

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

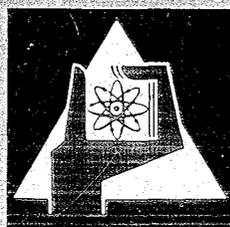
Juni 1970

KFK 1213

Institut für Material- und Festkörperforschung

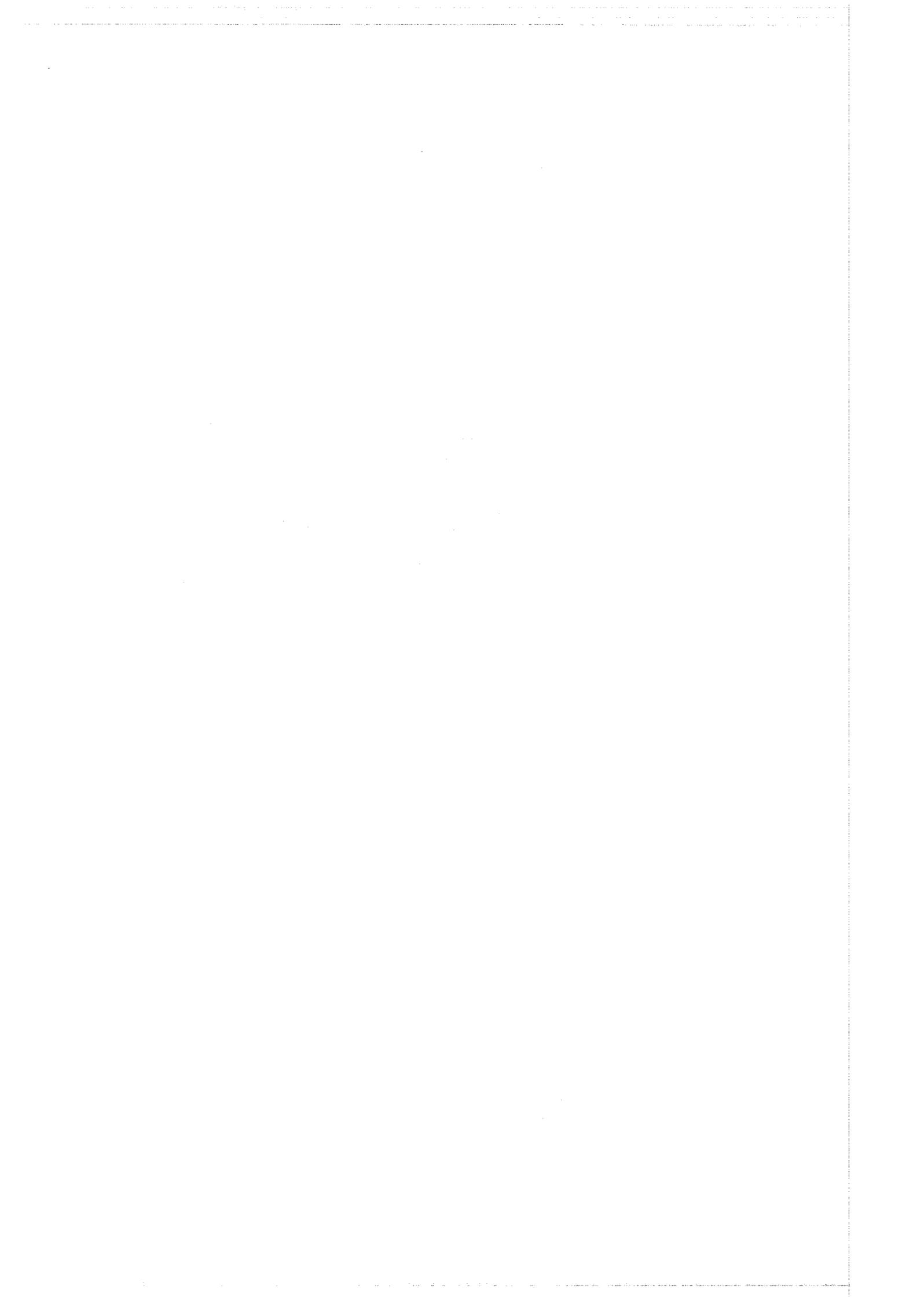
Verträglichkeitsuntersuchungen mit UC verschiedener Stöchiometrie
und Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen und der Einfluß von Stabilisatoren

O. Götzmann, D. Scherbl



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1970

KFK- 1213

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

"Verträglichkeitsuntersuchungen mit UC verschiedener Stöchiometrie und Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen und der Einfluß von Stabilisatoren".

von

O.Götzmann

D.Scherbl

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



Kurzfassung

Es wurden Verträglichkeitsuntersuchungen an Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen mit UC von unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt z.T. mit dem Zusatz von Stabilisatoren bei 900°C durchgeführt und die auftretenden Reaktionen verglichen. Die Kohlenstoffgehalte lagen bei 4,1; 4,8 und 5,22 Gew.-%. Als Stabilisatoren wurden Chrom und Vanadium bei überstöchiometrischer und Cr_{23}C_6 und VC bei unterstöchiometrischer Zusammensetzung dem Brennstoffpulver zugesetzt. Das Brennstoff-Stabilisator-Gemisch wurde nicht einer Gleichgewichtsglühung unterworfen.

Der Einfluß der Stabilisatoren auf das Reaktionsverhalten des unterstöchiometrischen Brennstoffs mit den Hüllmaterialien war gering. Es traten immer starke Reaktionen auf. Die Reaktionen von stöchiometrischem und überstöchiometrischem UC mit den Hüllmaterialien waren geringer als die von unterstöchiometrischem UC. Beim überstöchiometrischen UC war der Einfluß der Stabilisatoren auf das Reaktionsverhalten mit den Hüllmaterialien deutlich erkennbar.

Abstract

Compatibility tests were carried out at 900°C on Fe-Ni-Cr-alloys and UC of differing carbon content and with stabilizers partially added. The carbon contents were 4.1; 4.8 and 5.22 w%. Chromium and Vanadium were used as stabilizers for fuels with the hyperstoichiometric composition and Cr_{23}C_6 and VC for the substoichiometric composition, respectively. The stabilizer was only mixed

into the fuel powder. The mixture was not annealed to reach an equilibrium.

No great effect of the stabilisers on the reaction of the substoichiometric fuel with the cladding materials was detectable. There was always a strong reaction. The interactions between the stoichiometric and hyperstoichiometric UC and the cladding materials were less than those found with the substoichiometric UC. With the hyperstoichiometric UC there was a remarkable effect of the stabilisers on the reactions with the cladding materials.

