

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

Juli 1972

KFK 1619

FUR KERNFORSCHUNG M.B.H.

Institut für Material- und Festkörperforschung Projekt Schneller Brüter

Untersuchungen mit simulierten Spaltprodukten und UO₂ zum Verträglichkeitsverhalten von Brennstäben

O. Götzmann, P. Hofmann

ELLSCHA

KARLSRUHE



Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1972

KFK 1619

Institut für Material- und Festkörperforschung Projekt Schneller Brüter



Untersuchungen mit simulierten Spaltprodukten und $U0_2$

zum Verträglichkeitsverhalten von Brennstäben

von

- 0. Götzmann
- P. Hofmann

unter Mitarbeit von:

H. Metzger B.M. Scheckel Metallographie

H. Strömann Mikrosonde Frau H. Schneider Chemische Analyse

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

((j

Abstract

The initial system of a fuel pin consisting of an oxide fuel and a stainless steel cladding is thermodynamically stable. Nevertheless, heavy cladding attack is sometimes found in such fuel pins. The reactions with the cladding materials become possible by the chemical changes the fuel undergoes during burnup in the reactor.

A research programme on the reaction possibilities of fission products with cladding materials was established and is described herein. Various cladding materials were annealed out-of-pile in contact with simulated fission products and mixtures thereof in presence and absence of UO₂. The results of these annealing tests are represented in this report by many micrographs and microprobe pictures. As in other investigations it was also found here that reactions between Cs and the cladding materials are only possible in the presence of oxygen or at a certain oxygen potential in the system. Te and Se are also aggressive fission products. Their reactions with the clad do not depend on the oxygen potential in the same way as those with Cs do. J and Br in the unbonded state cause severe attack on the cladding materials. Bound to Cs as CsJ or CsBr, resp., they are not dangerous. With surplus oxygen in the system, however, reactions with CsJ or CsBr and the cladding materials take place due to further bonding of the Cs. Other fission products like Sb, Cd, In and Sn may react with the cladding materials. too.

Zusammenfassung

Obwohl das Ausgangssystem oxidischer Brennstoff/Hülle aus rostfreiem Stahl thermodynamisch stabil ist, sind in oxidischen Brennstäben z.Tl. erhebliche Hüllangriffe beobachtet worden. Die Reaktionen mit dem Hüllmaterial werden durch die chemische Veränderung des Brennstoffs während des Abbrands im Reaktor möglich.

Ein Versuchsprogramm zur Untersuchung der Reaktionsmöglichkeiten von Spaltprodukten mit Hüllmaterialien wurde durchgeführt und wird hier beschrieben. Verschiedene Hüllmaterialien wurden out-of-pile in Kontakt mit simulierten Spaltprodukten und Spaltproduktmischungen mit und ohne Anwesenheit von UO $_{2}$ geglüht. Die Ergebnisse dieser Glühversuche werden anhand von Schliffbildern und Mikrosondenaufnahmen in diesem Bericht dargestellt. Es hat sich auch hier gezeigt, daß Reaktionen von Cäsium mit den Hüllmaterialien nur in Anwesenheit von Sauerstoff bzw. erst bei einem bestimmten Sauerstoffpotential möglich sind. Tellur und Selen sind ebenfalls aggressive Spaltprodukte. Ihre Reaktionen sind nicht in gleicher Weise wie die des Cäsiums vom Sauerstoffpotential abhängig. Jod und Brom verursachen im nicht abgebundenen Zustand starke Reaktionen mit den Hüllmaterialien. An das Cäsium gebunden als Cäsiumjodid bzw. Cäsiumbromid sind sie nicht gefährlich. Bei überschüssigem Sauerstoff in System finden jedoch auch Reaktionen mit Cäsiumjodid bzw. Cäsiumbromid statt, da dann das Cäsium anderweitig abgebunden werden kann. Auch andere Spaltprodukte, wie Antimon, Cadmium, Indium und Zinn reagieren mit den Hüllmaterialien.

Inhaltsverzeichnis

| 1. | Einleitung |
|-------|---|
| 2. | Versuchsdurchführung |
| 2.1 | Versuchsmaterial |
| 2.1.1 | Kernbrennstoff |
| 2.1.2 | Spaltprodukte |
| 2.1.3 | Hüllmaterial |
| | |
| 3. | Versuchsergebnisse und Diskussion |
| 3.1 | Reaktionen mit UO ₂ |
| 3.2 | Reaktionen mit Cäslum und oxidischen Cäslumverbindungen |
| 3.3 | Reaktionen mit Jod und Brom |
| 3.4 | Reaktionen mit CsJ und CsBr |
| 3.5 | Reaktionen mit Antimon, Indium, Cadmium und Zinn |
| 3.6 | Reaktionen mit Tellur |
| 3.7 | Reaktionen mit Selen |
| 3.8 | Reaktionen mit Spaltproduktmischungen |
| 3.9 | Reaktionen von simulierten Spaltprodukten in Anwesen- |
| | heit von UO ₂ mit Hüllmaterialien |
| 3.10 | Vergleich von Hüllangriffen bei echten und simulierten |
| | Abbrandproben |
| 3.11 | Schlußbemerkungen |

1. Einleitung

Obwohl auch Karbide und Nitride als Kernbrennstoffe in Betracht gezogen werden und mit ihnen schon umfangreich experimentiert worden ist, wird immer noch davon ausgegangen, daß der für schnelle Brüter verwendete Brennstoff ein U-Pu-Mischoxid sein wird. Ein Faktor, der möglicherweise die Verwendbarkeit des Oxids in Frage stellen wird, ist das Verträglichkeitsverhalten mit dem Hüllmaterial bei hohem Abbrand.

Vor noch nicht langer Zeit hat man geglaubt, daß oxidischer Brennstoff mit austenitischen Stählen als Hüllmaterialien keine großen Probleme in Bezug auf die Verträglichkeit verursachen wird. Die thermochemischen Daten lassen, das ist der Abb. 1 zu entnehmen, gute Ergebnisse erwarten, sofern der Brennstoff nicht überstöchlometrisch ist. Mehrere out-ofpile Untersuchungen [1-4] mit UO₂ und (U,Pu)O₂ in Kontakt mit Stählen haben diese Annahme bestätigt. Mit der Anlieferung von Ergebnissen aus Nachbestrahlungsuntersuchungen, vor allem von solchen mit höherem Abbrand, ist dieses Bild jedoch stark getrübt worden. Wenn auch die Nachbestrahlungsergebnisse sich oft widersprechen und kein klares Bild über das Verträglichkeitsverhalten abgeben, gibt es mehrere Untersuchungen, in denen starke Reaktionen mit der Hülle beobachtet worden sind [5-8]. Die Gründe dafür sind in der chemischen Veränderung zu suchen, die der Brennstoff beim Abbrand erfährt.

Durch die Spaltung der Schwermetallatome werden neue Elemente erzeugt (Tab. 1), die z.Tl. selbst mit der Hülle reagieren oder an Reaktionen mit der Hülle beteiligt sind. Als besonders kritisch in dieser Hinsicht werden die Spaltprodukte Cäsium, Tellur und Jod betrachtet.

Möglicherweise noch kritischer als die Anwesenheit dieser Elemente ist die Sauerstoffpotentialerhöhung des Brennstoffs durch den Abbrand. Weil die entstehenden Spaltprodukte im Durchschnitt nicht die gleich hohe Affinität zum Sauerstoff haben wie die gespaltenen Uran- bzw. Plutoniumatome, kommt es zu einer Aufoxidation des Brennstoffs. Sie kann recht beträchtlich sein, wie aus Abb. 2 zu ersehen ist. Das Diagramm gibt an, nach welchem Abbrand bei vorgegebener unterstöchiometrischer Ausgangs-

| Tabelle 1 | Spaltproduktausbeuten bei der Spaltung von Pu-239 |
|-----------|--|
| | mit schnellen Neutronen (Spaltspektrum) unter Be- |
| | rücksichtigung von (n,γ)-Reaktionen nach einer Ab- |
| | klingzeit von 1 Jahr |

| Spaltprod. | Ordnungs- | Ausbeute in | Ausbeute in |
|--|-----------|-------------|-------------|
| ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, | zahi | Atom-8 | Gewichts-% |
| Se | 34 | 0,16 | 0,108 |
| Br | 25 | 0.05 | 0.074 |
| Kr | 36 | 0,09 | 0,054 |
| Rb | 37 | 0,01 | 0,501 |
| Sr | 38 | 1.68 | 1 259 |
| Ŷ | 39 | 0,89 | 0,677 |
| Zr | 40 | 9,89 | 7,720 |
| Nb | 41 | 0,07 | 0,059 |
| Мо | 42 | 15,07 | 12,372 |
| Tc | 43 | 603 | 53 |
| Ru | 44 | 9,85 | 8,519 |
| Rh | 45 | 5,05 | 4,447 |
| Pd | 46 | 4,62 | 4,206 |
| Ag | 47 | 0,77 | 0,710 |
| Cd | 48 | 0,24 | 0,230 |
| In | 49 | 0,07 | 0,070 |
| Sn | 50 | 0,12 | 0,122 |
| Sb | 51 | 0,15 | 0,156 |
| Te | 52 | 4,90 | 5,350 |
| J | 53 | 3,96 | 4,300 |
| Xe | 54 | 8,81 | 9,898 |
| Cs | 55 | 6,81 | 7,745 |
| Ва | 56 | 3,17 | 3,725 |
| La | 57 | 2,88 | 4,423 |
| Ue D- | 58 | 8,45 | 10,132 |
| rr | 59 | 2,80 | 3,376 |
| Nđ | 60 | 5,43 | 6,702 |
| Pm | 61 | 1,85 | 2,295 |
| Sm | 62 | 0,83 | 1,068 |
| Eu I | 63 | 0,09 | 0,117 |
| 60 | 64 | 0,10 | 0,154 |

zusammensetzung ein O/M-Verhältnis von 2,00 erreicht wird. Im oberen Teil der Abb. 2 sind die Verhältnisse für die Spaltung von Pu-239 dargestellt. Die Fehlerbreite berücksichtigt die unterschiedlichen Angaben über die Spaltproduktausbeuten [9]. Das Diagramm im unteren Teil veranschaulicht auch die Verhältnisse bei der Spaltung von U-235 und beim Einsatz eines Mischoxids mit 20 Mol. % PuO2 und einer 85 % Anreicherung mit U-235 im Uran. Der Spaltquerschnitt $\sigma_{\rm F}$ wurde dabei für Pu-239 zu 1,74 barn und der für U-235 zu 1,44 barn angenommen. Man erkennt, daß die Spaltung von U-235 zu einer geringeren Aufoxidation des Brennstoffs führt als bei der Spaltung von Pu-239. (Bei der Spaltung von U-235 werden wenimehr Zirkon gebildet als bei Pu-239.) Das bedeuger Edelmetalle und tet, daß in einem Mischoxid-Brennstoff mit U-235 Anreicherung erst bei einem um 60 % höheren Abbrand ein zur Aufoxidation der Hülle notwendiges Sauerstoffpotential erreicht wird. Dies hat selbstverständlich Konsequenzen auf die Übertragbarkeit von Ergebnissen aus Bestrahlungsversuchen mit Brüterbrennstäben, bei denen Brennstoff mit U-235 Anreicherung verwendet wurde. Bei "echtem" Brennstoff ist, wie gesagt, die Sauerstoffpotentialerhöhung größer; das bedeutet mehr Oxidation der Hülle und eine größere Wahrscheinlichkeit für Spaltproduktangriffe.

Aufgrund der Tatsache, daß das Ausgangssystem eines Oxidbrennstabes mit Stahlumhüllung thermochemisch im Gleichgewicht ist und erst durch die Veränderung des Systems während des Abbrands ein Reaktionspotential aufgebaut wird, ist es logisch anzunehmen, daß der Grad des Abbrandes auch einen Einfluß auf den Reaktionsumfang hat. Andererseits nimmt die Geschwindigkeit der Hüllmaterialreaktionen mit der Temperatur der Hülle zu, so daß auch der Einfluß der Hülltemperatur berücksichtigt werden muß. Diese Überlegung führt zur Frage nach dem für den Gesamtreaktionsumfang entscheidenden Parameter.

Der Gesamtreaktionsablauf läßt sich in drei Einzelschritte aufteilen:

- 1. Die Produktion bzw. Freisetzung reaktiver Elemente (Spaltprodukte und Sauerstoff).
- 2. Der Transport dieser Elemente zur Hülle.
- 3. Die unmittelbare Reaktion mit der Hülle.

- 3 -

Ein Maß für die Produktion bzw. Freisetzung reaktiver Elemente ist der Abbrand. Bei den Verhältnissen im Brüterbrennstab ist für den Transport dieser Elemente zur Hülle sicherlich der Temperaturgradient im Brennstoff verantwortlich. Die Geschwindigkeit der unmittelbaren Reaktion mit der Hülle hängt von der Hüllinnentemperatur ab. Je nachdem, welcher der oben genannten Teilschritte für den Gesamtreaktionsablauf geschwindigkeitsbestimmend ist, wird eine der sie bestimmenden Größen, der Abbrand, der Temperaturgradient oder die Hülltemperatur, für den Gesamtreaktionsablauf der entscheidende Parameter sein.

Auch bei geringer spezifischer Leistung besteht im Brennstoff eines Oxidbrennstabes ein großer Temperaturgradient. Da zudem die reaktiven Elemente zum großen Teil gasförmig vorliegen und mit Spalten im Brennstoff zu rechnen ist, wird der Transport dieser Elemente wahrscheinlich über die Gasphase stattfinden. Man kann daher davon ausgehen, daß er gegenüber den beiden anderen Mechanismen schnell vor sich geht und als geschwindigkeitsbestimmend nicht in Betracht kommt. Der Temperaturgradient bzw. die Stableistung wird demnach keinen großen Einfluß auf den Reaktionsumfang mit der Hülle haben. In welcher Weise die Angriffstiefe von der Hüllinnentemperatur und vom Abbrand abhängt, wird wahrscheinlich erst durch Bestrahlungsuntersuchungen geklärt werden können.

Wie weit sich die bis jetzt z.Tl. nur theoretisch erkannten Hüllangriffsmöglichkeiten durch die Spaltprodukte auswirken, soll durch ein umfangreiches Untersuchungsprogramm, das sowohl out-of-pile wie in-pile Versuche einschließt, herausgefunden werden. Da man immer bestrebt sein wird, die notwendigen und wissenswerten Ergebnisse mit möglichst geringem Aufwand zu bekommen, werden die out-of-pile Untersuchungen hauptsächlich mit Uranoxid und nicht mit Uranplutoniummischoxid durchgeführt. Unterschiede im Reaktionsverhalten der beiden Brennstoffarten werden nur bei unterstöchiometrischer Zusammensetzung erwartet, da bei diesen Bedingungen das Mischoxid ein höheres Sauerstoffpotential besitzt als das UO₂. Da man es bei hochabgebrannten Brennstäben praktisch immer mit einem überstöchiometrischen Brennstöff zu tun hat, wird ein großer Teil der Simulationsversuche auch mit überstöchiometrischem Brennstoff durchgeführt werden müssen, wo kein Unterschied erwartet wird. Um die Reaktionsmöglichkeiten bei Sauerstoffpotentialen, die einem U-Pu-Oxid bei unterstöchiometrischer Zusammensetzung entsprechen, zu untersuchen, werden dem Brennstoff verschiedene Metalle als Sauerstoffgetter zugesetzt. Aus diesen Gründen erscheint uns eine Beschränkung auf das Uranoxid als Versuchsbrennstoff sinnvoll. Vergleichsuntersuchungen mit Plutoniummischoxid werden trotzdem noch durchgeführt, um die Uranergebnisse zu bestätigen. Sie sind jedoch nicht Gegenstand dieses Berichtes.

