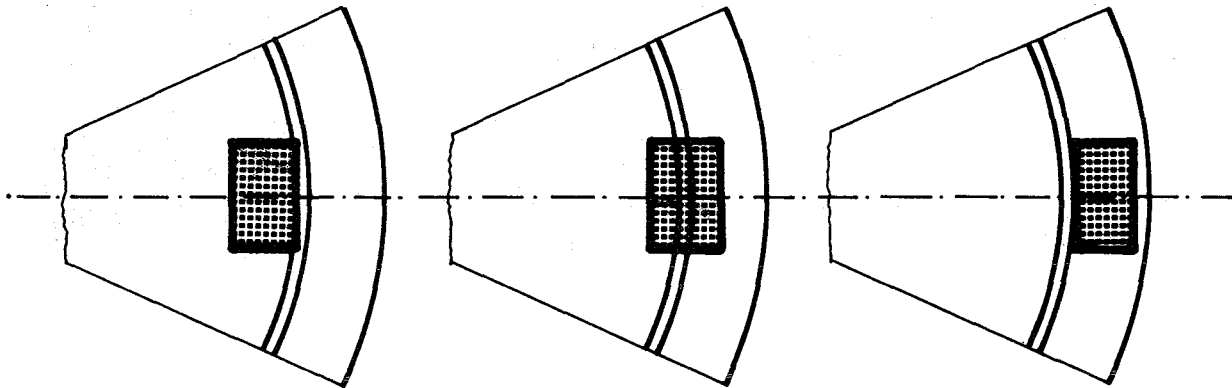
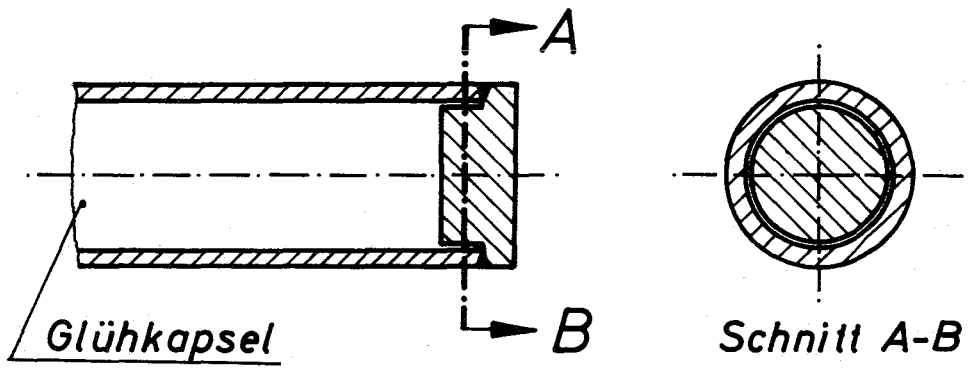
Vergrößerung: x 400



Cr - Röntgenstrahlung

Cs - Röntgenstrahlung

Bild 6 a,b,c,d

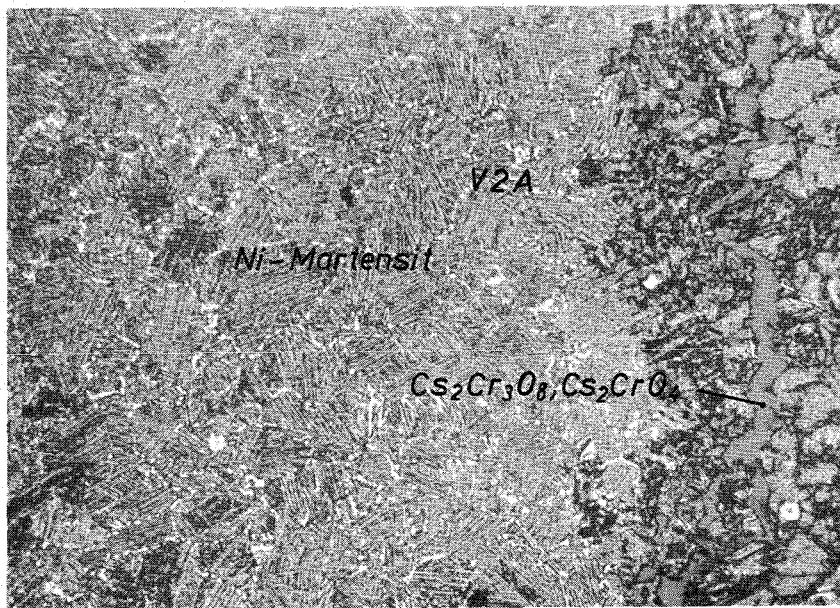


POSITION: I

II

III

Aufnahmepositionen der folgenden Schliffbilder (Bild 7)

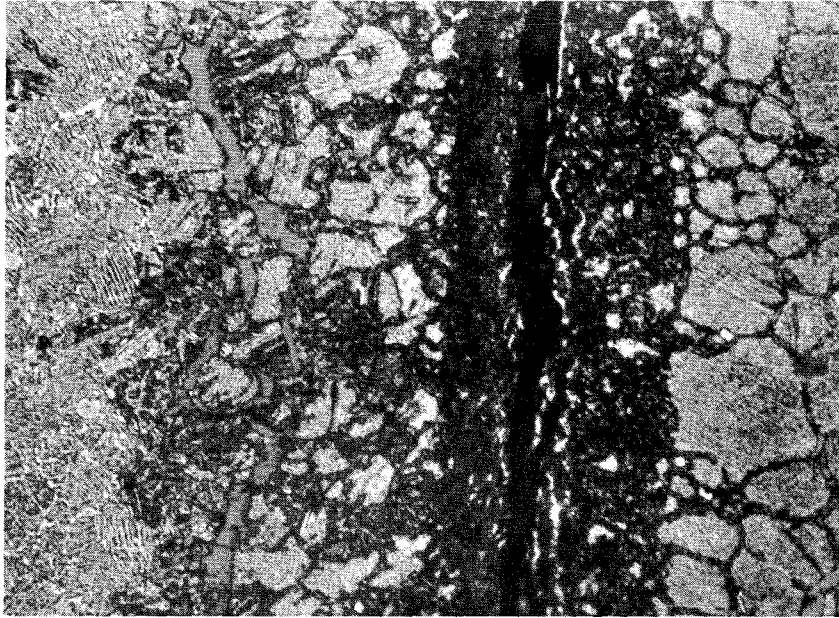


x 500

V2A +  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (50 Gew.%) , 800°C/500h

