

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

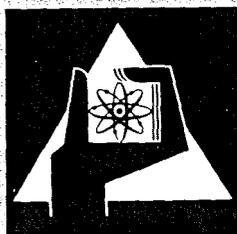
Januar 1973

KFK 1718

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von
Vanadinlegierungen mit simulierten Spaltprodukten
in Gegenwart von UO_2 und UC

P. Hofmann, O. Götzmann



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1718

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Vanadinlegierungen mit simu-
lierten Spaltprodukten in Gegenwart von UO_2 und UC

von

P. Hofmann

O. Götzmann

unter Mitarbeit von:

H. Metzger) Metallographie

B.M. Scheckel

H. Strömann) Mikrosonde

Frau H. Schneider) chemische Analyse

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., K A R L S R U H E

Zusammenfassung

Die beiden Vanadinlegierungen VTi3Si1 und VZr2Cr15 wurden im Kontakt mit verschiedenen Spaltproduktelementen bei Temperaturen zwischen 600 und 900°C über 1000 Stunden geglüht. Die Spaltproduktelemente wurden sowohl einzeln, in Gruppen und zusammen mit UO₂ mit verschiedenen O/M-Verhältnissen sowie mit UC mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten eingesetzt. Die Ergebnisse wurden metallographisch und mit der Mikrosonde gewonnen. Sie werden anhand zahlreicher Schliff- und Mikrosondenbilder beschrieben. Diese Untersuchungen sind im Zusammenhang mit ähnlichen Untersuchungen an Stählen zu sehen, über die früher berichtet worden ist. Die Vanadinlegierungen haben sich resistenter gegenüber den Spaltproduktangriffen erwiesen als die Stähle. Cäsium ist nur gefährlich, wenn die Legierung Chrom enthält. Die Lösung von Legierungsbestandteilen im Tellur und Selen ist bei 800°C beträchtlich. Jod und Bromangriff ist bei dieser Temperatur gering.

Wurden die Spaltproduktelemente dem Brennstoff in Konzentrationen, die einem Abbrand von 10 at.-% entsprechen, zugemischt, waren die Reaktionen mit dem Hüllwerkstoff erheblich geringer, in Verbindung mit UC waren sogar keine spezifischen Spaltproduktreaktionen mehr zu erkennen. Die Versprödung, die die Vanadinlegierungen durch Sauerstoffaufnahme aus dem Brennstoff erfahren, wird gravierender sein als die Reaktionen mit den Spaltprodukten. Eine Aufhärtung der Vanadinhüllen durch Kohlenstoff wurde nur beobachtet, wenn überstöchiometrisches UC bei den Glühungen eingesetzt wurde. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß die Aufkarburierung durch die Anwesenheit von Spaltprodukten reduziert wird.

Investigations of the reaction behaviour of vanadium base alloys with
simulated fission products

Abstract

The two vanadium base alloys VTi3Si1 and VZr2Cr15 have been tested in contact with various fission product elements at temperatures between 600 and 900°C and annealing times of 1000 hours. The tests were made with pure fission product elements, groups of such elements and mixtures of oxide nuclear fuel of various O/M ratios and fission product elements as well as similar mixtures with carbide nuclear fuel of different carbon contents. Metallography and electron microprobe analyses were employed in the post annealing investigation. The results are documented by many micrographs and microprobe pictures. These tests should be regarded in connection with similar tests on steels, which are described in an earlier report. Vanadium alloys are more resistant against fission product attack than stainless steels. Caesium is dangerous only if the alloy contains chromium. The dissolution of alloy components in tellurium and selenium is quite rapid at 800°C. There is only a slight attack of iodine and bromine at this temperature.

Cladding attack of fission products was much less when these elements were mixed with fuel in concentrations corresponding to a burnup of 10 at %. Blended with UC the fission product-cladding material interactions even disappeared. Embrittlement of vanadium alloys by oxygen uptake from the fuel seems to be more severe than reactions with fission products. Hardening of the vanadium cladding by carbon was observed only when annealed in contact with hyperstoichiometric UC. In some cases it could be shown that carburization was reduced by the presence of fission product elements.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Versuchsdurchführung
 - 2.1 Versuchsprogramm
 - 2.2 Versuchsmaterialien
 - 2.2.1 Kernbrennstoffe
 - 2.2.2 Spaltprodukte
 - 2.2.3 Hüllmaterial
3. Versuchsergebnisse und Diskussion
 - 3.1 Reaktionen mit UO_2
 - 3.2 Reaktionen mit Cäsium
 - 3.3 Reaktionen mit Jod und Brom
 - 3.4 Reaktionen mit Tellur
 - 3.5 Reaktionen mit Selen
 - 3.6 Reaktionen mit Spaltproduktmischungen
 - 3.7 Reaktionen mit simulierten Spaltprodukten
in Anwesenheit von UO_2
 - 3.8 Reaktionen mit UC
 - 3.8.1 Ohne Spaltproduktzumischung
 - 3.8.2 In Anwesenheit von Spaltprodukten
 - 3.9 Schlußbemerkungen

1. Einleitung

Ähnlich wie mit Stählen und Nickellegierungen [1], haben wir auch mit Vanadinlegierungen Untersuchungen in Kontakt mit Spaltprodukt-elementen und UO_2 durchgeführt. Die Verträglichkeitsprobleme der Vanadinlegierungen unterscheiden sich etwas von denen der Stähle, auf die in [1] ausführlich eingegangen worden ist. Die Vanadinlegierungen bieten sich als Hüllmaterialien für höhere Reaktorbetriebstemperaturen an. Gegenüber den Stählen haben sie dazu noch den Vorteil, daß sie eine geringere strahleninduzierte Hochtemperaturversprödung erfahren [9]. Ihre Sauerstoffaffinität ist jedoch sehr groß, so daß dieser Vorteil möglicherweise gar nicht zum Tragen kommt. Gegenüber stöchiometrischem UO_2 ist die hohe Sauerstoffaffinität nicht so problematisch, da bei Legierungen bis zu 10 % Titan nur geringe Sauerstoffmengen ausgetauscht werden [2]. Anders verhält es sich bei einem Brennstoff mit Plutoniumgehalt, da im unterstöchiometrischen Mischoxid das Sauerstoffpotential wesentlich höher ist als im unterstöchiometrischen UO_2 . Nach den thermodynamischen Daten ist es möglich, daß die Vanadinhülle unter Mitwirkung des Temperaturgradienten im Brennstoff das Plutonium bis zur Dreiwertigkeit reduziert (vergl. Abb. 1). Auch ohne die Freigabe während des Abbrands steht somit genügend Sauerstoff zur Verfügung, um die Hülle bis zu beträchtlichen Konzentrationen (> 1 Gew.-%) aufzuoxidieren [3], was eine starke Versprödung des Materials zur Folge haben muß. Versuche über das tatsächliche Ausmaß der Versprödung, auch bei möglichen Betriebstemperaturen, stehen jedoch noch aus.

Für zukünftige Reaktorcores wird jedoch neben dem oxidischen auch karbidischer Brennstoff in Betracht gezogen. Als Hüllmaterialien für karbidischen Brennstoff sind möglicherweise die Vanadinlegierungen besser geeignet als die Stähle, vor allem für höhere Hülltemperaturen. Die Kohlenstoffwanderung in die Vanadinhülle ist wesentlich geringer als die Sauerstoffwanderung [4]. Durch Kohlenstoff werden daher die Vanadinlegierungen in viel geringerem Ausmaß versprödet als durch Sauerstoff.

Bisherige Versuchsergebnisse mit karbidischem Brennstoff haben gezeigt, daß die Unverträglichkeitsreaktionen mit den Vanadinlegierungen geringer sind als mit den Stählen. Thermodynamisch ist das System karbidischer Brennstoff-Hülle mit einer Vanadinlegierung instabil (Abb. 54). Offensichtlich laufen jedoch die Reaktionen bei Temperaturen unterhalb 800°C genügend langsam ab, so daß die Materialien bis zu etwa dieser Temperatur noch verträglich sind [4]. Erkennbare Reaktionen treten allerdings bei Legierungen mit höheren Titangehalten auf ($Ti \geq 10$ Gew.-%).

Aufgrund der in Betracht gezogenen Anwendungsmöglichkeiten von Vanadinlegierungen als Hüllmaterialien ist auch die Kenntnis über ihre Resistenz gegenüber Spaltproduktangriffen von Interesse. In diesem Bericht werden Verträglichkeitsuntersuchungen von Vanadinlegierungen mit Spaltprodukten mit und ohne Anwesenheit von oxidischem und karbidischem Brennstoff beschrieben.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Versuchsprogramm

Die Versuchskonzeption ist in [1] näher beschrieben worden. Die Vanadinlegierungen wurden in Kontakt mit Spaltproduktelementen oder Mischungen aus Brennstoff- und Spaltproduktelementen bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten geglüht. Die Probenanordnung ist in Abb. 2 dargestellt. Die Herstellung der Brennstoff-Spaltprodukt-Gemische und die Präparation der Proben erfolgte in Handschuhboxen unter hochreinem Schutzgas (H_2O - und O_2 -Gehalt im Argon < 5 ppm). Die Glühung der Proben wurde in Muffelöfen durchgeführt. Das Versuchsprogramm ist im Detail in der Tab. 1 dargestellt. Nach der Glühung wurden die Proben für die metallographischen Untersuchungen speziell präpariert. Um das Ausbrechen einzelner Pulverteilchen zu vermeiden, wurden die Nöpfchen zunächst mit Araldit unter Vakuum getränkt. Anschließend wurden die Proben bis zur Keramikoberfläche abgedreht und unter wasserfreiem Öl geschliffen 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 Mikrohärtmessungen untersucht.

Tabelle 1

Versuchsprogramm

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

Glühzeit - wenn nicht anders angegeben - einheitlich 1000 Stunden. Prozentangabe = simulierter Abbrand (in At.-%).

SP = simulierte Spaltprodukte (Ba, Mo₂C, Ru, Rh, Pd, Cr, Nd, ZrC, Nb, Y, Se, Te, Cs, J) im karbidischen Brennstoff; Konzentrationen siehe Tabelle 7.

Die Spaltprodukt-UC-Mischung wurde im Lichtbogenofen geschmolzen und anschließend bei 1400°C/68 h homogenisiert.

	VZr2Cr15	VT13S11
600°C	Se,Te,J,Br,Cs Cs+Se+Te J+Br+Se+Te Cs+J+Se+Te	-
700°C	-	Se,Te,UO _{2.08} UC _{1.05} , UC _{1.05} (5000 h) UC _{1.05} + SP (SP-Konzentrat. s. Tabelle 7) (10 %) UC _{1.05} + SP ohne Se,Te,Cs,J (10,20 %)
800°C	Se,Te,J,Br,Cs, CsBr Cs+Se,+Te J+Br+Se+Te Cs+J+Se+Te UC _{1.05}	Se,Te,Cs,J,CsBr,C,ZrC,Mo ₂ C UO _{2.00} , UO _{2.01} , UO _{2.04} , UO _{2.08} UO _{2.00} +Cs (10 %) UO _{2.084} +Cs (10 %) UO _{2.00} +Se+Te (10 %) UO _{2.01} +Se+Te (10 %) UO _{2.08} +Se+Te (10 %) UO _{2.00} +Se+Te+CsJ (10 %) UO _{2.04} +Se+Te+CsJ (10 %) UO _{2.00} +Se+Te+Cs+CsJ (10 %) UO _{2.08} +Se+Te+Cs+CsJ (10 %) UO _{2.00} +Se+Te+Cs+CsJ+Mo+Ru (10,20 %) UO _{2.08} +Se+Te+Cs+CsJ+Mo+Ru (10,20 %) UC _{1.00} , UC _{1.05} UC _{1.05} +J,CsJ,Se,Te (500 h) UC _{1.05} +Cs (10,20 %) UC _{1.05} +Se+Te (10,20 %) UC _{1.05} +Se+Te+Cs+CsJ (10,20 %) UC _{1.05} +SP (siehe Tab. 7) UC _{1.05} + SP ohne Se,Te,Cs,J (10,20 %)
900°C	UC _{1.05}	Se,Te,J,ZrC,Mo ₂ C,C UO _{2.00} , UO _{2.04} , UO _{2.08} UC _{1.00} , UC _{1.05} UC _{1.05} +Se+Te+Cs+CsJ (10 %) UC _{1.05} +SP (siehe Tab. 7) UC _{1.05} +SP ohne Se,Te,Cs,J (10,20 %)

2.2 Versuchsmaterialien

2.2.1 Kernbrennstoffe

Die Kernbrennstoffe wurden von der Fa. Nukem, Hanau, bezogen. Im Falle des UO_2 wurde sowohl geschmolzenes wie auch gesintertes Ausgangsmaterial mit verschiedenen O/M-Verhältnissen verwendet. Für die Versuche wurde der Brennstoff zu einer Korngröße $< 100 \mu m$ in Inertgas gemahlen. Durch Reduktion von $UO_{2,1}$ im Wasserstoffstrom bei 900 bis 1000°C wurden die verschiedenen O/M-Verhältnisse erhalten. Stöchiometrisches bzw. unterstöchiometrisches UO_2 wurde dadurch hergestellt, daß man feines Vanadin-, Zirkon-, Chrom-, Niob- oder Titanpulver zu leicht überstöchiometrischem UO_2 hinzufügte.

Karbidischer Kernbrennstoff kam als stöchiometrisches und überstöchiometrisches geschmolzenes UC mit einer Korngröße zwischen 25 und 100 μm zum Einsatz. Die zweite Phase im überstöchiometrischen UC war UC_2 . Die Analysen der Brennstoffpulver sind in der Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Kernbrennstoff	UO_{2+x}	UC_{1+x}	UC
O	11.85 - 12.30	0.30	0.07
N	< 0.3	< 0.03	0.034
H	< 0.03	< 0.01	< 0.01
C	0.008	4.87	4.77
freier C	-	0.013	0.05

2.2.2 Spaltprodukte

Zur Simulation von bestrahlten Brennstäben wurde eine Ausbeute an Spaltproduktelementen entsprechend der Tab. 3 zugrundegelegt. Die Spaltproduktelemente bzw. -verbindungen kamen in hochreiner Form zum Einsatz; die

Tabelle 3:

Spaltproduktausbeuten bei der Spaltung von Pu-239 mit schnellen Neutronen (Spaltspektrum) unter Berücksichtigung von (n,γ)-Reaktionen nach einer Abklingzeit von 1 Jahr [5]

Spaltprod.	Ordnungszahl	Ausbeute in Atom-%	Ausbeute in Gewichts-%
Se	34	0,16	0,108
Br	35	0,05	0,034
Kr	36	0,81	0,581
Rb	37	0,72	0,526
Sr	38	1,68	1,259
Y	39	0,89	0,677
Zr	40	9,89	7,720
Nb	41	0,07	0,059
Mo	42	15,07	12,372
Tc	43	-	-
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
Ba	56	3,17	3,725
La	57	2,88	4,423
Ce	58	8,45	10,132
Pr	59	2,80	3,376
Nd	60	5,43	6,702
Pm	61	1,85	2,295
Sm	62	0,83	1,068
Eu	63	0,09	0,117
Gd	64	0,10	0,134

meisten als feines Pulver, Jod in Form dünner Plättchen und Cäsium und Brom in flüssiger Form. Die Analysen der verwendeten Spaltproduktelemente sind in der Tab. 4 wiedergegeben.

2.2.3 Hüllmaterial

Als Hüllmaterialien wurden die Legierungen VTi3Si1 und VZr2Cr15 verwendet. Ihre Analysen sind in der Tab. 5 wiedergegeben. Sie kamen im Anlieferungszustand, d.h. ohne spezielle thermische Vorbehandlung, zum Einsatz. Es wurden auch Vergleichsproben ohne Kernbrennstoff oder Spaltprodukte gegläht, um thermisch bedingte Gefüge- und Ausscheidungsänderungen feststellen zu können.

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

HM	Cr	Ti	Si	C	Zr	V
VTi3Si1	-	2,75	0,81	0,023	-	Rest
VZr2Cr15	13,2	-	-	-	1,95	Rest

3. Versuchsergebnisse und Diskussion

3.1 Reaktionen mit UO₂

Im Kontakt mit stöchiometrischem UO₂ entstand in der VTi3Si1-Hülle nach 1000 h bei 800°C eine Zone höherer Härte von 300 µm Tiefe. Die Wechselwirkungen mit überstöchiometrischem UO₂ (O/M = 2,08) waren stärker. Die Härtezone betrug 500 µm (Abb. 3). Zwischen dem Brennstoff und der Hülle entstand ein 10 - 15 µm großer Spalt. Die Hülle war geringfügig angegriffen. Eine vanadinreiche, dünne, metallisch aussehende Schicht lag am Brennstoff an (Abb. 4,5). Die Mikrosondenaufnahmen (Abb. 6) zeigten keine weiteren Besonderheiten.

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

Element/Verbindung	O	H	N	C
Se	0,15	0,009	0,03	-
Te	0,12	0,005	0,06	-
CsJ	<0,01	<0,01	-	-
CsBr	<0,01	<0,01	-	-
Mo	0,20	<0,01	0,02	0,001
Mo ₂ C	0,22	0,01	0,02	5,88
Ru	0,06	0,01	-	0,035
Rh	0,06	<0,02	-	0,013
Pd	0,05	<0,01	-	0,018
Ce	0,40	-	0,05	0,15
Nd				
ZrC	0,27	<0,01	0,44	11,62
Ba	1,00	-	0,05	0,35
Nb	0,35	<0,01	0,02	-
Y	1,04	0,05	-	0,046

3.2 Reaktionen mit Cäsium

Die Versuche wurden mit sauerstoffverunreinigtem Cäsium bei 800°C mit Glühzeiten von 1000 h durchgeführt.

Bei der Glühung von VZr2Cr15 mit Cäsium entstand eine Reaktionszone von etwa 100 µm, in der mit der Mikrosonde deutlich Cäsium- und Chromintensitäten gemessen werden konnten (Abb. 8,9). Die Härte in der Reaktionszone war geringer als im Hüllmaterial.

Bei der Glühung von VTi3Si1 mit Cäsium ist weder eine Reaktionsproduktbildung noch ein Materialabtrag festgestellt worden (Abb. 7). Im Hüllmaterial wurde jedoch eine Härteabnahme bis in eine Tiefe von 200 µm gemessen (Abb. 10). Möglicherweise ist Sauerstoff aus der Hülle in das Cäsium diffundiert.

Bei den Glühungen von VTi3Si1 mit UO₂, dem Cäsium zugemischt wurde, ist kein Härtegradient im Hüllmaterial aufgetreten, sofern das UO₂ keine überstöchiometrische Zusammensetzung hatte. Erst bei überstöchiometrischer Zusammensetzung des Brennstoffs (O/M = 2,08) ist ein deutlicher Härteanstieg bis zu einer Tiefe von 500 µm gemessen worden. Bei den Glühungen in Kontakt mit UO₂ ohne Cäsiumzumischung ist, wie im vorhergehenden Abschnitt berichtet (Abb. 3), schon bei stöchiometrischer Zusammensetzung des Brennstoffs ein Härteanstieg im VTi3Si1 festgestellt worden (300 µm).

In der Reaktionszone der VZr2Cr15-Probe hat sich möglicherweise ein Cäsiumchromat gebildet. Daß Cäsiumvanadate entstanden sind, konnte nicht nachgewiesen werden. Der Anstieg der Vanadinkonzentration am äußeren Rand der Reaktionszone läßt vermuten, daß zu Beginn der Reaktion möglicherweise ein Cäsiumvanadat entstanden ist, das dann durch die Reaktion des aus der Hülle diffundierenden Chroms wieder reduziert worden ist. Dieses Reaktionsmodell setzt allerdings voraus, daß das Sauerstoffpotential zur Bildung von Cäsiumvanadat höher sein muß, als das zur Bildung von Cäsiumchromat.

3.3 Reaktionen mit Jod und Brom

Die beiden Vanadinlegierungen VZr2Cr15 und VTi3Si1 zeigen gegenüber Jod und Brom auch noch bei 900°C während 1000 h ein relativ gutes Verträglichkeitsverhalten (Abb. 11-15). Die Mikrosondenuntersuchungen an der

Probe VZr2Cr15, die mit Jod bei 800°C über 1000 h gegläht wurde (Abb. 16), lassen in einem Bereich von ca. 15 µm im Hüllmaterial eine Chromanreicherung erkennen. Die Zirkonausscheidungen, die ebenfalls in der Abb. 16 zu sehen sind, können nicht auf Wechselwirkungen mit dem Jod zurückgeführt werden. Sie sind typisch für Vanadin-Zirkon-Legierungen. Die Glühung mit Brom unter den gleichen Bedingungen verursachte keine chemischen Wechselwirkungen mit der Legierung VZr2Cr15 (Abb. 13).

Bei der Legierung VTi3Si1 ist nach einer Glühung von 1000 h bei 800 und 900°C mit Jod ein Hüllmaterialabtrag an der Phasengrenzfläche zu sehen (Abb. 14,15). Eine Änderung der Härte in der Nähe der Phasengrenze konnte nicht festgestellt werden. Die Mikrosondenuntersuchungen (Abb. 17) lassen darauf schließen, daß ein Reaktionsprodukt entstanden ist, das aus Vanadin, Titan und Jod besteht.

3.4 Reaktionen mit Tellur

Die Glühungen wurden mit der Legierung VZr2Cr15 bei 600 und 800°C und mit der Legierung VTi3Si1 bei 700, 800 und 900°C über 1000 h durchgeführt.

Reaktionserscheinungen mit Tellur sind bei beiden Legierungen schon bei den untersten Glühtemperaturen festgestellt worden (Abb. 18,20). Beim VTi3Si1 beschränken sich die Angriffe, soweit metallographisch erkennbar, nur auf geringe Hüllbereiche, auch noch bei 900°C (Abb. 20-22). Wie die Mikrosondenuntersuchung ergeben hat, handelt es sich bei den Reaktionen um eine Vanadin- und Titandiffusion in das Tellur, das bei den Versuchstemperaturen flüssig vorlag (Abb. 23-26). Obwohl sich unmittelbar vor der Hülle nach den metallographischen Schliffbildern zu urteilen, Zonen unterschiedlicher Struktur gebildet haben, sind in diesen Zonen mit der Mikrosonde die gleichen Zusammensetzungen der Elemente gefunden worden (vgl. Abb. 20-26). Möglicherweise haben sich erst während des Abkühlungsvorgangs im Tellur Segregationen gebildet (Abb. 24). Eine Härtezunahme in der Hülle ist unmittelbar an der Phasengrenze zwischen VTi3Si1 und Tellur nach der Glühung bei 800°C festgestellt worden.

3.5 Reaktionen mit Selen

Selen ist kein Spaltprodukt, das in nennenswertem Umfang im Reaktor erzeugt wird. In Kontakt mit Stählen verursacht es jedoch heftige Reaktionen wie früher in [1] schon dargestellt worden ist. Im Reaktor wird es sehr wahrscheinlich die Tellurreaktionen verstärken. Die Glühversuche sind, wie mit Tellur, mit VZr2Cr15 bei 600 und 800°C und VTi3Si1 bei 700, 800 und 900°C über jeweils 1000 h durchgeführt worden.

Die Reaktionen von Selen mit den beiden Vanadinlegierungen sind vergleichbar mit denen von Tellur. Die Angriffe an den Vanadinlegierungen sind jedoch wesentlich geringer als an den Stählen [1]. Bis 800°C findet eine Grenzflächenreaktion statt, d.h., die Reaktionsfront schiebt sich gleichmäßig in die Hülle vor (Abb. 27,28,31). Die Hüllmaterialkomponenten werden dabei im Selen gelöst bzw. bilden mit dem Selen neue Phasen (Abb. 32-34). Erst bei 900°C wurde ein Korngrenzenangriff der Hülle beobachtet (Abb. 29). Eine Abnahme der Härte ist bei VTi3Si1 bis in eine Tiefe von 200 µm nach Glühung bei 800°C und 1000 h gemessen worden.

Die Mikrosondenbilder der VTi3Si1-Proben veranschaulichen die Lösung der Hüllmaterialkomponenten im Selen (Abb. 32-34). Titan diffundiert bevorzugt aus der Hülle, so daß ein Konzentrationsgradient in der Hülle sichtbar wird (Abb. 33). Nach den Schlibfbildern zu urteilen, haben sich drei neue Phasen gebildet (Abb. 28,29): Eine direkt an der Hülle mit dunkelgrauem Aussehen, enthält Vanadin und Silizium und kein oder höchstens wenig Titan und Selen. Die zweite, helle Phase, die in größerem Umfang auftritt, besteht aus Vanadin, Titan und Selen. Dieser vorgelagert befindet sich eine etwas dunklere Zone mit geringerem Vanadin-, aber höherem Titan- und Selen-Gehalt. Ihre Zusammensetzung unterscheidet sich aber nicht von dem restlichen Selengebiet (Abb. 34).

Die Schlibfbilder der VZr2Cr15-Proben vermitteln den Eindruck als hätte keine oder wenig Reaktion stattgefunden (Abb. 30,31). Dieser Eindruck ist jedoch falsch. Der Hüllangriff war sogar stärker als bei der VTi3Si1-

Legierung. Die Lösung der Hüllmaterialkomponenten durch das Selen führte aber nicht zur Bildung neuer Phasen an der Hülle.