Mit UC und Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen sind schon mehrmals Verträglichkeitsuntersuchungen durchgeführt worden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß UC mit einem Überschuß an Kohlenstoff (überstöchiometrisches UC) Ausscheidungen im Hüllmaterial hervorruft, während es bei einem Überschuß an Uran (unterstöchiometrisches UC) zur Bildung von UNi_5 oder UFe_2 kommt. Die besten Ergebnisse sind mit stöchiometrischem UC erzielt worden, das aber auch mit hochnickelhaltigen Legierungen selbst bei Temperaturen unter 800°C nicht verträglich ist. Über 1000°C sind alle Eisen- und Nickellegierungen mit UC unverträglich, da es hier zu katastrophalen eutektischen Schmelzreaktionen kommt. Unterhalb der Temperaturen, die zu Schmelzreaktionen führen, hängt das Verträglichkeitsverhalten der Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen geeigneter Zusammensetzung (d.i. mit geringem Nickelgehalt; in Frage kommen also nur die Stähle) im wesentlichen davon ab, ob im UC eine Komponente im Überschuß vorliegt [1].

Da das UC unterhalb 1000°C einen eng begrenzten Homogenitätsbereich hat, führen geringe Abweichungen von der Stöchiometrie zur Bildung einer zweiten Phase und damit zu einer hohen chemischen Aktivität der überschüssigen Komponente im UC. Bei unterstöchiometrischer Zusammensetzung liegt im UC als zweite Phase freies Uran vor, das mit den Komponenten der Stähle und Nickellegierungen zu UFe_2 oder UNi_5 reagiert. Im Falle der überstöchiometrischen Zusammensetzung liegt bei den Vibrationspulvern UC_2 , bei Sintertabletten U_2C_3 als zweite Phase vor. (Beim U-Pu-Mischkarbid ist es in beiden Fällen das Sesquikarbid). Sowohl UC_2 wie auch U_2C_3 können mit chromhaltigen Legierungen zu Chromkarbid

reagieren. Die Herstellung von einphasigem UC ist schwierig, da es praktisch unmöglich ist, Sauerstoff und Stickstoff fernzuhalten, die als Äquivalentanteile in der Kohlenstoffbilanz zu berücksichtigen sind.

Mit dem Verträglichkeitsverhalten von UC stellte sich auch bald die Frage der Stabilisierung der überschüssigen Komponente mit geeigneten Zusätzen. Der Zusatz soll zur Bildung einer Phase führen, die die chemische Aktivität der überschüssigen Komponente im UC herabsetzt, ohne die Aktivität der anderen Komponente über das zulässige Maß zu erhöhen. Darüberhinaus muß der Stabilisator noch die Forderung erfüllen, daß sein Zusatz nicht zu niedrigen Schmelzpunkten des Systems führt. Bei Berücksichtigung dieser Umstände erscheint Chrom als ein akzeptabler Stabilisator für überstöchiometrisches UC. Das niederste Chromkarbid, Cr_{23}C_6 , hat nach dem Vergleich der thermodynamischen Daten eine wesentlich geringere Kohlenstoffaktivität als das UC_2 und auch das U_2C_3 ; sie liegt aber noch höher als die des einphasigen UC an der unteren Phasengrenze. Das heißt, Chrom reagiert mit UC_2 und U_2C_3 zu UC und Cr_{23}C_6 nicht aber mit UC zu Uran und Cr_{23}C_6 . Die erste Forderung ist demnach für Chrom erfüllt. Die zweite Forderung kann im Hinblick auf die Betriebstemperaturen eines UC-Brennelementes nur bei nicht zu hohen Stabileistungen bzw. Natriumbindung als erfüllt angesehen werden. Der niederste Schmelzpunkt im System UC-Cr liegt nach [2] bei 1315°C . In gleicher Weise erfüllt für unterstöchiometrisches UC das Chromkarbid Cr_{23}C_6 die Forderung als Stabilisator.

Eisen und die Eisenverbindung UFe_2 , die verschiedentlich als Stabilisatoren untersucht wurden [3], sind nicht gut geeignet. Sie erfüllen zwar die thermodynamischen Forderungen,

die Temperatur möglicher Schmelzreaktionen im System UC-Fe liegt jedoch zu tief ($\sim 1050^{\circ}\text{C}$).

Vanadium ist ebenfalls als Stabilisator für überstöchiometrisches UC schon vorgeschlagen worden [4]. Nach den vorliegenden thermodynamischen Daten besitzt VC eine Kohlenstoffaktivität, die unter der des UC_2 und U_2C_3 aber noch über der des UC liegt. Es existiert jedoch noch ein Vanadinkarbid niederer Kohlenstoffaktivität, das V_2C , das nach dem in [4] vorgeschlagenen Dreistoffdiagramm U-C-V stabiler ist als UC. Um mit Vanadium als Stabilisator noch eine Pufferwirkung (buffering effect) zu erhalten, kann es nur in eng begrenzten Mengen einem UC mit vorgegebenem Kohlenstoffgehalt beigemischt werden. Für VC als Stabilisator bei unterstöchiometrischem UC besteht diese Beschränkung nicht. Schwierigkeiten wegen Schmelzreaktionen sind mit Vanadium nicht zu erwarten.

Untersuchungen über das Schwellverhalten stabilisierter Brennstoffe [7] haben gezeigt, daß Fe-stabilisiertes UC im gleichen Maße schwillt wie unterstöchiometrischer Brennstoff. Cr-stabilisierter Brennstoff schwillt weniger. Die Anwesenheit der intermetallischen Phase UFe_2 hat offensichtlich auf das Schwellverhalten die gleiche Wirkung wie das freie Uran. Die Anwesenheit von Chrom und Chromkarbid im UC scheint dagegen das Schwellverhalten nicht wesentlich zu beeinflussen. Das gleiche wird vom Vanadin und Vanadinkarbid erwartet.

Es war das Ziel dieser Arbeit, die Verträglichkeit von UC mit verschiedener Zusammensetzung mit Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen und die Wirkung von Stabilisatoren auf das Verträglichkeitsverhalten zu untersuchen. Als Stabilisatoren wurden Chrom und Vanadium bei überstöchiometrischer und

Cr_{23}C_6 und VC bei unterstöchiometrischer Zusammensetzung verwendet. Im Gegensatz zu anderen Verträglichkeitsuntersuchungen mit stabilisierten Brennstoffen [3] [4] wurden bei diesen Versuchen die Stabilisatoren dem Brennstoff nur zugemischt und vor den Verträglichkeitsglühungen nicht einer Behandlung unterworfen, die zu einer Einstellung des Gleichgewichts in den Brennstoffmischungen geführt hätte. Auf diese Weise sollte untersucht werden, inwieweit eine Stabilisierungsglühlung notwendig ist, die bei Verwendung von stabilisierten gesinterten Brennstoffpellets zwar automatisch durchgeführt würde, bei pulverförmigem Brennstoff aber nicht.

Materialien

Die verwendeten Hüllmaterialien waren die Legierungen X10CrNiTi 18/9 (V2A-Typ), Incoloy 800, Inconel 718 und Inconel 625. (Zusammensetzung der Legierungen siehe Tab.5).

Die karbidischen Brennstoffe hatten stark unterschiedliche Zusammensetzung. Neben dem einphasigen UC (stöchiometrisch mit etwa 4,8 Gew.-% C) wurden Mischungen von UC mit ca. 10 Vol.-% freiem Uran (sog. unterstöchiometrisches UC mit ca. 4,1 Gew.-% C) und 10 Vol.-% UC_2 (sog. überstöchiometrisches UC mit ca. 5,22 Gew.-% C) verwendet. Zur Untersuchung der Wirkung von Stabilisatoren wurden den Karbiden mit den angegebenen nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen Cr bzw. V bei Überstöchiometrie und Cr_{23}C_6 bzw. VC bei Unterstöchiometrie in den Mengen zugemischt, daß der überschüssige Kohlenstoff- bzw. Urananteil des Brennstoffes gerade etwas überkompensiert war.