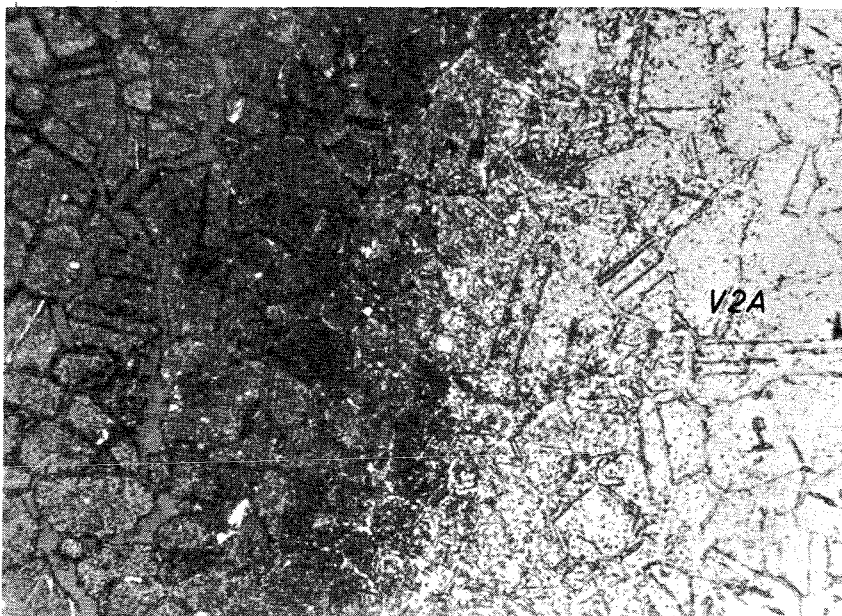
POSITION: I ; geätzt mit V2A-Beize

Bild 7a



x 500

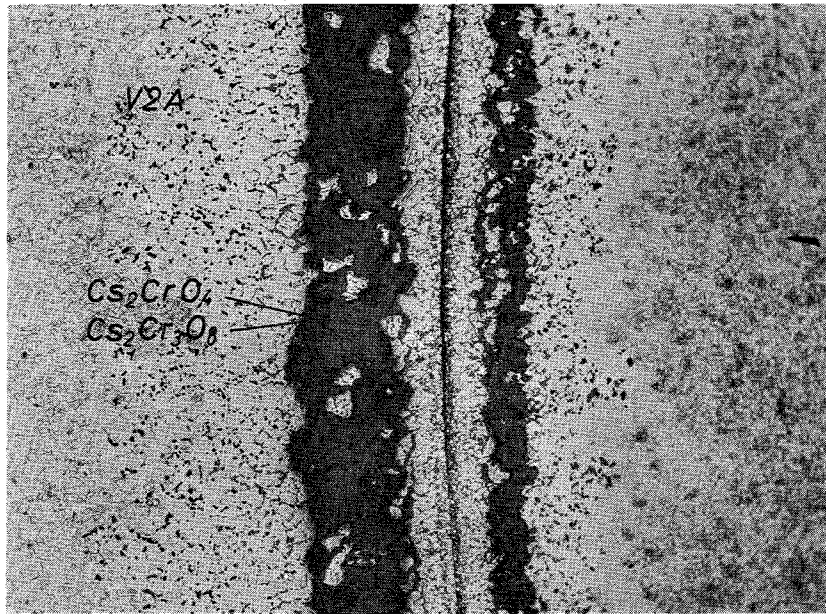
V2A + Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50 Gew.%) , 800°C/500h  
POSITION: II ; geätzt mit V2A-Beize



x 500

V2A + Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50 Gew.%) , 800°C/500h  
POSITION: III ; geätzt mit V2A-Beize

Bild 7 b,c

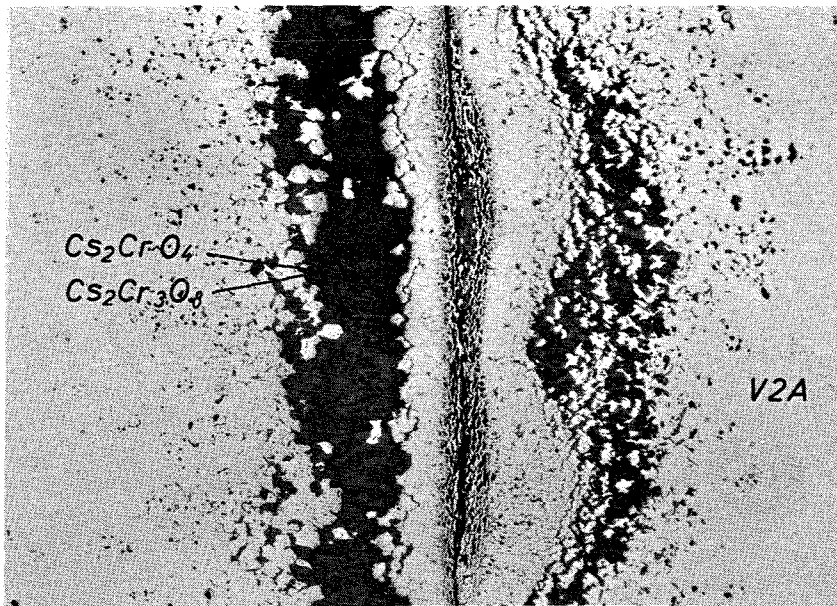


V2A + Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50 Gew.%) , 800°C/1000h

geätzt mit V2A-Beize

Das Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> war nicht vorbehandelt (feucht).

Bild 8

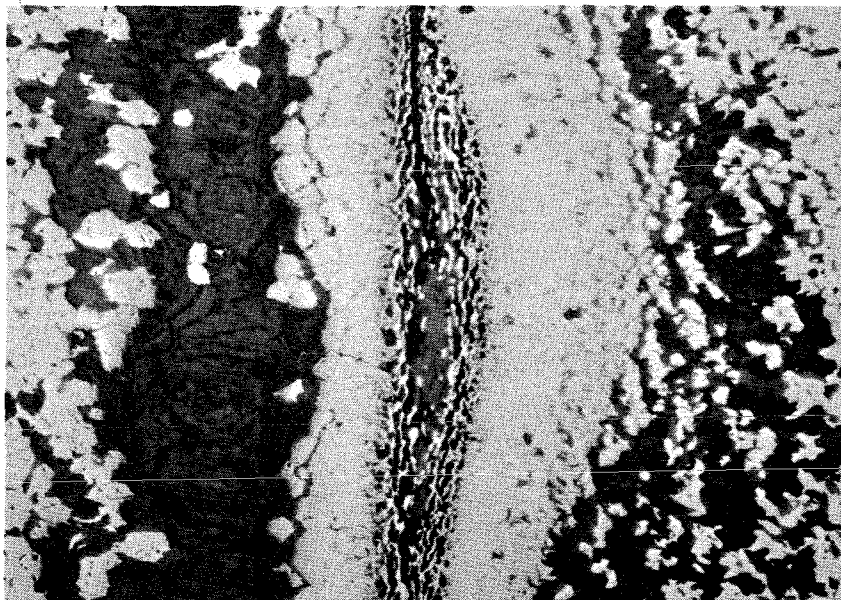


x 100

V2A +  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (50 Gew.%) , 800°C/1000h

ungeätzt

Das  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  wurde vorbehandelt (entwässert).

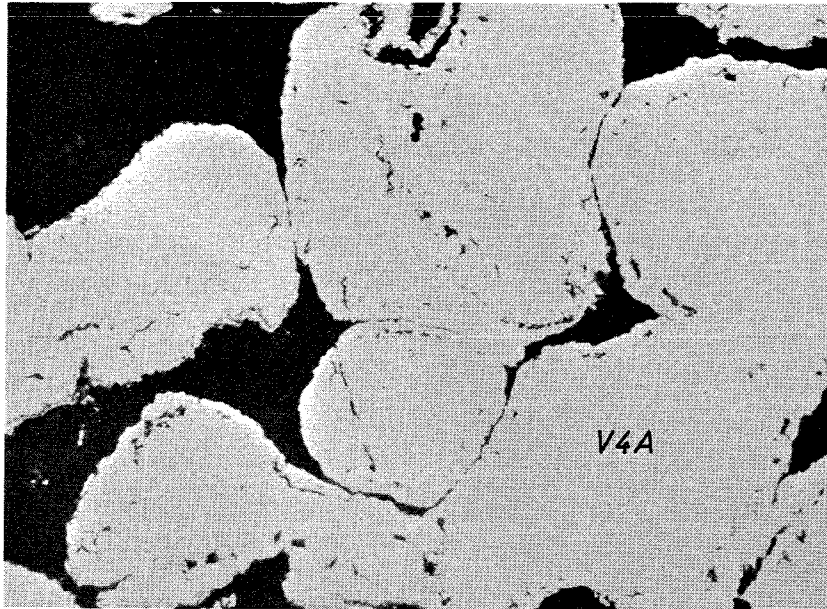


x 200

V2A +  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (50 Gew.%) , 800°C/1000h