Ein wesentliches Ziel der Untersuchungen ist es, festzustellen, wie die einzelnen Spaltprodukte mit der Hülle reagieren. Es wird deshalb nicht nur das Verhalten von vollständig simuliertem abgebranntem Brennstoff getestet, sondern auch das einzelner Spaltproduktelemente mit und ohne Brennstoff, wie auch das von Spaltproduktverbindungen (z.B. CsJ) und von Spaltproduktgruppen. Die Versuche werden unter isothermen Temperaturbedingungen durchgeführt. Die Notwendigkeit eines Temperaturgradienten erscheint uns für diese Simulationsversuche nicht unbedingt erforderlich. Außer für Hüllangriffe nach Art eines van Arkel-de Boer-Prozesses verstärkt der Temperaturgradient lediglich den Aktivitätsgradienten der reaktiven Elemente hin zur Hülle. Für reaktive Elemente stellt sich jedoch auch im isothermen Fall ein Aktivitätsgradient ein, da die Hülle für diese Elemente eine Senke darstellt. Der Transport dauert möglicherweise etwas länger, doch das kann durch entsprechend lange Glühzeiten ausgeglichen werden.

Der vorliegende Bericht ist nur ein Teilbericht über das von uns durchgeführte, umfangreichere Untersuchungsprogramm zum Problem der Verträglichkeit von Oxidbrennstäben. Bei der Planung des Programms wurden die Ergebnisse aus Vorversuchen mit einer Vielzahl von metallischen Spaltprodukten berücksichtigt, deren Ergebnisse in [12] beschrieben sind. Die Ergebnisse der Versuche mit vollständig simuliertem abgebranntem Brennstoff sind hier noch nicht aufgenommen; ebenfalls, wie schon gesagt, die in kleinerem Umfang durchgeführten Untersuchungen an Uranplutoniummischoxid. Erst nach Abschluß dieser Versuche wird es möglich sein, Angaben über die Kinetik der chemischen Wechselwirkungen in einem Brennstabsystem und über den Einfluß der Hüllmaterialzusammensetzung zu machen.

- 5 -

2. Versuchsdurchführung

2.1 Versuchsprogramm

Entsprechend der Versuchskonzeption sollten die Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Systeme Sauerstoffpotentiale besitzen, die einem unterstöchiometrischen und einem überstöchlometrischem U-Pu-Mischoxid entsprechen. Die Sauerstoffbilanz dieser Systeme kann durch die Form der Spaltprodukte (metallisch oder oxidisch), dem O/M-Verhältnis des Brennstoffs und durch geeignete Sauerstoffgetter eingestellt werden. Es wird davon ausgegangen, daß sich das thermodynamische Gleichgewicht im Brennstoff schneller einstellt als die Reaktionen mit den Hüllmaterialien ablaufen. Die Spaltprodukt-Brennstoff-Mischungen wurden in Näpfchen mit zylindrischer Bohrung (6 – 8 mm Ø) eingepreßt (70 – 80 % TD), mit einem konischen Stöpsel gasdicht verschlossen (Kaltverschweißung) und in gasdicht verschraubbare Glühkapseln gelegt (vergl. Abb. 4). Zum Teil wurden die Mischungen auch direkt in verschraubbare Glühkapseln aus dem entsprechenden Hüllmaterial eingepreßt / und bei verschiedenen Temperaturen in Muffelöfen isotherm geglüht (<u>+</u> 10⁰C). Die Herstellung der Brennstoff-Spaltprodukt-Gemische und die Präparation der Näpfchen und Glühkapsein erfolgte in Handschuhboxen unter hochreinem Schutzgas (H20- und 02-Gehalt im Argon kleiner als 5 ppm).

Das Versuchsprogramm ist in der Tab. 2 dargestellt.

Nach der Glühung wurden die Proben für die metallographischen Untersuchungen speziell präpariert. Um das Ausbrechen einzelner Pulverteilchen zu vermeiden, wurden die Näpfchen zunächst mit Araldit unter Vakuum getränkt. Anschließend wurden die Proben bis zur Keramikoberfläche abgedreht und unter wasserfreiem ölgeschliffen und poliert.

Art und Umfang der chemischen Wechselwirkungen, wie die Bildung neuer Phasen und Lösungsvorgänge durch Diffusion, wurden metallographisch, röntgenographisch, mit der Mikrosonde und durch Mikrohärtemessungen untersucht.

2.2 Versuchsmaterialien

2.2.1 Kernbrennstoff

Das Urandioxid wurde von der Firma NUKEM, Hanau, bezogen. Es wurde sowohl geschmolzenes wie auch gesintertes Ausgangsmaterial mit verschiedenen O/M- Tabelle 2

Versuchsprogramm

Untersuchte Systeme: Hüllmaterial - Spaltprodukt Hüllmaterial - Spaltproduktmischung Hüllmaterial - simuliertes Abbrandsystem

Glühzeit - wenn nicht anders angegeben - einheitlich 1000 Stunden. Prozentangabe = simulierter Abbrand

| нм →> | 1.4401 | 1.4541 | 1.4981 |
|---------------------|-------------------------------|---|---|
| 300 ⁰ C | Se, Te | - | - |
| 400 ⁰ C | Te | - | |
| 500 ⁰ C | - | - | - |
| 600 ⁰ С | J | Se,Te,Cs,J,Br Cs+Se+Te J+Br+Se+Te Cs+J+Se+Te | _ |
| 700 ⁰ C | ^{Te, UO} 2,08 | _ | ^{UO} 2.08 |
| 800 ⁰ C | Se,Te,J ^{UO} 2.08 | Se,Te,Cs,J,Br, UO 2.08 Cs+Se+Te J+Br+Se+Te Cs+J+Se+Te | Se,Te,Cs ^{UO} 2,00 ^{,UO} 2.04 ^{UO} 2.08 ^{UO} 2.00 ^{+Se+Te(10%)} |
| 900 ⁰ C | - | - | - |
| 1000 ⁰ C | | | UO _{2.08} (6 h) |

HM: Hüllmaterial; chemische Zusammensetzung der Hüllmaterialien siehe Tabelle 5.

Tabelle 2

Versuchsprogramm

(Fortsetzung)

| HM | 1,4970 | 1,4988 | | | |
|---------------------|---|--|--|--|--|
| 300 ⁰ C | Se,Te | Se,Te | | | |
| 400 ⁰ C | Se,Se (2000, 3000 h) Te,Te (2000, 3000 h) | Se,Te,Cs ₂ CO ₃ ,CsOH,J,MoO ₃ Se (2000, 3000 h) Te (2000, 3000 h) UO _{2,00} +Te (20 %) UO _{2,08} +Te (20 %) | | | |
| 500 ⁰ C | Se,Se (2000, 3000 h) Te,Te (2000, 3000 h) | Se,Se (2000, 3000 h) Te,Te (2000, 3000 h) | | | |
| 600 ⁰ С | Se,Se (2000, 3000 h) Te,Te (2000, 3000 h) J | Se,Te,Cs,J,Br,Cs ₂ CO ₃ , ¹ / ₀ O ₃ Se (2000, 3000 h) Cs+Se+Te Te (2000, 3000 h) J+Br+Se+Te UO _{2,00} +Se+Te (10 %) Cs+J+Se+Te UO _{2.08} +Se+Te (10 %) | | | |
| 700 ⁰ C | Se,Te,Cs,J,UO _{2.08} Se (2000, 3000 h) Te (2000, 3000 h) | Se,Te,Cs,J,UO _{2.08} Cs (2000, 3000 h) Se (2000, 3000 h) Te (2000, 3000 h) | | | |
| 800 ⁰ C | Se, Te, Cs, J, $UO_{2.00}, UO_{2.01}$ $UO_{2.04}, UO_{2.03}$ Se (2000, 3000 h) Te (2000, 3000 h) $UO_{2.01}$ +Se+Te (10 %, 500 h) $UO_{2.01}$ -Se+Te (10 %) $UO_{2.00}$ +Se+Te+CsJ (10 %) $UO_{2.04}$ +Se+Te+CsJ (10 %) $UO_{2.00}$ +Se+Te (10 %, 500 h) $UO_{2.00}$ +Se+Te (10 %) | $\begin{array}{c c} & {\rm Se, Te, Cs, CsJ, CsRr, CsOH, Cs_2CO_3,} \\ & {\rm Cs_2CrO_4, Cs_2Cr_2O_7, J, Br, Cd,} \\ & {\rm Sb, In, Sn, Rb} & {\rm Cs+Se+Te} \\ & {\rm Cs} & (2000, 3000 h) & {\rm J+Br+Se+Te} \\ & {\rm Se} & (2000, 3000 h) & {\rm Cs+J+Se+Te} \\ & {\rm Te} & (2000, 3000 h) & {\rm Cs+J+Se+Te} \\ & {\rm Te} & (2000, 3000 h) & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Cs}, {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Cs}, {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Cs} \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Cs, UO_{2,04}}^+ {\rm Cs}, {\rm UO_{2,08}}^+ {\rm Cs} \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te} & (10 \%; 500, 1000 h) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te} & (10 \%; 500, 1000 h) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te} & (10 \%; 500, 1000 h) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+Cs+CsJ} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+Cs+Cs+Cs} & (10 \%) \\ & {\rm UO_{2,00}}^+ {\rm Se+Te+Cs+Cs+Cs+Cs+Cs+Cs+Cs+Cs+Cs+Cs+Cs+Cs+Cs+$ | | | |
| 900 ⁰ C | Cs,Cs (2000, 3000 h) ^{UO} _{2.00} (500 h), UO _{2.04} (500 h) ^{UO} 2.00 ^{, UO} 2.04 ^{, UO} 2.08 | Se,Te,Cs,Cs (2000, 3000 h) UO _{2.00} (500 h), UO _{2.00} , ^{UO} 2.04 UO _{2.04} (500 h) | | | |
| 1000 ⁰ C | UO _{2.00} (500 h), UO _{2.00} UO _{2.04} (500 h), UO _{2.04} UO _{2.08} (6 h) | UO _{2.00} (500 h), UO _{2.00} UO _{2.04} (500 h), UO _{2.04} Cs | | | |

Tabelle 2:Versuchsprogramm(Fortsetzung)

| НМ | Incoloy 800 | Inconel 625 |
|--------------------|---|---|
| 600 ⁰ C | Se,Te,J,Br,Cs | Se,Te,J,Br,Cs |
| | Cs+Se+Te J+Br+Se+Te Cs+J+Se+Te | Cs+Se+Te J+Br+Se+Te Cs+J+Se+Te |
| 800 ⁰ C | Se,Te,J,Br,Cs CsBr Cs+Se+Te J+Br+Se+Te Cs+J+Se+Te | Se,Te,J,Br,Cs CsBr Cs+Se+Te J+Br+Se+Te Cs+J+Se+Te |

Verhältnissen verwendet. Für die Versuche wurde der Brennstoff bei uns zu einer Korngröße < 100 µm in Inertgas gemahlen. Durch Reduktion von $UO_{2,1}$ im Wasserstoffstrom bei 900 - 1000^OC wurden die verschiedenen O/M-Verhältnisse erhalten. Stöchiometrisches bzw. unterstöchiometrisches UO_2 wurde dadurch erhalten, daß man feines Vanadin-, Zirkon-, Chrom-, Nioboder Titan-Pulver zu leicht überstöchiometrischem UO_2 zufügte.

2.2.2 Spaltprodukte

Für die Verträglichkeitsuntersuchungen war es notwendig, die Konzentration der Spaltprodukte im Brennstoff nach einem bestimmten Abbrand zu kennen. Die Ausbeuten der einzelnen Spaltproduktelemente sind abhängig vom Spaltstoff, der Neutronenenergie, der Bestrahlungszeit, der Wirkungsquerschnitte der Spaltprodukte für (n, γ)-Reaktionen und der Abklingzeit. Die Ausbeuten der stabilen und langlebigen Spaltprodukte wurden deshalb für verschiedene Bedingungen in einem Vorbericht zusammengestellt [9]. Für die simulierten Abbranduntersuchungen wurde eine Spaltproduktverteilung zugrunde gelegt, die bei der Spaltung von Pu-239 mit schnellen Neutronen (Spaltspektrum) unter Berücksichtigung von (n, γ)-Reaktionen nach einer Abklingzeit von 1 Jahr entsteht (Tab. 1, Abb. 3). Die Abklingzeit von 1 Jahr wurde gewählt, weil für diese Bedingung die Spaltproduktausbeute für das Verträglichkeitsverhalten am ungünstigsten ist. Sie ermöglicht den größten rechnerischen Anstieg des O/M-Verhältnisses im (U,Pu)0₂ während des Abbrands (vgl. Tab. 3).