3.6 Reaktionen mit Spaltproduktmischungen

Nach der Betrachtung der Wechselwirkungen einzelner Spaltproduktelemente mit den Hüllmaterialien wird es interessieren, 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 sein kann, das Hüllmaterial schneller zerstört wird.

Wir haben die Legierung VZr2Cr15 in Kontakt mit jeder der drei nachfolgend aufgeführten Spaltproduktmischungen bei 600 und 800°C über 1000 h geglüht:

Cäsium, Tellur und Selen

Jod, Brom, Tellur und Selen

Cäsium, Jod, Tellur und Selen.

Der Versuchsaufbau war hier etwas anders als bei den meisten der schon beschriebenen Untersuchungen: Das Hüllmaterial wurde in Form von runden Plättchen mit 7 mm Durchmesser in eine Glühkapsel aus Stahl vom Typ. 1.4541 gelegt, die danach mit der jeweiligen Mischung aus den Spaltproduktelementen aufgefüllt wurde. Das Mengenverhältnis der Elemente in den Mischungen entsprach dem Verhältnis ihrer Erzeugung unter Bestrahlung (vergl. Tab. 3).

Der kombinierte Angriff mehrerer Spaltproduktelemente war fast durchweg stärker als die Reaktionen der einzelnen Elemente. Die Vanadinlegierung wurde von den beiden erstgenannten Spaltproduktmischungen, also von Cäsium, Tellur und Selen sowie von Jod, Brom, Tellur und Selen, sehr stark angegriffen, Von der ersten Mischung wurde das Hüllmaterial total zerstört (Abb. 35,36). In der zweiten Mischung fand eine kontinuierliche Lösung des Hüllmaterials durch die Spaltproduktelemente statt (Abb. 37,38,41). In Kontakt mit der Mischung aus Cäsium, Jod, Tellur und Selen war der Angriff vergleichsweise gering (Abb. 39,40,42).

Ähnlich wie bei Tellur und Selen kam es auch in Kontakt mit den Spaltproduktmischungen im wesentlichen zu einer Auflösung des Hüllmaterials. Die Mikrosondenanalysen haben zum großen Teil hierüber keinen Aufschluß geben können, weil keine Reaktionsprodukte am Resthüllmaterial haften geblieben sind (Abb. 37,38,41). Nur in Kontakt mit der Spaltproduktmischung aus Cäsium, Jod, Tellur und Selen kam es zur Bildung von Reaktionsproduktphasen, die am Hüllmaterial haften blieben (Abb. 42). Offensichtlich hat dieser Umstand den Reaktionsablauf verlangsamt, da das Reaktionsausmaß bei dieser Probe wesentlich geringer war.

3.7 Reaktionen mit simulierten Spaltprodukten in Anwesenheit von UO_2

Die zum Teil sehr starken Reaktionen, die mit den einzelnen Spaltproduktelementen beobachtet worden sind, geben ein übertriebenes Bild von Hüllangriffsmöglichkeiten im Brennstab wieder, da die aggressiven Spaltprodukte meist nur in geringen Konzentrationen im Brennstoff vorliegen. Außer Cäsium, das in größeren Mengen während des Abbrandes erzeugt wird, ist es eventuell noch das Tellur, das in kritischen Konzentrationen im Brennstoff vorhanden sein kann. Um ein realistischeres 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 bzw. 20 At.-% entsprechen (vgl. Tab. 3). Die Elementanteile der einzelnen Spaltprodukten pro 1 g UO_2 für einen simulierten Abbrand von 10 bzw. 20 At.-% sind in der Tab. 6 angegeben. Vollständig simulierte Abbrandsysteme bei Anwesenheit aller Spaltprodukte in den Mischungen wurden mit UO_2 nicht durchgeführt, da die Verträglichkeitsuntersuchungen mit den Stählen ergaben, daß keine wesentlichen Unterschiede im Reaktionsverhalten zwischen den nur teilweise simulierten Systemen (mit Se, Te, Cs, CsJ, Mo, Ru als Spaltproduktzugaben) und den vollständig simulierten Systemen (mit Se, Te, Cs, CsJ, Mo, Ru, Pd, CeO_2 , Nd_2O_3 , ZrO_2 , BaO als Spaltproduktzugaben) bestehen [4]. Das Verträglichkeitsverhalten in oxidischen Brennstäben wird demnach allein durch die Spaltprodukte Cäsium, Tellur, Jod, Selen und Molybdän sowie durch das Sauerstoffpotential im System bestimmt. Das UO_2 wurde sowohl in stöchiometrischer wie in überstöchiometrischer Zusammensetzung eingesetzt. Die nachfolgend aufgeführten Oxid-Brennstoff / Spaltproduktmischungen wurden in Kontakt mit der Legierung VTi3Si1 bei 800°C während 1000 h geglüht:

Tabelle 6: Simulierte Spaltprodukte im Oxidbrennstoff

Angabe der Einwaagen pro 1 g UO_2 für den
reinen Elementanteil in g.

Simulierte Spaltprod.	eingesetzte Form	Elementanteil pro 1 g UO_2	
		Abbrand 1o At.-%	2o At.-%
Mo	Mo	0,0121	0,0273
Ru(Rh,Ag)	Ru	0,0133	0,0299
Pd	Pd	0,0041	0,0093
Te	Te	0,0052	0,0118
Se	Se	0,0001	0,0002
J(Br)	CsJ	0,0087	0,0196
Cs(Rb)	Cs	0,0039	0,0088

- a) UO_2/Cs
- b) $\text{UO}_2/\text{Te, Se}$
- c) $\text{UO}_2/\text{Te, Se, CsJ}$
- d) $\text{UO}_2/\text{Te, Se, CsJ, Cs, Mo, Ru}$.

Das Jod wurde entsprechend den vermuteten Verhältnissen im Reaktorbetrieb an das Cäsium gebunden in Form von Cäsiumjodid eingesetzt.

Die Reaktionen aller Brennstoff-Spaltproduktmischungen mit der Legierung VTi3Si1 sind wesentlich geringer als mit den Stählen (Abb. 43 - 45). Bei überstöchiometrischem Sauerstoffgehalt des Brennstoffs waren die Reaktionen immer stärker als bei den Proben mit gleicher Spaltproduktzugabe, aber stöchiometrischem Sauerstoffgehalt im Brennstoff (Abb. 49,50). Die Reaktionszonen erreichten im allgemeinen Tiefen nicht über 20 μm , ausgenommen in der Probe mit einer Spaltproduktzumischung wie unter "d" angegeben in einer Menge, die einem Abbrand von 20 at.-% entsprach (Abb. 51, 53 a, 53 b). Zusätzliche Aufhärtungszonen sind in allen Proben mit überstöchiometrischem Brennstoff festgestellt worden; in den Proben mit stöchiometrischem Brennstoff dagegen nahm im allgemeinen die Härte des Hüllmaterials nicht zu. Nur bei den Proben in Kontakt mit der Spaltproduktzumischung "d" ist auch bei stöchiometrischem Brennstoff eine erhebliche Aufhärtung des Hüllmaterials festgestellt worden (Abb. 46,52). Die Mikrosondenaufnahmen (Abb. 47,48,53,53a,53b) zeigen, daß an den Reaktionen neben dem Sauerstoff noch Jod, Tellur und in unterschiedlichem Umfang auch Cäsium beteiligt waren. In den Reaktionsprodukten wurde immer Vanadin, aber nur teilweise Titan gefunden. Molybdän ist nur in Proben mit überstöchiometrischem Brennstoff in den Reaktionsprodukten nachgewiesen worden (vgl. Abb. 53 und 53a mit 53b). Es fällt auf, daß sich eine relativ große Menge an vanadinreichen Reaktionsprodukten im Brennstoff derjenigen Proben befinden, mit denen ein Abbrandgrad von 20 at.-% simuliert wurde und zwar eher mehr beim stöchiometrischen Brennstoff als beim überstöchiometrischen Brennstoff (Abb. 53a, 53b).

3.8 Reaktionen mit UC

3.8.1 Ohne Spaltproduktzumischung

Die bisher beschriebenen Versuche waren zur Klärung des Verträglichkeitsverhaltens von oxidischem Brennstoff ausgerichtet in Analogie zu den Ver-

suchen, die an Stählen durchgeführt wurden [1]. Mit karbidischem Brennstoff hat sich vom thermochemischen Standpunkt des Ausgangssystems her nicht viel geändert. Genauso wie oxidischer Brennstoff mit den Vanadinlegierungen nicht stabil ist, ist auch karbidischer Brennstoff mit Hüllen aus Vanadinlegierungen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht (Abb. 54). Die Spaltprodukte werden sich jedoch bei Anwesenheit von karbidischem Brennstoff gegenüber der Hülle weniger aggressiv zeigen, da ihre Affinität zum karbidischen Brennstoff höher ist als zum oxidischen Brennstoff, d.h. sie reagieren zu Komplexkarbiden oder bilden intermetallische Phasen, die im oxidischen Brennstoff nicht möglich sind. Auch mit Cäsium, das z.B. in oxidischen Brennstäben mit chromhaltigen Umhüllungen als sehr gefährlich betrachtet wird, kommt es in karbidischen Brennstäben sehr wahrscheinlich nicht zu Reaktionen in der Hülle, da das dafür notwendige Sauerstoffpotential nicht vorhanden ist.

Spaltproduktfreies, überstöchiometrisches UC reagiert nur sehr träge mit Vanadinlegierungen, die einen Titangehalt unter 10 Gew.-% haben [6]. Zonen mit Reaktionsprodukten treten erst ab 800°C auf (Abb. 55,55a, 56,57). Bei 700 und 800°C kann eine Aufhärtung des Hüllmaterials beobachtet werden. Sie ist jedoch deutlich geringer als durch Reaktionen mit oxidischem Brennstoff. Die Aufhärtungszone betrug nach einer Glühung in Kontakt mit überstöchiometrischem UC bei 700°C nach 5000 h ca. 60 µm und bei 800°C nach 1000 h ungefähr 400 µm. Ab 800°C war bei den VTi3Si1-Proben mit überstöchiometrischem UC eine Diffusion von Vanadium und Titan in den Brennstoff zu erkennen. Es bildeten sich helle U(V,Ti)C₂-Körner aus dem ehemals grauen UC-Partikel (vgl. Abb. 55a,56,57). Die Wechselwirkungen mit stöchiometrischem UC sind geringer (Abb. 57a). Beim VTi3Si1 konnte bei 900°C nach 1000 h nicht einmal eine Aufhärtung des Hüllmaterials festgestellt werden. Unmittelbar an der Phasengrenze zum Brennstoff war die Härte sogar geringer, was darauf schließen läßt, daß Sauerstoff aus dem Hüllmaterial in das UC wanderte. Thermodynamisch erscheint das durchaus glaubhaft. Die Reaktionen der Vanadinlegierungen sind demnach stark vom überstöchiometrischen Kohlenstoffgehalt des Brennstoffs abhängig.

3.8.2 In Anwesenheit von Spaltprodukten

Die Spaltprodukte wurden in der Menge und Form eingesetzt, wie es in der Tab. 7 zum Ausdruck kommt. Ein Teil der Brennstoff-Spaltproduktmischungen

Tabelle 7: Simulierte Spaltprodukte im Karbidbrennstoff

Angabe der Einwaagen pro 1 g UC für den reinen Spaltprodukt-
elementanteil in g.

Simulierte Spaltprod.	eingesetzte Form	Elementanteil pro 1 g UC	
		sim. Abbr. 1o At.-%	2o At.-%
Ba(Sr)	Ba	0,0060	0,0135
Mo	Mo ₂ C	0,0131	0,0294
Ru	Ru	0,0090	0,0203
Rh	Rh	0,0047	0,0106
Pd	Pd	0,0044	0,0100
Ce(La)	Ce	0,0144	0,0323
Nd(Pr, Pm, Sm, Eu)	Nd	0,0145	0,0326
Zr	ZrC	0,0082	0,0184
Nb	Nb	0,0001	0,0001
Y	Y	0,00071	0,0016
Te	Te	0,0056	0,0127
Se	Se	0,0001	0,0002
J(Br)	J	0,0046	0,0104
Cs(Rb)	Cs	0,0091	0,0204
Cs(Rb)	CsJ+Cs	0,0048 + 0,0043	0,0108 + 0,0096

Elemente mit ähnlichem chemischen Verhalten werden durch das
Element repräsentiert, das entsprechend der errechneten Spalt-
produktausbeute in größerer Konzentration vorliegt.

wurde vor dem Einsatz im Lichtbogenofen geschmolzen und anschließend bei 1400°C über 68 h unter Argon homogenisiert. Danach wurden die Proben gemahlen und die leicht flüchtigen Spaltprodukte, wie Jod (in Form von CsJ), Tellur und Selen, hinzugefügt. Cäsium wurde dem verpreßten Pulver tröpfchenweise zugegeben. Das gewünschte C/M-Verhältnis des Brennstoffes wurde durch die Ausgangszusammensetzung des Urkarbids und die Form der eingesetzten Spaltprodukte (metallisch oder karbidisch) eingestellt. In einigen Fällen wurde auch freier Kohlenstoff hinzugefügt. Zum Vergleich wurden auch Brennstoff-Spaltproduktmischungen ohne vorheriges Schmelzen und Homogenisieren untersucht.

Mikrosonden- und Röntgenuntersuchungen der homogenisierten Brennstoff-Spaltproduktmischungen (ohne Te, Se, Cs, J) zeigten in Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur [7] folgende Phasenbildungen:

Zirkon reagiert zu Zirkonkarbid und geht mit UC eine Lösung ein.

Molybdän liegt in Form von UMoC_2 -Ausscheidungen vor.

Ruthenium reagiert zu U_2RuC_2 .

Die Seltenen Erden bilden karbidische Verbindungen mit Edelmetall (Rh, Pd)- und U-Gehalten.

In welcher Form Barium in den homogenisierten Brennstoffproben vorliegt, konnte nicht nachgewiesen werden.

Außerdem ist durch die Literatur und weitere eigene Untersuchungen bekannt, daß Tellur und Selen mit UC zu Verbindungen vom Typ U_2TeC_2 reagieren [8].

Außer mit den so beschriebenen Brennstoff-Spaltproduktmischungen wurden auch noch Versuche gefahren mit Mischungen gleicher Zusammensetzung aber ohne thermische Vorbehandlung sowie mit Mischungen aus UC und Spaltproduktgruppen wie z.B. Cs, J, Te und Se. Als Hüllmaterial diente immer die Legierung VTi3Si1. Die Glühungen wurden bei 800 und 900°C durchgeführt bei einer Glühzeit von 1000 h. Die Menge der zugemischten Spaltprodukte sollte einem Abbrand von 10 bzw. 20 At.-% entsprechen (vgl. Tab. 7).

Wurden dem Brennstoff nur Tellur und Selen zugemischt, waren keine Wechselwirkungen mit der Hülle bei 800°C nach 1000 h festzustellen (Abb. 58), nicht einmal eine stärkere Aufhärtung des Hüllmaterials (Abb. 60), wie es noch bei der Glühung von spaltproduktfreiem, überstöchiometrischem UC der Fall war. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß die Bildung von Komplexkarbiden mit Tellur und Selen zu einer Reduktion des Kohlenstoffpotentials im Brennstoff führt.

Bei einer Zumischung von Cäsium, Jod, Tellur und Selen zum Brennstoff entstand bei 800°C nach 1000 h an der Phasengrenze zur Hülle eine 15 µm breite Reaktionsproduktzone (Abb. 59). Die Aufhärtungszone in der Hülle hat eine Tiefe von etwa 160 µm. Die Härtezunahme betrug maximal etwa 40 % (Abb. 60).

Auch die Zumischung von allen in der Tabelle 7 genannten Spaltprodukten führte nicht zu stärkeren Wechselwirkungen mit der Hülle, weder bei 800 noch bei 900°C (Abb. 61-64,68). Sie erscheinen sogar geringer als mit reinem, überstöchiometrischem UC. Die Härtemessungen (Abb. 65, 66) ließen eine Aufhärtung der Hülle bis etwa 100 bzw. 200 µm erkennen.

Die Brennstoff-Spaltproduktmischungen, die kein Cäsium, Jod, Tellur und Selen enthielten, reagierten mit der VTi3Si1-Legierung stärker (Abb. 67,69). Der Reaktionsumfang (50 µm Hüllangriff bei 900°C nach 1000 h) ist etwa mit dem von reinem, überstöchiometrischem UC vergleichbar, was wiederum darauf hindeutet, daß durch Tellur und Selen das Kohlenstoffpotential erniedrigt wird. Die Mikrosondenbilder (Abb. 69) deuten nicht daraufhin, daß spezielle Spaltproduktreaktionen stattgefunden haben. Eventuell läßt sich eine Ruthen- und leichte Urandiffusion in den phasengrenznahen Bereich des Hüllmaterials herauslesen. Die Brennstoff-Spaltproduktmischungen ohne vorheriges Schmelzen und Homogenisieren erbrachten die gleichen Ergebnisse.

3.9 Schlußbemerkungen

Die Ergebnisse der Versuche mit den Vanadinlegierungen sind im Vergleich mit den Ergebnissen der Verträglichkeitsuntersuchungen an den Stählen zu betrachten, die in einem anderen Bericht [1] ausführlich dargestellt wur-

den. Die Vanadinlegierungen werden von den Spaltprodukten weniger stark angegriffen als die Stähle. Cäsium, das als das kritischste Spaltprodukt in Bezug auf die Verträglichkeit zwischen oxidischem Brennstoff und einer Stahlhülle anzusehen ist, ist bei Vanadinlegierungen weniger gefährlich, vor allem, wenn sie keinen oder nur geringen Chromgehalt haben. Am stärksten wurden die Vanadinlegierungen von Tellur und dem chemisch verwandten Selen angegriffen. Die Reaktionen mit diesen beiden Spaltproduktelementen waren jedoch unter vergleichbaren Bedingungen geringer als mit den Stählen.

Eine Bewertung der verschiedenen Vanadinlegierungen in Bezug auf ihre Resistenz gegenüber Spaltproduktangriffen ist nur in grobem Maße möglich, da wegen Materialmangels nicht überall Parallelversuche mit beiden Legierungen möglich waren. Im allgemeinen scheint sich VTi₃Si₁ besser zu verhalten als VZr₂Cr₁₅.

Das Verträglichkeitsverhalten von Vanadinlegierungen mit oxidischem Brennstoff wird durch das Reaktionsverhalten mit Spaltprodukten noch nicht genügend beschrieben, da, wie in der Einleitung schon betont, die Vanadinlegierungen durch Sauerstoffdiffusion aus dem Brennstoff verspröden. Möglicherweise so stark, daß ihre Anwendung als Hüllmaterialien für oxidischen Brennstoff nicht in Frage kommt.

Das Verträglichkeitsverhalten der Vanadinlegierungen mit karbidischem Brennstoff, das trotz thermodynamischer Instabilität des Systems besser ist als das der austenitischen Stähle bei Temperaturen ab 800°C, wird durch die Anwesenheit der Spaltprodukte nicht viel verschlechtert. Die Spaltprodukte, die die Vanadinlegierungen angreifen können, wie Tellur und Selen, werden bei Abbränden bis 10 At.-% in nicht genügend großen Mengen produziert, um nennenswerte Reaktionen mit der Hülle zu verursachen. Sie reagieren zudem noch mit dem Brennstoff, so daß ihre Reaktionsmöglichkeiten mit der Hülle noch weiter verringert werden. Sie haben sogar, wie aus den vorliegenden Versuchsergebnissen hervorgeht, den wohltuenden Effekt, daß sie noch die Kohlenstoffreaktionen mit der Hülle vermindern.

Ein Vergleich der Hüllmaterialreaktionen von oxidischen und karbidischen Brennstoffen, denen jeweils Spaltproduktelemente zugemischt wurden, be-

stätigt die schon vorher gehegte Vermutung, daß Spaltproduktreaktionen, wie sie in Oxidbrennstäben nach höheren Abbränden beobachtet werden können, in karbidischen Brennstäben sehr wahrscheinlich nicht zustande kommen. Eine Kohlenstoffpotentialerhöhung im karbidischen Brennstoff während des Abbrandes, ähnlich der Sauerstoffpotentialerhöhung im oxidischen Brennstoff, findet nicht statt, da die entstehenden Spaltprodukte im Durchschnitt eine höhere Affinität zu Kohlenstoff haben als die spaltbaren Schwermetallatome. Besonders in natriumgebundenen Brennstäben werden die Spaltprodukte kaum eine Rolle spielen können, da sie durch das Natrium zu stark verdünnt werden. Man wird es demnach bei den Hüllangriffen während des Reaktorbetriebs nur mit den Reaktionen zu tun haben, die bei out-of-pile Untersuchungen mit überstöchiometrischem karbidischem Brennstoff gefunden werden.

Die Versprödung der Vanadinlegierungen durch den aus dem Brennstoff eindiffundierenden Kohlenstoff ist nach unseren Messungen geringer als die Versprödung durch die Eindiffusion von Sauerstoff. Die Vanadinlegierungen könnten demnach als Hüllmaterialien für karbidischen Brennstoff durchaus noch in Betracht gezogen werden.

Literatur

- [1] O. Götzmann, P. Hofmann, KFK 1619 (1972)
- [2] O. Götzmann, F. Thümmler, 6. Plansee-Seminar, 1968
- [3] M. Bober, S. Dorner, C. Sari, G. Schumacher,
GCFR Fuel and Material Specialist Meeting
AERE Harwell, 16-17 Dec., 1971
- [4] O. Götzmann, P. Hofmann, unveröffentlichte Ergebnisse
- [5] P. Hofmann, Externer Bericht, 6/70-2, IMF/GfK
- [6] O. Götzmann, P. Hofmann, KFK-Bericht erscheint demnächst
- [7] H. Holleck, E. Smailos in: KFK 1272/1 (1972)
KFK 1272/2 (1972)
- [8] E.W. Breeze, Thesis, Department of Ceramics,
University Sheffield 1971
- [9] H. Böhm, ATKE 15-2 (14-18), 1970

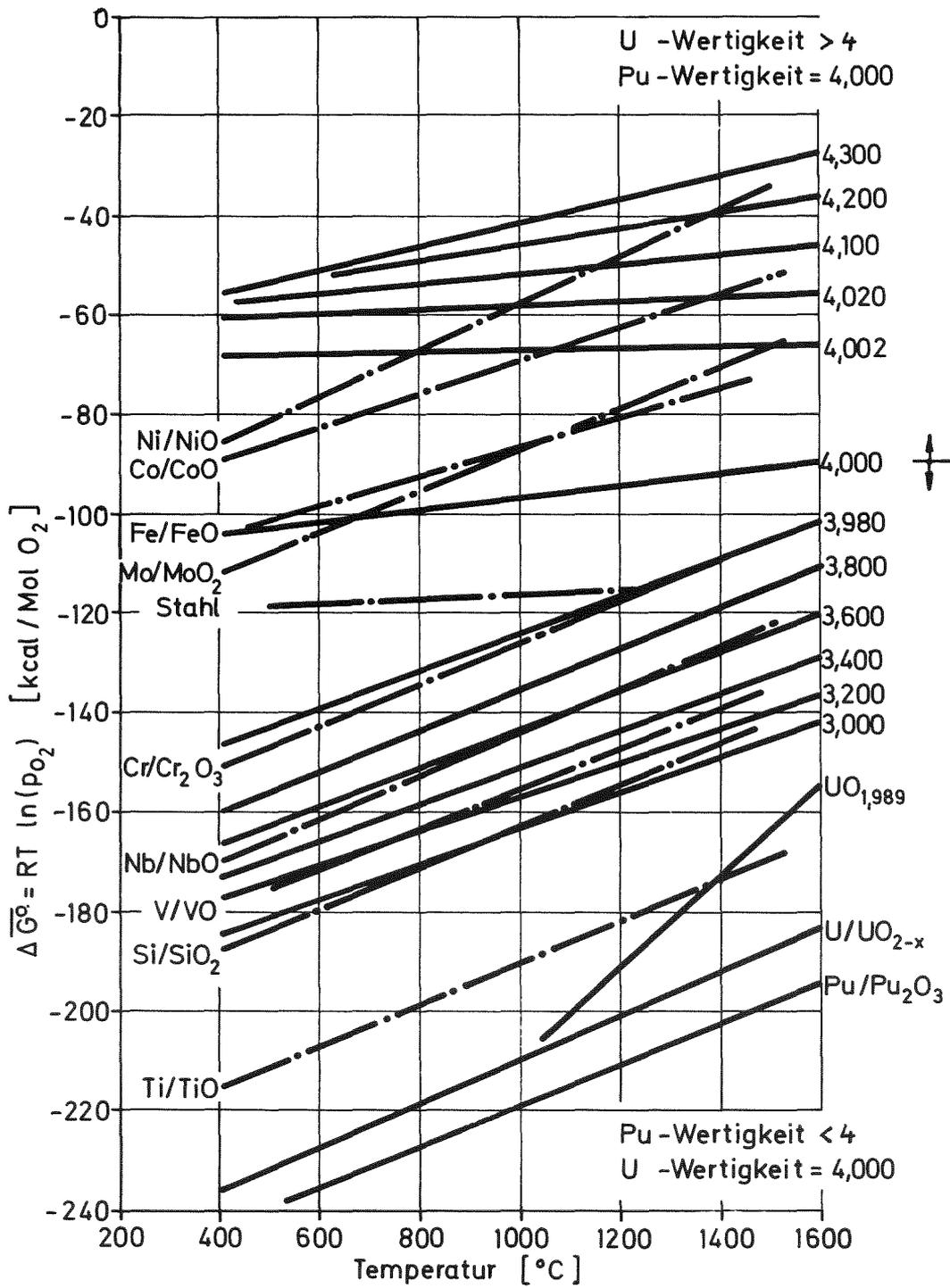
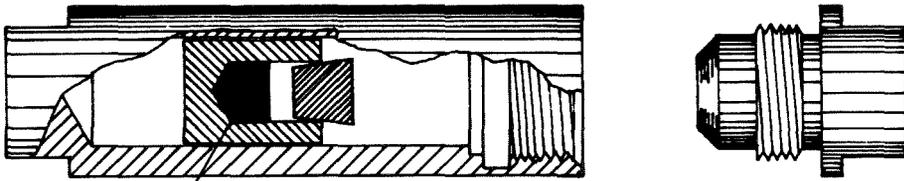