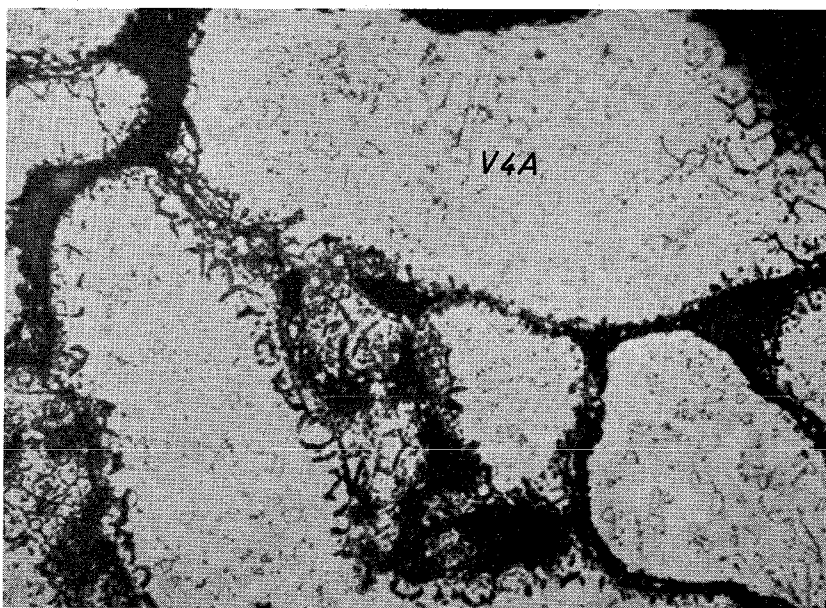
ungeätzt

Bild 9 a,b



x 500

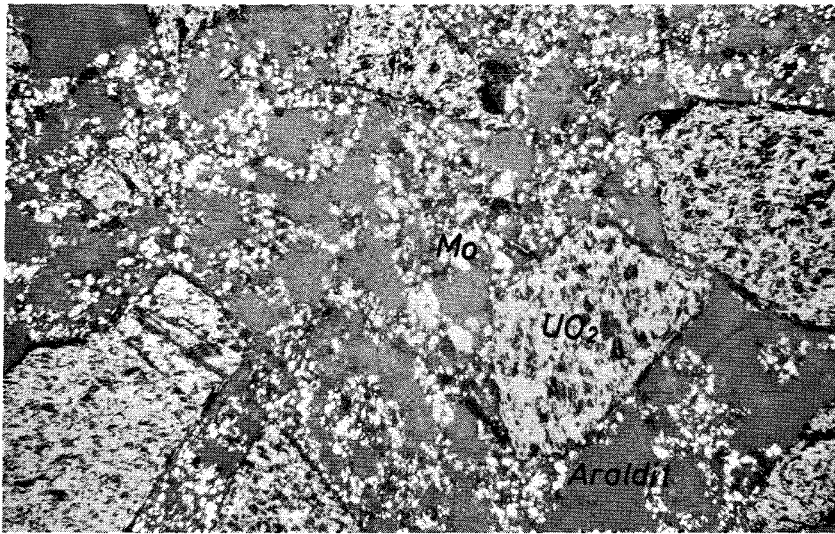
V4A + SrO (4,1 Gew.%) , 800°C/100h  
ungeätzt



x 500

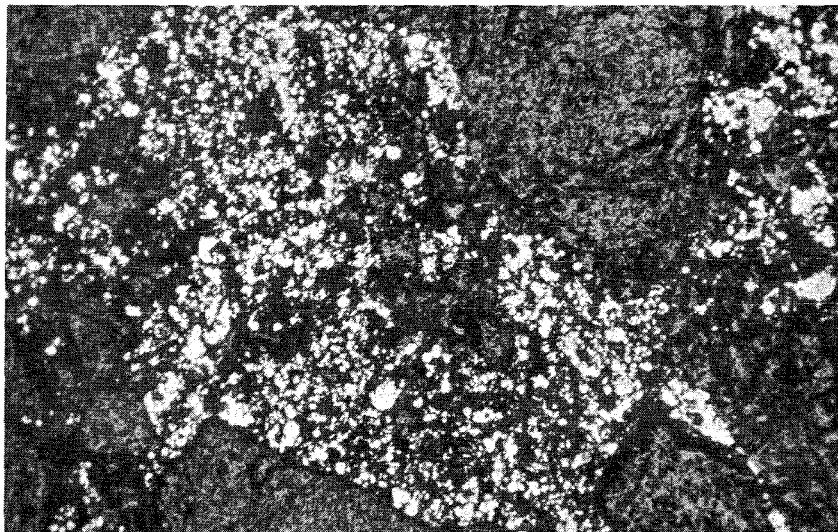
V4A + SrO (4,1 Gew.%) , 800°C/500h  
geätzt mit V2A-Beize

Bild 10 a,b



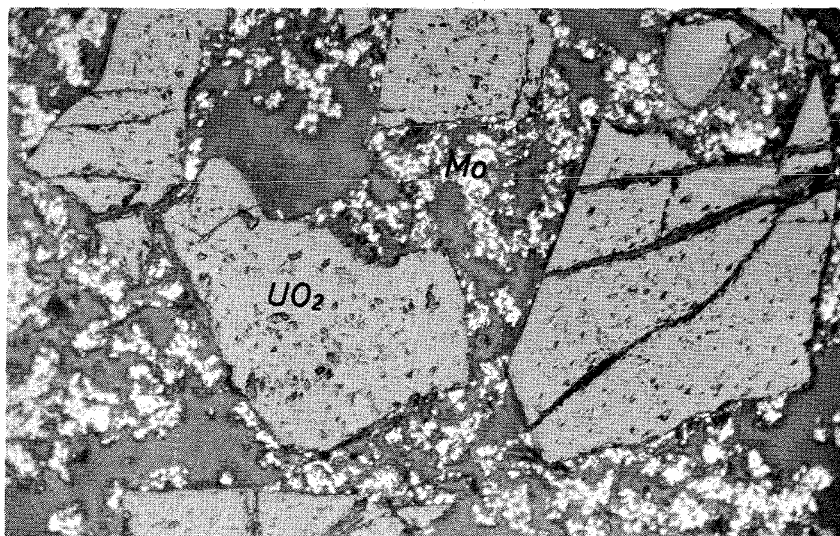
x 250  
(offenes  
System)

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



x 250  
(quasige=  
schlossenes  
System )

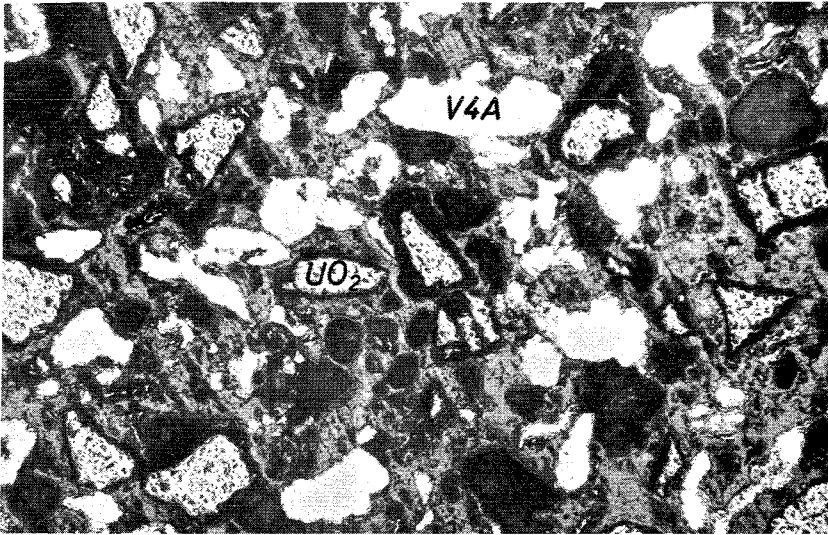
$\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$  , 1250°C/5h



x 250  
(offenes  
System)