Die Spaltprodukte kamen in hochreiner Form zum Einsatz, Se, Te, CsJ, CsBr, Sn, Cd, In, Mo, Ru und Sb als feines Pulver, Jod in Form dünner Plättchen und Cäsium und Brom in flüssiger Form. Außerdem wurden noch die Cäsiumverbindungen Cs_2CrO_4 , $Cs_2Cr_2O_7$, CsOH und Cs_2CO_3 hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens gegenüber den Hüllmaterlallen untersucht. Die Sauerstoffgehalte der verschiedenen Verbindungen sowie die H₂- und N₂-Verunreinigungen sind in Tab. 4 angegeben. (

Tabelle 3Vergleich der Ausbeuten⁰an stabilen und langlebigenSpaltprodukten bei der Spaltung von Pu-239 mit Spalt-
spektrum-Neutronen unter Berücksichtigung von (n,γ)-
Reaktionen nach einer Abklingzeit von 1 Monat und 1 Jahr.

| Spaltprodukte | | | Abkling | gzeit |
|---------------|-------------------|------------|---------|--------|
| | | | 1 Monat | 1 Jahr |
| | Alkalimetalle: | Cs, Rb | 15,07 | 15,07 |
| × | Erdalkalimetalle: | Ba, Sr | 12,08 | 9,72 |
| | Chalkogene: | Se, Te | 10,10 | 10,11 |
| | Halogene: | J, Br | 8,30 | 8,04 |
| | Pt-Metalle: | Ru, Rh, Pd | 40,05 | 39,05 |
| × | Lanthanide: | | 43,75 | 44,87 |
| | | ×Zr | 21,02 | 19,79 |
| | | Мо | 25,29 | 30,14 |
| | | ×Y | 2,37 | 1,78 |

| Summe der sauerstoffbindenden | | |
|-------------------------------|-------|-------|
| Elemente (^Ħ): | 79,22 | 76,16 |

^o Angabe der Spaltproduktausbeuten in Atom % bezogen auf insgesamt 200 %.

| Tabelle 4 | Analyse der eingesetzten | Spaltprodukte bzw. |
|-----------|--------------------------|--------------------|
| | Spaltproduktverbindungen | (in Gew%) |

| Element / Verbindung | 0 | Н | N |
|--|---|--|---|
| ĸĸŧŊĸĸĔŊĸĸĸġĸĸĸĊġĸĊġĊĸġĸĊġĊĸġĸĸĊĸĊĬĊĸŔĊŎĬĊĸĊŢŎŎŢġġġġĸĬĬĸĬĬĿĸĸĬĸĸĊġĿĬĬŢĸĿġĸĸŎĸŎġŎĬĬŢĸ | 2012/2012/2012/2012/2012/2012/2012/2012 | 2000-000000000000000000000000000000000 | 977 - 278 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 - 279 |
| Se | 0,15 | 0,009 | 0,03 |
| T.e | 0,12 | 0,005 | 0,06 |
| CsJ | < 0,01 | < 0,01 | - |
| CsBr | < 0,01 | < 0,01 | - |
| J | | | |
| Br | | | |
| Sn | < 0,1 | - | |
| Sb | < 0,1 | | |
| In | < 0,01 | | |
| Cs ₂ CrO ₄ | 16,6 | 0,2 | |
| Cs ₂ Cr ₂ O ₇ | 21,9 | < 0,2 | |
| CsOH | 18,6 | 1,8 | |
| Cs ₂ CO ₃ | 15,7 | 0,3 | c = 3,50 |
| Cd | < 0,03 | - | |
| Мо | 0,20 | < 0,01 | 0,02 |
| Ru | 0,06 | 0,01 | |

(

2.2.3 Hüllmaterial

Für die Verträglichkeitsuntersuchungen wurden folgende Hüllmaterialien verwendet:

> 1.44o1 (V4A; SS 316) 1.4541 (V2A; SS 321) 1.4970 (Sandvik 12R72HV) 1.4981 1.4988 Incoloy 800 Inconel 625

Die Hüllmaterialien kamen im Anlieferungszustand zum Einsatz, d.h. ohne spezielle thermische Vorbehandlung. Es wurden auch Vergleichsproben ohne Kernbrennstoff oder Spaltprodukte geglüht, um thermisch bedingte Gefügeund Ausscheidungsänderungen feststellen zu können.

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen der Hüllmaterialien sind in Tab. 5 wiedergegeben.

3. Versuchsergebnisse und Diskussion

3.1 Reaktionen mit UO2

Mit dieser Versuchsserie sollte herausgefunden werden, wieweit die Reaktionen allein durch den überstöchlometrischen Sauerstoffgehalt im Brennstoff verursacht werden und in welchem Ausmaß die verschiedenen Hüllmaterialtypen ein unterschiedliches Reaktionsverhalten zeigen. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 400 und 1000⁰C mit Glühzeiten bis 1000 h.

Bei den Stählen hat sich gezeigt (Abb. 6, 7, 8 und 9), daß sie mit stöchiometrischem UO_2 bis $1000^{\circ}C$, der maximalen Versuchstemperatur, gut verträglich sind. Die Wechselwirkungen mit überstöchiometrischem UO_2 können je nach Hülltemperatur und -zeit beträchtlichen Umfang erreichen (Abb. 10,11). Je höher der Sauerstoffgehalt im Brennstoff war, desto stärker waren die Reaktionen. Die verschiedenen Stahltypen zeigten durchaus unterschiedliches Reaktionsverhalten (Abb. 12, 13, 14, 15, 16). Der Stahl vom Typ 1.4988

| Hüllmaterial | Fe | Cr | NĪ | Mo | V | TI | Nb | ST | Mn | С |
|--------------|------|------|------|------|--------------|------|------|------|------|-------|
| 1.4401 | Rest | 16,8 | 12,3 | 2,21 | . | - | | o,56 | 1,2 | 0,044 |
| 1.4541 | Rest | 18,1 | 9,3 | - | - | 0,47 | - | 0,55 | 1,1 | 0,060 |
| 1.4970 | Rest | 16,1 | 14,9 | 1,1 | 0,04 | 0,57 | - | 0,52 | 1,9 | 0,055 |
| 1.4981 | Rest | 17,2 | 16,7 | 1,77 | - | - | 0,70 | 0,40 | 1,2 | 0,094 |
| 1.4988 | Rest | 17,4 | 12,8 | 1,4 | 0,84 | - | 0,89 | 0,48 | 1,2 | 0,08 |
| Incoloy 800 | Rest | 19,5 | 32,5 | - | - | 0,57 | - | 0,33 | 0,76 | 0,33 |
| Inconel 625 | 2,65 | 21,1 | Rest | 8,9 | - | 0,05 | 3,4 | 0,22 | 0,05 | 0,026 |

 \sim

Tabelle 5 Analysen der für die Verträglichkeitsuntersuchungen verwendeten Hüllmaterialien (in Gew.-%)

zeigte gegenüber dem überstöchiometrischen Brennstoff noch das relativ beste Verhalten. Bei 700[°]C sind auch mit UO_{2,08} keine oder nur sehr schwache Reaktionen (\sim 1 µm) beobachtet worden (Abb. 17-19); unterhalb 700[°]C finden keine Reaktionen mehr statt. Die Ergebnisse sind im Detail in der Tab. 6 dargestellt.

Wie die Mikrosondenuntersuchungen gezeigt haben, handelt es sich bei den Wechselwirkungen im wesentlichen um eine Oxidation des Chroms im Hüllmaterial (Abb. 20, 21). Bei den höheren O/M-Verhältnissen ist die Bildung eines Eisen-Chrom-Spinells nicht auszuschließen. Diese dürfte jedoch nach längeren Glühzeiten zu gunsten einer weiteren Oxidation des Chroms rückgängig gemacht werden.

Der Hüllmaterialangriff erfolgte in vielen Fällen nicht gleichmäßig am Probenumfang. Der Grund hierfür ist nicht bekannt. Eine Abhängigkeit vom O/M-Verhältnis oder vom Stahltyp konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Mit dem UO_{2,01} entstand allgemein eine gleichmäßige Oxidschicht an der Phasengrenze, unabhängig von der Zeit und der Temperatur. Mit UO_{2,04} waren es die Typen 1.4970, 1.4981 und 1.4988 (Abbildungen 22 - 27), die stark unterschiedliche Angriffszonen entlang der Reaktionsfront zeigten, während es mit UO_{2,08} die Typen 1.4541 und 1.4401 waren. Es ist denkbar, daß sich zu Beginn der Reaktion zunächst eine homogene Oxidschicht ausbildet, die den Sauerstofftransport zur unreagierten Hülle stark verzögert (Ionendiffusion im Oxid). Bricht an einer Stelle die Oxidschicht auf, ist ein stärkerer lokaler Angriff möglich, der zu Verspannungen und weiteren Ausbrüchen in der Oxidschicht führt.

Verschieden hohe Temperaturen am Umfang der Proben scheinen nicht die Ursache der Inhomogenität des Angriffs zu sein, da bei den verschiedenen Querschnitten einer Probe die starken Angriffszonen sich nicht auf der gleichen Seite befanden.

3.2 Reaktionen mit Cäsium und oxidischen Cäsiumverbindungen

Das spezielle Programm dieser Versuchsgruppe ist in der Tab. 7 aufgeführt. Die Glühzeit betrug generell 1000 h. Wo Versuche auch mit längeren Glühzeiten durchgeführt wurden, ist dies besonders angegeben.

| Stah I | ^{U0} 2+× | 700 ⁰ C | 800 ⁰ С | 900 ⁰ C | 1000 ⁰ C |
|--------|--|--------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---|
| 1.4401 | ^{UO} 2.08 | < 1 | ca. 20 | | |
| 1.4541 | ^{UO} 2.08 | | 20-30 | | |
| 1.4970 | ^{UO} 2.08 ^{UO} 2.04 ^{UO} 2.01 | | 2- 4 5-55 2- 4 | 20-40 (500 h)/30-50 [*] | 3o-4o (6 h) ≤4o (5oo h)/ca.4o [≭] |
| 1.4981 | ^{UO} 2.08 ^{UO} 2.04 | < 1 | 3-60 | | 10-15 (6 h) |
| 1.4988 | ^{UO} 2.08 ^{UO} 2.04 ^{UO} 2.01 | < 1 | 1- 3 2-25 [*] 1- 3 | 2-5 (500 h)/5-25 | <20 [*] (500 h)/23-30 [*] |

Reaktionsumfang von UO _2+x mit Stählen [in μ m] Tabelle 6

Angabe der Reaktionszonen in µm.

Glühzeit - wenn nicht anders angegeben - einheitlich 1000 h.

× Reaktionszone plus Ausscheidungszone im Hüllmaterial

8 δ 8

Tabelle 7 Versuchsprogramm mit Cs und Cs-Verbindungen

Mit Cs:

| 1.4541: | 600, 800 [°] C | | | | | | |
|--------------|---|--|--|--|--|--|--|
| 1.4970: | 700, 800, 900 ⁰ C (2000, 3000 h) | | | | | | |
| 1.4981: | 800 [°] C | | | | | | |
| 1.4988: | 600, 700 (2000, 3000 h), '00 (2000, 3000 h), 900, 1000 ⁰ C | | | | | | |
| Incoloy 800: | 600, 800 ⁰ C | | | | | | |
| Inconel 625: | 600, 800 ⁰ C | | | | | | |

Mit Cs-Verbindungen:

1.4988 bei
$$400^{\circ}$$
C / Cs_2CO_3 , CsOH
1.4988 bei 600° C / Cs_2CO_3
1.4988 bei 800° C / Cs_2CO_3 , CsOH, Cs_2CrO_4 , $Cs_2Cr_2O_7$ [CsJ, CsBr]
Cs + PdO (0,4 bis 30,2 Gew.-% PdO)
Cs + UO_{2,00}, Cs + UO_{2,04}, Cs + UO_{2,08}

Was aus thermodynamischen Überlegungen schon vermutet und durch vereinzelte Versuche auch schon bestätigt wurde, hat sich bei diesen Versuchen ebenfalls gezeigt: Die Reaktionen von Cäsium mit Hüllmaterialien sind eindeutig abhängig vom Sauerstoffpotential und -angebot im System. Darüberhinaus ist aus den Versuchen zu sehen, daß das Vorhandensein von Cäsium ganz allgemein die Oxidationsreaktionen wesentlich beschleunigt. Die Abhängigkeit vom Sauerstoffpotential kommt deutlich in den Schliffbildaufnahmen der Abbildungen 28 und 29 zum Ausdruck. Zwischen einer Stahlhülle und stöchiometrischem UO2, dem Cäsium zugesetzt wurde, fanden keine Reaktionen statt (Abb. 30). Wird die gleiche Menge jedoch überstöchiometrischem UO, zugegeben, sind die Reaktionen schon beachtlich. Je höher der Sauerstoffgehalt, desto stärker ist der Reaktionsumfang (Abb. 28, 29). Ohne Cäsiumzusatz sind die Reaktionen viel geringer (vgl. Abb. 14). Aus den Mikrosondenaufnahmen (Abb. 31, 32) ist zu sehen, daß es zur Bildung eines chromreichen Reaktionsproduktes in der Reaktionszone und in den Korngrenzen der Hülle kam. Cäsium konnte, wahrscheinlich wegen der zu geringen Empfindlichkeit der Mikrosonde (Cambridge-Modell Mark 2), in den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden. Mit einem Rasterelektronenmikroskop gelang jedoch der Nachweis von Cäsium in der Reaktionszone und in den Korngrenzen eindeutig. Es lag dort zusammen mit Chrom vor.

Sauerstofffreies Cäsium reagiert bis zu Temperaturen von 1000°C und Glühzeiten von 3000 h nicht mit Stählen und Nickelbasislegierungen (Abb. 33 - 35). Mit zunehmender Sauerstoffverunreinigung nehmen auch die Reaktionen mit den Hüllmaterialen zu. Bei sehr kleinen Sauerstoffgehalten im Cäsium kommt es zu vermehrten Ausscheidungen in der Nähe der Phasengrenze sowohl bei niederen wie auch bei höheren Temperaturen (400 - 1000°C) (Abb. 36- 38). Die Mikrosondenaufnahmen lassen erkennen, daß es sich um chromreiche Ausscheidungen handelt.(Abb. 39). Der Umfang der Ausscheidungen nimmt mit dem Sauerstoffgehalt zu, bis sich oberhalb ca. 2 - 3 Gew.-% Cs₂O im Cäsium eine metallisch aussehende Reaktionszone in der Hülle bildet (Abb. 40 - 45). Die Mikrosondenanalyse beim 1.4988-Stahl hat eine deutliche Abnahme der Eisen-, Chrom- und Nickel-Intensitäten ergeben gegenüber de ungestörten Hüllmaterial (Abb. 46). An der Phasengrenze Cäsium/Hülle dagegen erscheinen diese Elemente wieder relativ angereichert. Die Härte in der Reaktionszone ist geringer als im Hüllmaterial, was daraufhindeutet, daß es sich um eine metallische Phase handelt. Bei anderen Stahltypen (1.4401, 1.4970 und 1.4981), Incoloy 800 und bei der Nickellegierung Inconel 625 entstehen mit sauerstoffverunreinigtem Cäsium ähnliche Reaktionszonen (Abb. 47 - 49), doch ergab hier die Mikrosondenanalyse eine Chromanreicherung in der Reaktionszone und die Härtemessung eine größere Härte als im restlichen Hüllmaterial, was auf ein oxidisches Reaktionsprodukt schließen läßt. Beim Stahl vom Typ 1.4541 ist außerdem noch eine zweite Reaktionszone erkennbar, die Cäsium enthält (Abb. 50). Sie besteht sehr wahrscheinlich aus Cäsiumchromat. Beim Incoloy 800 und bei Inconel 625 sind ähnliche Reaktionszonen zu beobachten (Abb. 48, 49), jedoch ohne nachweisbare Cäsiumanreicherung.

Auch Cäsium-Sauerstoffverbindungen, wie Cs_2CO_3 , CsOH, Cs_2CrO_4 , und $Cs_2Cr_2O_7$, reagierten bei 800^OC und 1000 Stunden sehr stark mit den Stählen, wie die Abbildungen 51 bis 60 zeigen. Außer mit $Cs_2Cr_2O_7$ fand allgemein eine Auflösung des Kornverbandes bis in Tiefen von 800 bis 1000 µm in der Hülle statt. Darüber hinaus waren Zonen mit Ausscheidungen im Hüllmaterial zu sehen. Die Reaktionen mit $Cs_2Cr_2O_7$ waren geringer. Die Reaktionszone betrug hier maximal 50 µm (Abb. 58 - 60).