Abb.1: Sauerstoffpotential für konstante Wertigkeit in $(U,Pu)O_{2\pm x}$ und von Metall-Metalloxid-Systemen



Kernbrennstoff- Spaltprodukt-Mischung

Maßstab: 1:1

Abb.2: Verträglichkeitsprobe mit gasdicht
verschraubbarer Glühkapsel

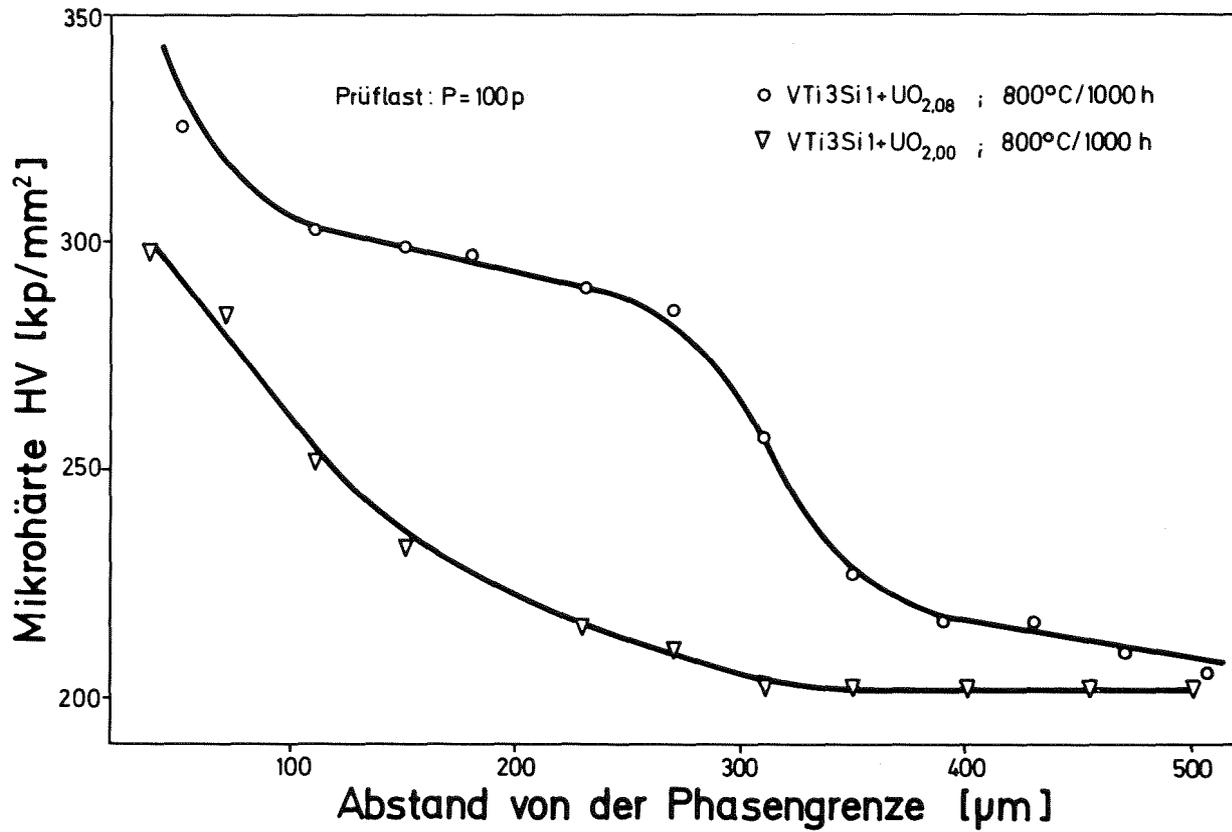
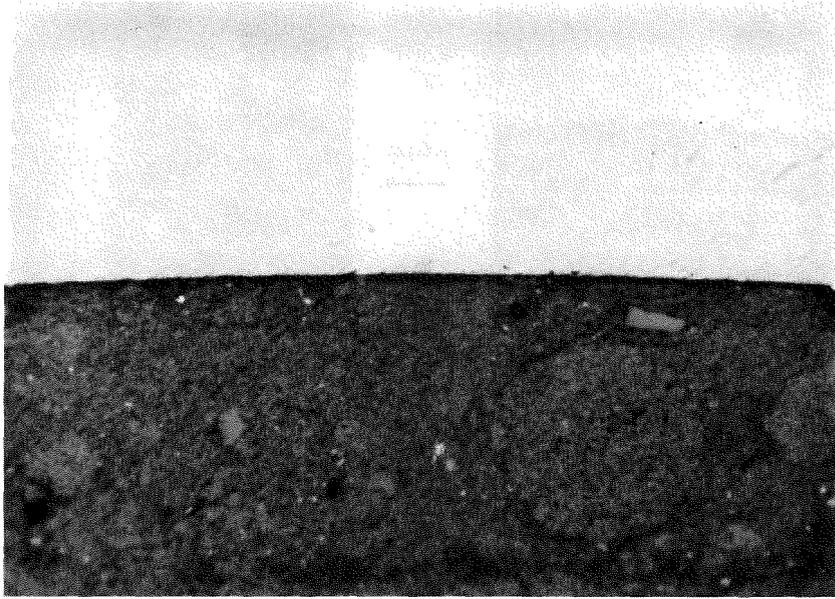


Abb. 3 Mikrohärte von VTi₃Si₁ nach Verträglichkeitsglühungen mit UO_{2.00} und UO_{2.08} bei 800°C/1000 h

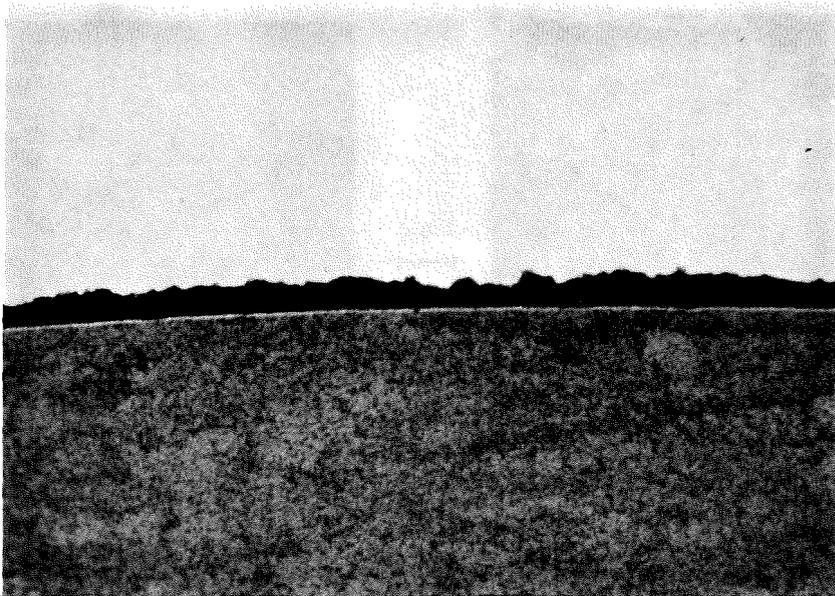


VTi₃Si₁+UO_{2.00}

800°C/1000h

Abb. 4

20μm



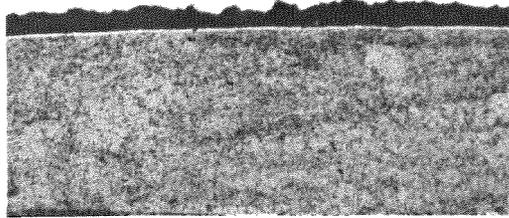
VTi₃Si₁+UO_{2.08}

800°C/1000h

Abb. 5

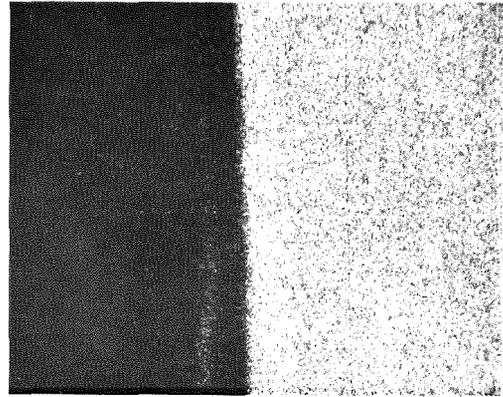
20μm





Schliffbildaufnahme

20µm
|

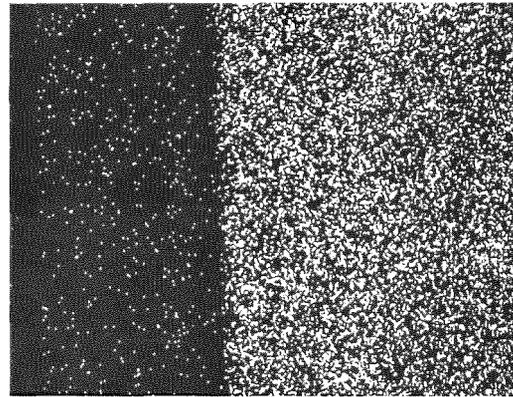


V-Röntgenstrahlung

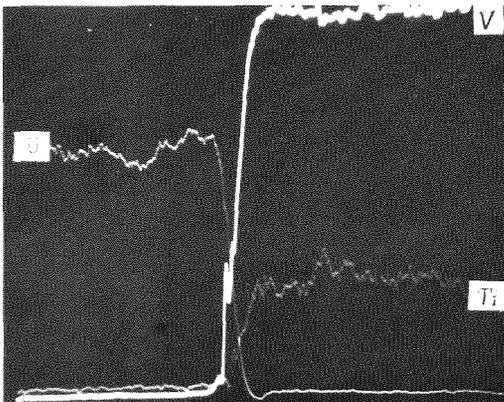


Elektronenrückstreubild

10µm
|

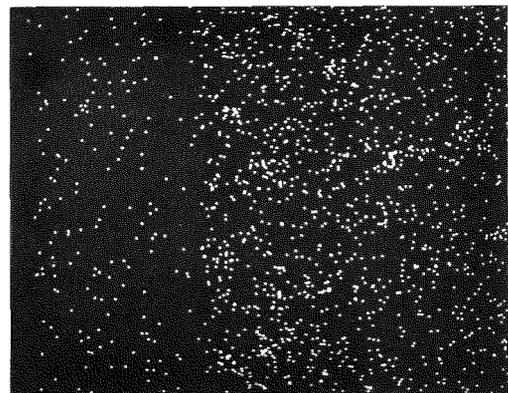


Ti-Röntgenstrahlung



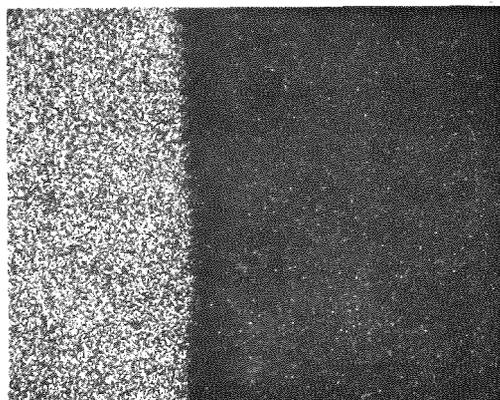
Konzentrationsprofile

10µm
|



Si-Röntgenstrahlung

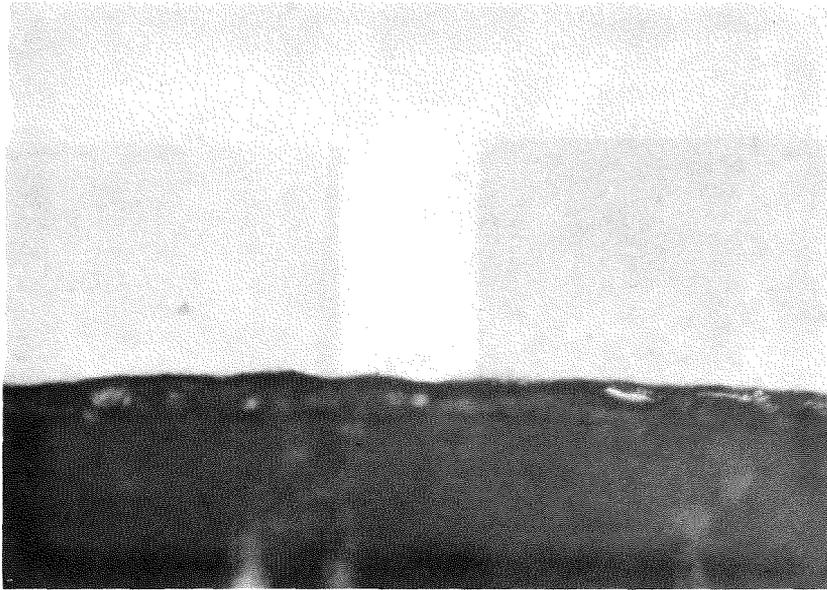
10µm
|



U-Röntgenstrahlung

Abb. 6

Mikrosonden-Aufnahmen von $\text{VTi}_3\text{Si} + \text{UO}_{2.08}$ nach $800^\circ\text{C}/1000\text{h}$

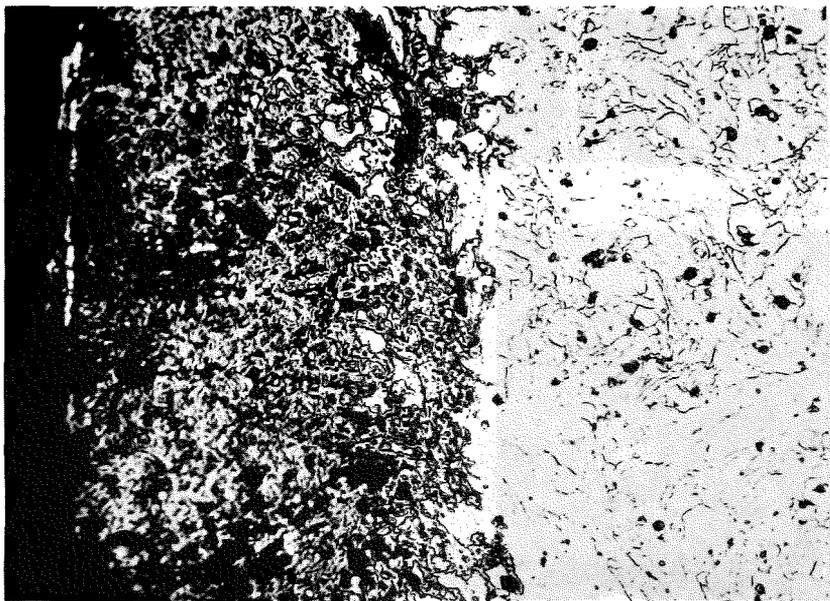


VTi₃Si₁+C₈s

800°C/1000h

Abb. 7

20µm



VZr₂Cr₁₅+C₈s

800°C/1000h

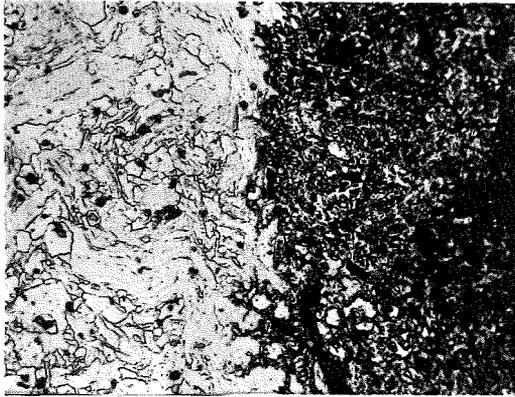
O-verunreinigt

20µm

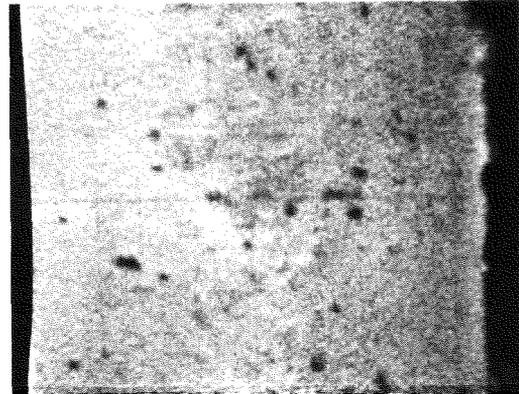
geätzt

Abb. 8

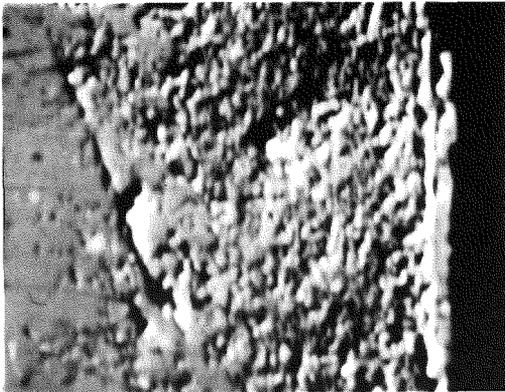




Schliffbildaufnahme



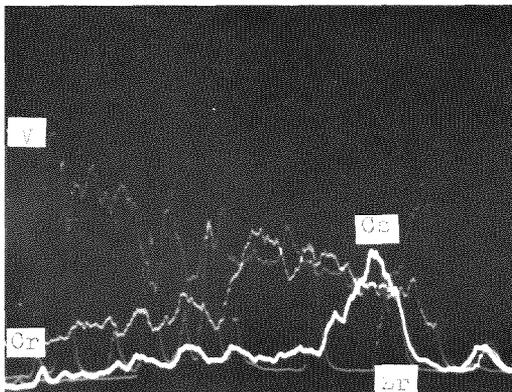
V-Röntgenstrahlung



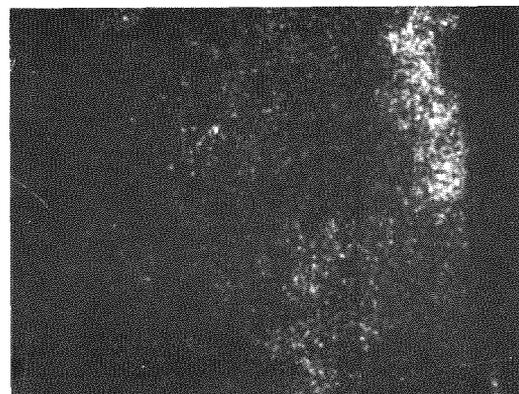
Elektronenrückstreubild



Cr-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile



Cs-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von $VZr_2Cr_{15}+Cs$ nach $800^{\circ}C/1000h$

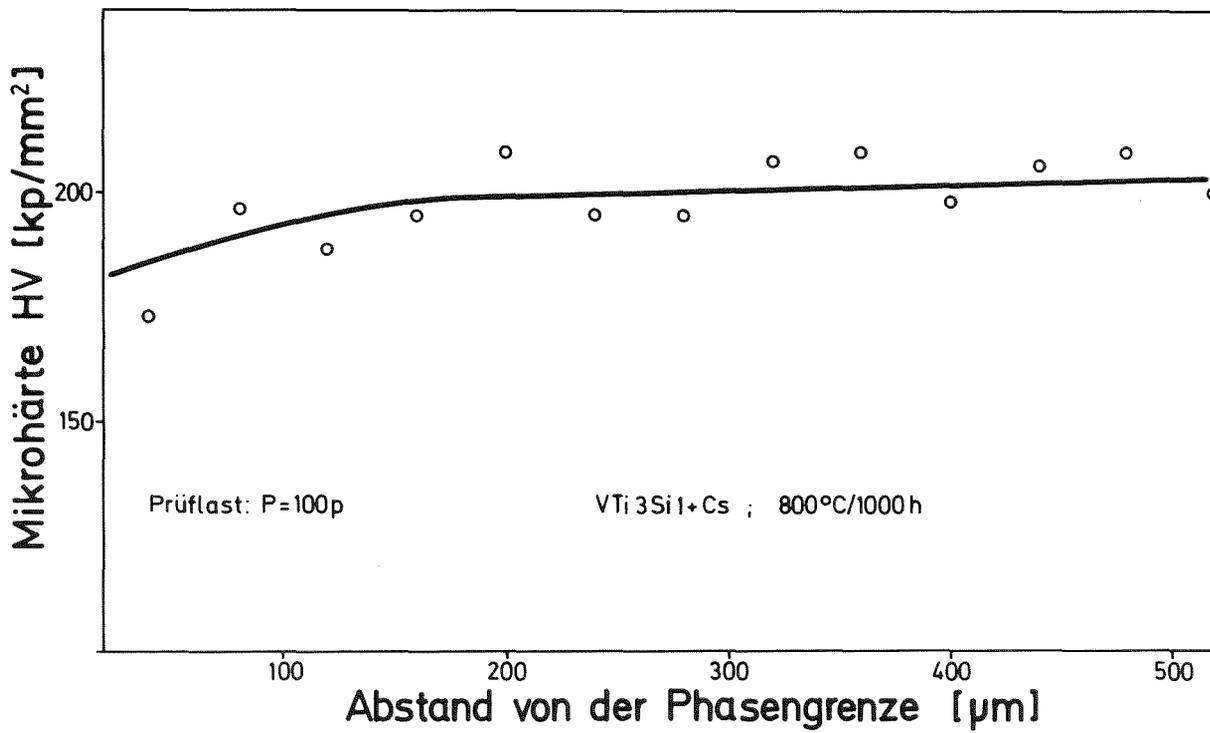
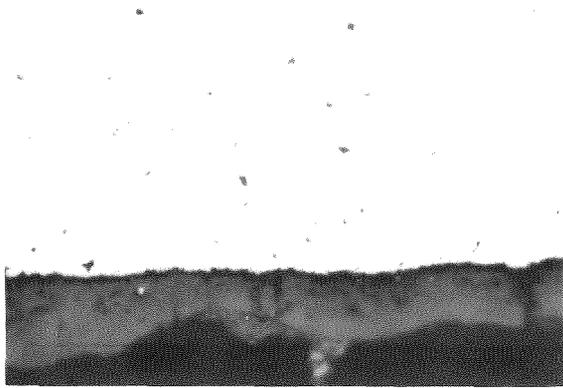


Abb. 10 Mikrohärte von VTi₃Si₁ nach Ver-
träglichkeitsglühungen mit Cs bei
800°C/1000 h