Versuchsdurchführung

Ähnlich wie bei früheren Verträglichkeitsuntersuchungen [5] wurde das Brennstoffpulver (25-60 μm Körnung) in Nöpfchen aus dem Hüllmaterial eingepreßt. Die Nöpfchen wurden mit Stöpseln aus dem gleichen Material verschlossen und unter Vakuum in Quarzampullen eingeschweißt. Die Handhabung des Brennstoffpulvers bis zur Einkapselung erfolgte unter einer luftabschließenden Flüssigkeit (Tetrachlorkohlenstoff), die vor dem Zuschweißen abgedampft wurde. Auf diese Weise konnte eine Oxydation des UC während der Probenvorbereitung vermieden werden. Die Proben wurden in einem Muffelofen bei 900°C während 144 und 500 Stunden geglüht.

Die Auswertung erfolgte in der Hauptsache metallographisch. Zur Bestimmung eventueller Diffusionserscheinungen und zur Identifizierung der Reaktionsprodukte wurde ein Teil der Proben auch mit der Elektronenmikrosonde untersucht ^{x)}.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sind im einzelnen in den Tabellen 1 bis 4 aufgeführt. UC_{1+x} bezeichnet den Brennstoff mit ca. 5,22 Gew.-% Kohlenstoff; mit $\text{UC}_{1+x} + \text{Cr}$ bzw. $\text{UC}_{1+x} + \text{V}$ ist ein Urankarbid mit 5,22 Gew.-% Kohlenstoff gemeint, dem entsprechend der überschüssigen Menge an Kohlenstoff Chrom bzw. Vanadium als Stabilisator zugemischt wurde. Analog dazu bezeichnet UC_{1-x} das unterstöchiometrische UC mit 4,1 Gew.-% C und $\text{UC}_{1-x} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ bzw. $\text{UC}_{1-x} + \text{VC}$ den mit

x) wurde von Dr. Hein durchgeführt

den Stabilisatoren Cr_{23}C_6 bzw. VC vermischt, unterstöchiometrischen Brennstoff. Mit UC wird stöchiometrisches Uranmonokarbid bezeichnet. Der unter dieser Bezeichnung von uns verwendete Brennstoff hatte nach unserer Analyse etwa 4,78 Gew.-% Kohlenstoff, ungefähr 500 ppm Sauerstoff und Spuren von Stickstoff. Der Äquivalentkohlenstoffanteil lag also etwas über 4,8 Gew.-%. Metallographisch konnte in diesem UC keine zweite Phase nachgewiesen werden.

Das Reaktionsverhalten der unterstöchiometrischen Karbide war bei allen Hüllmaterialien anders als das des stöchiometrischen und der überstöchiometrischen Karbide. Der Einfluß der zugesetzten Stabilisatoren war beim überstöchiometrischen Brennstoff stärker als beim unterstöchiometrischen UC.

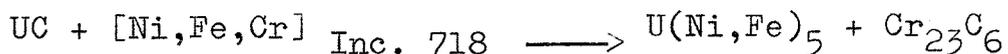
Mit den unterstöchiometrischen Brennstoffen entstand immer in der Phasengrenze zwischen Hüllmaterial und Kernbrennstoff eine große Reaktionszone mit einer Uran-Nickel-Eisen-Phase und einer chromhaltigen Phase. Beim V2A-Stahl wurde die Uran-Nickel-Eisen-Phase wegen des hohen Eisengehaltes als UFe_2 identifiziert, bei den höher nickelhaltigen Legierungen als UNi_5 . Bei der chromhaltigen Phase handelt es sich sehr wahrscheinlich um Cr_{23}C_6 .

Das Hauptmerkmal der Reaktionen mit dem stöchiometrischen und den überstöchiometrischen Brennstoffen waren Ausscheidungen in der Hülle, bei denen es sich wahrscheinlich um Chromkarbid mit Gehalten an Eisen, Titan, Niob und bei Inconel 625 noch an Molybdän handelt. Reaktions-

produkte ähnlicher Zusammensetzung traten in den meisten Fällen auch an der Phasengrenze auf. Eine uranhaltige Phase vom Typ UNi_5 bzw. UFe_2 wurde im Kontakt mit diesen Brennstoffen bei beiden Nickelbasislegierungen gefunden, beim Incoloy 800 nur im Kontakt mit den stabilisierten überstöchiometrischen Brennstoffen (wobei die Chromstabilisierung wesentlich geringere Mengen an der uranhaltigen Phase erbrachte) und beim V2A-Stahl nur im Kontakt mit dem vanadinstabilisierten Brennstoff. Neben diesen Reaktionsprodukten konnte bei allen Proben mit stöchiometrischem und überstöchiometrischem Brennstoff eine neue Phase im Brennstoff in der Nähe der Phasengrenze festgestellt werden, die aufgrund ihrer mit der Mikrosonde ermittelten Zusammensetzung als $UCrC_2$ identifiziert wurde.

Eine Abhängigkeit der Reaktionen vom Kohlenstoffgehalt der Brennstoffe läßt sich aus den Ergebnissen leicht herauslesen. Daß Unterschiede zwischen dem unterstöchiometrischem Brennstoff gegenüber dem stöchiometrischen bzw. überstöchiometrischen auftreten, war zu erwarten. Die hohe Affinität von freiem Uran zu Eisen und Nickel ist bekannt. Bei der Versuchsgruppe mit den unterstöchiometrischen Karbiden ging es auch in erster Linie um die Wirkung der zugesetzten Stabilisatoren. Mit etwas gutem Willen ist, wie aus den Tabellen zu ersehen ist, eine Wirkung zu erkennen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Proben mit den Stabilisatoren im unterstöchiometrischen Brennstoff über 500 Stunden geglüht wurden, während die anderen Versuche nur 144 Stunden liefen. Ein Vergleich ist m.E. über den Faktor x^2/t möglich, wobei x die Dicke der Reaktionszone und t die Versuchszeit bedeuten.

Interessanter sind die Unterschiede bei den Proben mit stöchiometrischem und überstöchiometrischem Brennstoff. Die Tiefe der Ausscheidungszone ist, mit Ausnahme des V2A-Stahles, wo bei allen Brennstoffen keine karbidischen Ausscheidungen festgestellt werden konnten, bei allen Hüllmaterialien in Verbindung mit dem unstabilisierten überstöchiometrischen Brennstoff größer als mit dem stöchiometrischen. Durch den Zusatz der Stabilisatoren wird die Ausscheidungszone merklich reduziert, wie es durch die Bilder im Anhang verdeutlicht wird. Der Zusatz von Vanadium scheint dabei als Stabilisator wirksamer zu sein als der von Chrom. Der Umfang der Ausscheidungen und damit auch die Menge des in die Hülle eindiffundierten Kohlenstoffs ist außer beim Inconel 718 mit Vanadin als Stabilisator im überstöchiometrischen Brennstoff geringer als mit Chrom als Stabilisator. Beim Inconel 718 deutet die größere UNi_5 -Reaktionszone ebenfalls daraufhin, daß eine stärkere Reduktion der Kohlenstoffaktivität im Brennstoff durch Vanadium als durch Chrom verursacht wird. Daß es hier dennoch zu vermehrten karbidischen Ausscheidungen in der Hülle kam, läßt sich damit erklären, daß durch Bildung der UNi_5 -Phase die Reaktion



schneller abläuft.