Die Mikrosondenanalyse der Reaktionszonen ergaben mehrere Phasen metallischer und oxidischer Art. In den Proben mit Cs_2CO_3 , CsOH und Cs_2CrO_4 konnte eindeutig ein cäsium- und chromhaltiges Produkt in den Korngrenzen des Hüllmaterials nachgewiesen werden, das wenig oder kein Eisen und Nickel enthält (Abb. 61 - 63). Die ausgebrochenen Hüllmaterialkörner sind stark an Chrom verarmt. Röntgenfeinstrukturuntersuchungen der Reaktionszone lassen neben dem Austenit die Bildung einer ferritischen und martensitischen Phase erkennen. Bei den Proben mit Cs_2CO_3 und CsOH wurde auch die Bildung von Cs_2CrO_4 röntgenographisch nachgewiesen. Die Reaktions in der Probe mit $Cs_2Cr_2O_7$ ist anders. Sie besteht aus einer oxidischen Phase mit Eisen- und Chromgehalten und höchstens einer geringen Cäsiumkonzentration. Unmittelbar am Hüllmaterial bildete sich eine metallische, nickelreiche Phase aus (Abb. 63).

Mit CsOH und Cs₂CO₃ wurden auch Versuche bei 400 und 600^oC durchgeführt, um das Reaktionsverhalten bei tieferen Temperaturen zu ermitteln. Während bei 600^oC mit Cs₂CO₃ nach 1000 h noch starke Korngrenzenreaktionen bis in eine Tiefe von etwa 150 µm im 1.4988-Stahl stattfinden, sind bei 400^oC, ebenfalls nach 1000 h,keine Wechselwirkungen mehr mit dem Cs₂CO₃ festzustellen (Abb. 64, 65). CsOH reagiert bei 400^oC noch mit dem Stahl vom Typ 1.4988. Die Reaktionen laufen bevorzugt über die Korngrenzen ab. Die Eindringtiefen liegen bei 30 - 100 µm (Abb. 66).

Es war keine Überraschung, daß Reaktionen zwischen Stählen und Cs_2CO_3 bzw. CsOH auftreten. Schon allein das hohe Sauerstoffpotential dieser Verbindungen lassen Reaktionen als möglich erscheinen. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist vermutlich auf einen durch einen Elektrolyten beschleunigten Angriff zurückzuführen. Eher überraschend waren die Ergebnisse der Glühungen mit Cs_2CrO_4 und $Cs_2Cr_2O_7$. Beide Verbindungen werden als mutmäßliche Reaktionsprodukte in abgebrannten Brennstäben diskutiert. Auch bei den Glühungen mit den anderen sauerstoffhaltigen Cäsiumverbindungen ist Cs_2CrO_4 , wie oben schon gesagt, als Reaktionsprodukt nachgewiesen worden. Hier hat sich jedoch herausgestellt, daß beide Verbindungen mit dem Stahl z.Tl. sehr starke Wechselwirkungen hervorrufen können. Sie werden also offensichtlich nicht als stabile Endprodukte von Cäsium-Sauerstoff-Reaktionen mit Stahlumhüllungen anzusehen sein. In beiden Verbindungen ist Chrom bis zur 6-Wertigkeit aufoxidiert. Möglicherweise gibt es noch Cäsium-Chrom-Oxide mit geringerem Sauerstoffpotential. Überschüssiger Sauerstoff im Cs_2CrO_4 bzw. $Cs_2Cr_2O_7$ ist für die beobachteten Reaktionszonen nicht verantwortlich zu machen, da beide Verbindungen nach unserer Analyse unterstöchiometrische Sauerstoffgehalte hatten (Tab. 4). Von anderen Forschern [10] wurde Cs_3CrO_4 als Reaktionsprodukt in Brennstoff/Hüll-material-Glühproben mit Spaltproduktelementen ermittelt. In dieser Verbindung ist das Chrom 5-wertig.

3.3 Reaktionen mit Jod und Brom

Das Programm dieser Versuchsgruppe ist in Tabelle 8 dargestellt. Die Glühdauer betrug überall 1000 h.

Tabelle 8 Versuchsprogramm mit Jod und Brom

Mit Jod:

| 1.4401: | 600, 800 ⁰ C | 1.4541: | 600, 800 ⁰ C |
|--------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------|
| 1.4541: | 600, 800 ⁰ C | 1.4988: | 600, 800 ⁰ C |
| 1.4970: | 600, 700, 800 ⁰ C | Incoloy 800: | 600, 800 ⁰ C |
| 1.4988: | 400, 600, 700, 800 ⁰ C | Inconel 625: | 600, 800 ⁰ C |
| Incoloy 800: | 600, 800 ⁰ C | | |
| Inconel 625: | 600, 800 ⁰ C | | |

Mit Brom:

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß das Reaktionsverhalten von Jod und Brom mit den Hüllwerkstoffen nahezu gleich ist. Die Reaktionen laufen bevorzugt über die Korngrenzen des Hüllmaterials ab. Es kommt teilweise zu einem Reaktionsbild, das dem des Lochfraßes ähnelt. Bereits bei 400°C fanden Reaktionen zwischen Jod und dem Stahl 1.4988 statt. Außer bei der Legierung Inconel 625 waren schon bei 600°C Reaktionen von Jod und Brom mit allen untersuchten Hüllwerkstoffen zu beobachten, deren Umfang jedoch nicht ganz genau feststellbar war (Abb. 67, 69, 71). Bei höheren Temperaturen (700 und 800°C) kommt es zum Teil zu recht erheblichen Hüllangriffen (Abb-68, 70, 72, 73 - 78). In der Reaktionszone sind metallisch erscheinende Phasen von geringerer Härte als das Hüllmaterial zu beobachten (Abb. 74, 76). Die Mikrosondenanalyse (Abb. 79 - 82) läßt eine Abnahme der Chromkonzentration in der Angriffszone und auch noch entlang den Korngrenzen der Hülle erkennen. Parallel dazu wird eine Eisen- und Nickelanreicherung gefunden. Die Reaktionszone ging bei der Präparation der Probe verloren, so daß sie durch die Mikrosonde nicht mehr analysiert werden konnte. Die Reaktionstiefe ist bei den Hüllmaterialien unterschiedlich groß. Sie scheint vom Nickelgehalt in den Legierungen abzuhängen. Beim Stahl vom Typ 1.4541 ist sie am stärksten und beträgt bei 800⁰C/1000 h ca. 250 µm (Abb. 81, 82). Die Legierung Inconel 625 wird am wenigsten angegriffen (Abb. 83, 84).

Der Reaktionsangriff von Jod und Brom ist nicht gleichmäßig entlang der Phasengrenze der Verträglichkeitsproben. Ausgeprägt ist ein Korngrenzenangriff besonders bei den niederen Temperaturen. Bei den höheren Temperaturen werden die einzelnen Körner aus dem Hüllmaterialverband herausgelöst und liegen als chromverarmte, ferritische und austenitische Mischkristalle in der Reaktionszone vor. Diese Beobachtung wurde auch schon bei den Wechselwirkungen mit Cäsium und Cäsiumverbindungen gemacht. Von den Hüllmaterialkomponenten ist es vor allem das Chrom, das mit dem Jod und Brom reagiert. Diese Feststellung überrascht nicht, da Chromjodid bzw. Chrombromid thermodynamisch stabiler sind als die entsprechenden Eisenoder Nickel-Halogen-Verbindungen.

3.4 Reaktionen mit Cäsiumjodid und Cäsiumbromid

Diese Versuche wurde mit dem Stahl vom Typ 1.4988 bei 800⁰C und Glühzeiten von 1000 h durchgeführt. Sie sollten einen Aufschluß über das mögliche Zustandekommen eines van Arkel de Boer Prozesses im Brennstab geben.

Cäsiumjodid und Cäsiumbromid sind thermodynamisch sehr stabile Verbindungen. Das während des Abbrands von Kernbrennstoffen entstehende Jod und Brom dürfte deshalb nicht elementar vorliegen, da Cäsium im Überschuß erzeugt wird. Da aber bei Nachbestrahlungsuntersuchungen Hüllmaterialbestandteile im Brennstoff gefunden wurden, wird unter dnderem ein Hüllmaterialtransport nach Art eines van Arkel de Boer Prozesses diskutiert. Dieser Prozeß setzt jedoch einen genügend hohen Jodpartialdruck im System voraus, der nicht vorhanden ist, wenn Cäsium zur Reaktion mit dem Jod zur Verfügung steht. Kann also nachgewiesen werden, daß Cäslum anderweitig abgebunden wird, dann wird auch die Deutung des Transports von Hüllmaterialkomponenten in den Brennstoff und ein entsprechender Angriff des Hüllmaterials über einen van Arkel de Boer Prozeß wahrscheinlicher.

Die Versuche haben ergeben, daß wasser- und sauerstoffarmes Cäsiumjodid und Cäsiumbromid bei 800^OC während 1000 h mit der Stahlhülle nur in sehr geringem Umfang reagiert. Die angeätzten Schliffe (Abb. 85, 86) zeigen an der Phasengrenze einen Ring von vermehrten Ausscheidungen bis ca. 20 - 40 µm in die Hülle. Die Mikrosondenaufnahmen (Abb. 87) lassen jedoch keine chemischen Wechselwirkungen mit dem Stahl vom Typ 1.4988 erkennen. Bereits geringe Verunreinigungen an Sauerstoff oder Wasser im System führen aber sofort zu starken Unverträglichkeitsreaktionen des Cäsiumjodids und Cäsiumbromids mit den Hüllmaterialien.

3.5 Reaktionen mit Antimon, Zinn, Indium und Cadmium

Ein Hüllmaterialtransport in den Brennstoff könnte auch durch Wechselwirkungen mit niedrig schmelzenden Metallen zustande kommen, die die Hüllmaterialkomponenten lösen, d.h. mit ihnen Legierungen oder auch intermetallische Verbindungen mit niederem Schmelzpunkt bilden und ihnen dadurch eine hohe Mobilität verleihen. Diese 4 Spaltprodukte liegen im oxidischen Brennstoff sehr wahrscheinlich metallisch in Konzentrationen vor, die etwa der des Selen entsprechen. Es ist bekannt, daß Zinn bereits in geringen Konzentrationen mit Stahl reagiert und sich auch bei niederen Temperaturen mit Jod, Brom, Selen und Tellur verbindet. In dieser Versuchsgruppe sollte das Verhalten der 4 Spaltprodukte gegenüber dem Hüllmaterial näher untersucht werden. Die Versuche wurden mit dem Stahl vom Typ 1.4988 bei 800[°]C und Glühzeiten von 1000 h durchgeführt.

Antimon und Cadmium zeigten gegenüber dem Stahl ähnliches Verhalten; mit ihnen traten die geringsten Reaktionenaauf. Der Hüllabtrag betrug maximal 10 µm (Abb. 88 - 91). Eisen und Chrom wurden im Sb und Cd gelöst. Beide Elemente waren noch 50 µm im Antimon bzw. Cadmium zu entdecken. Chrom diffundiert bevorzugt aus dem Hüllmaterial heraus (Abb. 92 - 94) und bildet zusammen mit Eisen eine dunkelgraue Phase, die direkt an der Hülle anliegt. Nickel beteiligt sich höchstens geringfügig an den Reaktionen. Die in Schliffbild der Abb. 88 erkennbaren grauen Ausscheidungen im Antimongebiet bestehen aus Eisen, Offensichtlich hat sich das im flüssigen Antimon (Schmelzpunkt 630[°]C) gelöste Eisen bei der Abkühlung ausgeschieden.

Bei den Versuchen mit Indium kommt es zu einer Diffusion von Nickel aus dem Stahl in das flüssige Indium (Schmelzpunkt 156^OC). In der Hülle entsteht dabei eine bis max. 120 μ m Reaktionszone, die stark an Nickel verarmt ist. Sie ist deutlich auf den Schliffbildern (Abb. 95, 96) und auf den Mikrosondenaufnahmen (Abb. 97) zu erkennen.

Zinn führt zu den stärksten chemischen Wechselwirkungen mit dem Stahl (Abb. 98 - 100). Es kommt sowohl zu einer Lösung von Hüllmaterialkomponenten im Zinn wie auch zu einer Diffusion von Zinn in das Hüllmaterial hinein. Die Diffusionszone, die bei den genannten Glühbedingungen ca. 350 µm erreichte, besteht aus mehreren Phasen, wie aus den Schliffbildern und auch aus den Mikrosondenaufnahmen (Abb. 98 - 102) zu erkennen ist, die aber nicht identifiziert werden konnten. Nickel und Eisen scheinen sich in stärkerem Maße in flüssigem Zinn (Schmelzpunkt 232^OC) gelöst zu haben. Bei der Abkühlung sind zwei verschiedene Ausscheidungsphasen entstanden, die auf den Schliffbildern (Abb. 98 - 100) deutlich zu erkennen sind. Eine besteht aus überwiegend Nickel und etwas Zinn und die andere aus einer Mischung mit überwiegend Eisen, etwas Nickel und Chrom und mehr Zinn als die erstgenannte Phase (vg¹. Abb 101 und 102).

3.6 Reaktionen mit Tellur

Das Programm der Versuche ist in der Tabelle 9 aufgeführt. Die Glühzeit war auch hier generell 1000 h, wo noch Versuche mit längeren Glühdauern durchgeführt wurden, ist dies besonders angegeben.

Tellur gehört mit zu den häufiger auftretenden Spaltprodukten, vor allem bei Spaltung im schnellen Fluß. Es ist schon öfters in Reaktionszonen der Hülle gefunden worden, und man nimmt an, daß es sich auch am Hüllangriff beteiligt. Sein Anteil bzw. seine Rolle dabei ist aus den Nachbestrahlungsuntersuchungen aus Brennstäben nicht klar hervorgegangen. Die hier aufgeführten Versuche sollten den speziellen Tellurangriff bei Hüllmaterialien verdeutlichen.

- 23 -

| Tabelle | <u>9</u> Ve | ersuchsprogramm mit Te | | | | | | |
|---------|--------------|--|--|--|--|--|--|--|
| 1.4401: | | 300, 400, 700, 800 ⁰ C | | | | | | |
| 1.4541: | | 600, 800 ⁰ C | | | | | | |
| 1.4970: | | 300, 400 bis 800 ⁰ C (2000, 3000 h) | | | | | | |
| 1.4981: | | 800 ⁰ C | | | | | | |
| 1.4988: | · | 300, 400 bis 800 ⁰ C (2000, 3000 h), 900 ⁰ C | | | | | | |
| Incoloy | 800: | 600, 800 ⁰ C | | | | | | |
| Inconel | 625 : | 600, 800 ⁰ C | | | | | | |

Die Stähle verhielten sich gegenüber dem Tellur nahezu gleich, so daß eine systematische Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Reaktionen nur an den Typen 1.4970 und 1.4988 untersucht wurde.