VZr2Cr15+J

600°C/1000h

Abb. 11

20µm



VZr2Cr15+J

800°C/1000h

Abb. 12

20µm

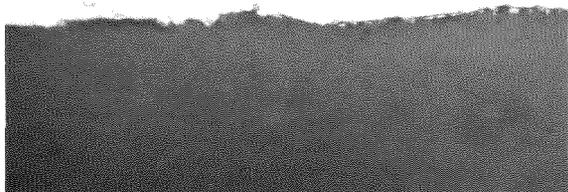


VZr2Cr15+Br

800°C/1000h

Abb. 13

20µm

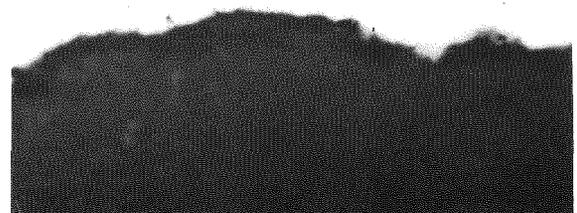


VTi3Si1+J

800°C/1000h

Abb. 14

20µm

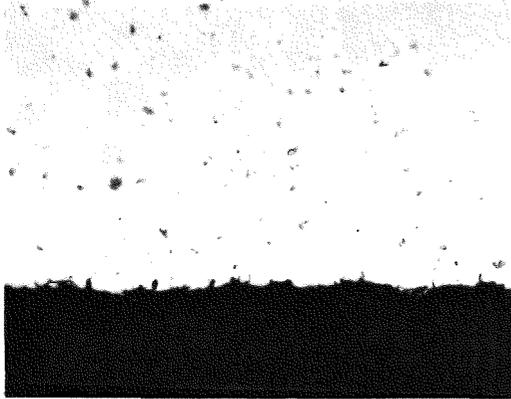


VTi3Si1+J

900°C/1000h

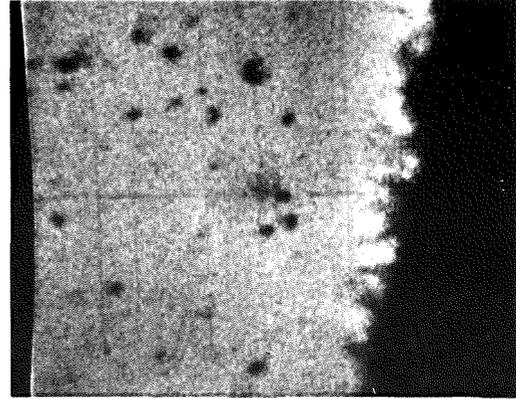
Abb. 15

20µm

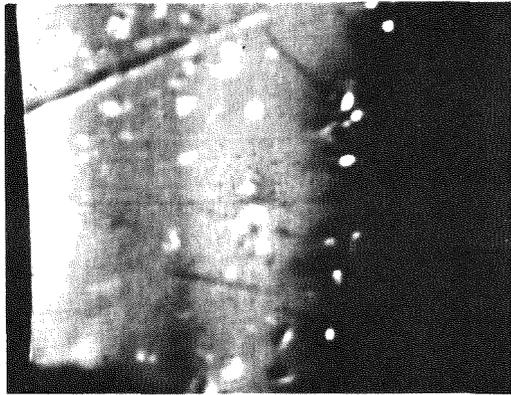


20µm

Schliffbildaufnahme

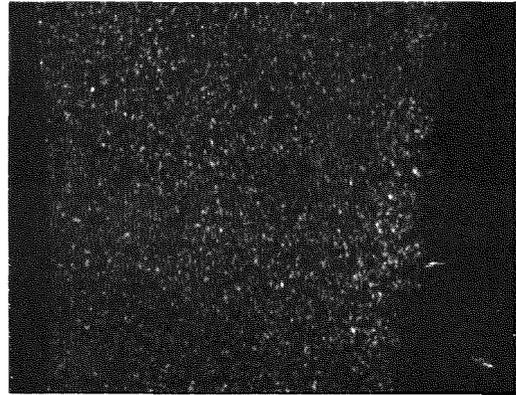


V-Röntgenstrahlung

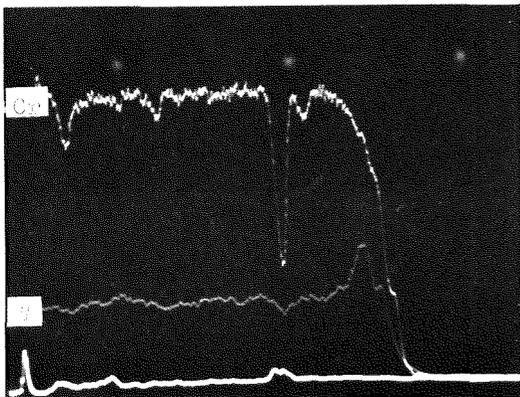


40µm

Elektronenrückstreubild

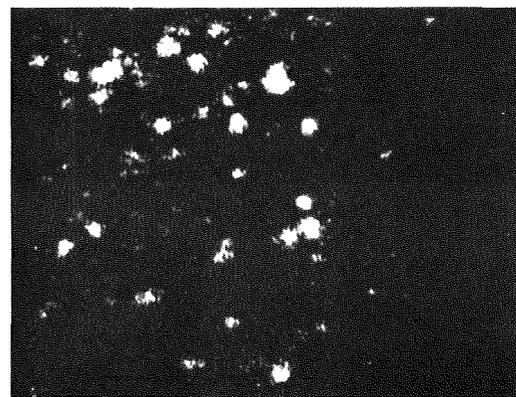


Cr-Röntgenstrahlung



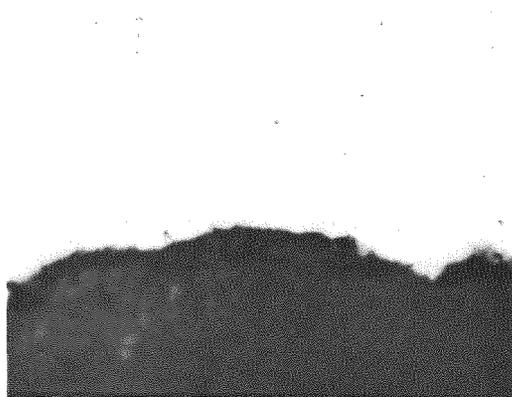
40µm

Konzentrationsprofile



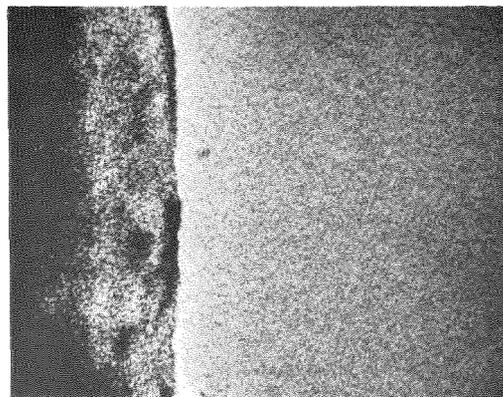
Zr-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von VZr2Cr15+J nach 800°C/1000h

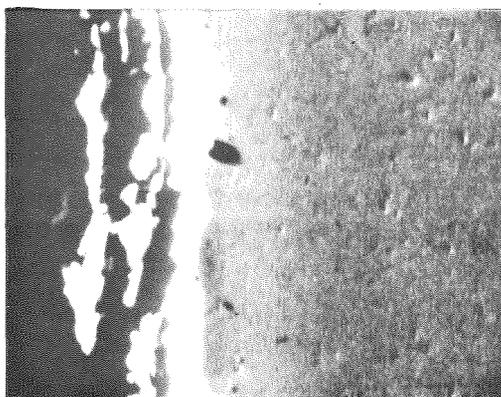


Schliffbildaufnahme

20µm

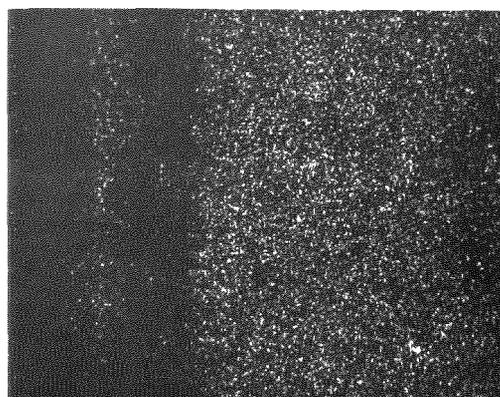


V-Röntgenstrahlung

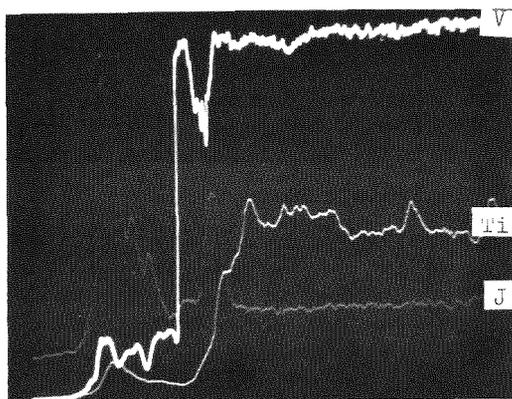


Elektronenrückstreubild

20µm



Ti-Röntgenstrahlung



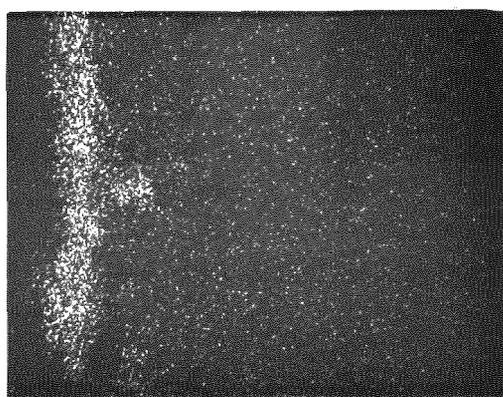
Konzentrationsprofile

20µm



Si-Röntgenstrahlung

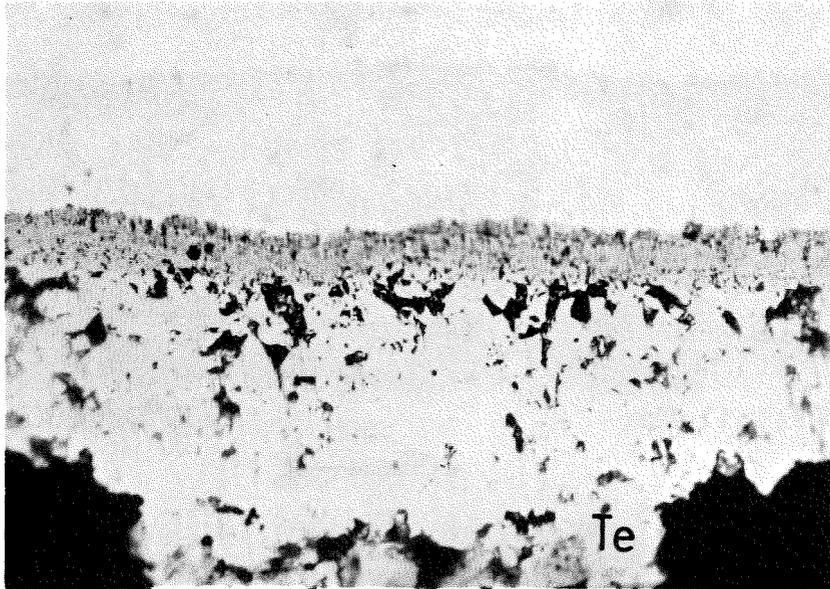
20µm



J-Röntgenstrahlung

Abb. 17

Mikrosonden-Aufnahmen von $VTi_3Si_1 + J$ nach $900^{\circ}C/1000\text{ h}$

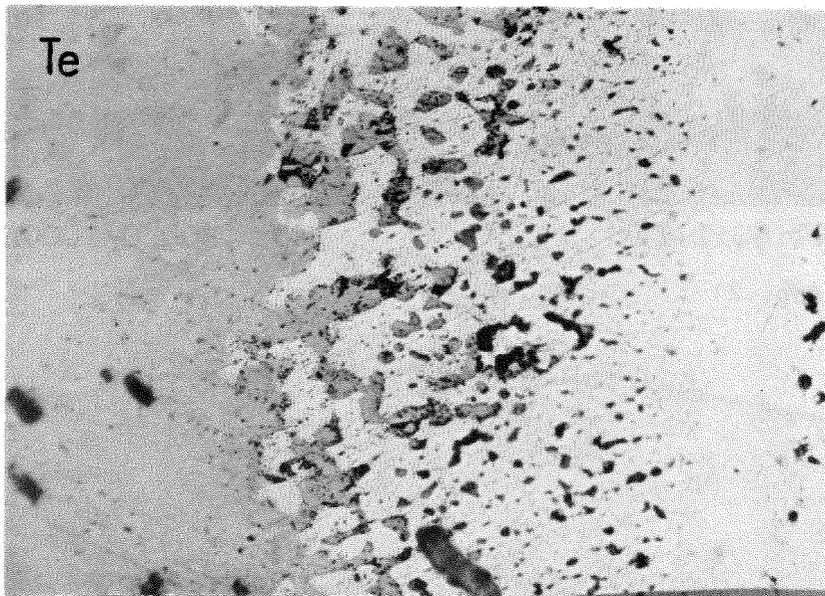


VZr2Cr15+Te

600°C/1000h

Abb. 18

20µm
┌───┐

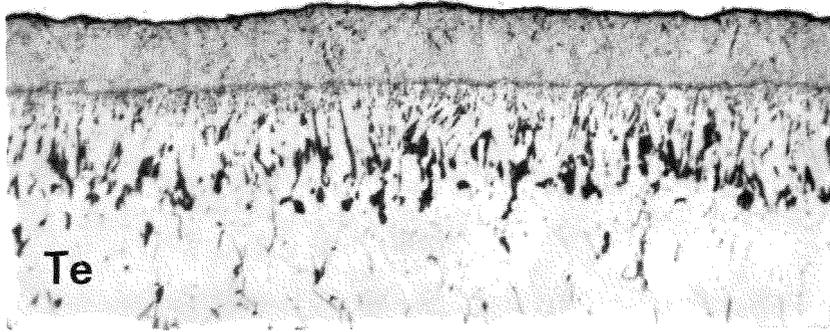


VZr2Cr15+Te

800°C/1000h

Abb. 19

20µm
┌───┐

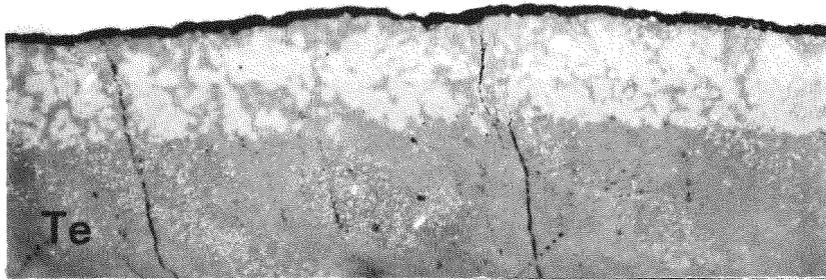
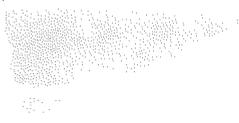


VTi₃Sil+Te

700°C/1000h

Abb. 20

20µm

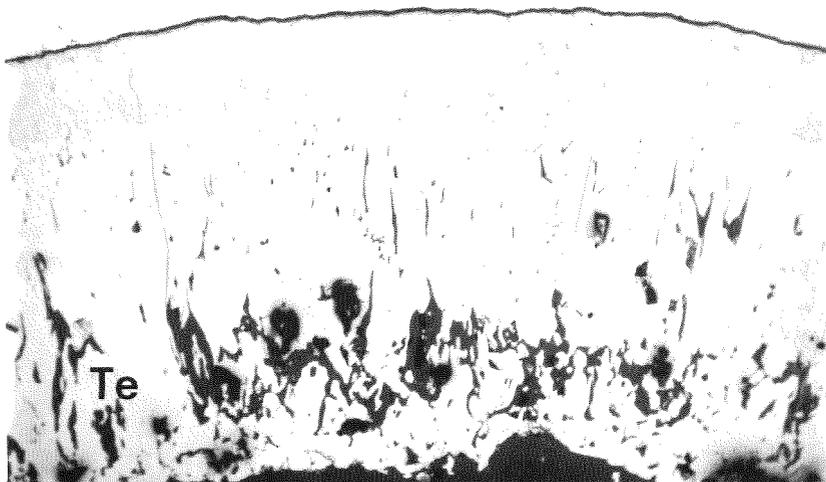


VTi₃Sil+Te

800°C/1000h

Abb. 21

20µm

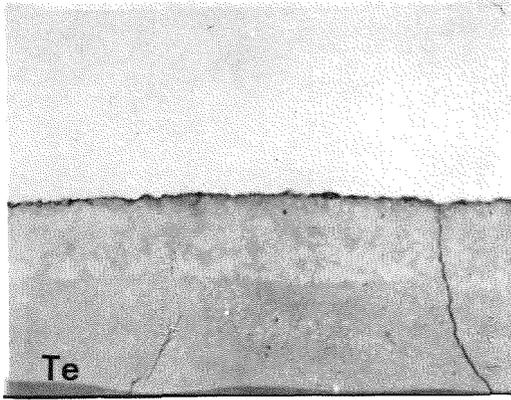


VTi₃Sil+Te

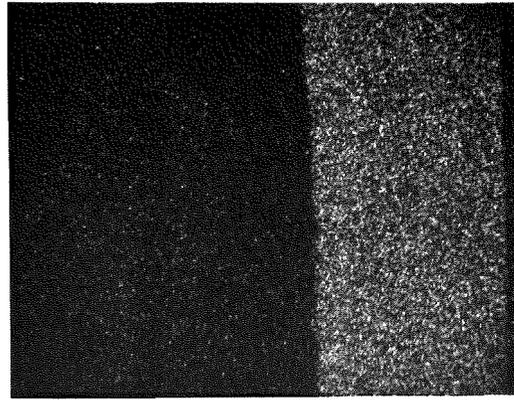
900°C/1000h

Abb. 22

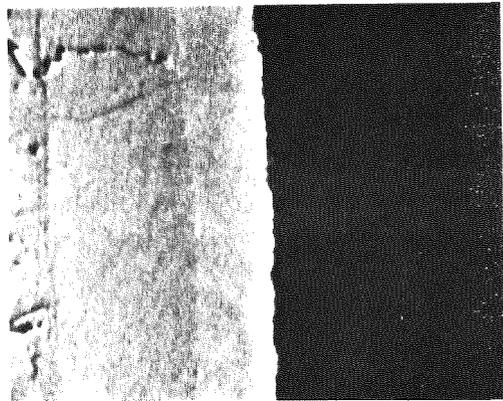
100µm



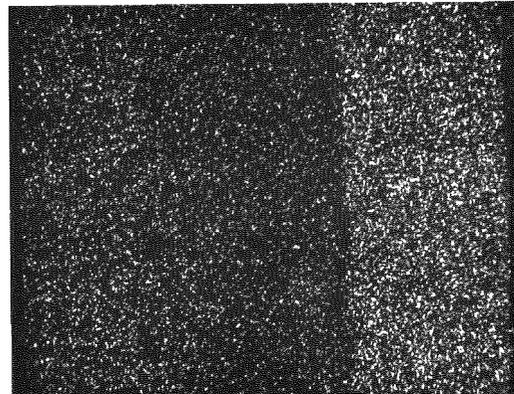
Schliffbildaufnahme



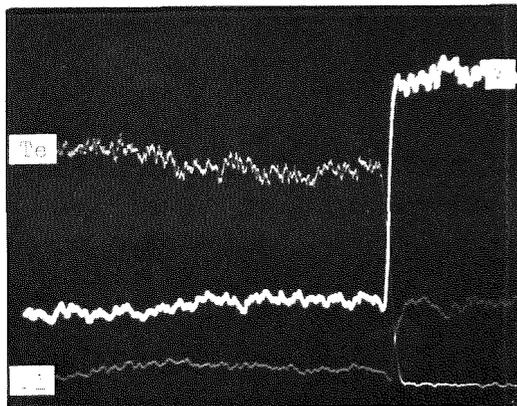
V-Röntgenstrahlung



Elektronenrückstreubild



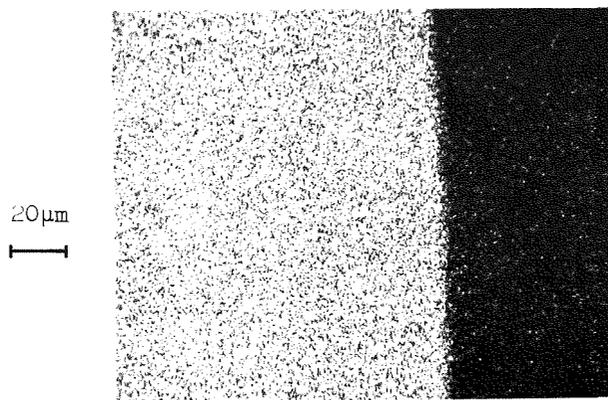
Ti-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile



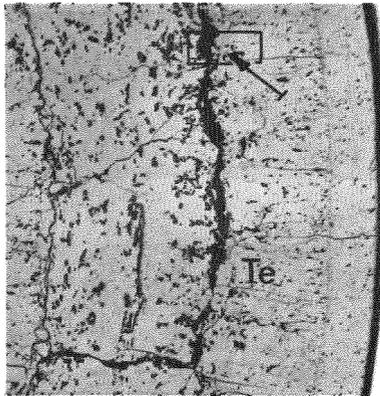
Si-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

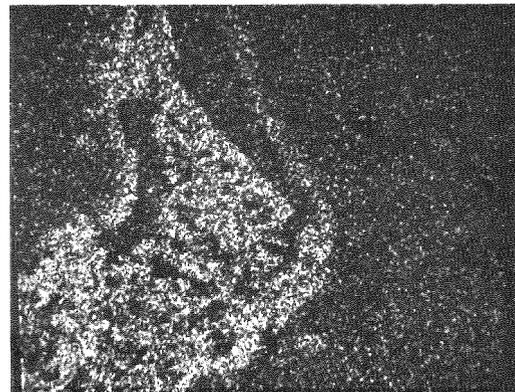
Abb. 23

Mikrosonden-Aufnahmen von VTi_3Si_1+Te nach $800^{\circ}C/1000h$

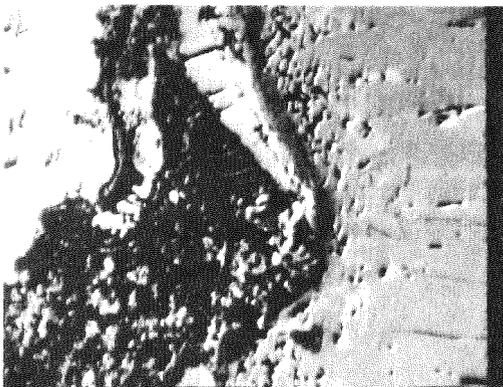


Schliffbildaufnahme

100µm
|-----|

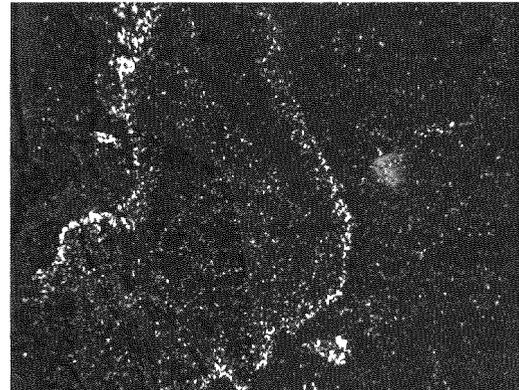


V-Röntgenstrahlung

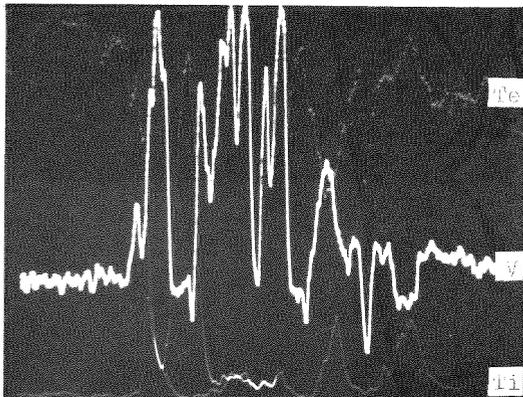


Elektronenrückstreubild

40µm
|-----|

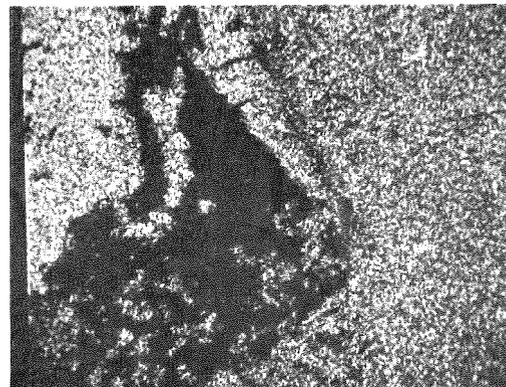


Ti-Röntgenstrahlung



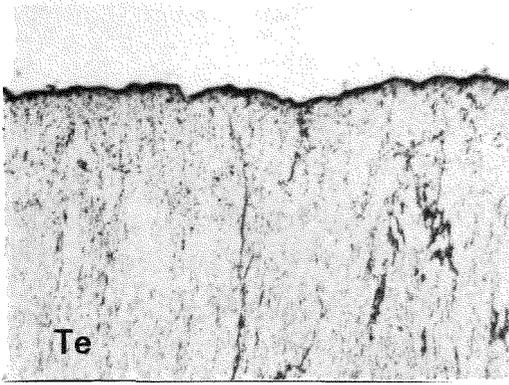
Konzentrationsprofile

40µm
|-----|

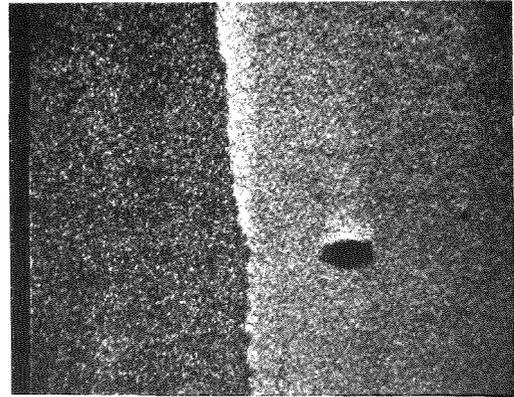


Te-Röntgenstrahlung

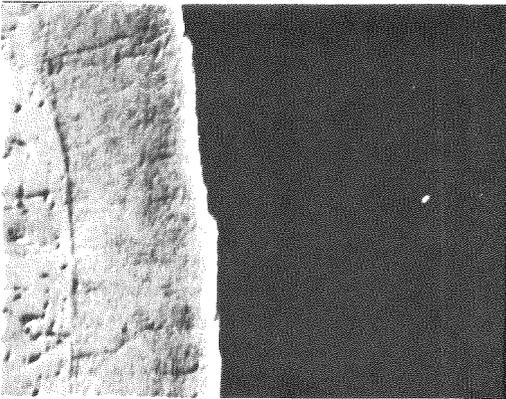
Mikrosonden-Aufnahmen von VTi₃Sil+Te nach 800°C/1000h (ca. 400µm im Te)