V2A-Stahl verhielt sich mit stöchiometrischem und überstöchiometrischem UC wesentlich besser als die anderen, höher nickelhaltigen Legierungen. Hier trat im wesentlichen nur die chrom-uranhaltige Phase auf, die als UCr_2 identifiziert wurde. Sie sollte eigentlich besser

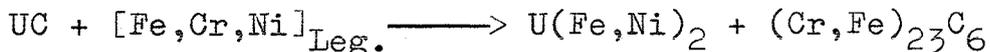
mit $U(Cr,Fe)C_2$ bezeichnet werden, da sie immer eine gewisse Konzentration an Eisen enthielt, deren Höhe sich nach dem Angebot aus dem Hüllmaterial richtete. Sie entstand in diesen Proben durch Diffusion von Chrom und Eisen in das UC, wobei die makroskopische Struktur des UC-Korns nicht verändert wurde. Es verfärbte sich lediglich weiß. Da $UCrC_2$ eine hohe Kohlenstoffaktivität hat (höher als die von $Cr_{23}C_6$), ist es nicht ausgeschlossen, daß in den Proben, wo $UCrC_2$ gefunden worden ist, als Reaktionsprodukte neben dem $Cr_{23}C_6$ auch noch andere Chromkarbide entstanden sind.

Ausscheidungen im V2A-Stahl, die auf Wechselwirkungen mit dem Brennstoff zurückzuführen sind, wurden nur im Kontakt mit dem vanadinstabilisierten, überstöchiometrischen UC gefunden. Es handelte sich dabei um UFe_2 oder UNi_5 , das in den Korngrenzen des Hüllmaterials bis zu einer Tiefe von maximal $100\ \mu m$ auftrat. Karbidische Ausscheidungen, über die in der Literatur berichtet wird [2], sind bei diesen Untersuchungen nicht gefunden worden. Möglicherweise war die Glühzeit von 144 Stunden zu kurz, um Ausscheidungen in erkennbaren Größen hervorzurufen. Bei Glühungen über längere Zeiten sind karbidische Ausscheidungen gefunden worden [6].

Beim Incoloy 800 haben die Ausscheidungen, die als Wechselwirkungserscheinungen zwischen Hüllmaterial und Brennstoff angesehen werden können, das gleiche Aussehen und Ätzverhalten wie die chromreiche Phase in der Reaktionszone, die mit $Cr_{23}C_6$ benannt wurde.

Die Ausscheidungen in den beiden Inconel-Legierungen sehen im Mikroskop anders aus und lassen sich auch nicht in gleicher Weise anätzen. Bei ihnen tritt die Nb-, Mo- und Ti-Intensität in den Mikrosondenaufnahmen stärker hervor. Die Chromintensität erreicht nur bei den Proben im Kontakt mit UC_{1+x} hohe Werte. Die Ausscheidungen in den Inconel 718-Proben mit unterstöchiometrischem Brennstoff, die in der Hülle in der Nähe der Reaktionszone verstärkt auftreten, zeigen gegenüber der Hülle kaum noch Chromintensität.

Das Ausmaß der Reaktionen mit den unterstöchiometrischen Brennstoffen war bei allen Legierungen praktisch gleich groß. Offensichtlich wirkt die Bildung uranhaltiger Phasen (UFe_2 , UNi_5) mit dem freien Uran zu Beginn der Wechselwirkungen besonders günstig auf den Ablauf der Folgereaktion:



Das Entstehen von karbidischen Reaktionsprodukten in der Phasengrenze zu Beginn der Glühung dagegen scheint diese Folgereaktion zu verzögern.

Die Glühzeiten dieser Versuchsserie waren im Hinblick auf die möglichen Einsatzzeiten der Materialkombinationen und besonders im Hinblick auf den Charakter der Reaktionen zu kurz, so daß die Ergebnisse dieser Untersuchung nicht in allen Fällen ein zuverlässiges Bild des Reaktionsverhaltens der verwendeten Legierungen mit karbidischen Brennstoffen geben. Vor allem die

Verhältnisse bei den Stählen erscheinen zu günstig. Daß hier Reaktionen kurz nach Beginn abgebrochen wurden, zeigt sich an den starken Konzentrationsgradienten für Chrom und Eisen, die mit der Mikrosonde in der Hülle in Phasengrenznahe gemessen wurden. Alle möglichen Reaktionen, die bis zu einem Gleichgewichtszustand des Systems stattfinden können, sind während dieser Zeit noch nicht aufgetreten. Die entstandenen Wechselwirkungen sind daher in diesem Fall auf längere Zeiten nicht extrapolierbar. Es ist z.B. denkbar, wie es sich bei Versuchen mit längeren Zeiten auch herausgestellt hat [6], daß durch den weiteren Abbau der Chromkonzentration in der Hülle (durch Reaktion zu UCrC_2) die Nickel- und Eisenaktivität derart erhöht wird, daß das Hüllmaterial mit dem UC zu UFe_2 oder UNi_5 reagiert. Das Auftreten dieser Phase beschleunigt dann den weiteren Reaktionsablauf. Entsteht eine solche Phase dagegen gleich zu Beginn der Reaktionen, sind Kurzzeitversuche extrapolierbar, wie es für die Proben mit unterstöchiometrischem UC der Fall ist.

Aussagen über die Verträglichkeit von stabilisierten Brennstoffen können aufgrund dieser Versuche praktisch nur für den überstöchiometrischen Brennstoff gemacht werden. Hier war die Stabilisierungsreaktion



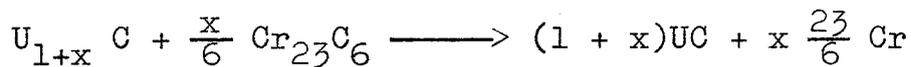
bzw.



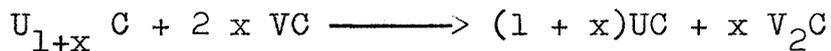
schneller als die konkurrierende Reaktion des überschüssigen Kohlenstoffs mit dem Chrom des Hüllmaterials.

Der Beweis dafür ist darin zu sehen, daß die karbidischen Reaktionsprodukte bei den stabilisierten Brennstoffen geringer anfallen als beim stöchiometrischen UC. Die Reaktionen zu uranhaltigen Produkten sind dafür stärker (vergl. die Tabellen 1-4).