Den Schliffbildaufnahmen in den Abb. 103, 109 und 115 kann man entnehmen, daß bei 300° C während 1000 h keine Reaktionen zwischen dem Tellur und den Stählen stattgefunden haben. Bei 400° C waren nach 1000 h schon Reaktionen zu sehen (Abb. 104, 110, 116), wobei es aber zu keinem homogenen Angriff entlang der Phasengrenzfläche gekommen ist. Die Angriffstiefen betrugen an einigen Stellen 80 - 100 µm.

Bei den höheren Temperaturen verlief der Angriff gleichmäßiger. Der Schmelzpunkt von Tellur liegt bei $\sim 450^{\circ}$ C, so daß in den Proben mit 500°C und höher das Tellur flüssig vorlag. Die Reaktionen bei 500°C waren deshalb auch schon deutlich stärker (Abb. 111, 117). Bei 600 und 700°C wurde eine den höheren Temperaturen entsprechende Steigerung des Angriffs beobachtet. Die Art des Angriffs blieb jedoch die gleiche, d.h. es fand eine Grenzflächenreaktion statt mit anschließender Bildung neuer Phasen. Mit steigender Temperatur wurde jedoch die Trennung der Phasen in eigene Zonen ausgeprägter. Bei 800°C trat zusätzlich noch ein Angriff entlang den Korngrenzen des Hüllmaterials auf, der einen großen Bereich des Kornverbandes der Hülle auflöste (vgl.Abb. 103 - 130).

Die Mikrosondenaufnahmen geben Aufschluß über die Phasenbildung und den Reaktionsablauf (Abb. 131-143). Alle drei Hauptkomponenten der Hülle sind an den Reaktionen mit Tellur beteiligt, auch schon bei 400⁰C (Abb. 131, 132). Bei den Proben mit Glühtemperaturen bis 600°C wird immer eine chromreiche Phase in der Zone, die unmittelbar an die Hülle grenzt. gefunden (Abb. 133). Eisen- und Nickelkonzentrationen sind in den hüllferneren Bereichen der Reaktionszone stärker vertreten (Abb. 133). Bei 700 und 800⁰C wird dagegen in der Hülle eine zweiphasige Zone beobachtet (Abb. 134, 136). Sie besteht aus einer eisenreichen Phase und einer Chrom-Tellur-Phase. Daran schließt sich ein Gebiet mit möglicherweise dem gleichen chromreichen Reaktionsprodukt, das im Schliffbild deutlich in zwei Zonen geteilt ist. Nickel und Eisen, und in geringen Konzentrationen auch Chrom, haben sich im Tellur über den gesamten Querschnitt der Probe gelöst bzw. entsprechende Telluridphasen gebildet (Abb. 135, 137, 138, 143). Die metallischen Ausscheidungen scheinen praktisch nur aus Eisen zu bestehen; lediglich ein geringer Nickelgehalt konnte noch nachgewiesen werden (Abb. 135, 137, 141). Vereinzelt können auch Chromausscheidungen gefunden werden (Abb. 138, 143). Bei 900⁰C ist der Korngrenzenangriff noch ausgeprägter als bei 800°C (Abb. 144, 145).

Die Reaktionen von Tellur mit den Stählen bewirken erst oberhalb 700^oC einen Angriff entlang den Korngrenzen des Hüllmaterials (Abb. 123 – 128), wobei bei grobkörnigem Material die Tellureindringtiefen etwas größer sind als bei feinkörnigem Material (Abb. 146 – 148). Bei 700^oC selbst war zwischen grobkörnigem und feinkörnigem Material noch kein Unterschied festzustellen (Abb. 149, 150).

Von den untersuchten Stählen zeigt der Stahl 1.4988 das beste Verträglichkeitsverhalten, danach folgen die Stähle 1.4541, 1.44o1, 1.497o und 1.4981 (Abb. 123 – 128).

Das Reaktionsverhalten der höher nickelhaltigen Legierungen vom Typ Incoloy 800 und Inconel 625 mit Tellur ist mit dem der Stähle vergleichbar (Abb. 153 – 157). Die Reaktionstemperatur verschlebt sich jedoch offensichtlich mit zunehmendem Nickelgehalt nach oben. Bei 600[°]C sind die chemischen Wechselwirkungen des Tellurs mit dem Inconel 625 noch vergleichsweise gering (Abb. 156), beim Incoloy 800 schon stärker (Abb. 153), jedoch noch sichtbar geringer als mit den oben besprochenen Stahltypen. Bei 800[°]C dagegen sind die Reaktionen zwischen Tellur und Inconel 625 sehr heftig. Nach 1000 h war die Hülle bis in eine Tiefe von 2000 µm total zerstört bzw. aufgelöst. Das Schliffbild in Abb. 157 zeigt nur den verbliebenen Rest der Reaktionszone an der Hülle. In dieser Zone ist Molybdän und Eisen gegenüber der Hülle angereichert, Nickel und Chrom dagegen verarmt. Möglicherweise kam es zu einem Reaktionsprodukt mit Eisen-, Molybdän- und Tellurgehalten (Abb. 158). Doch ist nicht auszuschließen, daß es sich hier um Hüllmaterialreste handelt.

Die Reaktion mit Incoloy 800 ist bei 800[°]C dagegen vergleichsweise gering. Der Angriff, hauptsächlich entlang den Korngrenzen, fand nach 1000 h bis zu einer Tiefe von 450 µm statt (Abb. 154, 155). Das Reaktionsprodukt in den Korngrenzen ist offensichtlich eine Chrom-Tellur-Phase (Abb. 159). Wie bei den Stahltypen haben sich auch hier metallische Eisenausscheidungen im Tellur gebildet.

Tellur hat sich in diesen Versuchen als potentieller Hüllangreifer erwiesen. Der Angriff erfolgt auf zwei Arten: Bildung von Chrom-Tellurid und Lösung von Eisen und Nickel im Tellur. Die Kinetik beider Vorgänge ist derart, daß bis 600°C die Grenzfläche der Chrom-Tellurid-Phase in die Hülle vordringt. Über 600°C scheint die Chrom-Tellurid-Bildung schnelier vor sich zu gehen, als die Lösung von Eisen im Tellur, so daß Chrom-Tellurid und Hüllmaterialreste (sozusagen ein Eisenskelett der Hülle) 700°C ist die Chrom-Telluridin einer Zone nebeneinander liegen. Ab Bildung jedoch so schnell, daß der Angriff entlang den Korngrenzen erfolgt. Eine Lösung der chromverarmten Hüllmaterialien erfolgt erst in einem späteren Stadium der Reaktion, wenn nach der Chrom-Tellurid-Bildung noch Tellur zur Lösung des Eisens zur Verfügung steht. Die Lösung von Nickel im Tellur scheint bei Temperaturen über 600⁰C schneller vor sich zu gehen als die des Eisens, was sich vor allem auch bei dem Verhalten der Nickelbasislegierung Inconel 625 gezeigt hat. Ob es sich bei dem Vorgang, der als eine Lösung von Eisen und Nickel im Tellur beschrieben worden ist, um eine echte Lösung oder um die Bildung von Eisen- und Nickel-Telluridphasen gehandelt hat, konnte nicht genau nachgeprüft werden. Die Existenz von Eisen- und Nickel-Telluridphasen ist nicht auszuschließen. Bei den Stählen 1.4970 und 1.4988 wurden die Te-Eindringtiefen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Glühzeit ermittelt und graphisch aufgetragen (Abb. 151, 152). Die Te-Eindringtiefen sind beim 1.4970 etwas größer als

beim 1.4988. Die Ermittlung der Eindringtiefen ist z.T. problematisch, da die ursprüngliche Phasengrenze nicht mehr eindeutig festgestellt werden konnte.

3.7 Reaktionen mit Selen

Selen ist kein Spaltprodukt, das in nennenswertem Umfang im Reaktor erzeugt wird. Seine chemische Reaktivität gegenüber der Hülle ist jedoch recht hoch, wie auch diese Versuche gezeigt haben. Es wird sehr wahrscheinlich die Tellur-Reaktionen verstärken. Auf welche Weise die Selen-Reaktionen ablaufen und wieweit sie möglicherweise den gesamten Reaktionsablauf beeinflussen, sollte auch im Rahmen dieses Untersuchungsprogrammes geklärt werden. Es ist im Detail in Tabelle 10 aufgeführt. Die Glühdauer erstreckte sich generell über 1000 h, wo noch weitere Versuche mit längeren Glühzeiten durchgeführt wurden, ist dies noch in Klammern angegeben.

Tabelle 10Versuchsprogramm mit Se

| 1.4401: | | 300, | 8000 | С | | | | | |
|----------|------|-------|------|-----|--------------------|--------|------|-----|--------------------|
| 1.4541: | | 600, | 8000 | С | | | | | |
| 1.4970: | | 300, | 400 | bis | 800 ⁰ C | (2000, | 3000 | h) | |
| 1.4981: | | 80000 |) | | | | | | |
| 1.4988: | | 300, | 400 | bis | 800 ⁰ C | (2000, | 3000 | h), | 900 ⁰ C |
| Incol oy | 800: | 600, | 8000 | С | | | | | |
| Inconel | 625: | 600, | 8000 | С | | | | | |

Wie mit Tellur, wurden auch hier eine Reihe von Stählen und Nickellegierungen untersucht. Die Glühtemperaturen lagen zwischen 300 und 900^OC und die Glühzeiten betrugen maximal 3000 h. Das Selen war demnach in allen Glühproben flüssig ($T_m = 217^{O}C$). Schon bei 300^OC sind nach 1000 h chemische Wechselwirkungen der Stähle mit Selen sichtbar (Abb. 160 – 162). Es handelt sich dabei um eine Reaktionsproduktbildung an der Hülle und eine Diffusion von Hüllkomponenten in das Selen (Abb. 181). Dieses Reaktionsbild hat sich auch nach längeren Glühzeiten (3000 h) nicht verändert. Mit steigender Temperatur nehmen die Reaktionen rapide zu (Abb. 163 -178). Bei 400⁰C hat die Auflösung der Hülle durch das Selen zur Bildung neuer Phasen an der Hülle und im Selen geführt (Abb. 164, 170). Die Angriffstiefe ist hier jedoch nach looo h noch so gering (< 50 µm), daß sie nicht durch die Verringerung der Hülldicke bestimmt werden kann. Korngrenzenangriff setzt bei 500°C ein. Die Angriffstiefen liegen nach 1000 h beim Stahl vom Typ 1.4970 bei 80 µm und beim Stahl vom Typ 1.4988 bei 140 µm (Abb. 165. 171). Sehr ausgeprägt sind die Korngrenzenangriffe bei 600 und 700⁰C. Hier werden je nach Stahltyp Eindringtiefen von 200 bis 280 µm bzw. 400 bis 700 µm nach Glühzeiten von 1000 h gemessen (Abb. 166. 167, 172, 173, 175).Es läßt sich dabei nicht eindeutig sagen, welcher Stahl sich besser verhält, da die Verhältnisse sich bei den verschiedenen Temperaturen umkehren (vgl. Stahltyp 1.4970 und 1.4988 bei 500. 600 und 700[°]C in den Abbildungen 165, 166, 167, 171, 172, 173). Bei 800[°]C findet ebenfalls noch ein Korngrenzenangriff statt, doch kann bei einigen Stahltypen (1.4988 und 1.4541) eine Tendenz zur Koagulation der Reaktionsprodukte in den Korngrenzen erkannt werden (Abb. 174, 176), so daß der Angriff auf geringere Tiefen beschränkt bleibt (bei diesen beiden Stahltypen ungefähr 450 um nach 1000 h). Beim Typ 1.4401, 1.4970 und 1.4981 dagegen, wo keine Koagulation eintritt, ist der Angriff stärker. Er beträgt beim 1.44o1 ungefähr 500 µm (Abb. 177), beim 1.4970 ungefähr 850 µm (Abb. 168) und beim 1.4981 etwa 650 µm (Abb. 178).

In den Proben mit Glühtemperaturen von 700° C und mehr werden in Selen noch besonders gerichtete Ausscheidungen mit metallischem Aussehen gefunden (Abb. 173, 174, 178, 179). Der Reaktionsumfang von Selen mit dem Stahl ist wie beim Tellur von der Korngröße des Hüllmaterials abhängig (Abb. 179, 180). So beträgt bei grobem Korn die Seleneindringtiefe beim Stahl 1.4988 bei 800^oC nach 1000 h etwa 650 µm (Abb. 179), bei feinem Korn dagegen nur etwa 400 µm (Abb. 180).

Die Art der Wechselwirkungen wird durch die Mikrosondenaufnahmen (Abbildungen 181 – 185, 188 – 190) gut beschrieben. Die Lösung der drei Hüllmaterialkomponenten in Selen ist schon bei 300⁰C sichtbar (Abb. 181).

Bei 400[°]C fällt die starke Lösung von Eisen und Chrom im Selen auf, das die Bildung verschiedener Phasen zur Folge hat (Abb. 182). Die Nickelanreicherung an der Phasengrenze in der Hülle kommt entweder durch die Abdiffusion von Chrom und Eisen oder durch die Bildung einer Nickelselenidphase zustande. Die zweite Deutung wird durch die Ergebnisse der 600°C-Proben bestätigt, bei denen eine Nickelselenidphase mit mehr oder weniger Eisengehalt in der Hülle unmittelbar an der Phasengrenze wie auch an den Korngrenzen gefunden wurde (Abb. 183, 184). Mit zunehmender Temperatur verstärkt sich auch die Lösung von Chrom und Eisen im Selen. Bei 600⁰C kommt es dabei noch zur Bildung einer begrenzten Zone aus einer Chromselenidphase vor der Hülle. Diese Reaktion ist bei den verschiedenen Stahltypen unterschiedlich groß (Abb. 183, 184). Bei 700[°]C ist die Chromverarmung der Hülle und die Nickelselenidbildung in der Reaktionszone und den Korngrenzen der Hülle sehr deutlich (Abb. 185). Die Chromselenidzone erstreckt sich bei dieser Temperatur möglicherweise über den ganzen Selenkern der Probe. Zwei Arten von metallischen Ausscheidungen werden darin gefunden (Abb. 186, 187): Die eine befindet sich entlang den Korngrenzen des Selens und besteht aus Nickel und Eisen (Abb. 185, 188, 190), die andere im wesentlichen aus Eisen und bewirkt ein orientiertes Ausscheidungsgefüge im Selen (Abb. 186 -188, 190), Bei 800⁰C wird in den Korngrenzen der Hülle auch ein Chromselenid als Reaktionsprodukt gefunden. Möglicherweise ist es diese Phase, die die schon erwähnte Koagulation der Ausscheidungen in den Korngrenzen bewirkte (Abb. 189, 190).