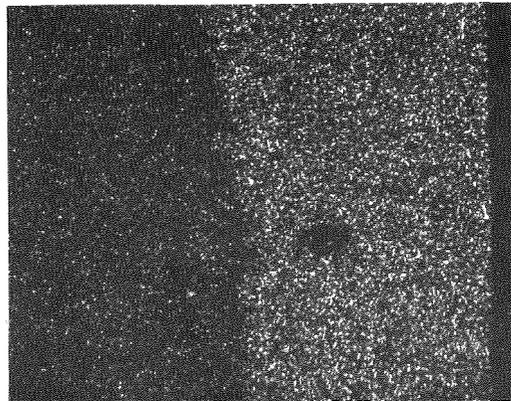
Schliffbildaufnahme



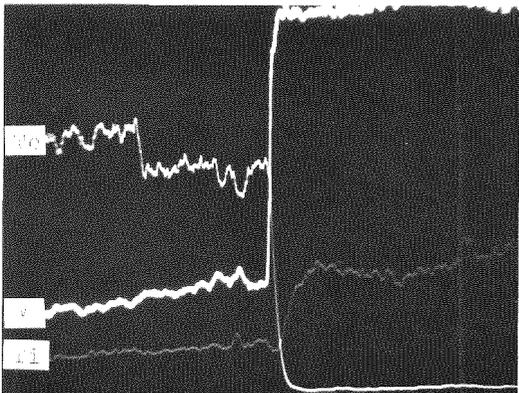
V-Röntgenstrahlung



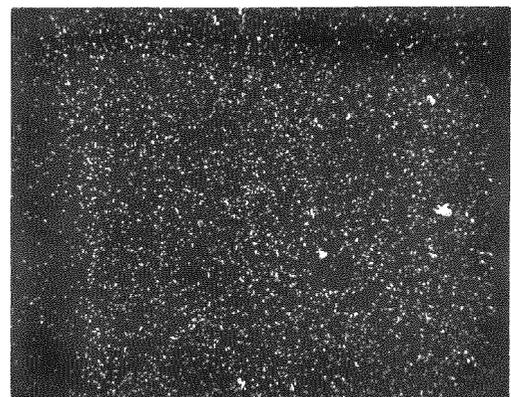
Elektronenrückstreubild



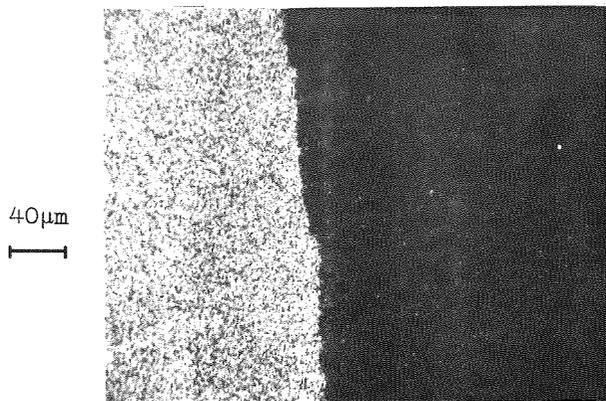
Ti-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile



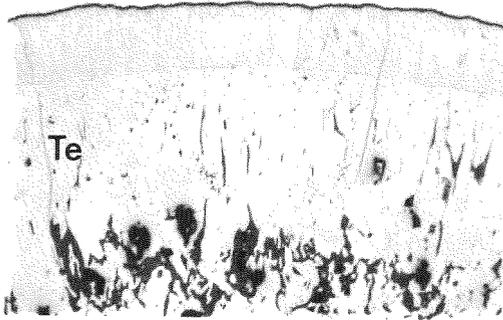
Si-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

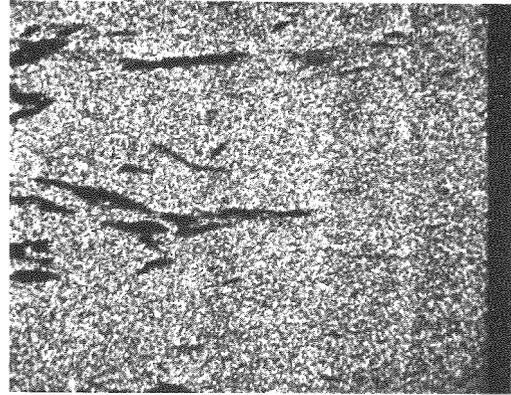
Abb. 25

Mikrosonden-Aufnahmen von VTi_3Si_1+Te nach $900^{\circ}C/1000h$

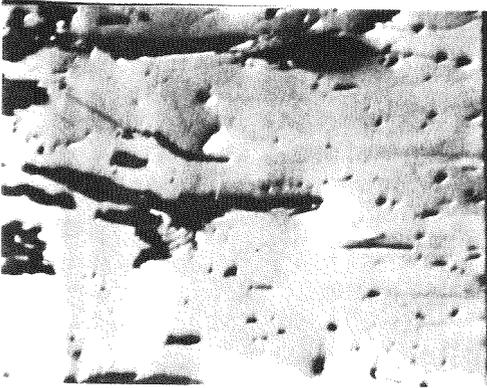


Schliffbildaufnahme

100µm
|

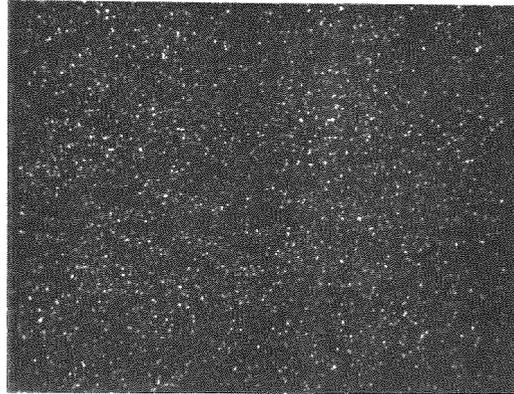


V-Röntgenstrahlung



Elektronenrückstreubild

40µm
|



Ti-Röntgenstrahlung

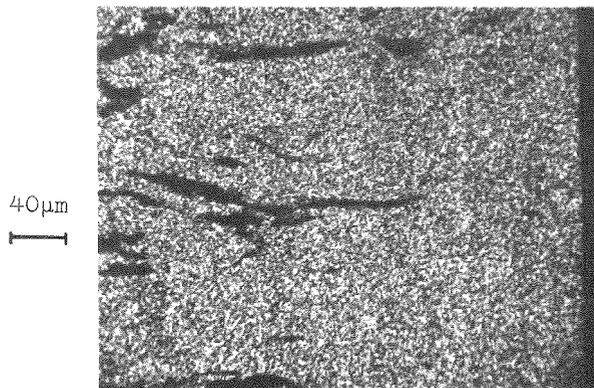


Konzentrationsprofile

40µm
|



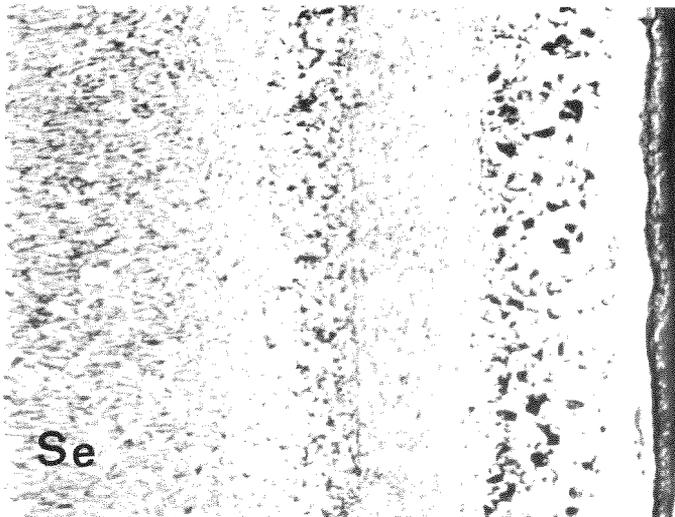
Si-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

Abb. 26

Mikrosonden-aufnahmen von VTi_3Si_1+Te nach $900^{\circ}C/1000h$ (ca. $400\mu m$ im Te)

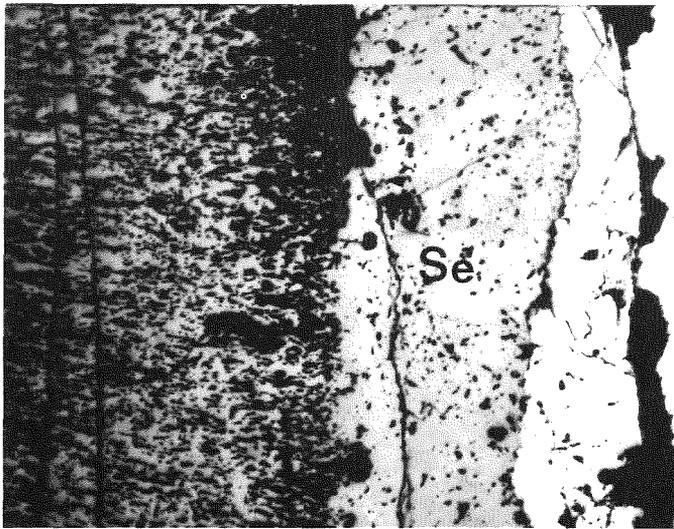


VTi₃Si₁+Se

700°C/1000h

Abb. 27

40µm |—|

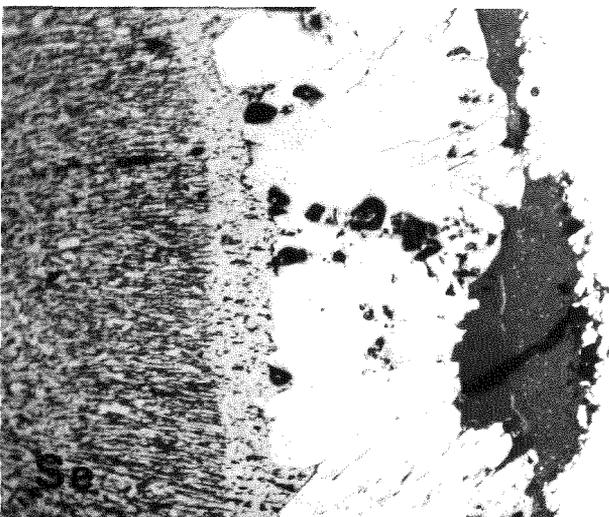


VTi₃Si₁+Se

800°C/1000h

Abb. 28

50µm |—|

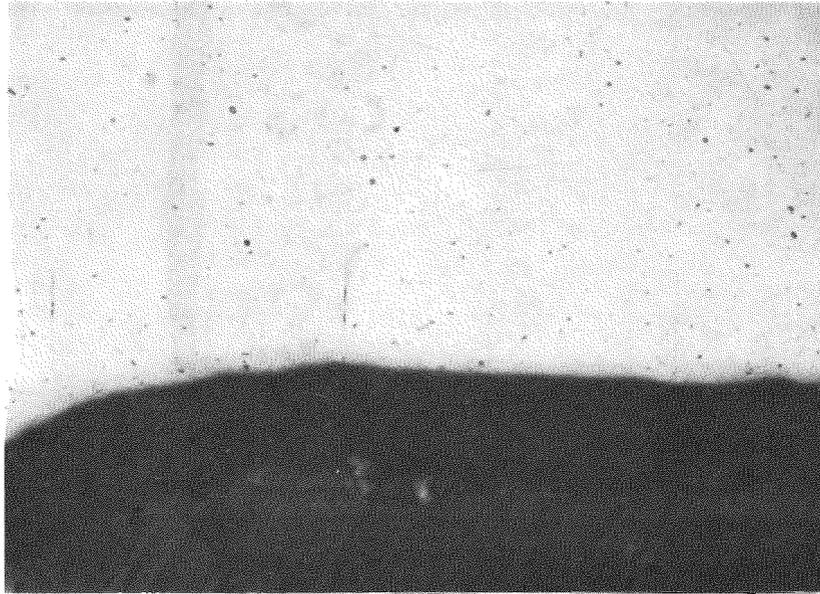


VTi₃Si₁+Se

900°C/1000h

Abb. 29

100µm |—|

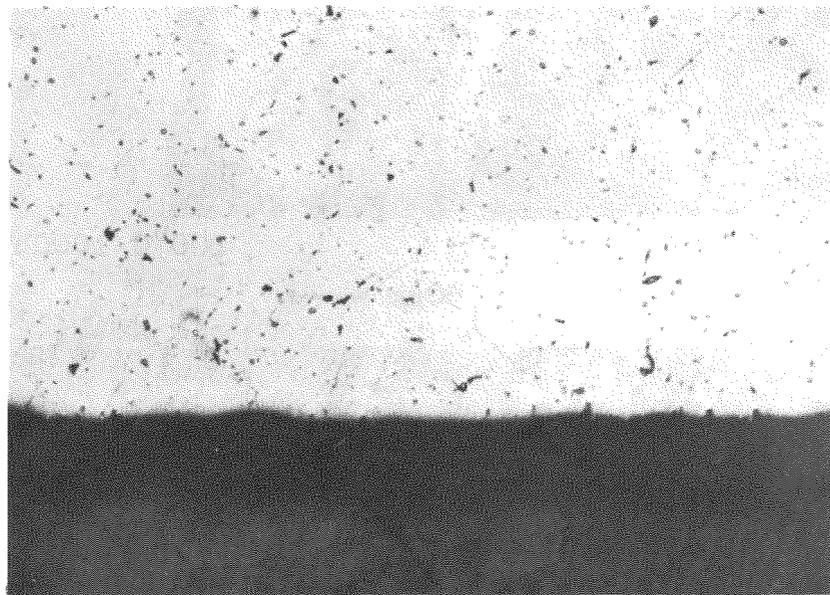


VZr2Cr15+Se

600°C/1000h

Abb. 30

50µm



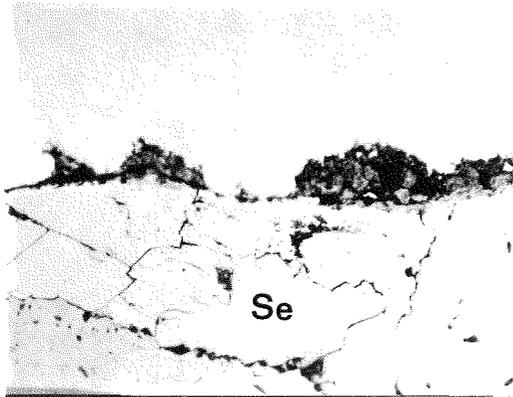
VZr2Cr15+Se

800°C/1000h

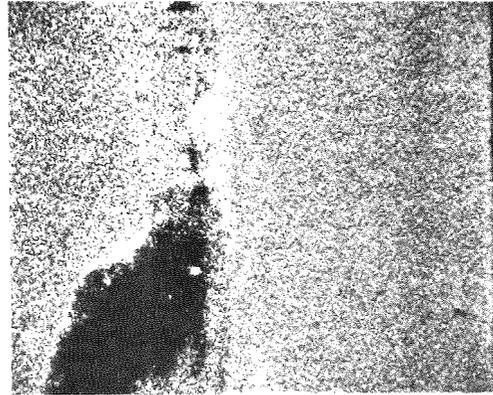
Abb. 31

50µm

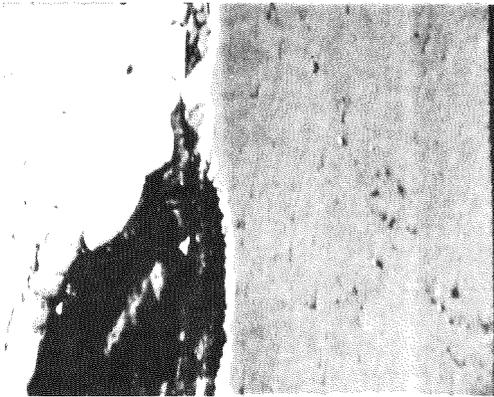




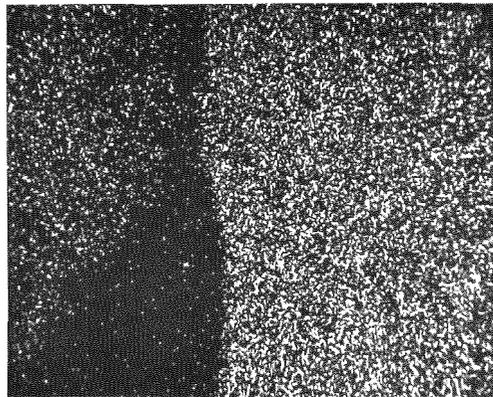
Schliffbildaufnahme



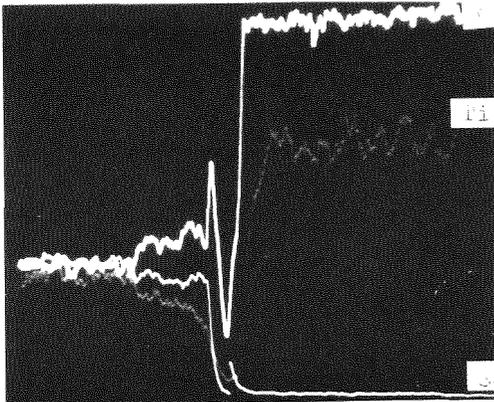
V-Röntgenstrahlung



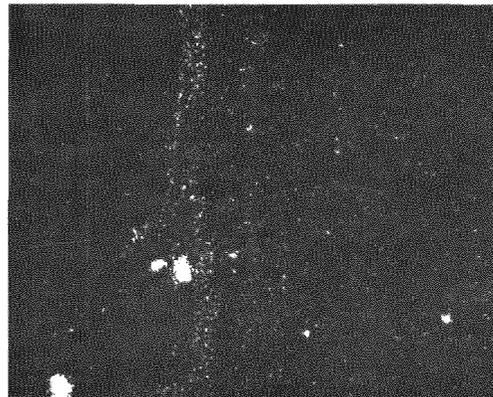
Elektronenrückstreubild



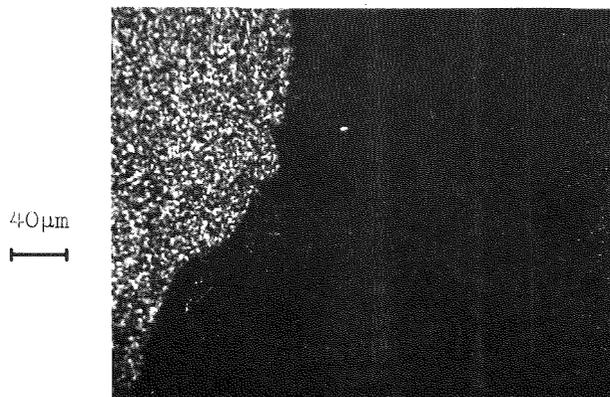
Ti-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile



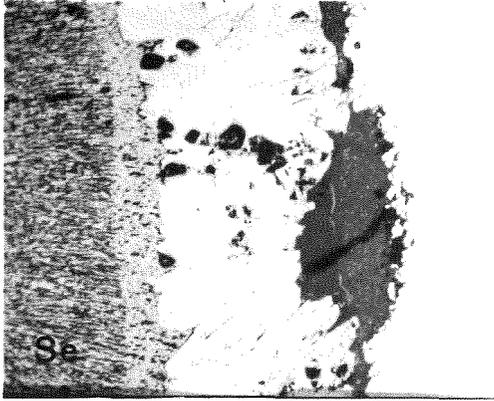
Si-Röntgenstrahlung



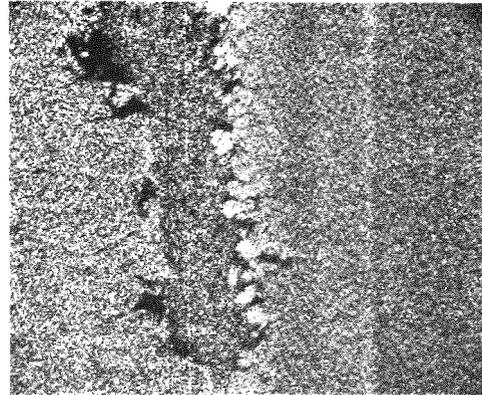
Se-Röntgenstrahlung

Abb. 32

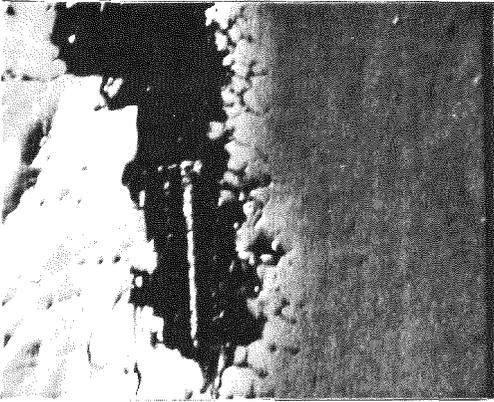
Mikrosonden-Aufnahmen von VTi_3Si_1+Se nach $800^{\circ}C/1000h$



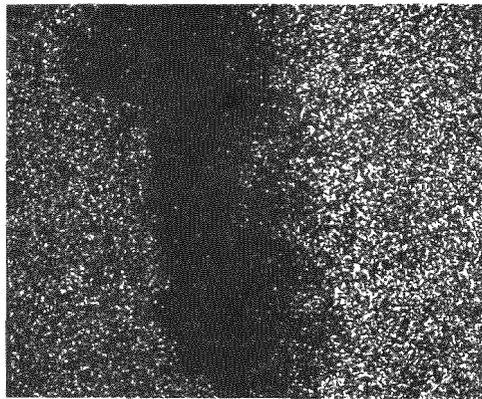
Schliffbildaufnahme



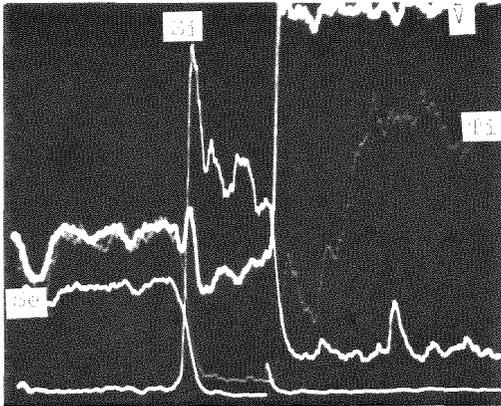
V-Röntgenstrahlung



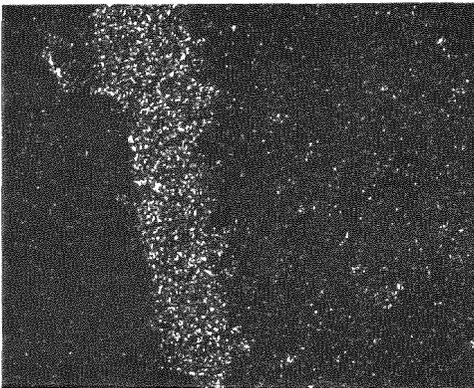
Elektronenrückstreubild



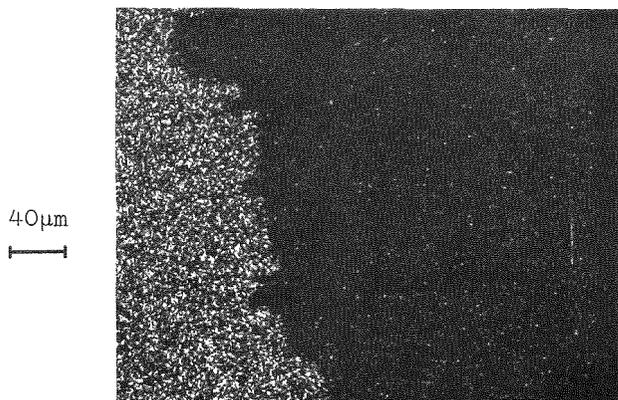
Ti-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile