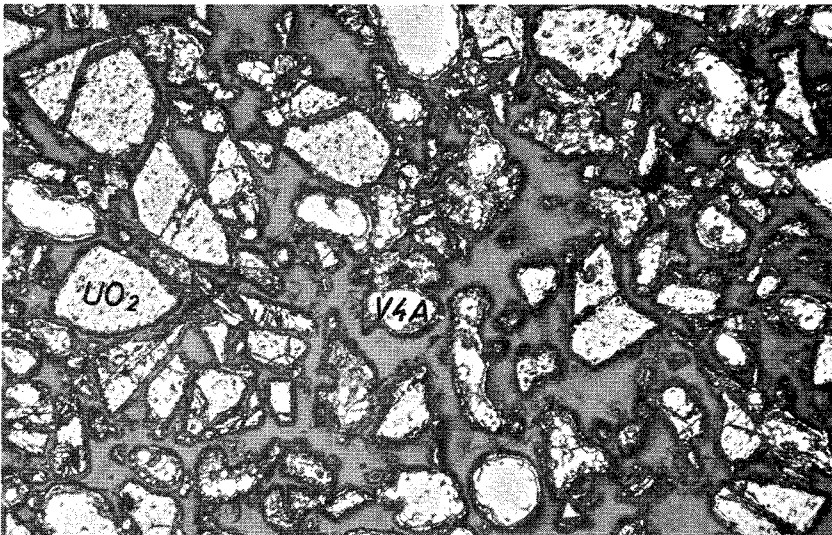
$\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$  , 1250°C/25h

Bild 11 a,b,c



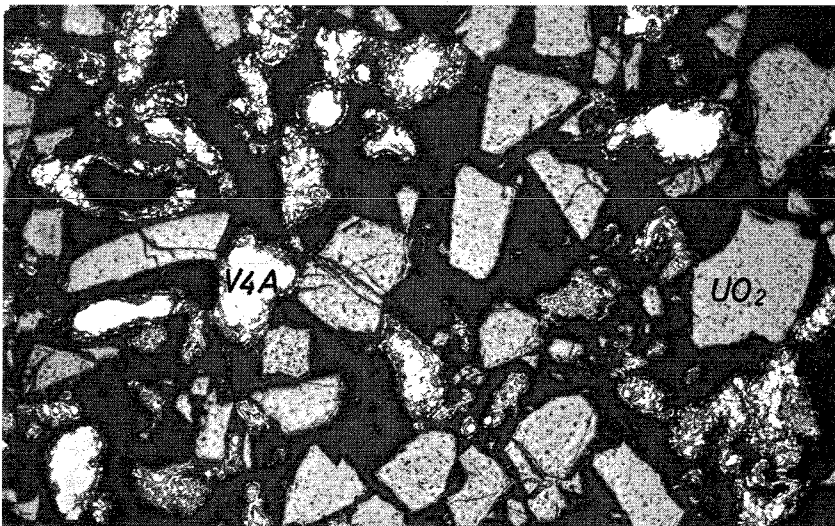
x 75  
(offenes  
System)

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



x 75  
(offenes  
System)

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

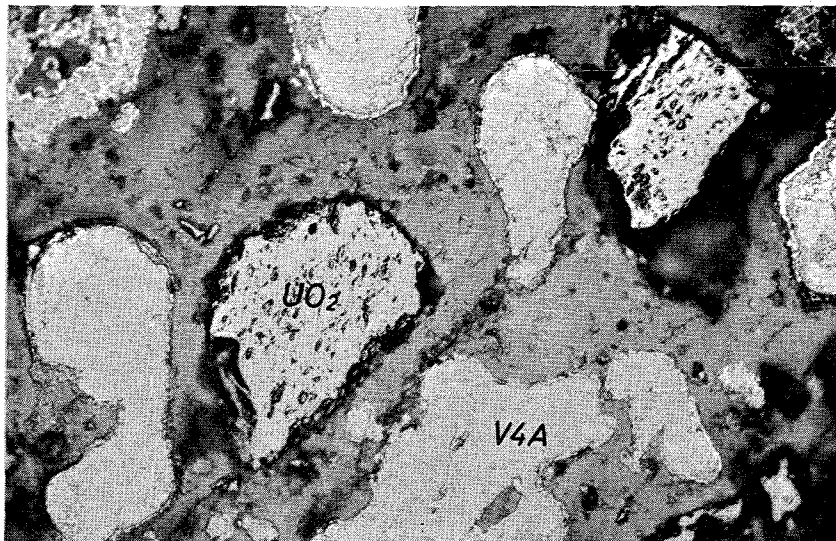


x 75  
(offenes  
System)

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

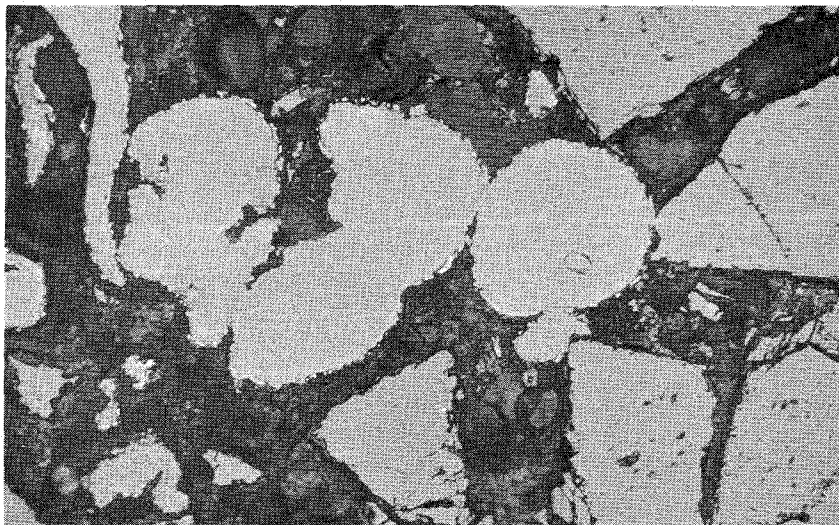
Bild 12 a,b,c





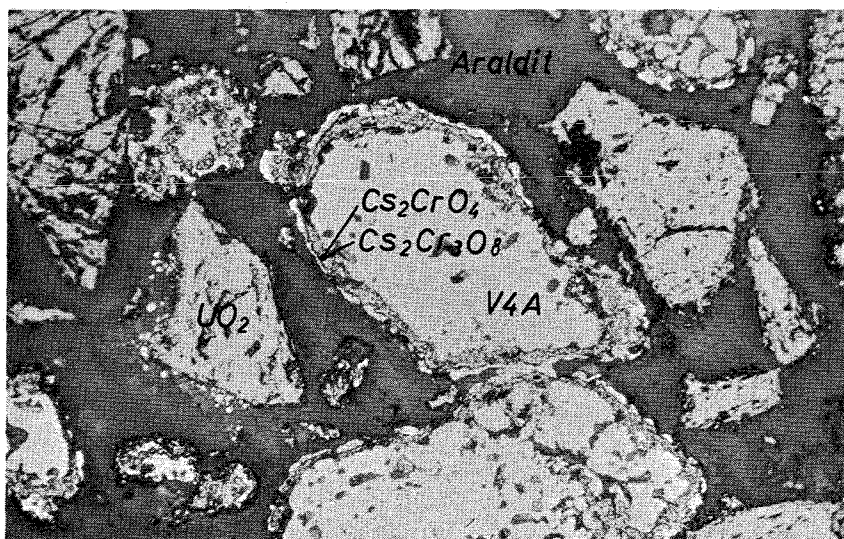
x 250  
(offenes  
System)

$UO_2 + V4A + Cs_2CO_3$  ,  $750^\circ C/5h$



x 250  
(quasige=  
schlossenes  
System )