Die Reaktionen der höher nickelhaltigen Legierungen vom Typ Incoloy 800 und Inconel 625 mit Selen sind mit denen der gerade besprochenen Stahltypen vergleichbar. Beim Incoloy 800 findet man bei 600° C auch einen starken Hüllangriff entlang den Korngrenzen (Abb. 191) und bei 800° C eine Koagulation der Ausscheidungen (Abb. 192). Die Reaktionen mit Inconel 625 sind bei 700^oC geringer im Umfang als bei den anderen Eisen-Nickel-Legierungen (Abb. 193). Doch ähnlich wie mit Tellur sind bei höheren Temperaturen die Reaktionen mit Selen sehr _{he}ftig und dem Umfang nach größer als bei Incoloy 800 (Abb. 194). Die Mikrosondenuntersuchung brachte auch hier die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und -zonen wie bei den Stählen (Abb. 195, 196).
Die chemischen Wechselwirkungen von Selen mit den Stählen sind bei niederen Versuchstemperaturen (< 800[°]C) deutlich stärker als die von Tellur. Bei 900[°]C sind die Angriffe von Tellur dagegen größer als die von Selen (Abb. 197, 198). Man kann diesen Sachverhalt deutlich der Abb. 199 entnehmen, wo die Se- und Te-Eindringtiefen in den Stahl 1.4988 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen wurden. Bei hohen Temperaturen nimmt die Se-Eindringtiefe ab, sehr wahrscheinlich durch die bereits erwähnte Koagulation der Reaktionsprodukte in den Korngrenzenwickeln. Die Eindringtiefen, die bei gleicher Temperatur bei verschiedenen Proben ermittelt wurden, variieren stark (Abb. 199).

3.8 Reaktionen mit Spaltproduktmischungen

Nach der Betrachtung der Wechselwirkungen einzelner Spaltprodukte mit den Hüllmaterialien ist es interessant zu erfahren, wie Spaltproduktmischungen sich verhalten. Es ist denkbar, daß die Spaltprodukte miteinander reagieren und damit die Wahrscheinlichkeit von Reaktionen mit der Hülle verringern, aber auch, daß durch den gleichzeitigen Angriff verschiedener Spaltprodukte, wie es im Brennstab der Fall ist, das Hüllmaterial schneller zerstört wird.

Hier sollen die Reaktionen der Spaltproduktmischungen, wie sie in der Tabelle 11 aufgeführt sind, mit verschiedenen Hüllmateriallen beschrieben werden. Als Hüllmaterialien (in Tabelle 11 als HM bezeichnet) kamen die Stähle vom Typ 1.4541, 1.4988, die Legierungen Incoloy 800 und Inconel 625 zum Einsatz. Die Glühtemperaturen lagen bei 600 und 800^OC; die Glühzeit betrug einheitlich 1000 h.

Tabelle 11 Versuchsprogramm mit Spaltproduktmischungen

HM / Cs, Se, Te HM / J, Br, Se, Te HM / J, Cs, Se, Te

HM = Hüllmaterial: 1.4541, 1.4988, Incoloy 800.

Der Versuchsaufbau war hier etwas anders als bei den meisten der schon beschriebenen Untersuchungen: In eine Glühkapsel aus Stahl vom Typ 1.4541 wurden die Hüllmaterialien in Form von 3,5 mm dicken Plättchen, die einen Durchmesser von 7 mm hatten, hineingelegt und mit der Jeweiligen Mischung aus den Spaltproduktelementen aufgefüllt. Das Mengenverhältnis der Elemente in den Mischungen entsprach dem Verhältnis ihrer Erzeugung unter Bestrahlung (vgl. Tab. 1).

Der kombinierte Angriff mehrerer Spaltprodukte war fast durchweg stärker als die Einzelreaktionen, wie die Abb. 200 - 221) veranschaulichen. Als besonders reaktionsfreudig erwiesen sich die freien Halogene Jod und Brom. Die chemischen Wechselwirkungen von Selen und Tellur mit den Hüllmaterialien waren deutlich stärker, wenn Jod und Brom vom Cäsium nicht abgebunden werden konnte. Charakteristisch ist bei den Stählen einschließlich der Legierung Incoloy 800 der starke Korngrenzenangriff und die Auflockerung des Hüllmaterialgefüges auch schon bei 600°C (vgl. Abb. 205, 207, 209, 211, 213, 215). Dieses Angriffsbild wurde schon früher bei den sauerstoffhaltigen Cäsiumverbindungen beobachtet (siehe dort). Das hier in den Mischungen verwendete Cäsium war geringfügig sauerstoffverunreinigt. Aber auch die Proben mit der Mischung ohne Cäsiumanteil zeigten ein vergleichbares Reaktionsbild (Abb. 205 - 210). So waren beim Stahl 1.4541 bereits bei 600°C Spaltprodukteindringtiefen von 500 µm zu erkennen, die sich bei 800°C auf ca. 1.3 mm erhöhten (Abb. 205, 206). Der Stahl 1.4988 zeigte gegenüber den Spaltproduktmischungen ein besseres Verträglichkeitsverhalten als der Stahl 1.4541. Incoloy 800 liegt in seinem Reaktionsverhalten zwischen den beiden genannten Stahltypen.

Bei der hochnickelhaltigen Legierung vom Typ Inconel 625 ist das Reaktionsbild nicht so einheitlich. In Kontakt mit den beiden Spaltproduktmischungen, in denen Cäsium vorhanden war (das sind Cs, Te, Se und Cs, J, Te, Se) war der Angriff besonders stark, bei 800^OC wesentlich stärker als mit den Stählen (Abb. 203, 204, 216, 221). In Verbindung mit der Mischung aus Brom, Jod, Selen und Tellur verhielt sich diese Legierung am besten (Abb. 210).

Die Mikrosondenanalyse bei diesen Legierungen haben gezeigt, daß es sich bei den Angriffen im wesentlichen um Reaktionen des Cäsiums und Tellurs mit dem Chrom der Hülle handelt (Abb. 217 - 221). Wo Korngrenzenangriff vorlag, konnten diese beiden Elemente zusammen mit dem Chrom in den Korngrenzen gefunden werden (Abb. 217, 218, 219, 220). Selen wirkt wie Tellur (Abb. 218, 219). Da es entsprechend den Verhältnissen beim Abbrand nur in geringen Mengen in die Mischung gegeben wurde, war seine Konzentration in den Reaktionsprodukten nicht groß. Jod lag zusammen mit Cäsium und Tellur (Selen) in den Reaktionsprodukten vor (Abb. 218, 220, 221). Ähnlich wie bei der Versuchsgruppe mit Tellur sind auch bei diesen Proben eisen- und nickelhaltige Phasen in den Reaktionszonen gefunden worden.

3.9 Reaktionen von simulierten Spaltprodukten in Anwesenheit von UO₂ mit Hüllmaterialien

Die sehr starken Reaktionen, die mit den Spaltproduktelementen beobachtet worden sind, geben ein übertriebenes Bild von den Wechselwirkungsmöglichkeiten im Brennstab wieder. Die aggressiven Spaltprodukte sind meist nur in geringen Konzentrationen im Brennstoff vorhanden. Außer dem Cäslum, das jedoch nur bei einem bestimmten Sauerstoffpotential zur Wirkung kommt, ist es noch das Tellur, das in nennenswertem Umfang im Brennstoff vorliegen kann. Um ein realistisches Bild der möglichen Wechselwirkungen im Brennstab zu erhalten, wurden die Spaltprodukte einzeln und in Gruppen in den Konzentrationen dem Brennstoff zugemischt, wie sie einem Abbrand von 10 At.-% entsprechen (vgl. Tabelle 1). Der Brennstoff (UO₂) kam dabei sowohl in stöchiometrischer wie in überstöchiometrischer Zusammensetzung zum Einsatz. Aus der Vielzahl der Versuche, die mit Brennstoff/Spaltproduktmischungen im Kontakt mit Hüllematerialien durchgeführt werden, sollen nur die Ergebnisse der nachfolgenden Kombinationen dargestellt werden:

> UO_2/Te , Se, UO_2/Te , Se, Cs UO_2/Te , Se, CsJ UO_2/Te , Se, CsJ, Cs ; UO_2 : O/M = 2.00 - 2.08

Das Jod wurde entsprechend den vermuteten Verhältnissen im Re_{ak}torbetrieb an das Cäsium gebunden in Form von Cäsiumjodid eingesetzt. Während stöchiometrisches UO, mit den Stählen bis looo^oC gut verträglich ist (Abb. 6 - 8), finden bei einem Zusatz von Tellur und Selen, der einem Abbrand von 10 % entspricht, schon bei wesentlich tieferen Temperaturen (600, 800°C) Reaktionen mit dem Hüllmaterial statt (Abb. 222 - 233). Entsprechend den Erwartungen haben sich die Spaltprodukte an der Reaktionsstelle (Hülle) angesammelt (Abb. 227, 228), ein Effekt, den man bei Nachbestrahlungsuntersuchungen gewöhnlich der Wirkung des Temperaturgradienten zuschreibt. Die Reaktion des Tellurs fand im wesentlichen mit dem Chrom der Hülle statt, wobei sich Reaktionsprodukte in der Hülle und vor der Hülle im UO2 bildeten (Abb. 227, 228). Selen, das an den Reaktionen sicherlich auch beteiligt war, konnte in den Reaktionsprodukten nicht eindeutig nachgewiesen werden. Dafür war die Empfindlichkeit der Mikrosonde offensichtlich zu gering. Auch nach längeren Glühzeiten (1000 h) ist grundsätzlich das gleiche Reaktionsbild zu sehen. lediglich das Ausmaß der Reaktionen hat entsprechend der längeren Zeit zugenommen (Abb. 229 - 233). Mit überstöchiometrischem UO2 und Zusatz von Tellur und Selen, sind die Wechselwirkungen insgesamt stärker, da auch noch eine Oxidation der Hülle erfolgt (Abb. 234 - 238). Der Hüllangriff findet dabei nicht gleichmäßig am Umfang der Probe statt. Die Angriffstiefen sind lokal sehr unterschiedlich (Abb. 234 - 237). Der Stahl 1.4988 zeigte bei 800°C gegenüber der Mischung aus UO2, Te und Se ein besseres Verträglichkeitsverhalten als der Stahl 1.497o.

Durch das Hinzufügen von CsJ zu der gerade besprochenen Brennstoff-Spaltproduktmischung aus UO₂, Tellur und Selen ist bei Verwendung von stöchiometrischem Brennstoff keine Verstärkung der Reaktion erwartet worden, da CsJ unter diesen Bedingungen nicht zugunsten der Bildung von anderen Reaktionsprodukten aufgespalten werden dürfte. Die Schliffbilder dieser Proben mit CsJ (Abb. 239 - 243) deuten auch höchstens auf einen geringfügig größeren Reaktionsumfang hin, als die der Proben ohne CsJ (Abb. 229 -233). Mit überstöchiometrischem Sauerstoff im Brennstoff dagegen können Oxidationsreaktionen zur Aufspaltung des CsJ führen, was vermehrte Wechselwirkungen in der Hülle zur Folge haben müßte. Die Versuche mit überstöchiometrischem UO₂ und CsJ lassen, wie die Abbildungen 244 und 245 zeigen, auch wesentlich stärkere Wechselwirkungen erkennen, sowohl im Vergleich mit der Mischung aus stöchiometrischem UO₂, Tellur, Selen und CsJ (Abb. 239 - 241) wie auch im Vergleich mit der Mischung aus überstöchlometrischem UO₂, Tellur und Selen ohne CsJ. Die Mikrosondenanalyse ergab, daß Tellur in die Korngrenzen des Hüllmaterials eindrang (Abb. 246, 247). Chrom diffundierte bevorzugt über die Korngrenzen aus dem Hüllmaterial heraus und bildete bei dem 1.4988-Stahl, nach dem Schliffbild zu urteilen, eine oxidische Phase (Abb. 247)und bei dem 1.4970-Stahl eine Telluridphase (Abb. 246). Ähnlich wie bei den Versuchen mit reinem Tellur sind auch hier metallische Phasen aus Eisen und Nickel zu finden (Abb. 247).

Wird der Brennstoff-Spaltproduktmischung zusätzlich zum CsJ noch freies Cs zugegeben, so daß der Gesamtgehalt an Cs einer Menge, die bei 10 % Abbrand entsteht, entspricht, dann sind die Reaktionen mit den Stählen noch stärker (Abb. 248 – 253). Bei stöchiometrischem UO₂ in der Mischung sind Angriffszonen von 80 – 90 µm gemessen worden (Abb. 238 – 250), bei überstöchiometrischem UO₂ (O/M = 2,08) waren es 200 – 250 µm (Abb. 251 – 253). In beiden Fällen ist der Korngrenzenangriff sehr ausgeprägt. Durch die Analyse mit einem Rasterelektronenmikroskop konnte Cs und Te eindeutig in den Korngrenzen festgestellt werden.

Der Hüllmaterialangriff erfolgt auch hier wiederum nicht gleichmäßig am Umfang der Proben. Schleift man eine Probe schichtweise ab, so kann man die Veränderung des Reaktionsbildes deutlich erkennen (Abb. 254 - 256).

Molybdän ist bei der Planung dieses Versuchsprogramms nicht als gefährliches Spaltprodukt betrachtet worden. Nach dem Bekanntwerden [13] einiger amerikanischer Ergebnisse über Reaktionen in bestrahlten Brennstäben sahen wir uns jedoch veranlaßt, auch mit Molybdän Versuche durchzuführen. Bei der Abfassung dieses Berichts sind die ersten Ergebnisse angefallen. Dabei hat sich herausgestellt, daß generell eine Reduzierung der Spaltproduktreaktionen mit dem Hüllmaterial eingetreten ist, wenn den verschiedenen Spaltproduktmischungen noch metallisches Molybdänpulver hinzugegeben wurde in den Mengen, die einem Abbrand von 10 bzw. 20 % entsprechen. In keinem Fall konnte Molybdän in den Korngrenzen des Hüllmaterials nachgewiesen werden. Untersuchungen mit reinem MoO₃ bei 600^OC Uber 1000 h mit rostfreiem Stahl vom Typ 1.4988 ergaben eine ca. 5 μ m dicke Chromoxidschicht an der Phasengrenze und eine ca. 50 μ m starke Eisen - und Chromdiffusion in das MoO_z.

Diese Versuchsserie hat gezeigt, daß bei einer homogenen Verteilung von Spaltprodukten im Brennstoff auch ohne die Wirkung eines Temperaturgradienten diese Spaltprodukte zur Hülle wandern und mit ihr reagieren. Es sollte demnach möglich sein, out-of-pile durch entsprechende Zumischung von Spaltproduktelementen den chemischen Zustand eines bis zu einem bestimmten Abbrand bestrahlten Brennstabes zu simulieren und ohne Temperaturgradient das Ausmaß der möglichen Reaktion in einem solchen System zu bestimmen. Die Glühzeiten dafür werden je nach Glühtemperatur verschieden groß sein. Bei 800°C reichen 500 h noch nicht aus, da bei den Proben, die über 1000 h geglüht wurden, noch eine Zunahme des Reaktionsumfangs beobachtet worden ist.

Die Reaktionen der Mischungen mit dem hohen Cs-Anteil erschienen, gegenüber den Erwartungen, im Fall des stöchiometrischen Brennstoffs zu hoch. Bei dem hier vorliegenden Sauerstoffpotential sollten keine Cs-Reaktionen auftreten. Daß trotzdem der Reaktionsumfang erheblich größer war als bei den anderen Brennstoff/Spaltproduktmischungen, rührt möglicherweise daher, daß bei diesen Proben, trotz sorgfältiger Herstellung, noch zusätzlicher Sauerstoff mitaufgenommen wurde. Möglich ist aber auch, daß die Reduktion des Sauerstoffpotentials durch die zugemischten Getterpulver nicht schnell genug erfolgte. Die starken Reaktionen im Fall von überstöchiometrischem Brennstoff sind erwartet worden.