Bei den unterstöchiometrischen Brennstoffen, denen Stabilisatoren zugemischt wurden, ist eine Folgerung auf das Verhalten von stabilisiertem Brennstoff nicht zulässig, da hier die Stabilisierungsreaktion



bzw.



langsamer abläuft als die in Konkurrenz liegende Reaktion des freien Urans mit den Hüllmaterialkomponenten zu UFe_2 oder UNi_5 .

Zusammenfassung

Es war aus früheren Untersuchungen schon bekannt, daß sich die Verträglichkeit von UC mit Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen mit zunehmendem Nickelgehalt verschlechtert. Auch wurde angenommen, daß die Reaktionen mit unterstöchiometrischem UC schwerwiegender sind als mit überstöchiometrischem UC. Diese Annahme beruhte jedoch mehr auf der Tatsache, daß in den Systemen U-Fe und U-Ni Schmelzpunktminima bei relativ niedrigerer Temperatur ($725^{\circ}C$) bzw. $740^{\circ}C$) existieren. Bei Verträglich-

lichkeitsuntersuchungen von unterstöchiometrischem UC und Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen sind unterhalb 1000°C Schmelzreaktionen noch nicht beobachtet worden. Das Angebot an Uran im unterstöchiometrischen UC ist offensichtlich doch zu gering, so daß die Phasen $\text{U}_6\text{Fe-UFe}_2$ bzw. $\text{U}_6\text{Ni-U}_7\text{Ni}_9$, die die Schmelzpunktminima bilden, nicht entstehen. Es kommt nun aber doch, zumindest ab 900°C , wie diese Versuche gezeigt haben, auch kurzfristig zu katastrophalen Reaktionen von unterstöchiometrischem UC mit Stählen. Mit überstöchiometrischem UC dagegen treten auch während 144 Stunden keine schwerwiegenden Reaktionen auf. Der Grund des unterschiedlichen Verhaltens liegt in der Initial-Reaktion. Bei unterstöchiometrischem UC entsteht mit den Stählen zunächst UFe_2 , das die thermodynamisch mögliche Reaktion von UC mit Stahl zu UFe_2 bzw. UNi_5 und Cr_{23}C_6 beschleunigt, während sich mit überstöchiometrischem UC zunächst Cr_{23}C_6 bildet, das die Folgereaktion verzögert.

Eine Stabilisierung nur durch den Zusatz von Stabilisatoren zum Brennstoff ohne Stabilisierungsglühung ist bei überstöchiometrischem UC erfolgreich. Die Verwendung von Vanadium kann dabei leicht zu einer zu starken Reduzierung der Kohlenstoffaktivität führen, die eine entsprechend höhere Uranaktivität im UC zur Folge hat (wobei nicht unbedingt freies Uran zu entstehen braucht). Diese Erhöhung der Uranaktivität ermöglicht, wie es sich bei diesen Versuchen gezeigt hat, eher die Bildung von UFe_2 bzw. UNi_5 als bei chromstabilisiertem UC. Bei Verwendung von Vanadium

als Stabilisator muß daher der Zusatz genauer auf den Kohlenstoffgehalt des Brennstoffs abgestimmt werden. Die Pufferwirkung ist dadurch auch viel geringer als bei Chrom. Diese Zusammenhänge ergeben sich auch aus in der Literatur [8] beschriebenen thermodynamischen Verhältnisse im System V-C. Sowohl V_2C wie VC haben große Homogenitätsbereiche, die sich fast berühren. Es liegt daher in diesem System praktisch eine mit dem Kohlenstoffgehalt kontinuierlich ansteigende Kohlenstoffaktivität von $VC_{0,5}$ bis VC vor, wobei die Kohlenstoffaktivität von V_2C niedriger als die von UC ist.

Der Zusatz von Stabilisatoren zum unterstöchiometrischen Brennstoff hat sich ohne Stabilisierungsglühung als nicht wirksam erwiesen.

Literatur

- [1] O. Götzmann in KFK 1111 (1969) Beitrag VIII
- [2] G. Briggs, S.K. Dutta, J. White in Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1 (1964), Macmillan, London, p. 231
- [3] R.J. Herbst, K.R. Jordan, Trans. ANS 9 (1) 1966, p. 17
- [4] F. Gorle, W. Timmermann, F. Casteels, J. Vangeel, M. Brabers, in Thermodynamics of Nuclear Materials, 1967, IAEA Wien, p. 481
- [5] O. Götzmann, F. Thümmeler: KFK 1081 (1969)
- [6] O. Götzmann, P. Hofmann: Vergleich der UC-Verträglichkeit von Stählen und Vanadinlegierungen, erscheint demnächst.
- [7] P.J. Levine, B.L. Harbourne, A. Biancheria, A. Boltax: AED-Conf. 1969, 107-015
- [8] V.L. Alekseev, A.S. Panov, E.V. Fiveyskiy, L.A. Shvartsman: Proc. of The Sympos. on the Thermodynamics of Nucl. Mat. (4-8 Sept. 1967) IAEA, Vienna 1968, p. 435

	Reaktionszone [μm]			Ausscheidungszone [μm]		x^2/t [μm ² /h]
	UCrC ₂	UFe ₂	Cr ₂₃ C ₆ + UNi ₅	Cr ₂₃ C ₆	U(Fe,Ni)	
UC	20	-	-	-	-	
UC _{1+x}	30-40	-	-	-	-	
UC _{1+x} + Cr	20 (40)	-	-	-	-	
UC _{1+x} + V	20 (30)	(3 μm)	-	-	40 (100)	
UC _{1-x}	-	90	90	-	-	225
UC _{1-x} + Cr ₂₃ C ₆ [⊛]	-	140	100	-	-	115
UC _{1-x} + VC [⊛]	-	130	120	-	-	125

Tab. 1 Reaktion verschiedener Urkarbid-Brennstoffe mit V2A-Stahl bei 900°C nach 144 bzw. 500 Stunden (mit [⊛] bezeichnet).
(In Klammern gesetzte Werte geben geringe Mengen an Reaktionsprodukten an.)

	Reaktionszone [μm]				Ausscheidungszone [μm]		x^2/t [μm ² /h]
	UCrC ₂	Cr ₂₃ C ₆	UNi ₅	UNi ₅ + Cr ₂₃ C ₆	Cr ₂₃ C ₆	UNi ₅	
UC	20 (30)	-	-	-	400 (500)	-	
UC _{1+x}	20-30	4	-	-	450 (550)	-	
UC _{1+x} + Cr	10	10	3	-	350	20	
UC _{1+x} + V	20	4	20	-	200	20 (50)	
UC _{1-x}	-	-	80	100	-	-	225
UC _{1-x} + Cr ₂₃ C ₆ [‡]	-	-	165	80	-	-	120
UC _{1-x} + VC	-	-	140	70	-	-	88

Tab. 2 Reaktionen verschiedener Urankarbid-Brennstoffe mit Incoloy 800 bei 900°C nach 144 bzw. 500 Stunden (mit [‡] bezeichnet).
(In Klammern gesetzte Werte geben geringe Mengen an Reaktionsprodukten an).