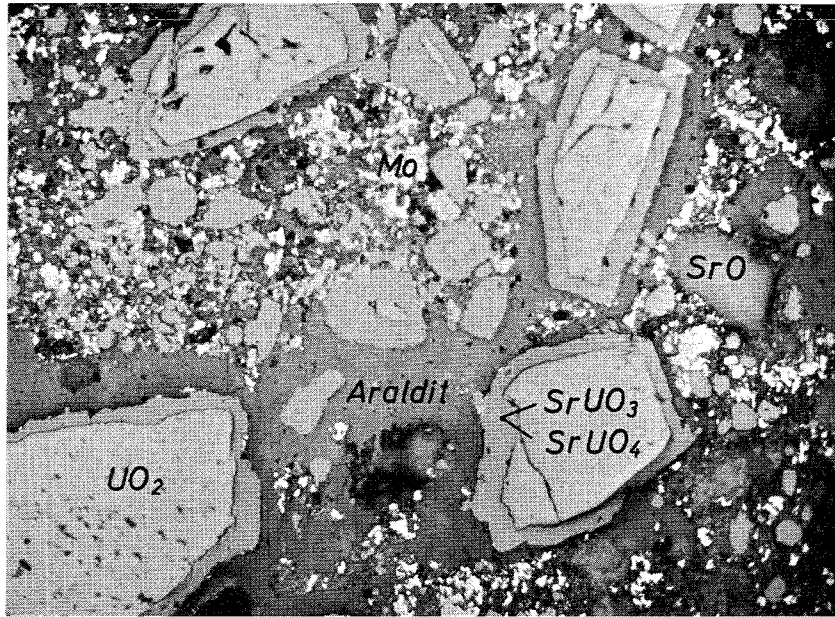
$UO_2 + V4A + Cs_2CO_3$  ,  $1250^\circ C/5h$



x 250  
(offenes  
System)

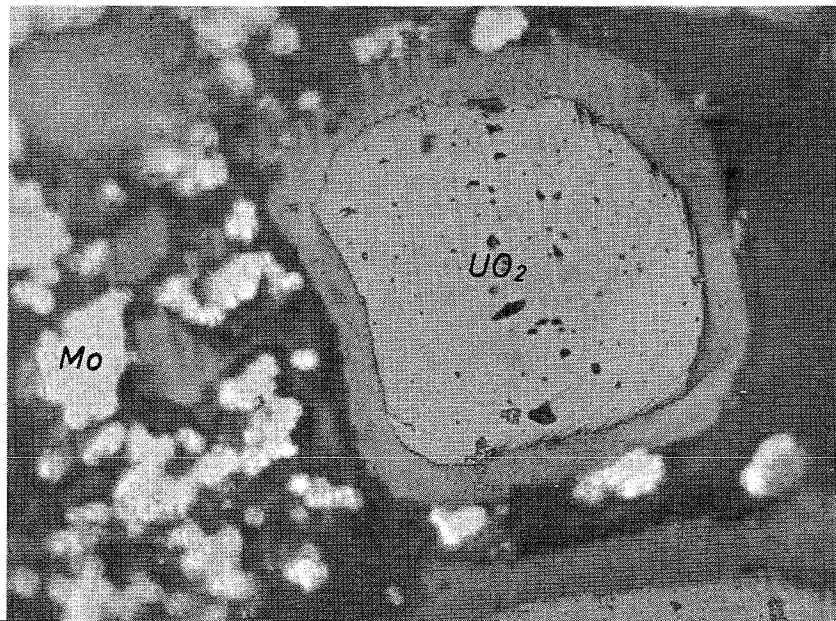
$UO_2 + V4A + Cs_2CO_3$  ,  $1250^\circ C/25h$

Bild 13 a,b,c



x 250

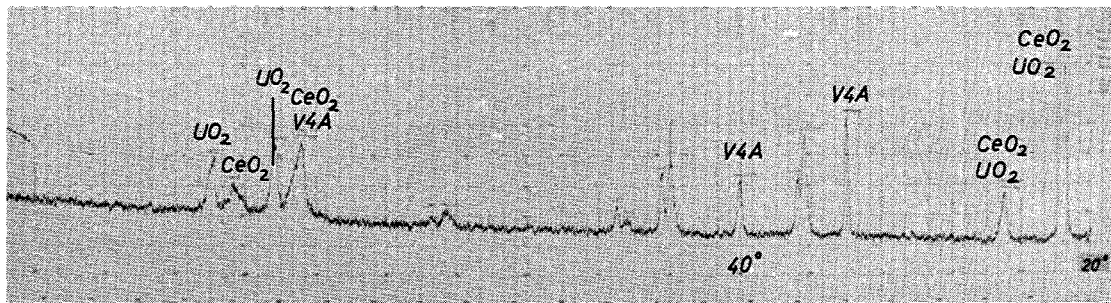
$\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{SrO}$  (25 Gew.%) ,  $1250^\circ\text{C}/25\text{h}$   
ungeätzt



x 500

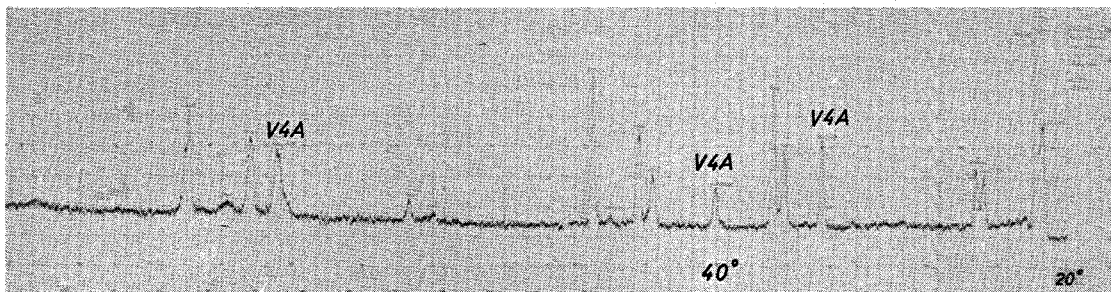
$\text{UO}_2 + \text{Mo} + \text{SrO}$  (25 Gew.%) ,  $1250^\circ\text{C}/25\text{h}$   
ungeätzt

Bild 14 a,b



$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{CeO}_2$  (25 Gew.%),  $20^\circ\text{C}$