Die Reaktionen von Tellur mit der Hülle sind bei den Konzentrationen im Brennstoff, die einem Abbrand von 10 % entsprechen, nicht zu vernachlässigen. Das Tellur wurde bei den Stählen in den Reaktionsprodukten auch in den Korngrenzen nachgewiesen. Daß der Nachweis von Cs in den Reaktionsprodukten in den meisten Fällen nicht gelang, ist sehr wahrscheinlich auf die geringe Nachweisempfindlichkeit der Mikrosonde für dieses Element zurückzuführen.

3.10 Vergleich von Hüllangriffen bei echten und simulierten Abbrandproben Zum Abschluß dieses Zwischenberichtes über unsere out-of-pile Verträg-

lichkeitsuntersuchungen mit simulierten Spaltprodukten, soll noch anhand einiger Bilder auf die Ähnlichkeit im Aussehen von Hüllangriffszonen von simulierten Abbrandproben mit solchen von bestrahlten Brennstäben hingewiesen werden. Bei den in den Abb. 257 - 265 gezeigten Bildern handelt es sich um eine Probe mit 10 % simuliertem Abbrand und eine Probe von einem Brennstab mit einem Abbrand von 5 %. Der Hüllmaterialtyp war in beiden Fällen derselbe: Stahl 1.4988. Die Glühtemperatur der simulierten Probe war höher als die maximale Hüllinnentemperatur des Brennstabes (800° gegenüber 650 - 700°C). Die Glühzeit war mit 42 Tagen jedoch wesentlich geringer als die Bestrahlungszeit von 220 Tagen. Der Aufbau der Reaktionszone sieht in beiden Proben sehr ähnlich aus (Abb. 257 - 262). Unmittelbar an der Hülle befindet sich eine oxidisch erscheinende Phase, danach ein Produkt mit metallischem Aussehen. Nach der Mikrosondenanalyse ist der Hüllangriff des bestrahlten Stabes, so wie er in den Abb. 238 und 262 dargestellt wird, eine durch Cs verstärkte Oxidation des Hüllmaterials (Abb. 263, 264). Tellur wurde in der Reaktionszone nicht nachgewiesen (Abb. 263). Bei der Glühprobe dagegen ist Tellur an der vordersten Reaktionsfront gemeinsam mit Cs zu finden (Abb. 265). Die als oxidisch angesprochene Phase zeigt deutlich Tellur- und schwache Cäsiumintensitäten.

3.11 Schlußbemerkungen

In diesem Bericht sollten in erster Linie die Reaktionsmöglichkeiten verschiedener Spaltprodukte dargestellt werden. Von den meisten hier untersuchten Spaltproduktelementen wurde aufgrund bisheriger Ergebnisse von Nachbestrahlungsuntersuchungen und theoretischer Überlegungen Reaktionen mit den austenitischen Stählen erwartet.

Sauerstofffreies Cäslum reagiert nicht mit den Stählen, auch nicht in einer Probenanordnung mit stöchtometrischem und unterstöchtometrischem UO_2 . Die Oxidation der Hülle durch überstöchtometrischen Brennstoff wird bei Anwesenheit von Cs erheblich beschleunigt. Während im Kontakt mit $UO_2.08$ bei 800[°]C nach 1000 h Angriffszonen von weniger als 5 µm bei den Stählen beobachtet wurden, waren es bei Zusatz von Cs unter sonst gleichen Bedingungen schon 100 μ m. Sehr starke Reaktionen (1000 μ m bei 800^OC/ 1000 h) konnten z.Tl. bei Stählen in Kontakt mit verschiedenen sauerstoffhaltigen Cäsiumverbindungen (Cs₂CO₃, CsOH, Cs₂CrO₄) beobachtet werden. Auch schon geringe Verunreinigungen von O₂ oder H₂O im Cs bewirkten Reaktionen bei Temperaturen ab 400^OC.

Zwischen den Halogenverbindungen CsJ und CsBr sind bei 800° C nach 1000 h keine Wechselwirkungen mit dem Stahl 1.4988 beobachtet worden. Geringe Verunreinigungen an O₂ oder H₂O hatten jedoch Reaktionen zur Folge.

Ungebundenes Jod und Brom verursachen bei den Stählen Korngrenzenangriffe. Chrom ist der bevorzugte Reaktionspartner. Die Nickellegierung Inconel 625 verhielt sich von den untersuchten Hüllmaterialtypen noch am besten in Kontakt mit Jod oder Brom.

Auch die niedrig schmelzenden Metalle Antimon, Cadmium, Indium und Zinn reagieren mit den Stählen; Antimon und Cadmium bevorzugt mit dem Chrom, wobei Reaktionszonen bei 800^OC und 1000 h von etwa 10 µm entstehen. Stärker sind die Wechselwirkungen mit Indium und Zinn. Hier konnten Angriffstiefen bei den gleichen Bedingungen von 120 µm (In) bzw. 350 µm (Sn) festgestellt werden. Bevorzugter Reaktionspartner waren Ni und Fe.

Die Reaktionen zwischen Tellur und Selen auf der einen Seite und den Stählen auf der anderen Seite sind recht beträchtlich (800[°]/1000 h: 400 µm mit Te; 500 µm mit Se). Bis 800[°]C verhält sich das Selen gegenüber den Stählen aggressiver; über 800[°]C werden mit dem Tellur die größeren Angriffe erzielt. Ab 700[°]C überwiegt bei beiden Elementen der Angriff entlang den Korngrenzen des Hüllmaterials. Unterhalb 700[°]C ist es eine gleichmäßige Reaktionsfront, die sich in die Hülle vorschiebt (Te).

Für die betreffenden Spaltprodukte wird im Brennstab natürlich nicht der gleiche Angriffsumfang erwartet, wie er in diesen Versuchen mit den einzelnen Spaltproduktelementen gefunden wurde. Einige Spaltproduktelemente fallen nur in geringen Mengen an, wie Sb, Cd, In, Sn und Se, so daß ihre Wirkungsmöglichkeiten auch gering bleiben. Jod und Brom werden wahrscheinlich durch Cäsium abgebunden sein, da dieses Element in 4-bis 6-facher Menge der Halogene im Brennstab erzeugt wird. Erst wenn durch Cs-Reaktionen mit der Hülle und/oder Brennstoff genügend Cs abgebunden ist, wird Jod für eigene Reaktionsmöglichkeiten mit der Hülle zur Verfügung stehen.

Die Bedeutung von Cs als aggressives Spaltprodukt im Oxidbrennstab ist heute durch viele Nachbestrahlungsuntersuchungen bekannt. Seine Wirkungsmöglichkeiten und die Abhängigkeit des Hüllangriffs vom Sauerstoffpotential im System ist hier noch einmal verdeutlicht worden. Cäsium ist eines der am häufigsten auftretenden Spaltprodukte.

Auch der Tellurangriff ist nicht zu vernachlässigen, wenn Tellur auch in viel geringerer Menge als das Cäslum erzeugt wird. Reaktionen mit den Stählen sind jedoch bei Konzentrationen im Brennstoff, die einem Abbrand von 10 % FIMA entsprechen, beobachtet worden. Der Te-Angriff ist nicht in gleicher Weise vom Sauerstoff abhängig wie der des Cäslums. Doch entstanden in Zusammenwirkung mit überstöchlometrischem Brennstoff größere Reaktionszonen als mit stöchlometrischem Brennstoff.

Molybdän hat sich bei diesen Untersuchungen nicht als gefährliches Spaltprodukt erwiesen.

Die Versuche haben gezeigt, daß ein Angriff auf die Brennstabhülle schon bei relativ niederen Hülltemperaturen (400 - 500^OC) erwartet werden kann. Ein besonders günstiger Stahltyp ist nicht ermittelt worden. In Kontakt mit den einzelnen Spaltproduktelementen hat sich der 1.4988-Stahl noch am besten verhalten. Gegenüber den Kernbrennstoff-Spaltproduktelementen-Mischungen zeigte jedoch der Stahl vom Typ 1.4970 das bessere Verhalten.

Es war interessant festzustellen, daß der Transport der aggressiven Elemente hin zur Hülle auch ohne die Wirkung eines Temperaturgradienten möglich ist. Aussagen über das Verträglichkeitsverhalten sollten demnach auch aufgrund von isothermen Simulationsversuchen möglich sein. toniumhaltigem Brennstoff, wird später berichtet werden.

.

.

.

Literatur

- [1] O. Götzmann, F. Thümmler, 6. Plansee-Seminar (1968), KFK-1081 (1969) [2] D.E. Price et al., BMI-1900 (1968) VI [3] T. Lauritzen, GEAP-5633 (1968) [4] F.M. Smith, BNWL-1101 (1969) [5] B.F. Rubin, K.J. Perry, GEAP-5760 (1969) [6] C. Johnson, C. Crouthamel et al., Trans. ANS 12, 565 (1969) J.Nucl.Mat. 34 (1970) 101 K.J. Perry, W.E. Baily, GEAP-10 385 (1971) [7] [8] D.E. Plumlee, P.E. Novak, GEAP-13 729 [9] P. Hofmann, Externer Bericht 6/7o-2, IMF/GfK [10] M.H. Rand, pers. Mitteilung
- [10] M.H. Rand, pers. Milleridig
- [11] H. Kleykamp, pers. Mitteilung
- [12] P. Hofmann, F. Thümmler, H. Wedemeyer, KFK 979 (1969) [EURFNR-685]
- [13] B.F. Rubin, GEAP-10 028-38 (1971)



Systemen





Abb. 3: Vergleich der Spaltproduktausbeuten bei der Spaltung von Pu-239 mit Spaltspektrum-Neutronen einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung von (n,γ)-Reaktionen



Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischung

Maßstab: 1:1

Abb. 4: Verträglichkeitsprobe mit gasdicht verschraubbarer Glühkapsel





(

Abb. 5: Gasdicht verschraubbare Verträglichkeitskapsel





Konzentrationsprofile

Abb.:9 Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+U02.00 nach 1000°C/1000h

Ni-Röntgenstrahlung



20µm

1.4970+U0_{2.08}

1000⁰C/6h

Abb.: lo



1.4981+U0_{2.08}

Abb.: 11

20µm 4





20µm

Abb.: 15



 $20 \mu m$

-

1.4541+U0_{2.08} Abb.: 16

800⁰C/1000h







Konzentrationsprofile

Ni-Röntgenstrahlung

Abb.: 20 Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4981+U0 $_{2.04}$ nach 800° C/1000h



Schliffbildaufnahme



Elektronenrückstreubild



Konzentrationsprofile





 $20 \, \mu \text{m}$

20µm



Fe-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



Ti-Röntgenstrahlung

Abb.: 21 Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4970+U0 $_{2.04}$ nach 1000°C/1000h



20µm

-

1.4970+U0_{2.04} Abb.: 22

800⁰C/1000h



20µm

1.4970+U0_{2.04}

Abb.: 23

800⁰C/1000h



 $20 \mu m$

1.4981+U0_{2.04}

Abb.: 24



1.4981+002.04

800⁰C/1000h

Аъъ.: 25

20µm



1.4988+U0_{2.04}

800⁰C/1000h

Abb.: 26

20µm



1.4988+U0_{2.04}

Abb.: 27

20µm





Schliffbildaufnahme



Elektronenrückstreubild



Konzentrationsprofile



Fe-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung





U-Röntgenstrahlung

mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+00 $_{2.08}$ +Cs nach 800°C/1000h





Abb.: 32 Cs-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+U0_{2.08}+Cs$ nach $800^{\circ}C/1000h$ (ca. $40\mu m$ im HM)



Abb.: 35

20µm 🛏

geätzt





Аъъ. 39 :

Mikrotonder-Aufnehmen von 1.4988 + Os (0-vorunreinigt) nach 900 $^{\rm O}{\rm C/looo}$ h







| 1,4988+Cs+PdO | | 800 ⁰ C/1000h |
|----------------|----------------|--------------------------|
| 30,2 Gew.% PdO | 20µm | |
| Abb.: 45 | ├──── ∱ | |



Cs-Röntgenstrahlung

Abb.: 46

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Cs+PdO (30,2 Gew.%) nach 800°C/1000h





Nikrosonden-Aufnahmen von 1.4541+Cs (O-verunr.) 800⁰C/1000h Abb.: 50



200µm

1.4988+CsOH

Abb.: 51

800⁰C/1000h



1.4988+CsOH

800⁰C/1000h

Abb.: 52

200µm

geätzt








Fe-Röntgenstrahlung

Cs-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Cs $_2^{\rm CO}{}_{\rm J}$ nach 800 $^{\rm O}{\rm C}/1000{\rm h}$ Abb.: 61



Fe-Röntgenstrahlung

Cs-Röntgenstrahlung

Hikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Cs $_2\mathrm{Gr0}_4$ nach 800°C/1000h



Fe-Röntgenstrahlung

Cs-Röntgenstrahlung

. Likroconden-Aufnahmen von 1.4988+0
s $_2\mathrm{Gr}_2\mathrm{O}_7$ nach 800°C/1000h

нрр.: 65





20µm

1.4541+Br Abb.: 67

600⁰C/1000h



1.4541+J Abb.: 69

600⁰C/1000h





1.4541+Br Abb.: 68





1.4541+J Abb.: 70

800⁰C/1000h



50µm

1.4988+Br Abb.: 72

20µm -1



1.4988+Br

Abb.: 71

20µm -1



20µm

20µm

1.4988+J Abb.: 73

1.4970+J Аъъ.: 75 700⁰C/1000h geätzt

700°C/1000h

geätzt



1.4988+J

Abb.: 74

800⁰C/1000h

20µm



20µm

1.4970+J Аъъ.: 76 800⁰C/1.000h



40μm



Аъъ.: 78

800⁰C/1000h

700[°]C/1000h geätzt

1.4970+J

Abb.: 77



Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4970 + J nuch 700°C/1000 h



Schliffbildsufnahme



Elektronenrückstreubild



Konzentrationsprofile



J-Röntgenstrehlung

Abb.: 80



Fe-Röntgenstrahlung



Or-Röntgenstrahlung

>300

-1



Ni-Röntgenstrahlung



Nb-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988 + J nach 700°C/1000 h



J-Röntgenstrahlung

Ni-Röntgenstrahlung

Hikrosondon-Aufnahmen von 1.4541+J nach 800°C/1000h



likrosonden-Aufnahmen von 1.454+br nach 800°C/1000h



Inconel 625+J

600⁰C/1000 h

ĺ

Abb.: 83 20 μm



 $2o \mu m$

Inconel 625+J Abb.: 84 800⁰C/1000 h





Schliffbildaufnahme



Elektronenrückstreubild



Conzentrationsprofile



Os-Röntgenstrahlung

Fe-Röntgenstrahlung



Gr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



d-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von I.4988+CsJ $_{\rm hach}$ 800 $^{\rm 0}\rm C/1000\rm h$