	Reaktionszone [μm]			Ausscheidungszone [μm]	x^2/t [μm ² /h]
	UCrC ₂	UNi ₅	UNi ₅ + Cr ₂₃ C ₆		
UC	10	10-15	5	130	
UC _{1+x}	5-10	15-20	10	280	
UC _{1+x} + Cr	5-10	15-20	5-10	100	
UC _{1+x} + V	5-10	35	15	300	
UC _{1-x}	-	130	120	-	434
UC _{1-x} + Cr ₂₃ C ₆ [*]	-	125	80	(50)	84
UC _{1-x} + VC [*]	-	110	60	(100)	58

Tab. 3 Reaktionen von Urankarbid verschiedener Zusammensetzung mit Inconel 718 bei 900°C, nach 144 bzw. 500 Stunden (mit * bezeichnet). (In Klammern gesetzte Werte geben geringe Mengen an Reaktionsprodukten an).

	Reaktionszone [μm]			Ausscheidungszone [μm]	x^2/t [$\mu\text{m}^2/\text{h}$]
	UCrC ₂	UNi ₅	UNi ₅ + Cr ₂₃ C ₆		
UC	10	15	10	400	
UC _{1+x}	15-20	15	15-20	600	
UC _{1+x} + Cr	-	30	15-20	(600)	
UC _{1+x} + V	-	40	15-20	(600)	
UC _{1-x}	-	80	80	-	178
UC _{1-x} + Cr ₂₃ C ₆ [*]	-	110	50	-	51
UC _{1-x} + Cr ₂₃ C ₆ [*]	-	110	50	-	125

Tab. 4 Reaktionen von Urankarbid verschiedener Zusammensetzung mit Inconel 625 bei 900°C nach 144 bzw. 500 Stunden (mit * bezeichnet). In Klammern gesetzte Werte geben geringe Mengen an Reaktionsprodukten an).

	Fe	Cr	Ni	Ti	Mo	Nb	C	Mn	S+P	Al	Si
X10CrNiTi18/9 V2A-Typ	68,6	17,5	11	0,42	-	-	0,6	1,34	0,05	-	0,45
Incoloy 800 (Nicrofer)	42,7	20,6	34,6	0,43	-	-	0,03	0,7	0,004	0,24	0,5
Inconel 718	20,77	18,7	53	1,1	3,0	4,8	0,032	0,23	-	0,35	0,36
Inconel 625	2,65	21	63	0,5	8,5	3,5	0,032	-	0,015	-	0,2