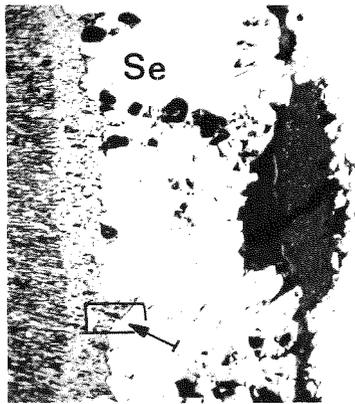
Si-Röntgenstrahlung



Se-Röntgenstrahlung

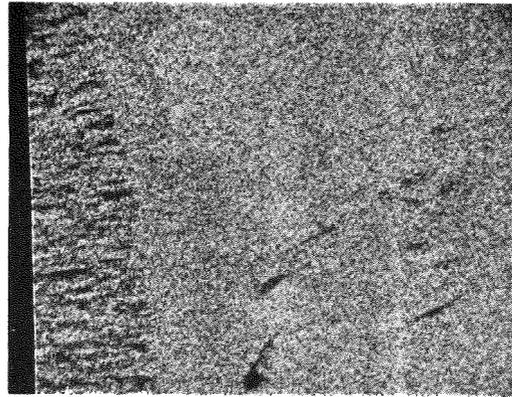
Abb. 33

Mikrosonden-Aufnahmen von VTi_3Si_1+Se nach $900^{\circ}C/1000h$

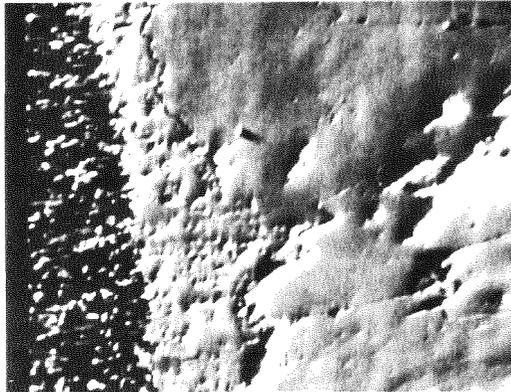


Schliffbildaufnahme

100µm

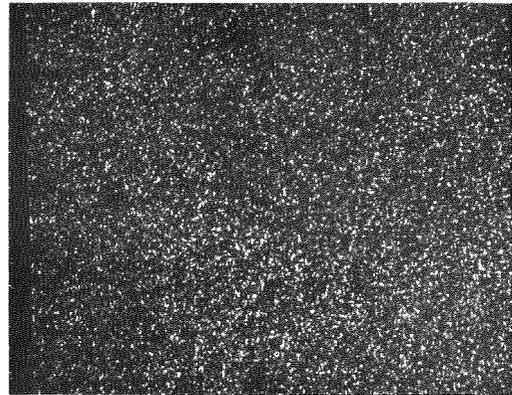


V-Röntgenstrahlung



Elektronenrückstreubild

40µm

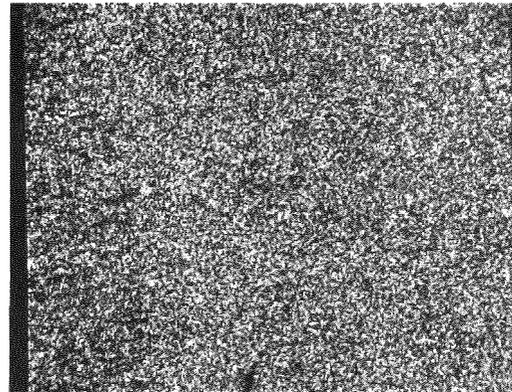


Ti-Röntgenstrahlung



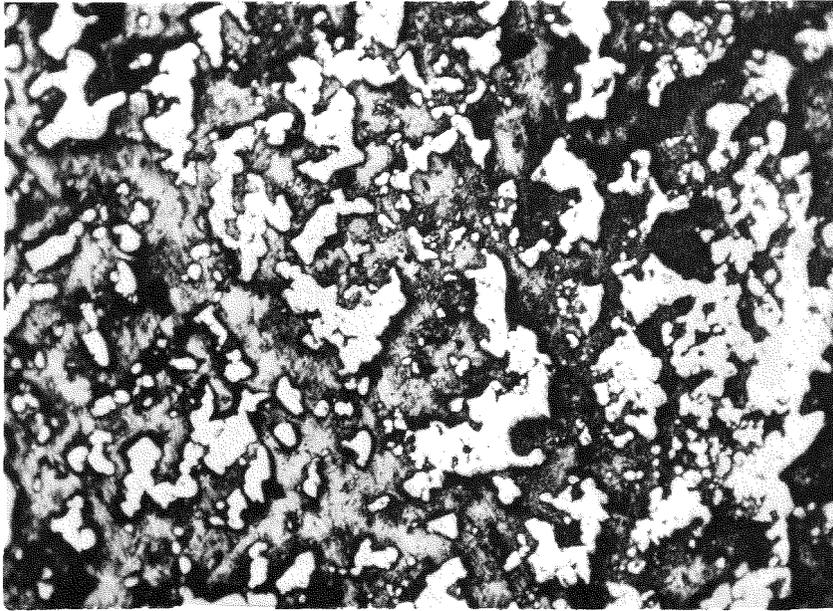
Konzentrationsprofile

40µm



Se-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von VTi₃Sil+Se nach 900°C/1000h (ca. 400µm im Se)

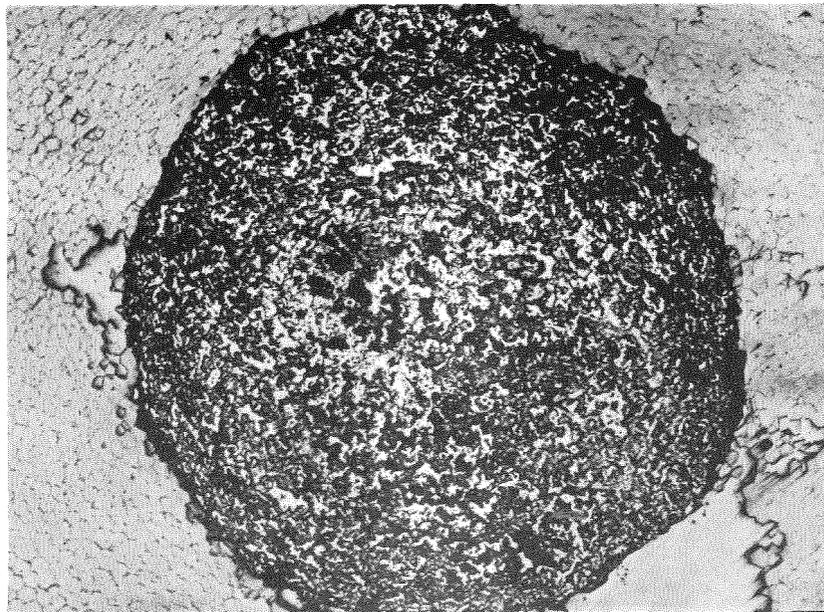


VZr2Cr15+Cs+Se+Te

800°C/1000h

Abb. 35

100µm



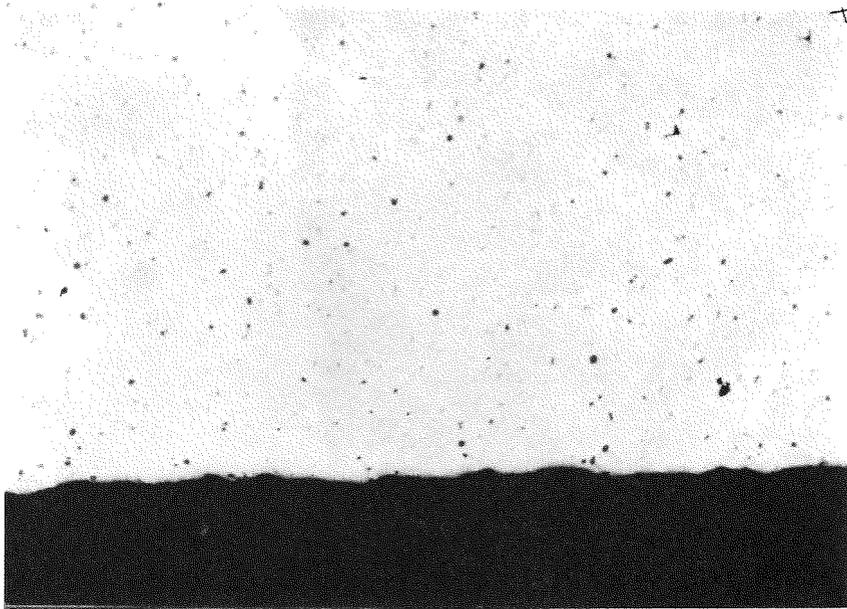
VZr2Cr15+Cs+Se+Te

800°C/1000h

Abb. 36

830µm



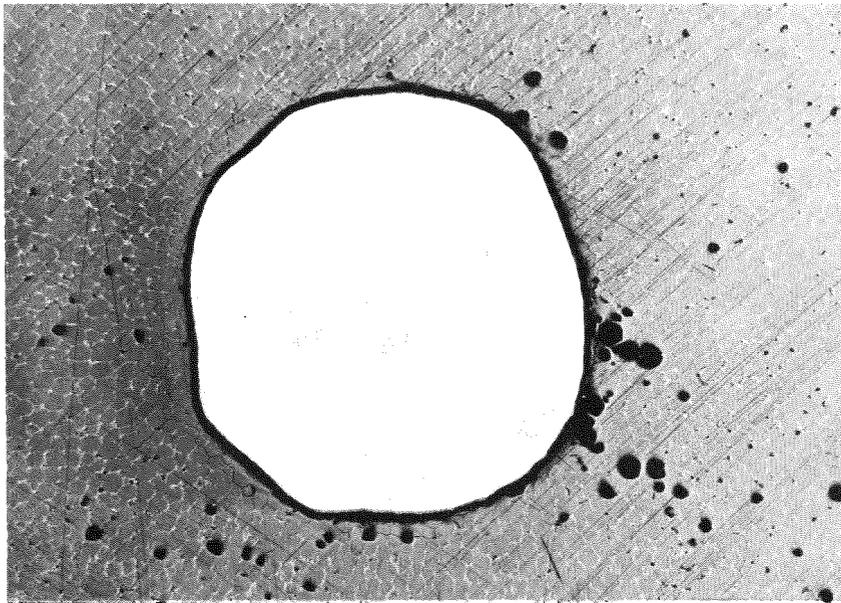


VZr2Cr15+J+Br+Se+Te

800°C/1000h

Abb. 37

50µm



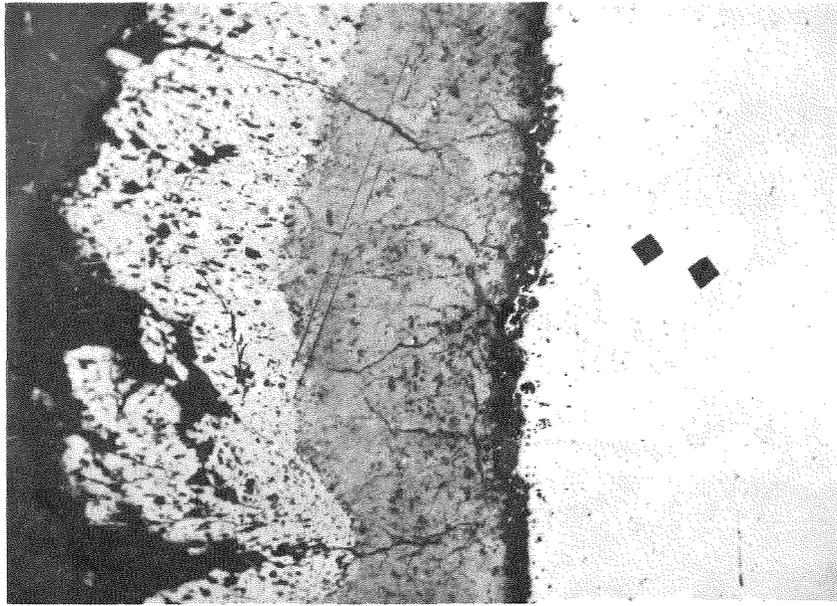
VZr2Cr15+J+Br+Se+Te

800°C/1000h

Abb. 38

830µm



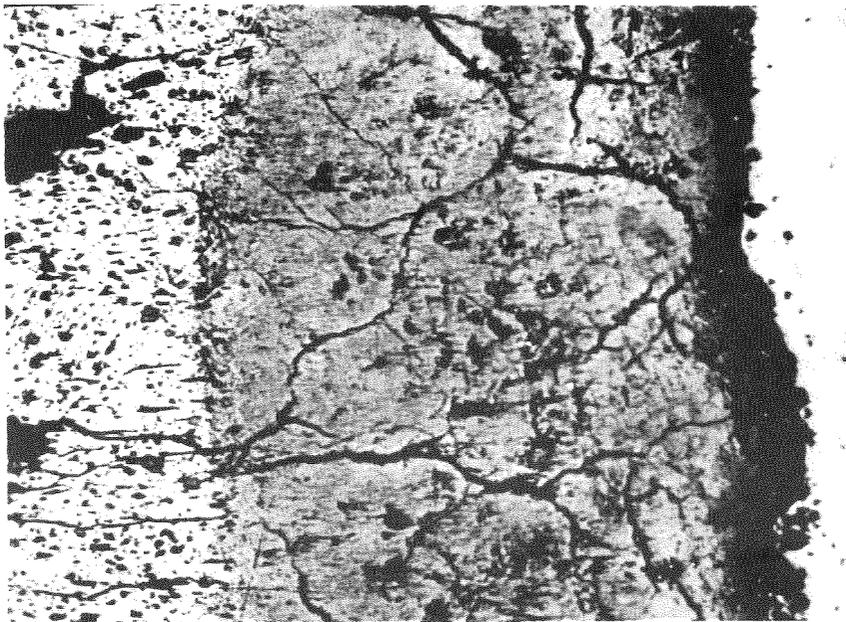


VZr2Cr15+CsJ+Se+Te

800°C/1000h

Abb. 39

100µm



VZr2Cr15+Cs+J+Se+Te

800°C/1000h

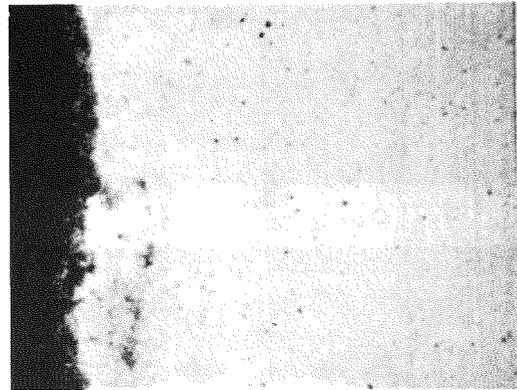
Abb. 40

50µm



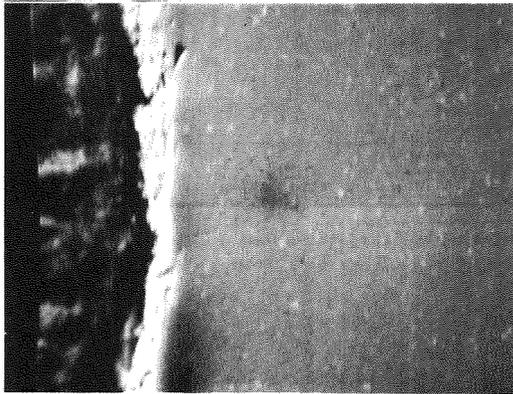


Schliffbildaufnahme

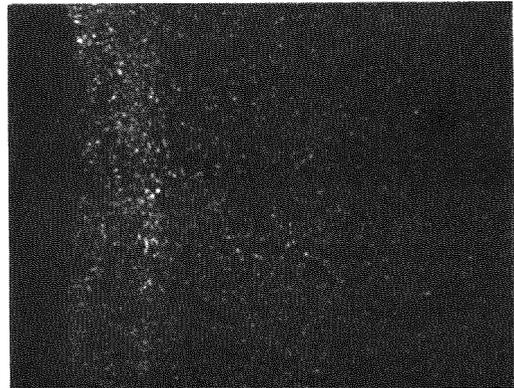


V-Röntgenstrahlung

50µm

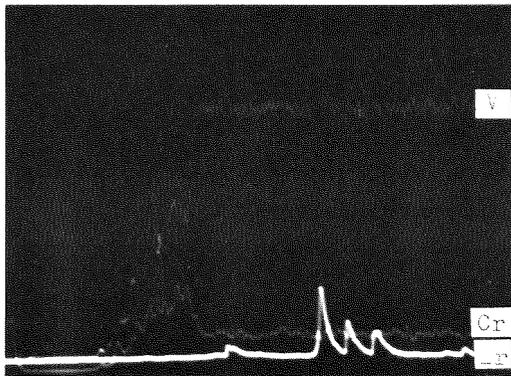


Elektronenrückstreubild

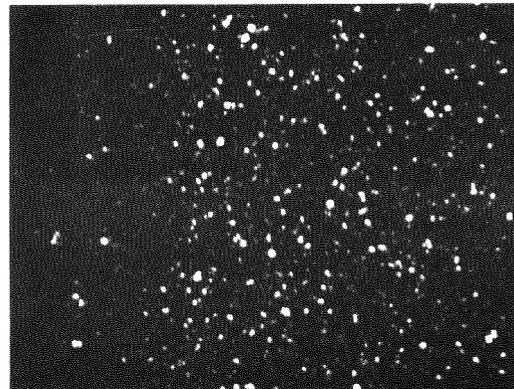


Cr-Röntgenstrahlung

40µm



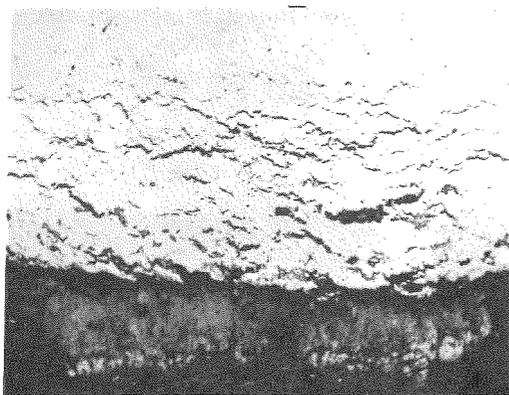
Konzentrationsprofile



Zr-Röntgenstrahlung

40µm

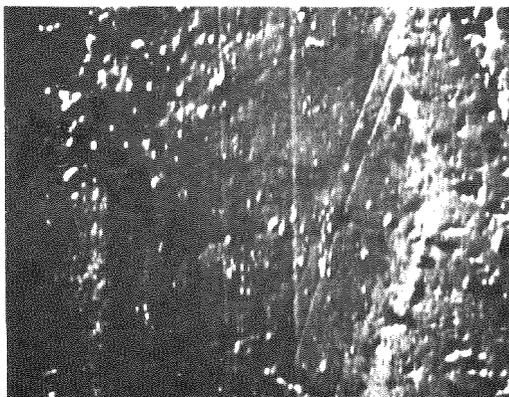
Mikrosonden-Aufnahmen von $VZr_2Cr_{15}+Br+J+Se+Te$ nach $800^{\circ}C/1000h$



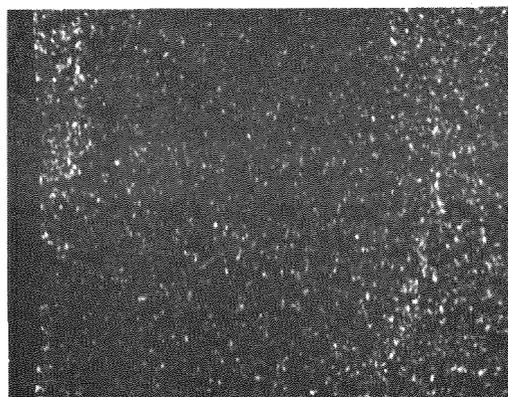
Schliffbildaufnahme



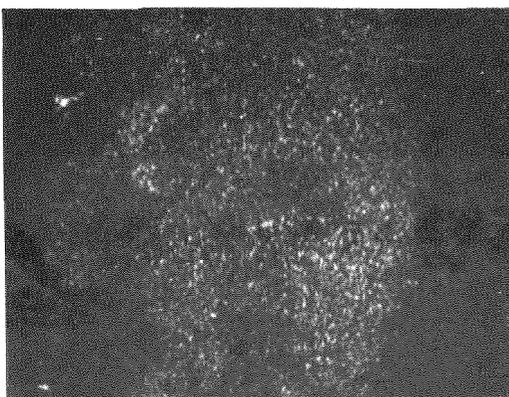
V-Röntgenstrahlung



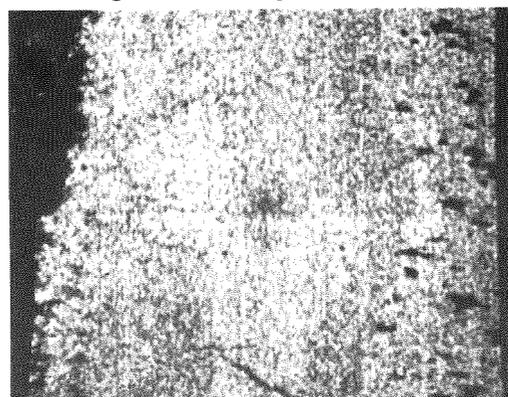
Elektronenrückstreubild



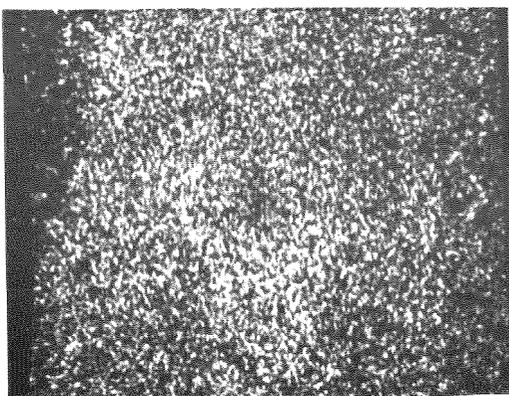
Cr-Röntgenstrahlung



Cs-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

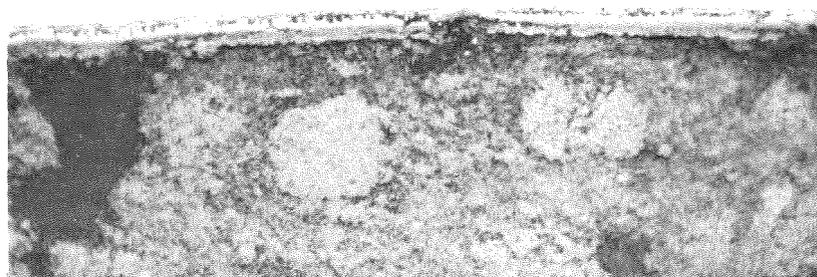


J-Röntgenstrahlung

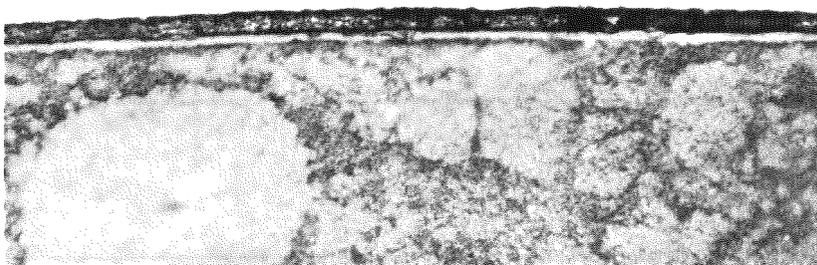


Se-Röntgenstrahlung

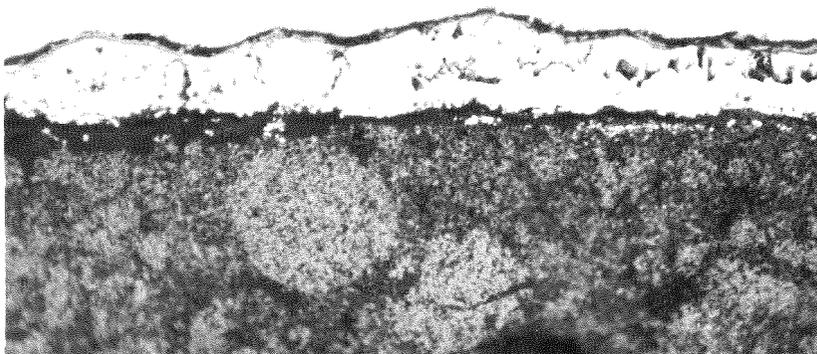
Mikrosonden-Aufnahmen von $VZr_2Cr_{15}+Cs+J+Se+Te$ nach $800^{\circ}C/1000h$
Abb. 42



$\text{VTi}_3\text{Si}_1+\text{UO}_{2.00}+\text{Se}+\text{Te}$ $800^\circ\text{C}/1000\text{h}$
sim.Abbr.10 At.% 20 μm  Abb. 43



$\text{VTi}_3\text{Si}_1+\text{UO}_{2.00}+\text{CsJ}+\text{Se}+\text{Te}$ $800^\circ\text{C}/1000\text{h}$
sim.Abbr.10 At.% 20 μm  Abb. 44



$\text{VTi}_3\text{Si}_1+\text{UO}_{2.04}+\text{CsJ}+\text{Se}+\text{Te}$ $800^\circ\text{C}/1000\text{h}$
sim.Abbr.10 At.% 20 μm  Abb. 45