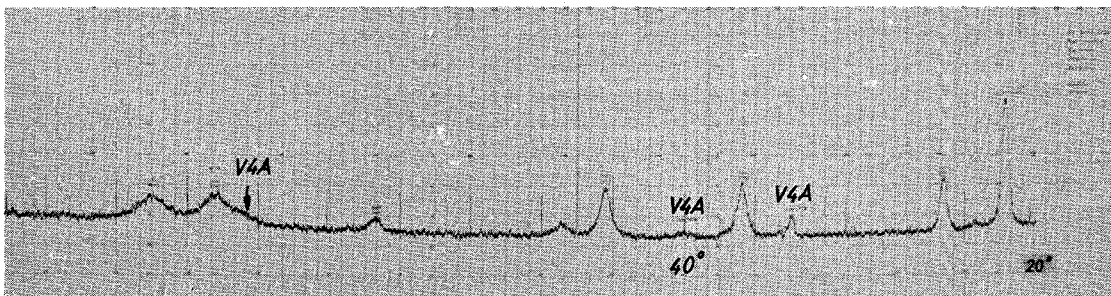
Cr -  $K_\alpha$



$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{CeO}_2$  ,

$1000^\circ\text{C}/5\text{h}$

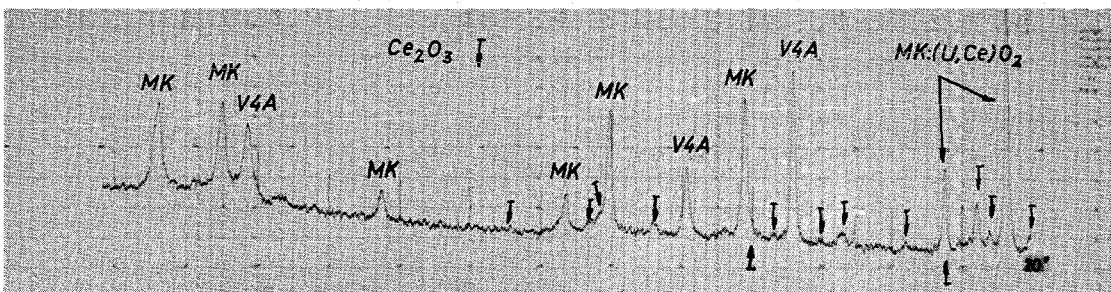
Cr -  $K_\alpha$



$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{CeO}_2$  ,

$1250^\circ\text{C}/5\text{h}$

Cr -  $K_\alpha$

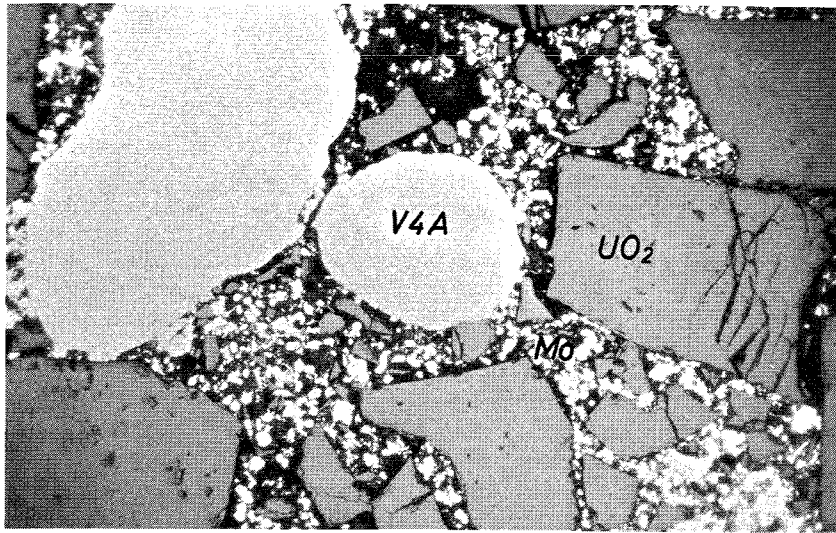


$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{CeO}_2$  ,

$1250^\circ\text{C}/25\text{h}$

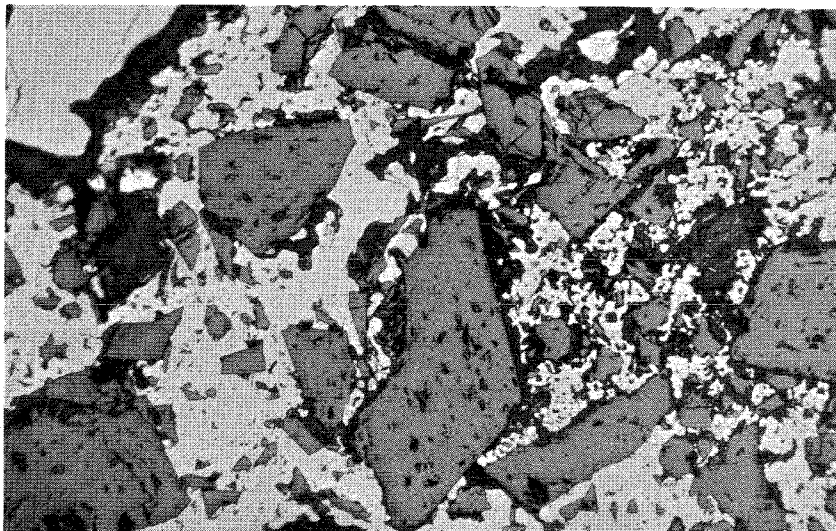
Cr -  $K_\alpha$

Bild 15 a,b,c,d



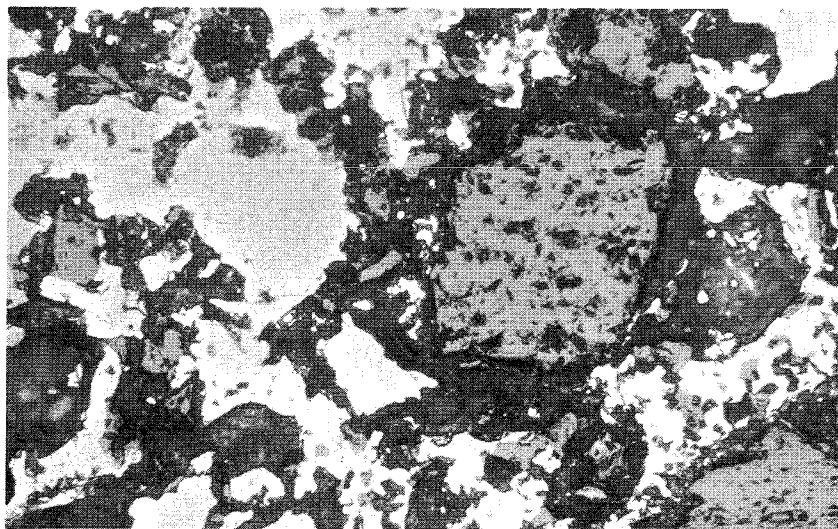
x 250

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



x 250

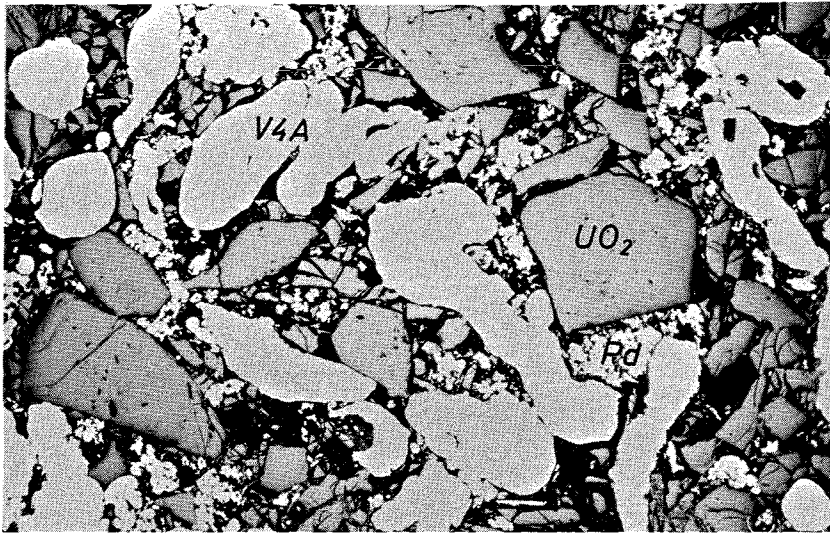
$UO_2 + V4A + Mo$  ,  $1250^{\circ}C/5h$



x 250

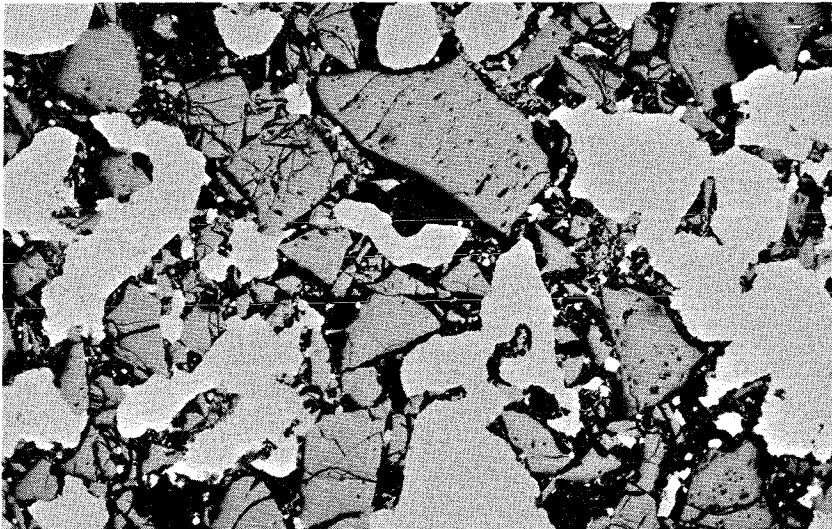
$UO_2 + V4A + Mo$  ,  $1250^{\circ}C/25h$