Tab. 5 Zusammensetzung der Hüllmaterialien

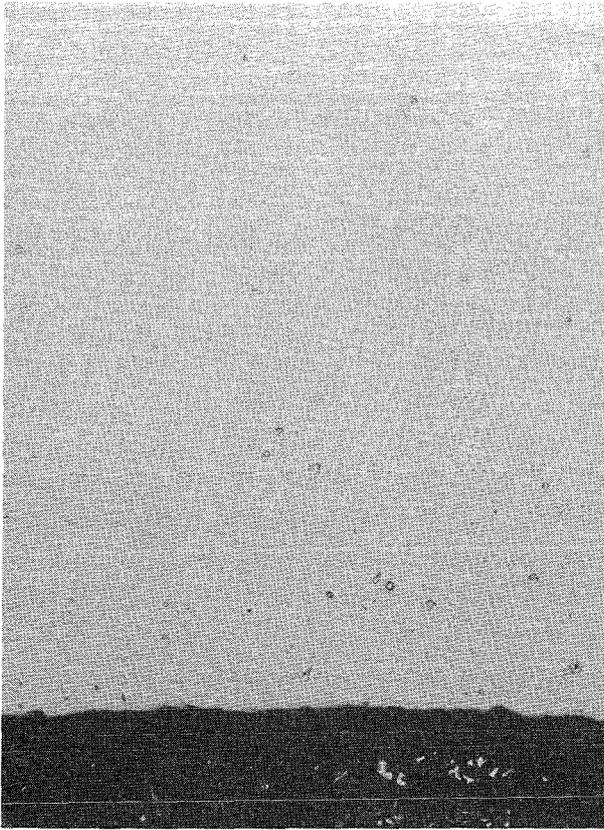


Abb. 1

250 x

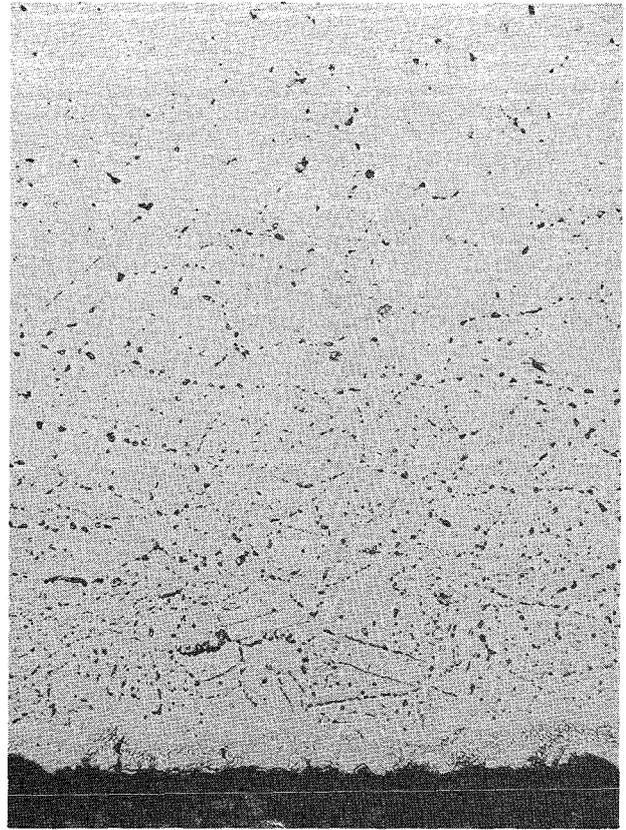


Abb. 3

250 x

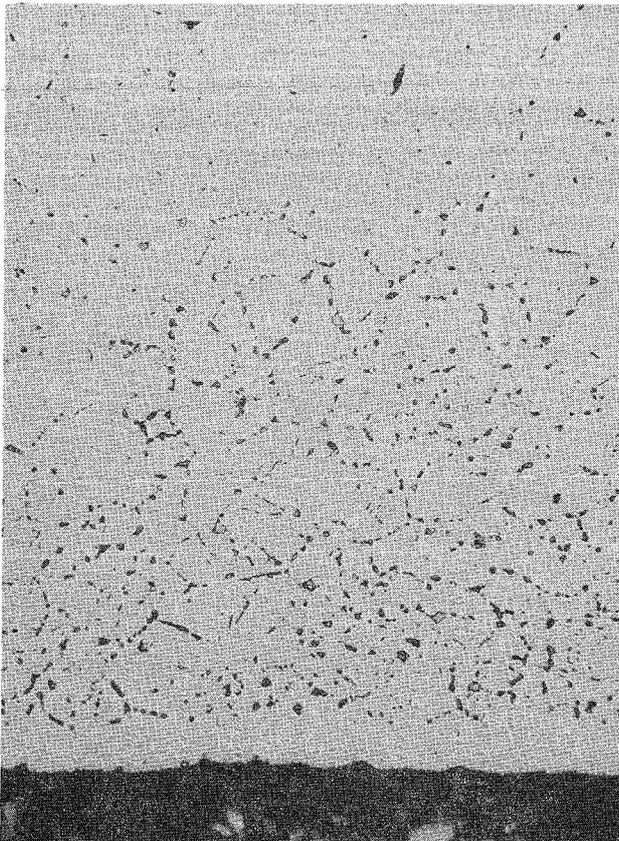


Abb. 2

250 x

Abb. 1

X10CrNiTi 18/9 / UC_{1+x}

Abb. 2

Incoloy 800 / UC

Abb. 3

Incoloy 800 / UC_{1+x}

900 °C / 144 Stunden
leicht geätzt

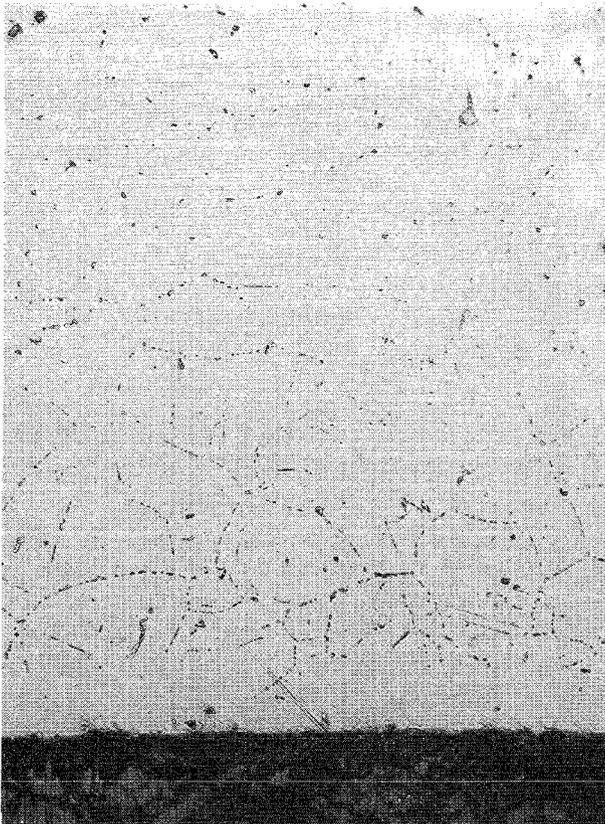


Abb. 4

250 x



Abb. 5

250 x

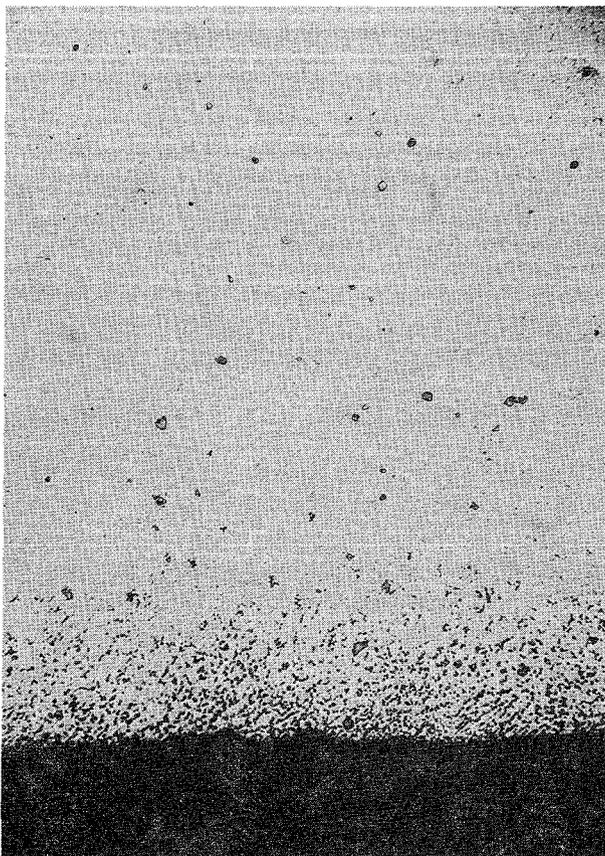


Abb. 6

250 x

Abb. 4

Incoloy 800 / UC_{1+x} + Cr

Abb. 5

Incoloy 800 / UC_{1+x} + V

Abb. 6

Inconel 718 / UC

900 °C / 144 Stunden
leicht geätzt



Abb. 7

250 x

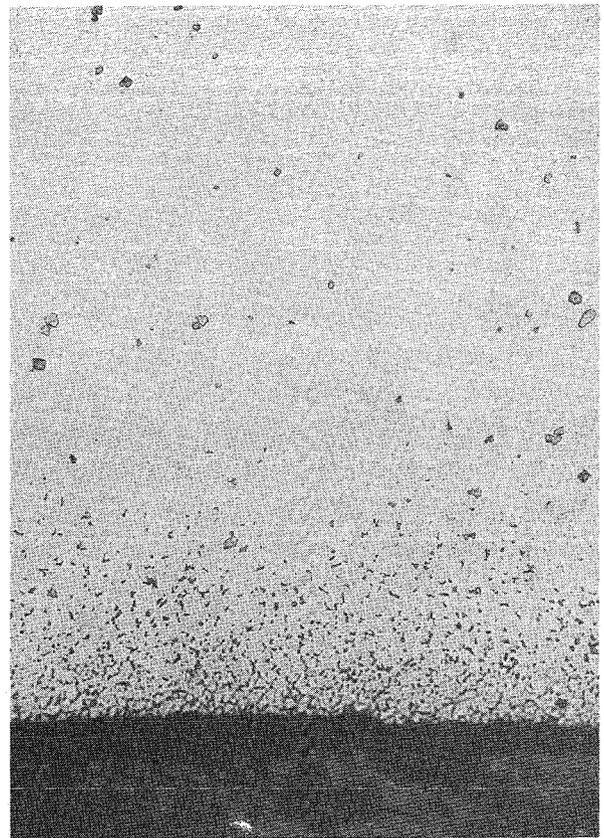


Abb. 8

250 x

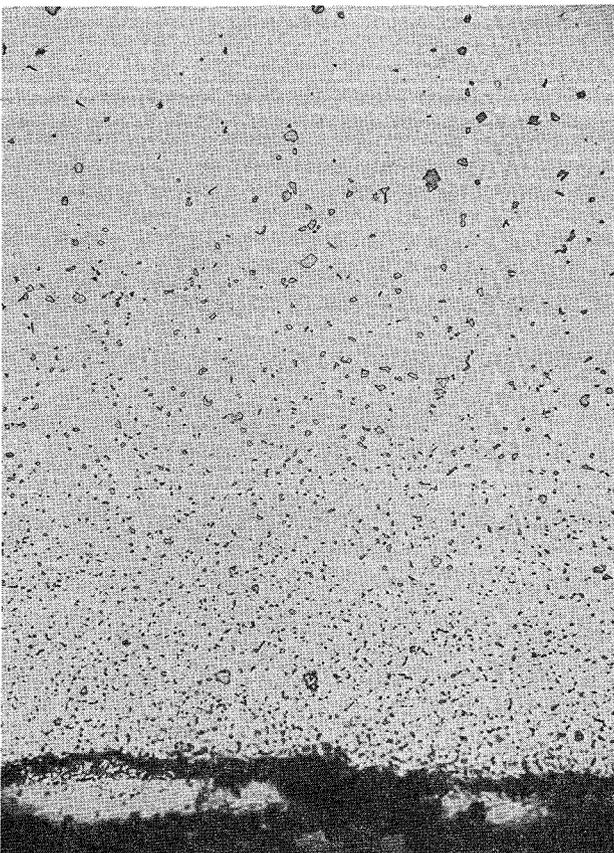


Abb. 9

250 x

Abb. 7

Inconel 718 / UC_{1+x}