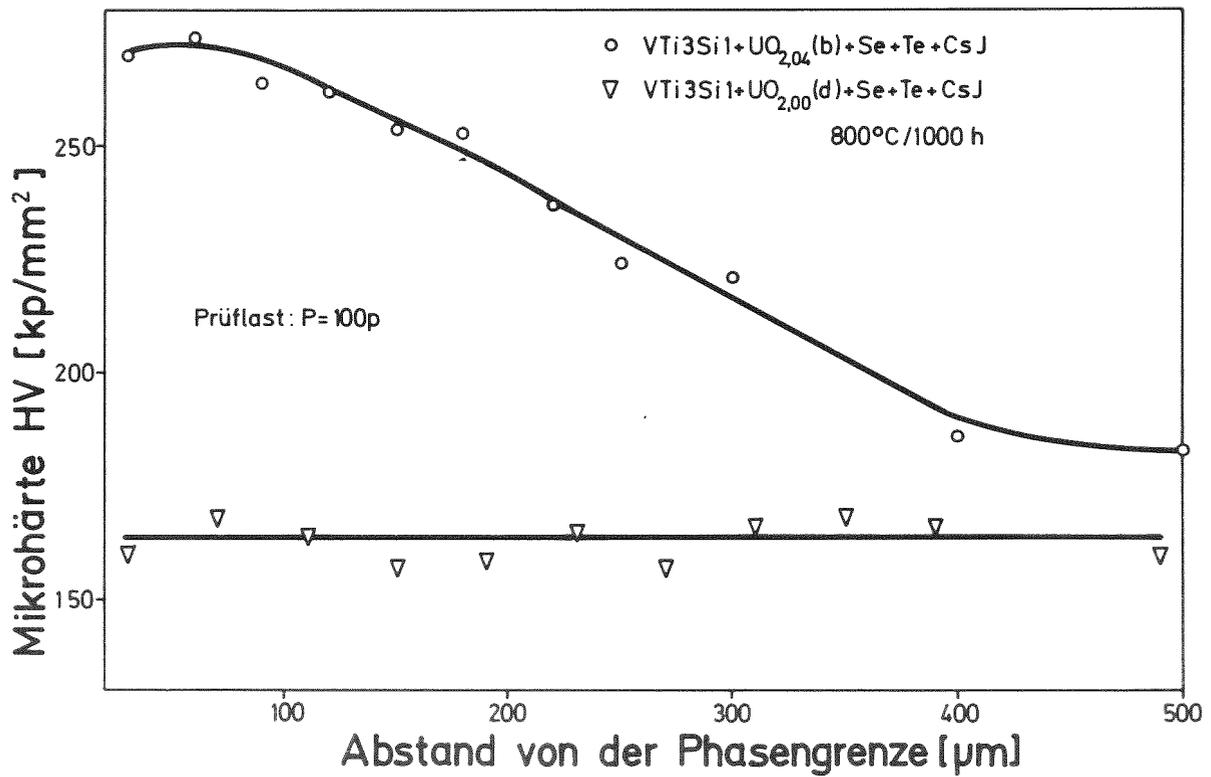
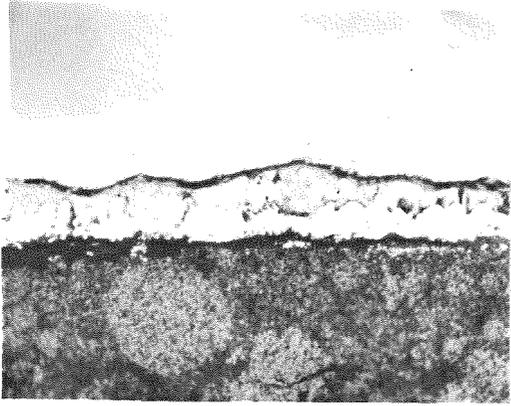
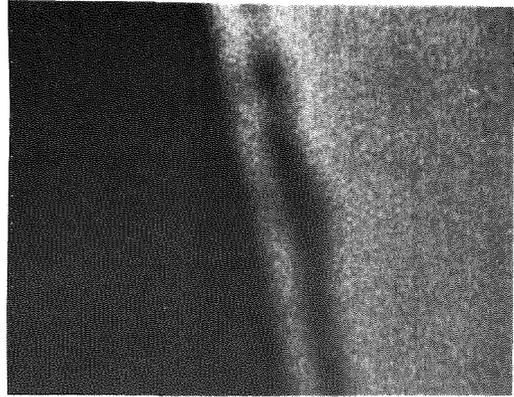


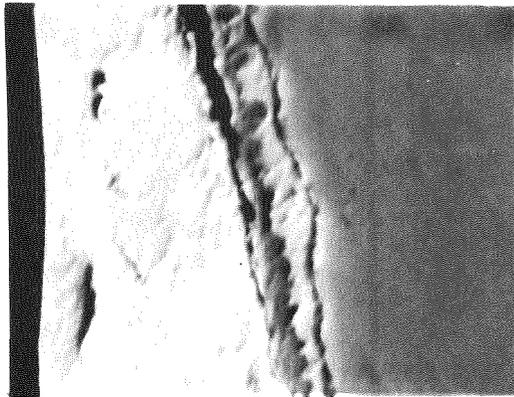
Abb. 46 Mikrohärte von VTi₃Si₁ nach Verträglichkeitsglühungen mit UO_{2.00} + Se + Te + CsJ und UO_{2.04} + Se + Te + CsJ bei 800°C/1000 h



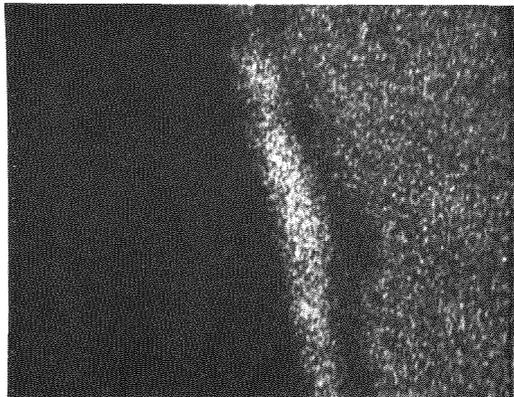
Schliffbildaufnahme



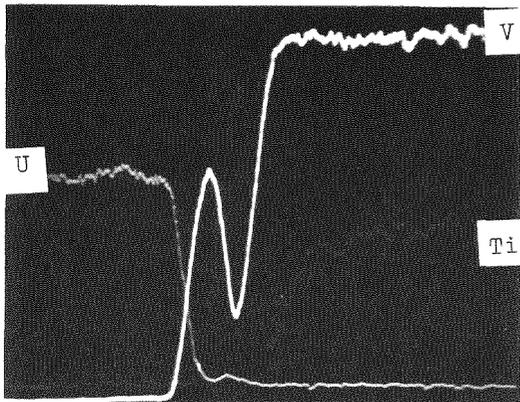
V-Röntgenstrahlung



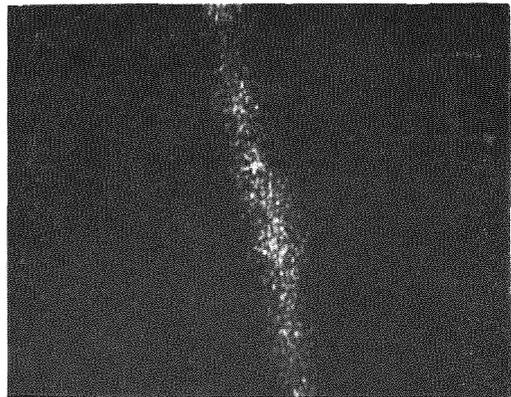
Elektronenrückstreubild



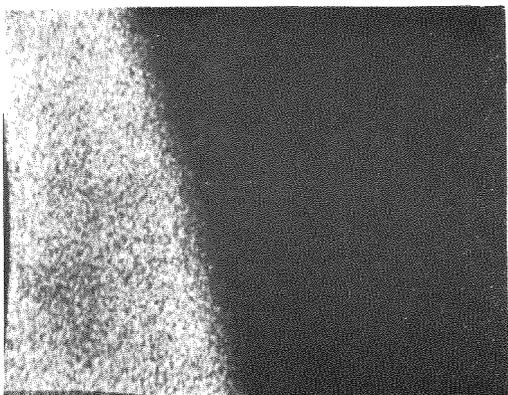
Ti-Röntgenstrahlung



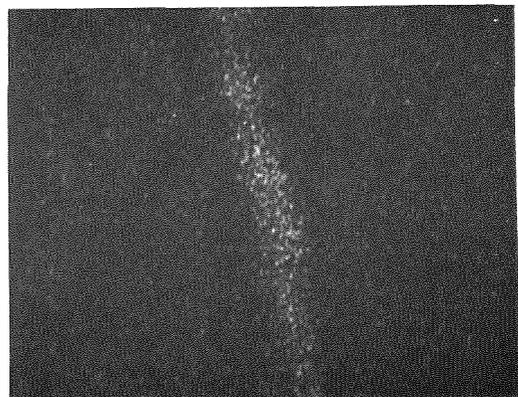
Konzentrationsprofile



Te-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung

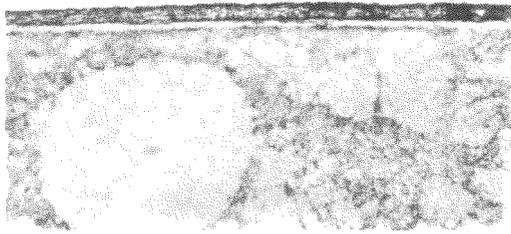


J-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von $\text{VTi}_3\text{Si}_2 + \text{UO}_{2.04} + \text{CsJ} + \text{Se} + \text{Te}$ nach $800^\circ\text{C}/1000\text{h}$

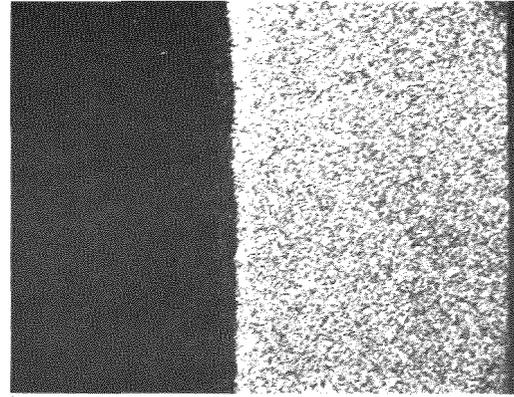
Abb. 47

simulierter Abbrand 10 At.%

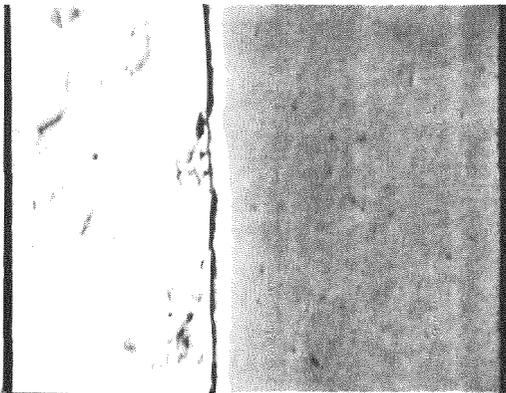


Schliffbildaufnahme

20µm

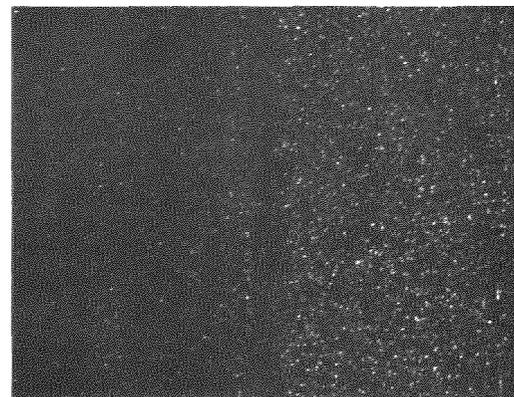


V-Röntgenstrahlung

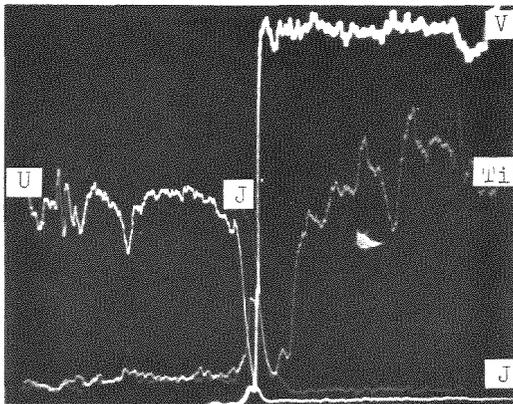


Elektronenrückstreubild

40µm



Ti-Röntgenstrahlung

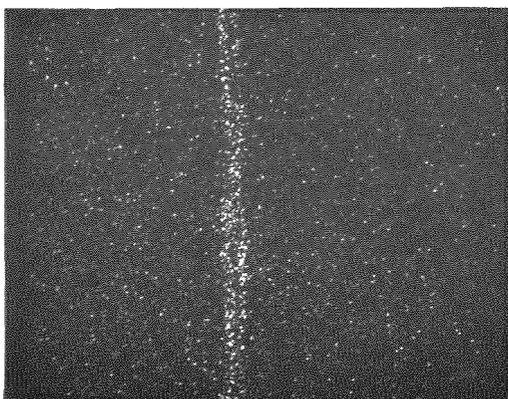


Konzentrationsprofile

40µm



Si-Röntgenstrahlung



J -Röntgenstrahlung

40µm

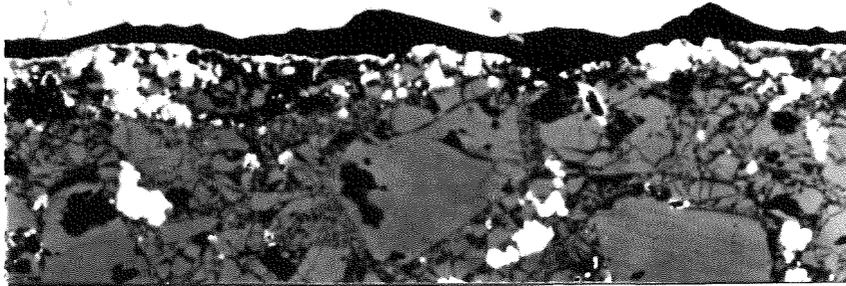


Te-Röntgenstrahlung

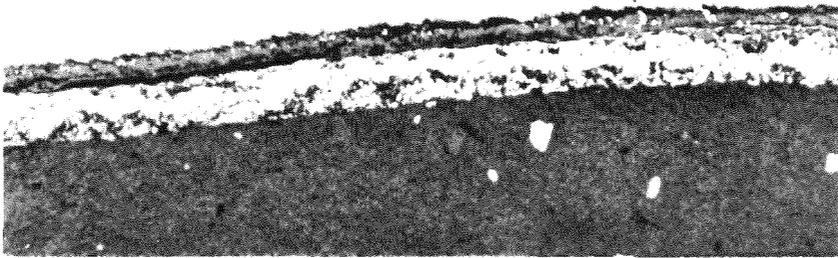
Mikrosonden-Aufnahmen von $\text{VTi}_3\text{Si}_2 + \text{UO}_{2.00} + \text{CsJ} + \text{Se} + \text{Te}$ nach $800^\circ\text{C}/1000\text{h}$

Abb. 48

simulierter Abbrand 10 At.%



VTi₃Sil+UO_{2.00}+Te+Se+Cs+CsI+Mo+Ru (10 At % Abbr.)
Abb.: 49 ─── 20 μm 800°C/1000h



VTi₃Sil+UO_{2.08}+Te+Se+Cs+CsI+Mo+Ru (10 At.% Abbr.)
Abb.: 50 ─── 20 μm 800°C/1000h



VTi₃Sil+UO_{2.08}+Te+Se+Cs+CsI+Mo+Ru (20 At % Abbr.)
Abb.: 51 ─── 40 μm 800°C/1000h

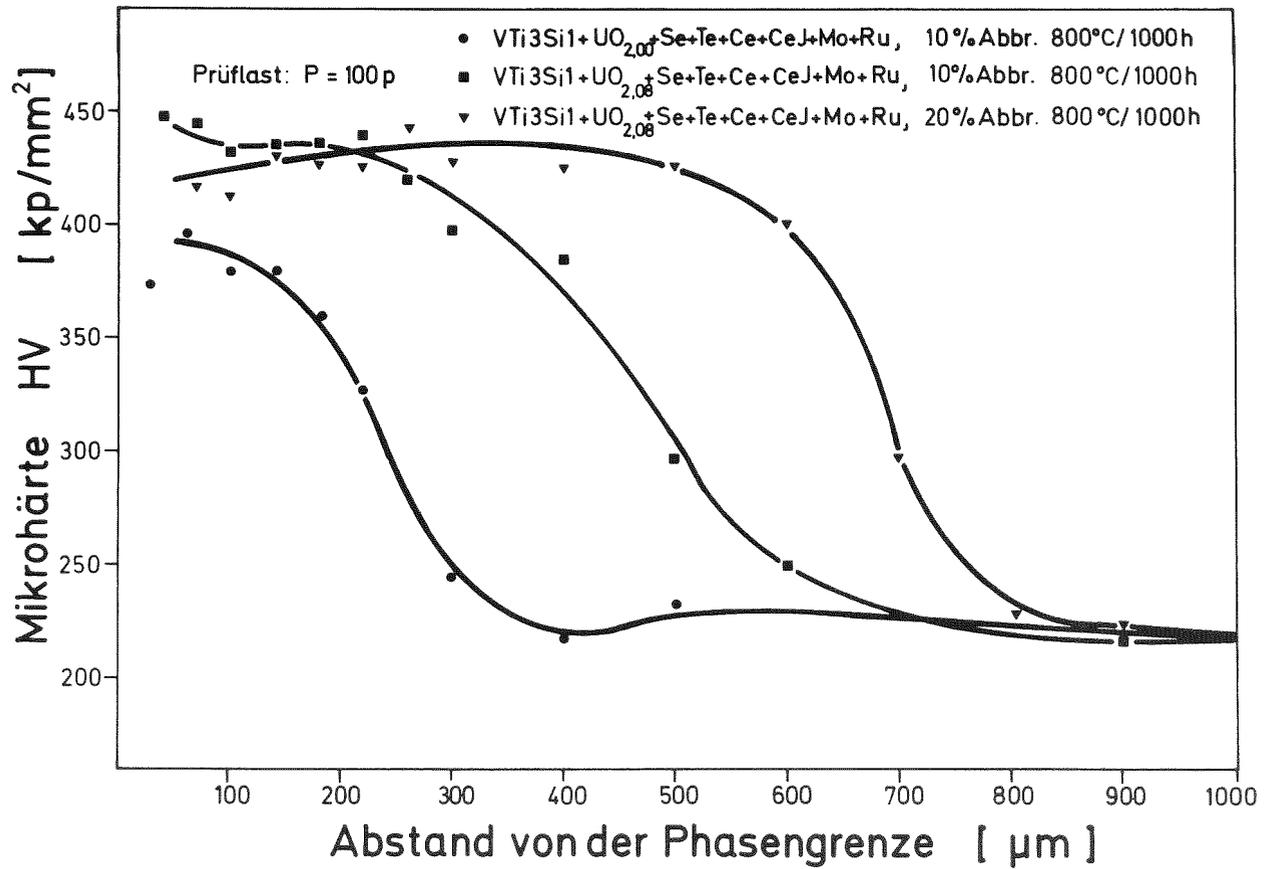
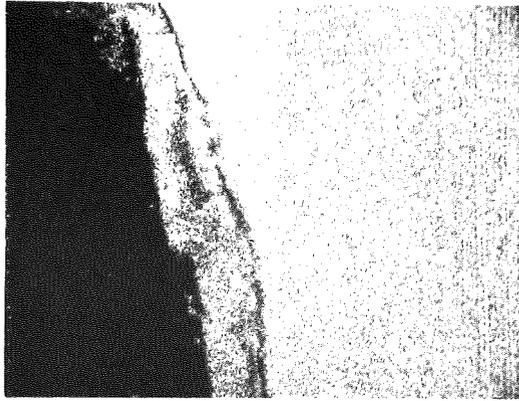
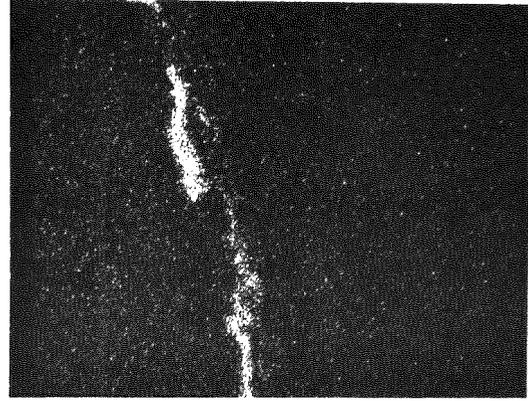


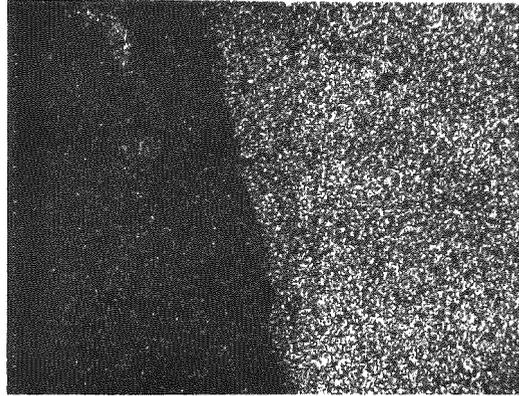
Abb. 52 Mikrohärte von VTi_3Si_1 nach Verträglichkeitsglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen bei 800°C/1000h



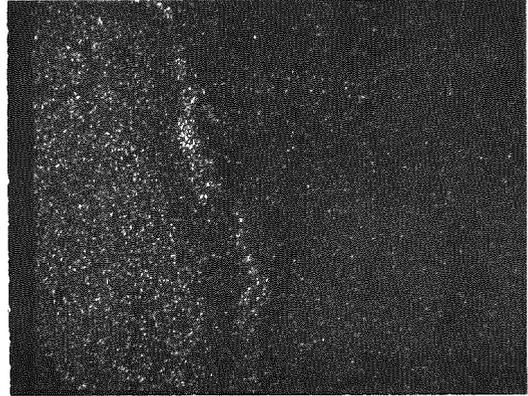
V-Röntgenstrahlung



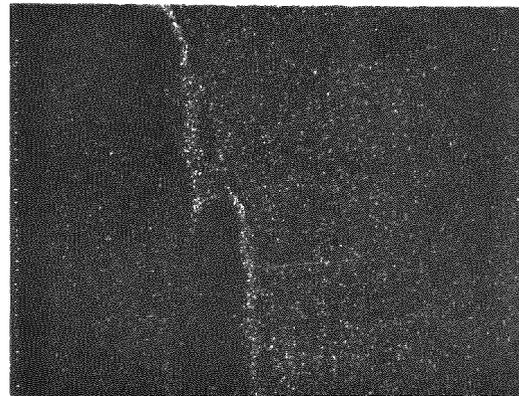
Te-Röntgenstrahlung



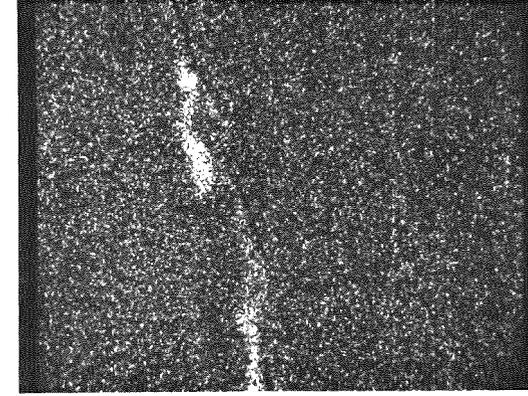
Ti-Röntgenstrahlung



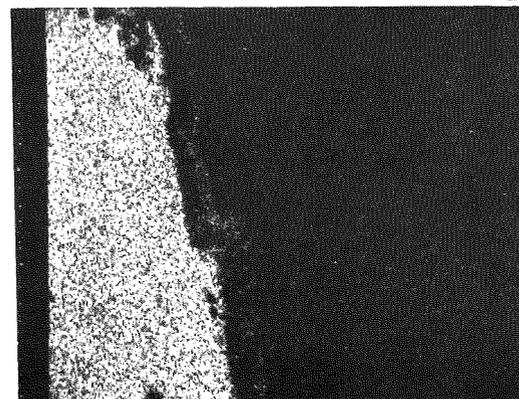
Cs-Röntgenstrahlung



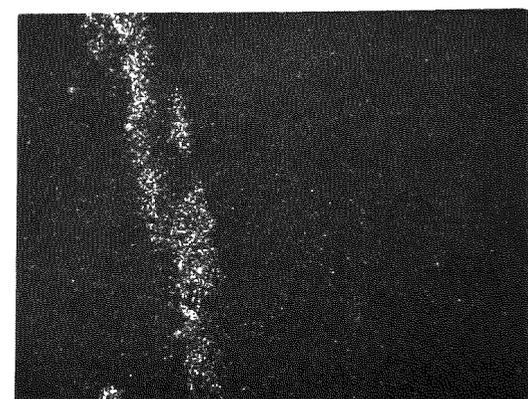
Si-Röntgenstrahlung



J-Röntgenstrahlung

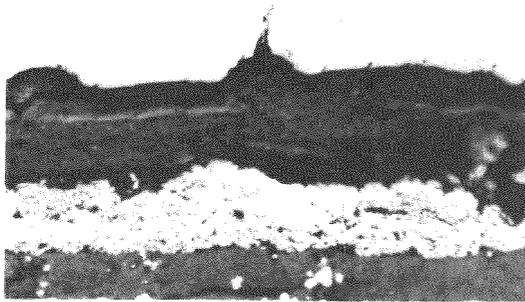


U-Röntgenstrahlung

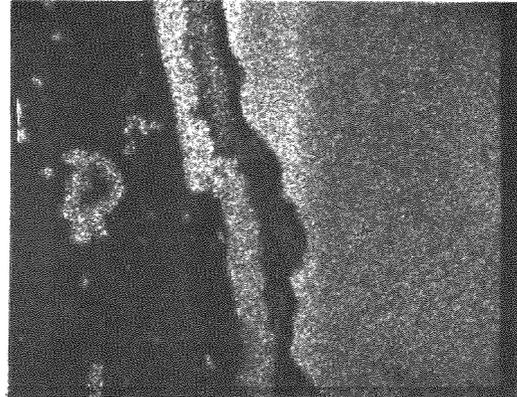


Mo-Röntgenstrahlung

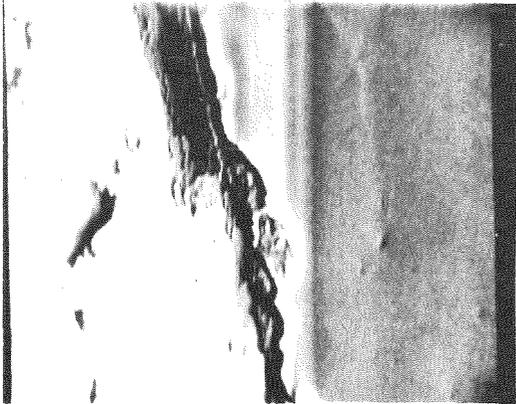
Abb.:53 Mikrosonden-Aufnahmen von $\text{VTi}_3\text{Si}_2\text{UO}_{2.08} + \text{Se} + \text{Te} + \text{Cs} + \text{CsJ} + \text{Mo} + \text{Ru}$ (10% Abbr.)
800°C/1000h