Bild 16 a,b,c



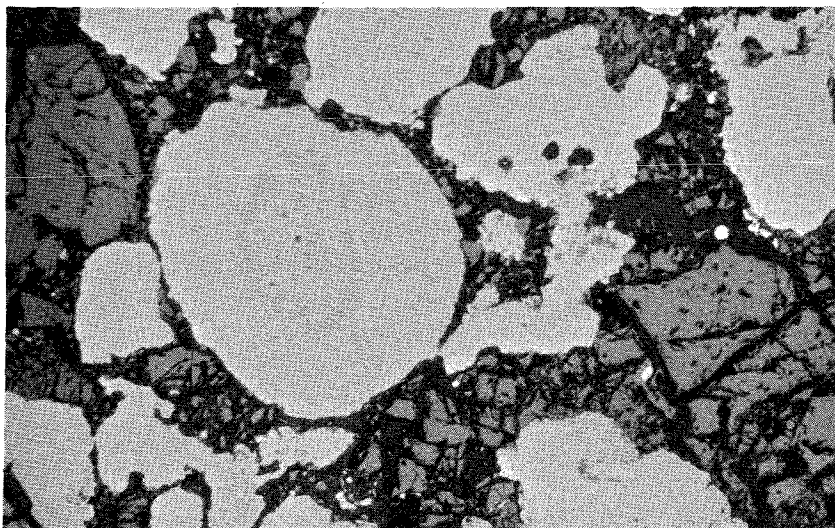
x 150

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



x 150

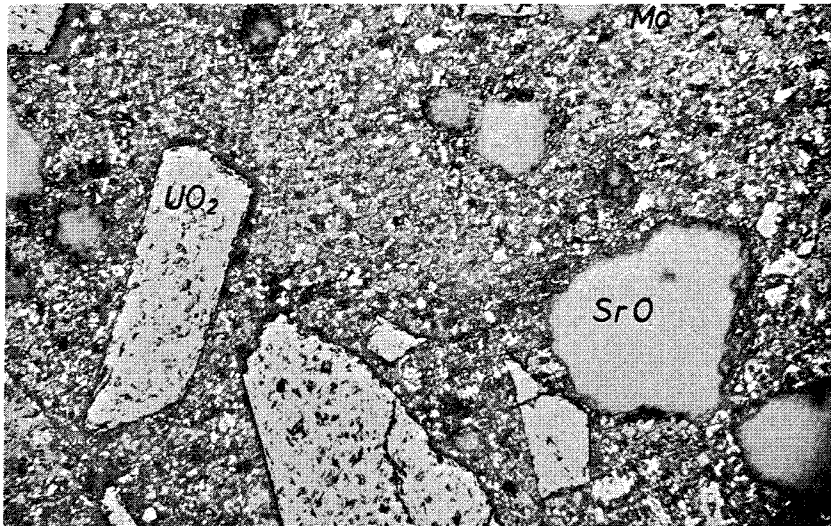
$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Pd (25 Gew.%)}$  , 1250°C/5h



x 250

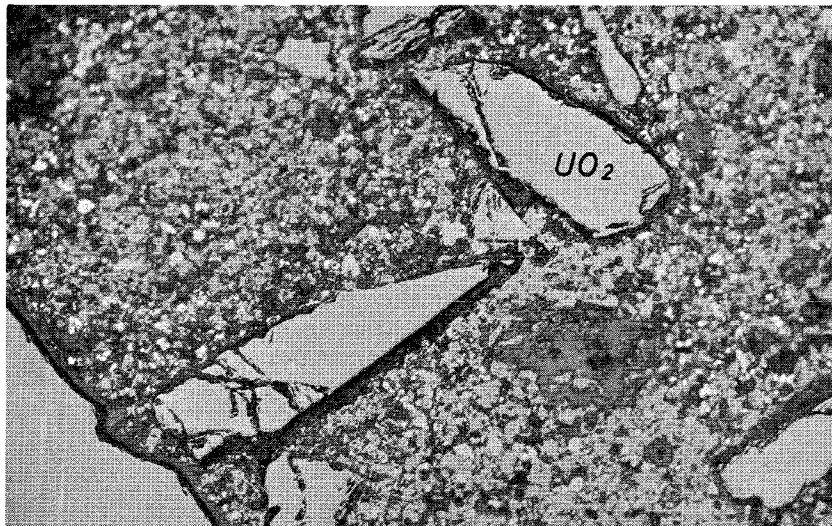
$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Pd (25 Gew.%)}$  , 1250°C/25h

Bild 17 a,b,c



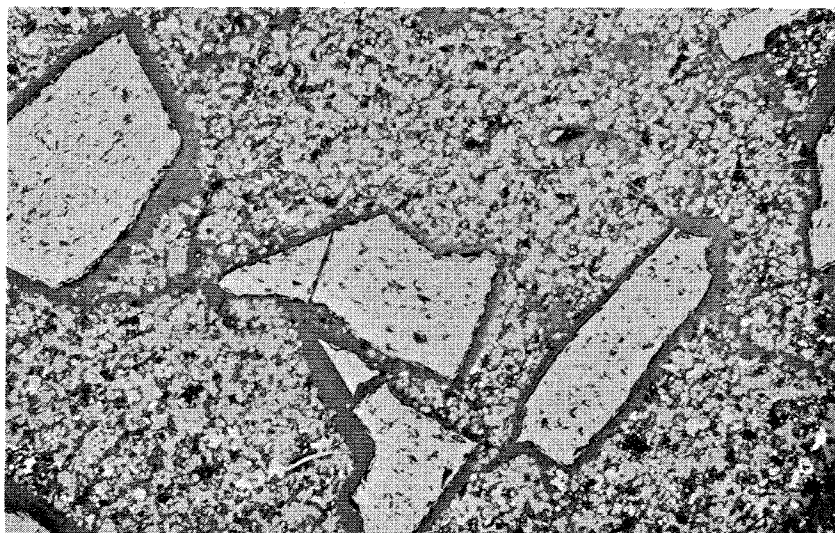
x 250

$UO_2 + Mo + CeO_2 + ZrO_2 + SrO$  , 1000°C/5h



x 250

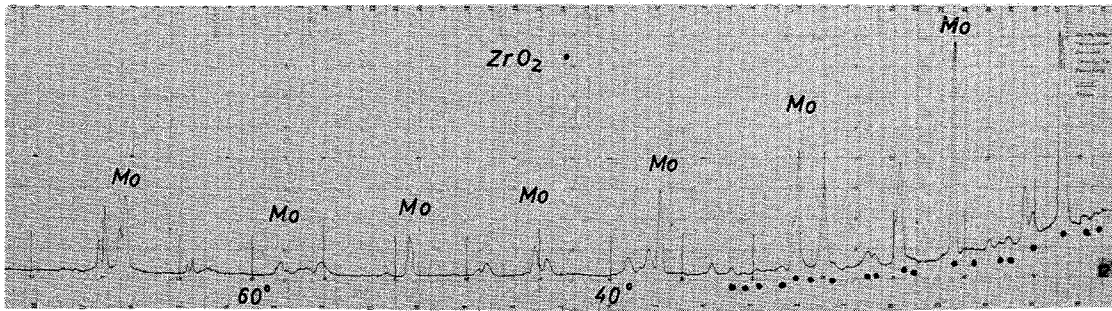
$UO_2 + Mo + CeO_2 + ZrO_2 + SrO$  , 1250°C/5h