Abb. 8

Inconel 718 / UC_{1+x} + Cr

Abb. 9

Inconel 718 / UC_{1+x} + V

900 °C / 144 Stunden

leicht geätzt



Abb. 10

250 x

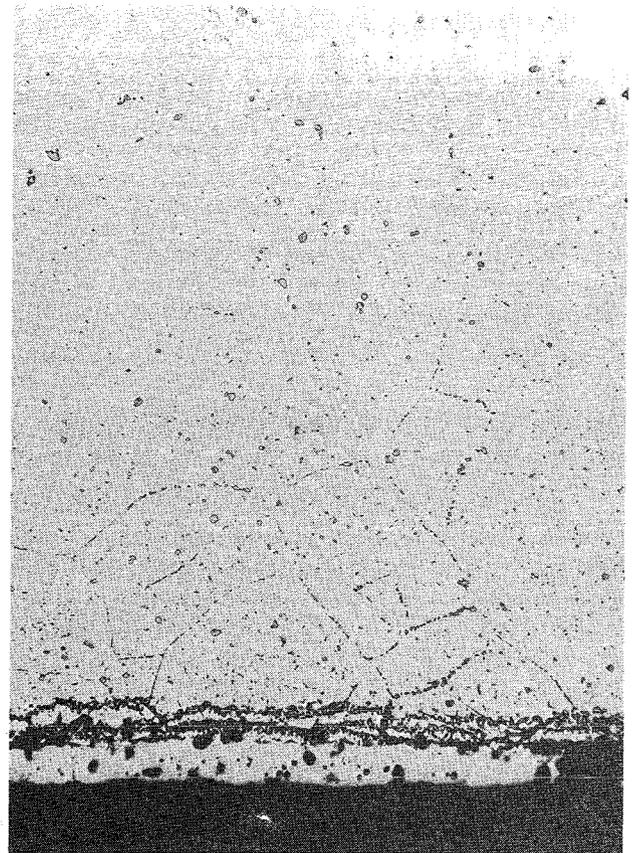


Abb. 11

250 x

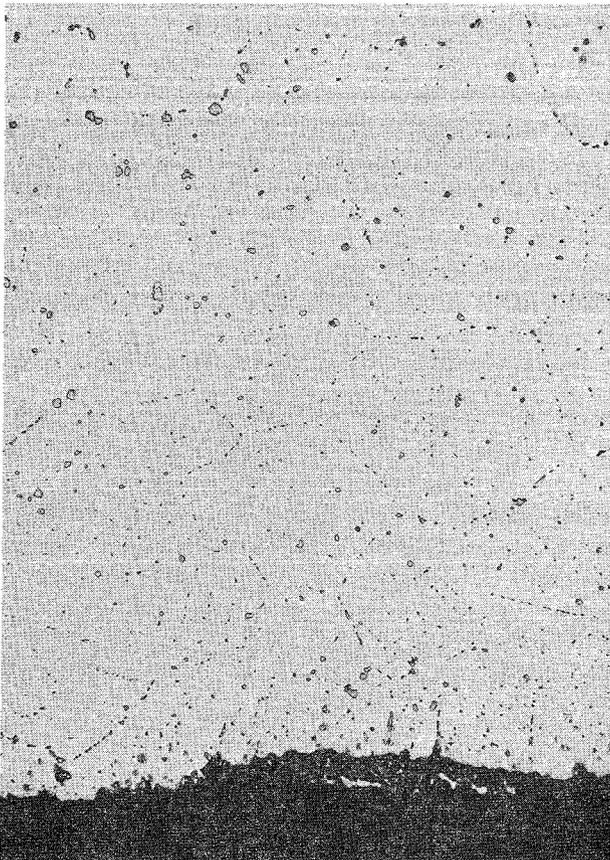


Abb. 12

250 x

Abb. 10

Inconel 625 / UC_{1+x}

Abb. 11

Inconel 625 / UC_{1+x} + Cr

Abb. 12

Inconel 625 / UC_{1+x} + V

900 °C / 144 Stunden

leicht geätzt

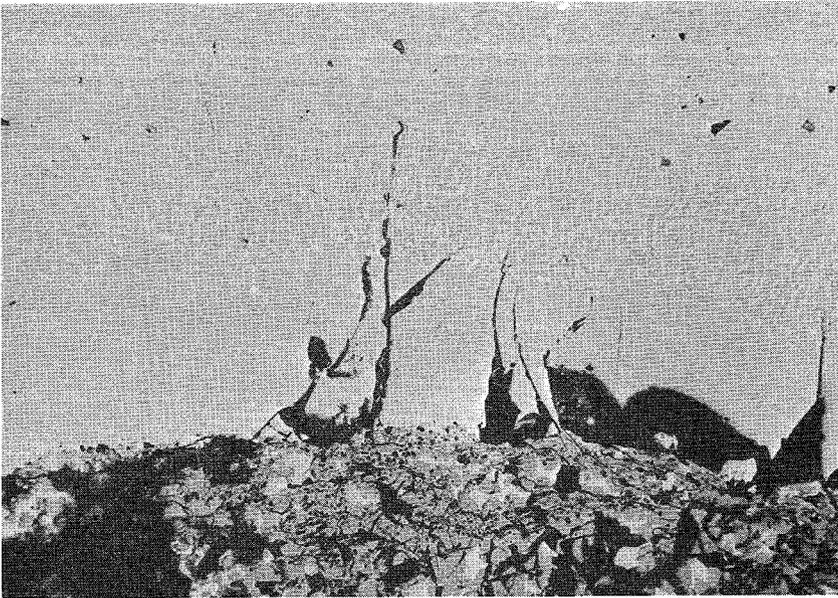


Abb. 13

500 x

Hülle

-

$\text{UNi}_5 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$

-

UNi_5

-

UC

Abb. 13

Incoloy 800 / UC_{1-x}

900°C / 144 Stunden
ungeätzt

Abb. 14

Inconel 625 / $\text{UC}_{1-x} + \text{VC}$

900°C / 500 Stunden
geätzt mit Königswasser



Abb. 14

100 x

Hülle

-

Cr_{23}C_6

-

UNi_5

-

UC