1.4988+Cd

800⁰C/1000h

Abb.: 91



Schliffbildaufnahme



Elektronenrückstreubild



Konzentrationsprofile

⊢-



Sb-Röntgenstrahlung



Fe-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



-

Ni-Röntgenstrahlung



Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Sb nach 800° C/1000h



Abb.: 93 Mikrosondenaufnahmen von 1.4988 + Cd nach 800⁰C/1000 h



Schliffbildaufnahme



Elektronenrückstreubild



Konzentrationsprofile



Fe-Röntgenstrahlung

 $20 \mu \text{m}$



Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung





Cd-Röntgenstrahlung

Nikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Cd nach 800°C/1000h



1.4988+In

800⁰C/1000h

Арр.: 95 40µm



1.4988+In

Аър.: 96

800⁰C/1000h geätzt



Schliffbildaufnahme



sleatronewackstreubild



Konzentrationsprofile



Fe-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



40µm

Abb.: 97

In-Röntgenstrahlung

dikrosonder-kufnahmen von 1.4988+In nach $800^{\rm O}\text{C}/1000h$









Abb.: lol

Hikroconden-Aufnahmen von 1.4988+Sn nach 800/1000h

Sn-Röntgenstrahlung



Sn-Röntgenstrahlung

Ni-Röntgenstrahlung

Wikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Sn nach 800°C/1000h



300°C/1000h 1.4401+Te Abb.: 103 20µm -



1.4401+Te Abb.: 106

700°C/1000h

 $100 \mu m$ F



1.4401+Te Abb.: 107

700⁰0/1000h





40µm

1.4401+Te Abb.: 108

100µm ⊢



1.4401+Te Abb.: 104

 $100\,\mu\text{m}$





F

1.4401+Te Abb.: 105

 $100 \mu m$ -







Abb.: 109

20µm



1.4970+Te Abb.: 110

600⁰C/1000h

50µm





400⁰C/1000h

1.4970+Te Abb.: 111

100µm



1.4970+Te Abb.: 113

20µm -1 500⁰C/1000h



100µm

1.4970+Te Abb.: 112

700⁰C/1000h



1.4970+Te



Abb.: 114





1.4988+Te Abb.: 116 600⁰C/1000h

50μm



l.4988+Te Abb.: 118 700⁰C/1000h



50µm



100µm

1.4988+Te

1.4988+Te

Abb.: 117

500⁰0/1000h

400⁰C/1000h

Abb.: 119

20µm

1.4988+Te

Abb.: 120



10

100µm **————————————**



Abb.: 121

50µm ┣━━━━┫

50μm



1.4541+Te

Аъъ.: 122

800⁰C/1000h

(

600⁰C/1000h



1.4401+Te

Abb.: 123

 $100 \mu m$



1.4981+Te 100µm Abb.: 124 F

800⁰C/1000h



1.4541+Te Abb.: 125

100µm



1.4988+Te

800⁰C/1000h



Abb.: 127

100µm



 $100 \mu m$ F



100µm F



1.4981+Te Abb.: 129 800⁰C/1000h

100µm ┣───┩



1.4981+Te

800°C/1000h

(

Abb.: 130





Ni-Röntgenstrahlung



Ni

Te

Te-Röntgenstrahlung



Nikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Te nach 400°C/1000h

Konzentrationsprofile



Nikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Te nach 400° C/1000h



Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4541+Te nach 600°C/1000h



Konzentrotio. : profil

di-Röntgenstrahlung



nbb.: 174

Eitmotorden-Aufnahmen von 1.4970+Te nach 700⁰0/1000h



Abb.: 135

Te-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4970+Te nach 700°C/1000h (ca. 100µm im Te)


Abb.: 136

Likrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Te nach 700°C/1000h



Schliffbildaufnahme



Elektronenruckstreubild



Konzentrationsprofile

1



Fe-Röntgenstrahlung



Gr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



4Gµm

40µm



Te-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Te nach 700°C/1000h (ca. 100 μm im Te)



Schliffbildaufnahme



Elektronenruckstreubild



Konzentrationsprofile

Pe-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



40µm

Abb.: 138

Te-Röntgenstrahlung

Eikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Te nach 700°C/1000h (ca. 600µm im Te)



|

ωµm



de-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

Ni-Röntgenstrahlung

Likrosonden-Aufnahmen von 1.4541+Te nach 800°C/1000h

Abb.: 139



Te-Röntgenstrahlung



hikrosonden-Aufnahmen von 1.498#Te nach 800°C/1000h



Schliffbildaufnahme



Elektronenrückstreubild



Konzentrationsprofile



Fe-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



 $40 \mu m$

Abb.: 141

Te-Röntgenstrahlung

Nikrosonden-Aufnahmen von 1.4981+Te nach 800°C/1000h (ca.400µm im Te)

1



Schliffbildaufnahme



Elektronenrückstreubild



Konzentrationsprofile

40µm



Fe-Röntgenstrahlung



(

Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



Abb.: 142

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Te nach 800°C/1000h



Schliffbildaufnahme



Elektronenrückstreubild



Konzentrationsprofile



Fe-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



Abb.: 143

Nikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Te nach 800⁰C/1000h (ca. 400µm im Te)



40µm





-

F





| feines Korn | 20µm | geätzt |
|-------------|------|--------|
| Abb.: 150 | | |



Abb. 151: Eindringtiefen von Tellur in den rostfreien Stahl 1.4988



Abb. 152: Eindringtiefen von Tellur in den rostfreien Stahl 1.4970





Inconel 625+Te Abb.: 156 600⁰C/1000h



50µm

-

20µm

Inconel 625+Te Abb.: 157 800⁰C/1000h



Te-Röntgenstrahlung

Abb.: 158

Mikrosonden-Aufnahmen von Inconel 625+Te nach 800°C/1000h



Konzentrationsprofile

Ni-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung



Hikrosonden-Aufnahmen von Incoloy 800+Te nach 800° C/1000h

40µm







20µm

1.4988+Se Abb.: 169

300⁰C/1000h



100µm

1.4988+Se Abb.: 172

600⁰C/1000h



20µm

1.4988+Se Abb.:170

400°C/1000h



1.4988+Se Abb.: 171 500⁰C/1000h

1.00µm



 $100 \mu m$ --

1.4988+Se Abb.: 173

700⁰C/1000h



100µm

Abb.: 174







Abb.: 180

loo µm



Schliffbildaufnahme



Elektronenrückstreubild



Konzentrationsprofile

ŀ---



Fe-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



 $20 \mu m$

Abb.: 181

Se-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Se nach 300° C/1000h





40µm

40µm

Fe



Fe-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



Se-Röntgenstrahlung



Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Se nach 400°C/1000h

 $40 \mu m$

Elektronenrückstreubild



Konzentrationsprofile



Se-Röntgenstrahlung

Abb.: 183

Hikrosonden-Aufnahmen von 1.4541+Se nach $600^{\rm 0}\text{C}/1000\text{h}$



Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Se nach 600°C/1000h

Abb.: 184



Hikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Se nach 700°C/1000h

Abb.: 185



1.4988+Se

700⁰C/1000h

| Abb.: | 186 | 200µm |
|-------|-----|-------|
| | | |



1.4988+Se

Abb.: 187

700⁰C/1000h

20µm ┣━━━**1**



Abb.: 188

Se-non egens traiting

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+Se nach 700°C/1000h





Konzentrationsprofile

40µm

Ni-Röntgenstrahlung



Se-Röntgenstrahlung

Abb.: 189

Hikrosonden-Aufnahmen von 1.4541+Se nach 800° C/1000h



.

Se-Röntgenstrahlung

Abb.: 190

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4981+Se nach 800⁰C/1000h



Abb.: 191



Incoloy 800+Se

800°C/1000h

 $50 \mu m$ Abb.: 192



Inconel 625+Se

600⁰C/1000h

Abb.: 193

20µm



Inconel 625 Abb.: 194 800⁰C/1000h

(

50µm



Se-Röntgenstrahlung

.

Ni-Röntgenstrahlung

Nikrosonden-Aufnahmen von Incoloy 800+Se nach 800° C/1000h

Abb.: 195



Schliffbildaufnahme

Elektronenrückstreubild



Mo-Röntgenstrahlung

Fe-Röntgenstrahlung

 $50 \mu m$

40µm



Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



АЪЪ.: 196

Se-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von Inconel 625+Se nach 800°C/1000h




Abb. 199: Eindringtiefen von Selen und Tellur in den rostfreien Stahl 1.4988



Inconel 625+Cs+Se+Te Abb.: 203 830µm ⊢-----

800⁰C/1000h

Inconel 625+Cs+Se+Te 800⁰C/1000h Abb.: 204 133µm



1.4541+J+Br+Se+TeАъъ.: 205 50µm 600⁰C/1000h



Abb.: 206





1.4988+J+Br+Se+Te

Abb.: 207 50µm 600⁰C/1000h



1.4988+J+Br+Se+Te

800⁰C/1000h



Incoloy 800+J+Br+Se+Te Abb.: 209 $100 \mu m$

-

F





1

Inconel 625+J+Br+Se+Te Abb.: 210 50µm

800⁰C/1000h



1.454**1**+Cs+J+Se+Te Abb.: 211 100µm

600⁰C/1000h



1.4541+Cs+J+Se+Te Abb.: 212 100μm 800⁰C/1000h



Incoloy 800+Cs+J+Se+Te Abb.: 213 20μm 600⁰C/1000h





Incoloy 800+Cs+J+Se+Te Abb.: 214 100μm





Inconel 625+Cs+J+Se+Te 600^oC/1000h Abb.: 215 50μm



Inconel 625+Cs+J+Se+Te Abb.: 216 830µm

-



Te-Röntgenstrahlung

Cs-Röntgenstrahlung

Eikrosonden-Aufnahmen von Incoloy 800+Cs+Se+Te nach 800°C/1000h Abb.: 217





J-Röntgenstrahlung



Se-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

50µm

40µm

40µm



Fe-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Mo-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von Inconel 625+Br+J+Se+Te nach 800°C/1000h Abb.: 218

2÷Oµm





Elektronenrückstreubild



Se-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

100µm

40µm



Fe-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



Cs-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4541+Cs+J+Se+Te nach 800°C/1000h Abb.: 219





Elektronenrückstreubild



J-Röntgenstrahlung



Cs-Röntgenstrahlung



Fe-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von Incoloy 800+Cs+J+Se+Te nach 800°C/1000h Abb.: 220

 $40 \mu \text{m}$

40µm

Ομπ



Fe-Röntgenstrahlung

Ni-Röntgenstrahlung

Cr-Röntgenstrahlung

Mo-Röntgenstrahlung

οOµm

40µm

40µm



Te-Röntgenstrahlung



Ca-Röntgenstrahlung



J-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von Inconel 625+Cs+J+Se+Te nach 800°C/1000h Abb.: 221



1.4988 + UO₂+Se+Te sim.Abbr. lo At.% 20 µm Abb.: 222



1.4988+UO_{2.00}+Se+Te 800⁰ sim. Abbr. 10 At.% 20 μm geät Abb.: 223

800⁰C/looo h geätzt





1.4970+U0_{2.00}+Se+Te, 800^oC/500h; sim. Abbrand 10% Abb.: 227



negatives Probenstrombild



Fe-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung

1.4988+U0_{2.00}+Se+Te, 800^oC/500h; sim.Abbr. 10% Abb.: 228





1.4988+UO_{2.00}+Se+Te sim.Abbr.lo At.% 20µm Abb.: 232



1.4988+UO_{2.00}+Se+Te 80 sim.Abbr.lO At.% 20μm ge Abb.: 233

800⁰C/1000h geätzt



1.4988+U0_{2.08}+Se+Te sim.Abbr.10 At.% 20µm **f** Abb.: 234 -



800⁰C/1000h 1.4988+U0_{2.08}+Se+Te sim.Abbr.10 At.% 20µm 🖡 Abb.: 235 -



1.4988+U0_{2.08}+Se+Te sim.Abbr.10 At.% 20µm 🛏 geätzt



negatives Probenstrombild



U-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Fe-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

1.4970+U0_{2,01}+Se+Te , 800^oC/500h , 10% Abbrand Abb.: 237



negatives Probenstrombild



Fe-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung





Te-Röntgenstrahlung Cr-Röntgenstrahlung 1.4988+U0_{2.01}+Se+Te, 800^oC/500h; sim. Abbr. 10% Abb.: 238



sim.Abbr.10 At.% 20µm - geätzt



1.4988+U0_{2.00}+CsJ+Se+Te sim.Abbr.lO At.% 20μm Abb.: 242

1.4988+U0_{2.00}+CsJ+Se+Te 800^oC/1000h sim.Abbr.10 At.% 20μm geätzt Abb.: 243



1.4970+U0_{2.04}+CsJ+Se+Te 800⁰C/1000h sim.Abbr.10 At.% 20μm Abb.: 244 **→**



1.4970+U0_{2.04}+CsJ+Se+Te 800^oC/1000h sim.Abbr.10 At.% 20μm geätzt Abb.: 245



Schliffbildaufnahme



Elektrononrückstreubild



Konzentrationsprofile



U-Röntgenstrahlung



Fe-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

llikrosonden-Aufnahmen von 1.4970+U0 $_{2.04}$ +CsJ+Se+Te nach 800°C/1000h

40µm





Elektronenrückstreubild



Konzentrationsprofile



U-Röntgenstrahlung



Fe-Röntgenstrahlung



(

(

Ni-Röntgenstrahlung

30µm



Cr-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von $1.4988+U0_{2.04}+CsJ+Se+Te$ nach $800^{\circ}C/1000h$

simulierter Abbrand 10 At.%

,









1.4988+U0_{2.08}+CsJ+Cs+Se+Te 800^oC/1000h sim.Abbr. 10 At% 100μm Abb.: 257 ►





1.4988+UO_{2.08}+CsJ+Se+Te 800^oC/1000h sim.Abbr. 10 At.% 50μm Abb.: 259





1.4988+U0_{2.08}+CsJ+Cs+Se+Te 800^oC/1000h sim.Abbr. 10 At.% 40μm Abb.: 261





Gefüge (200X) Probenstrom-







Fe





Cs



Mn

Mo



Te

Abb. 263: $1.4988 + (U_{0.8}^{Pu} O_{0.2})^{O}_{1.98}$ Abbr. 49 462 MWd/t 93 % U-235 im Uran; En > 0.1 MeV





Probenstrom -



(

*



Probenstrom -













Abb. 264: Daten wie bei Abb. 263 gleiches Brennelement, andere Steile



Schliffbildaufnahme



Elektronenruckstreubild



Konzentrationsprofile



Cs-Röntgenstrahlung



Fe-Röntgenstrahlung



Cr-Röntgenstrahlung

4oµm



Ni-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+U0_{2.08}+CsJ+Cs+Se+Te nach 800^oC/1000h Abb.: 265 simulierter Abbrand 10 At.%

(