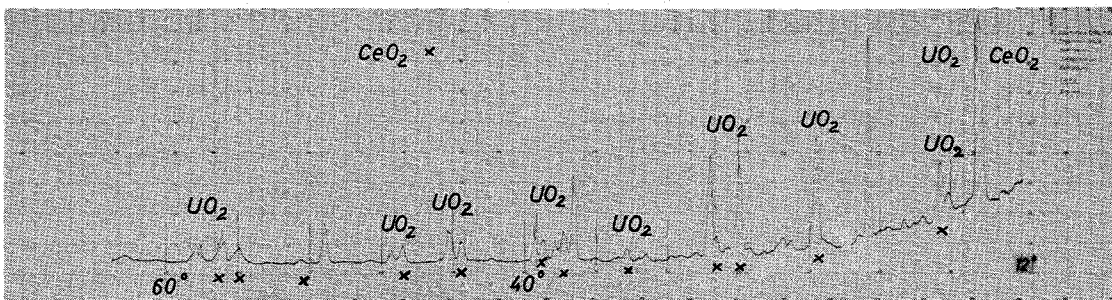
x 250

$UO_2 + Mo + CeO_2 + ZrO_2 + SrO$  , 1250°C/25h

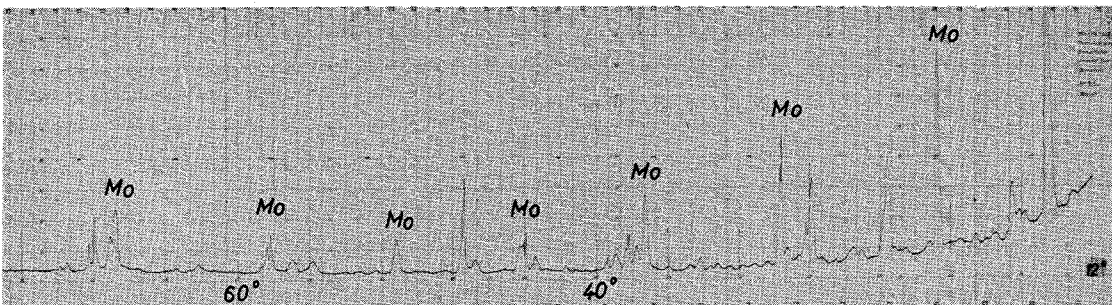
Bild 18 a,b,c



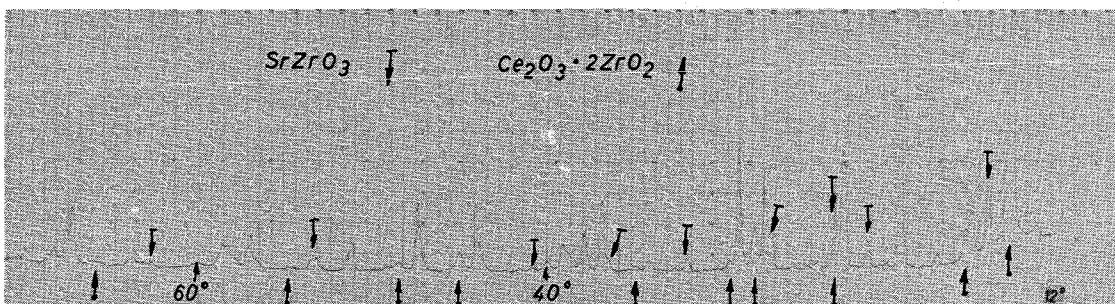
$UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$  ,  $20^\circ C$   $Cu - K_\alpha$



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

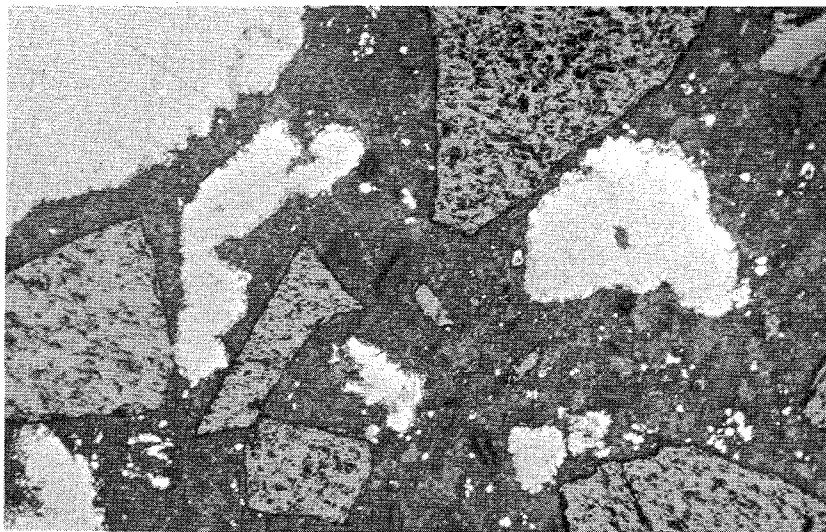


$UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$  ,  $1000^\circ C/5h$   $Cu - K_\alpha$



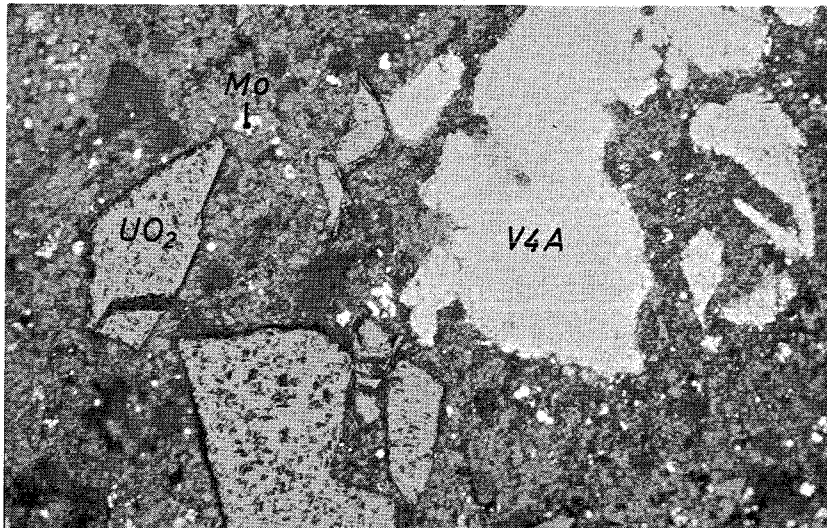
$UO_2+Mo+CeO_2+ZrO_2+SrO$  ,  $1250^\circ C/5h$   $Cu - K_\alpha$

Bild 19 a,b,c,d



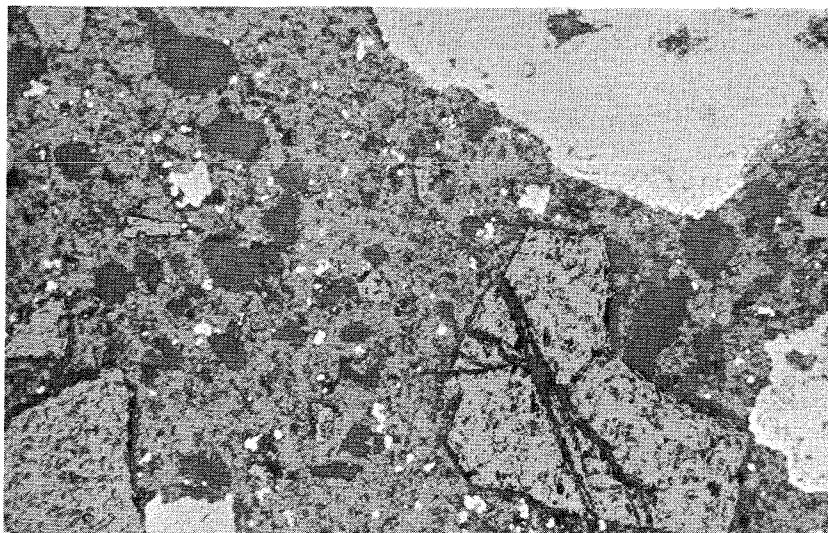
x 250

$\text{UO}_2 + \text{V4A} + \text{Mo} + \text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Cs}_2\text{CO}_3$  , 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

Bild 20 a,b,c