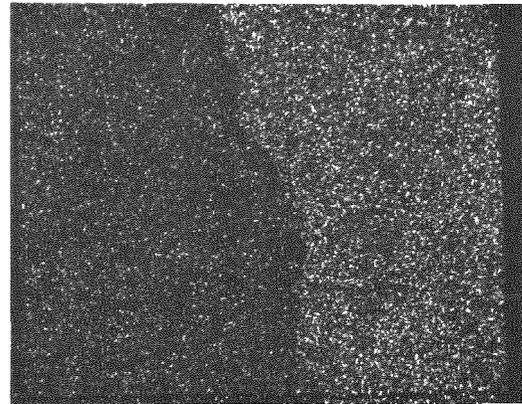
Schliffbildaufnahme



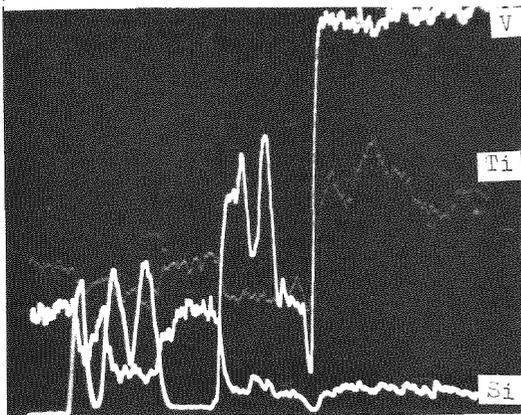
V-Röntgenstrahlung



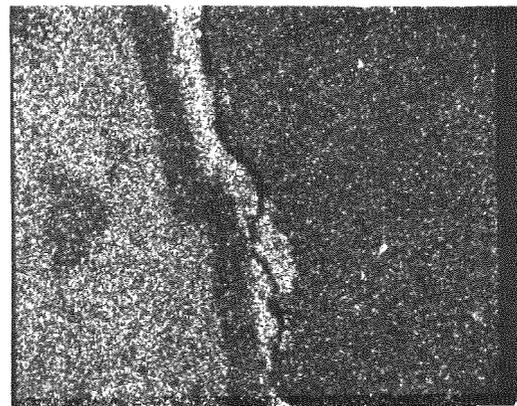
Elektronenrückstreubild



Ti



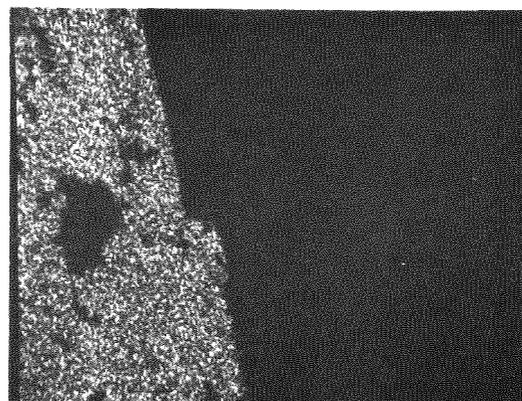
Konzentrationsprofile



Si

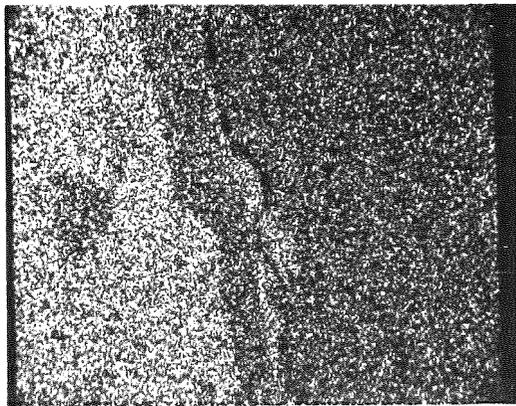


Ru

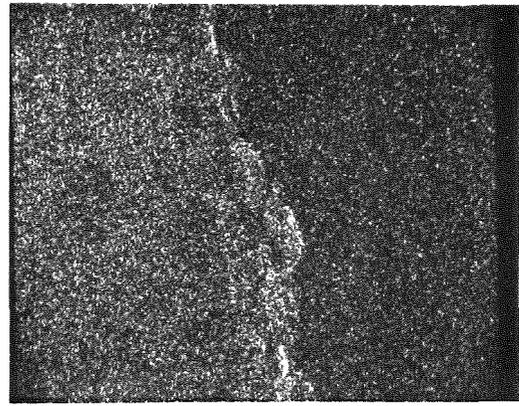


U

Abb. 53a $\text{VTi}_3\text{Si}_2 + \text{UO}_{2.08} + \text{Se} + \text{Te} + \text{Cs} + \text{CsJ} + \text{Mo} + \text{Ru}$ (sim. Abbr. 20At%) $800^\circ\text{C}/1000\text{h}$

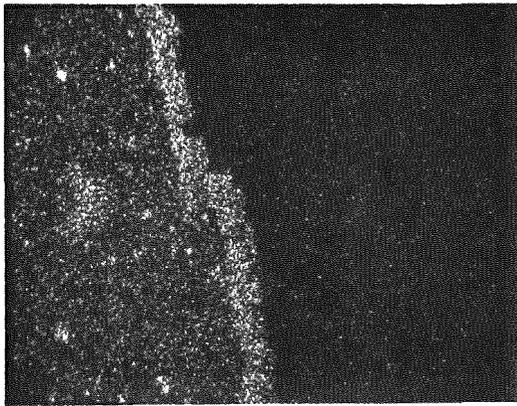


40µm
|

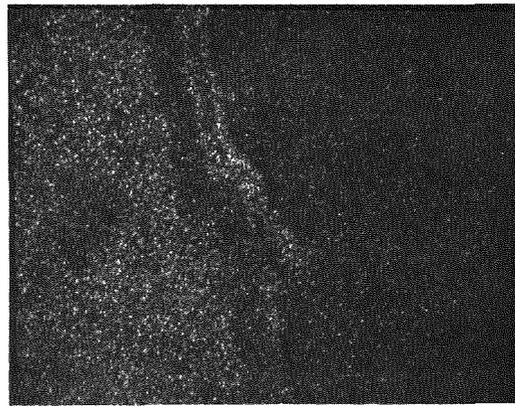


Te-Röntgenstrahlung

Cs



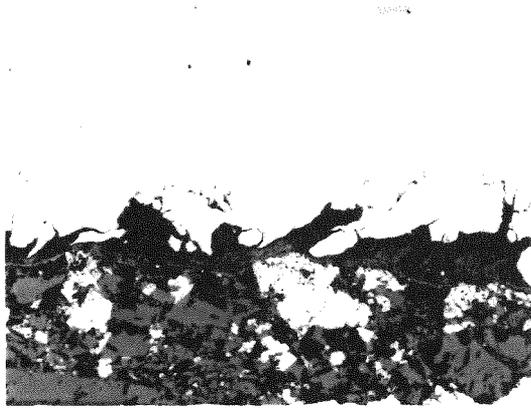
40µm
|



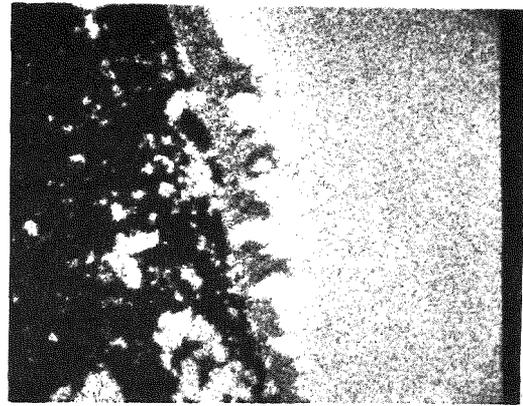
Mo

J

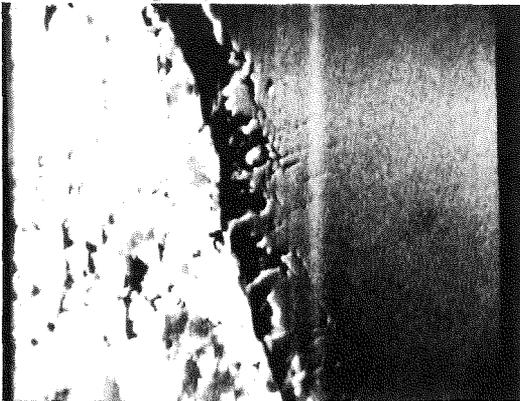
Abb. 53a Fortsetzung



Schliffbildaufnahme



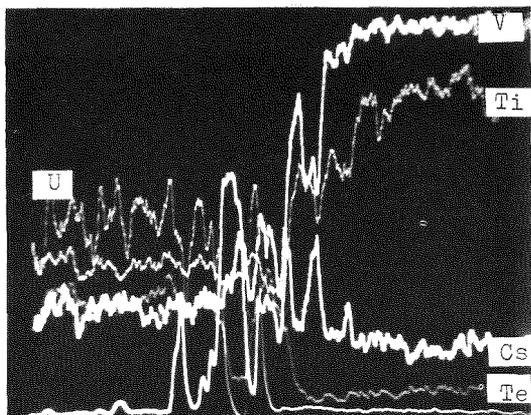
V-Röntgenstrahlung



Elektronenrückstreubild



Ti



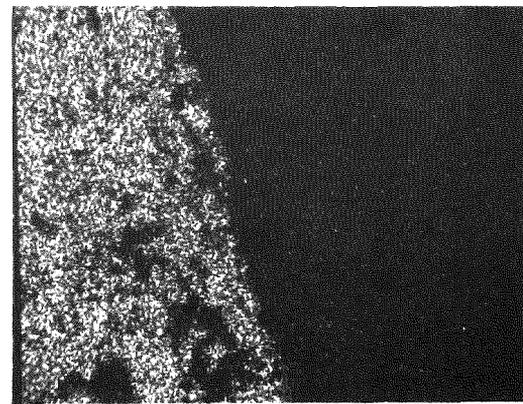
Konzentrationsprofile



Si

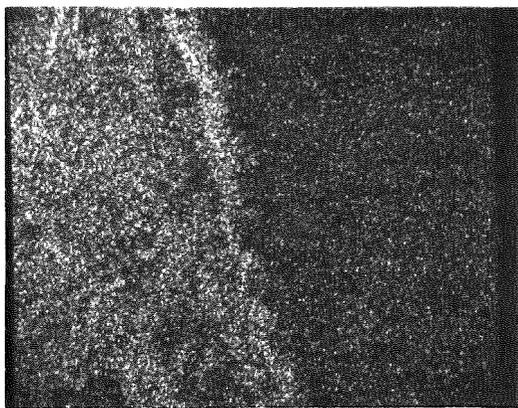


Ru

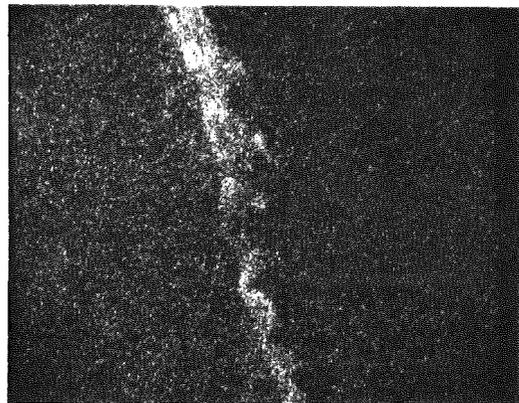


U

Abb. 53b $VTi_3Si_1+UO_{2.00}+Se+Te+Cs+CsJ+Mo+Ru$ (sim. Abbr. 20At%) 800°C/1000h

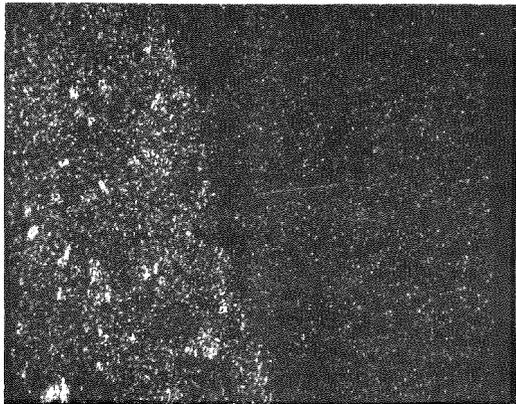


40µm
|-----|

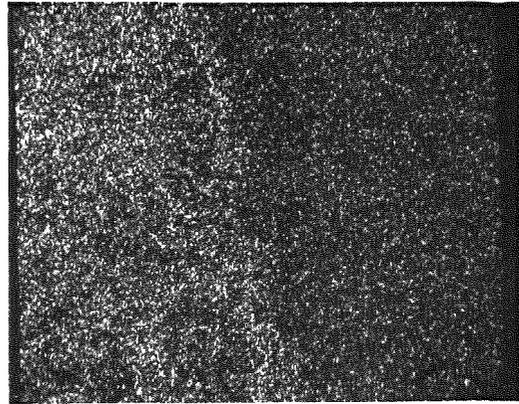


Te-Röntgenstrahlung

Cs



40µm
|-----|



Mo

J

Abb. 53b Fortsetzung

Blatt 2

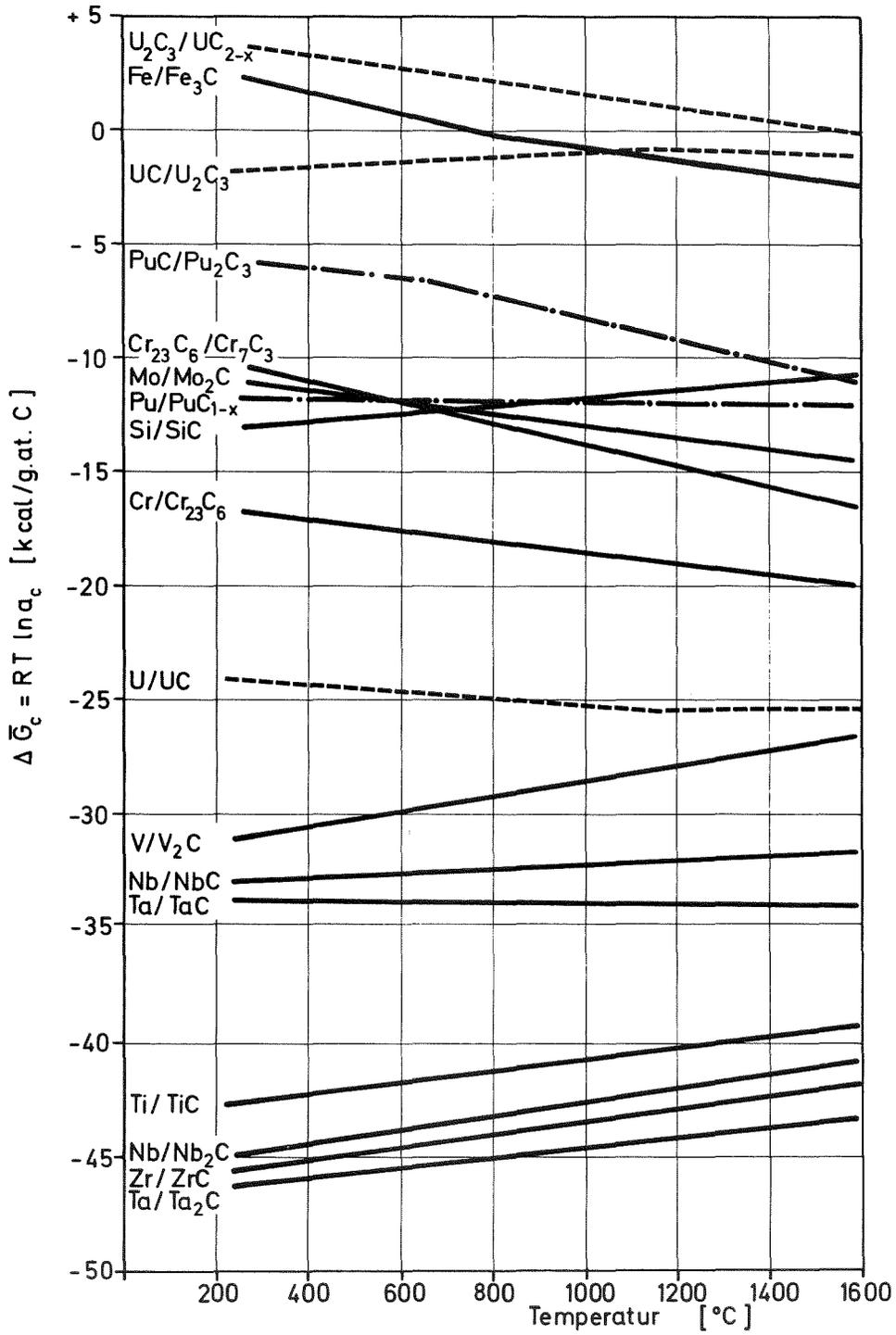


Abb. 54 Kohlenstoffpotential von Metall-Metallkarbid-Systemen

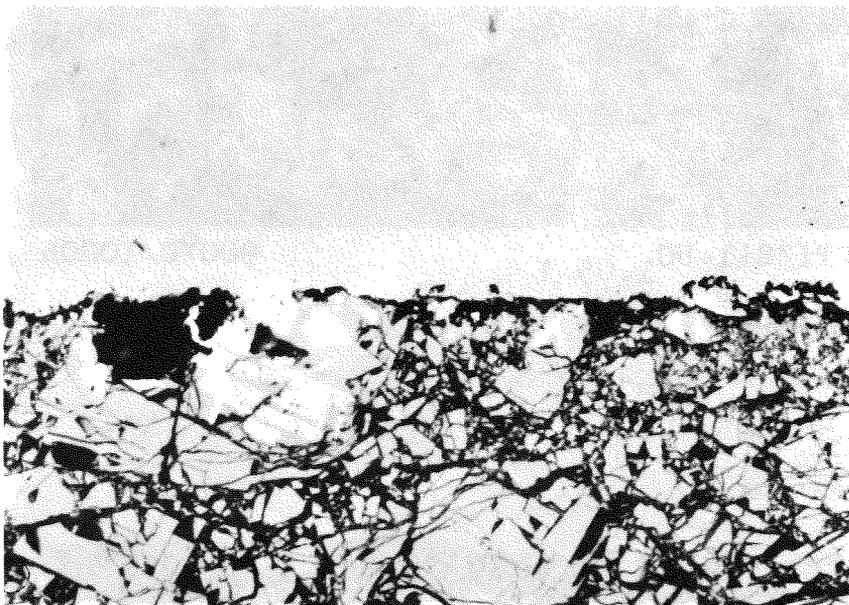


$\text{VTi}_3\text{SiI}+\text{UC}_{\text{I.05}}$,

700°C/5000h

Abb. : 55

20µm



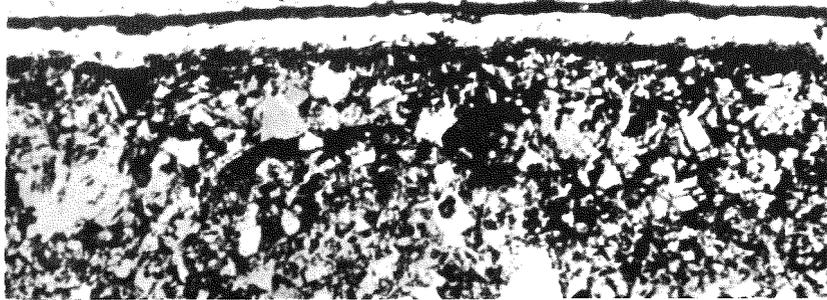
$\text{VTi}_3\text{SiI}+\text{UC}_{\text{I.05}}$,

800°C/1000h

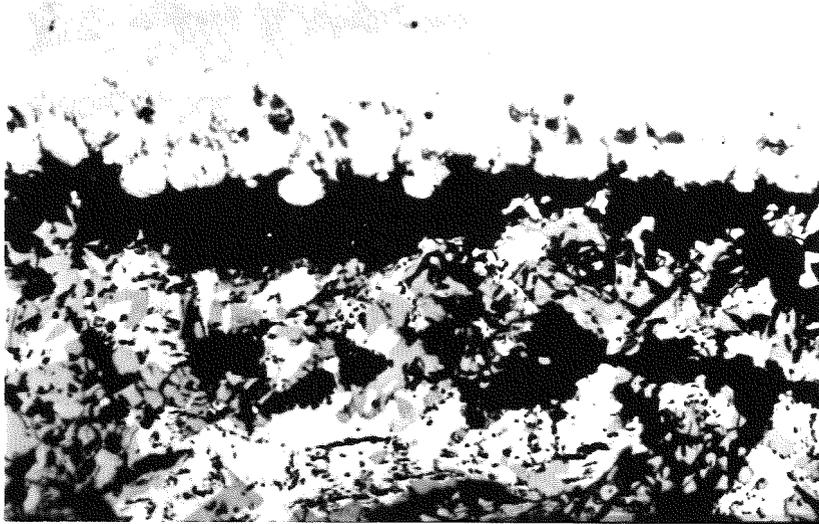
Abb. : 55a

20µm





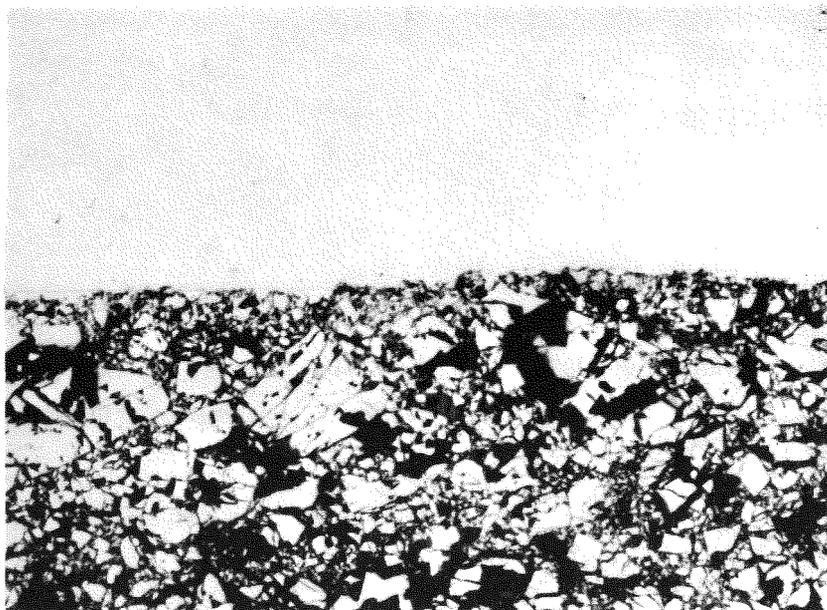
VZr₂Cr₁₅+UC_{1.05} , 900°C/1000h
Abb.:56 20µm |—|



VTi₃Si₁+UC_{1.05} , 900°C/1000h
Abb.:57 20µm |—|



VTi₃Si₁+UC_{1.00} , 900°C/1000h
Abb.:57a 20µm |—|

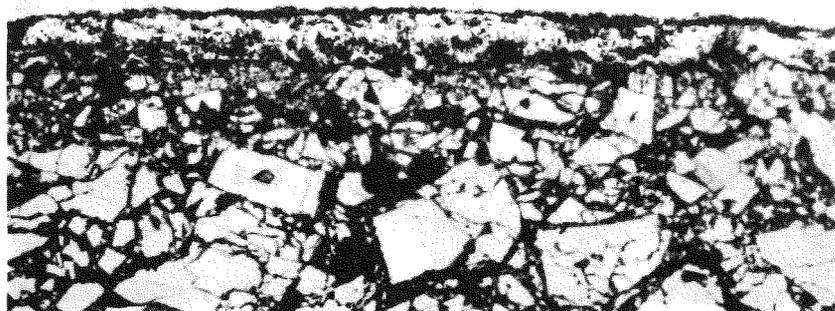


$\text{VTi}_3\text{Si}_1+\text{UC}_{1+x}+\text{Te}+\text{Se}$ (10 At % Abbr.)

Abb.: 58

20 μm
┌───┐

800°C/1000h



$\text{VTi}_3\text{Si}_1+\text{UC}_{1+x}+\text{Te}+\text{Se}+\text{Cs}+\text{CsI}$ (10 At. % Abbr.)

Abb.: 59

20 μm
┌───┐

800°C/1000h

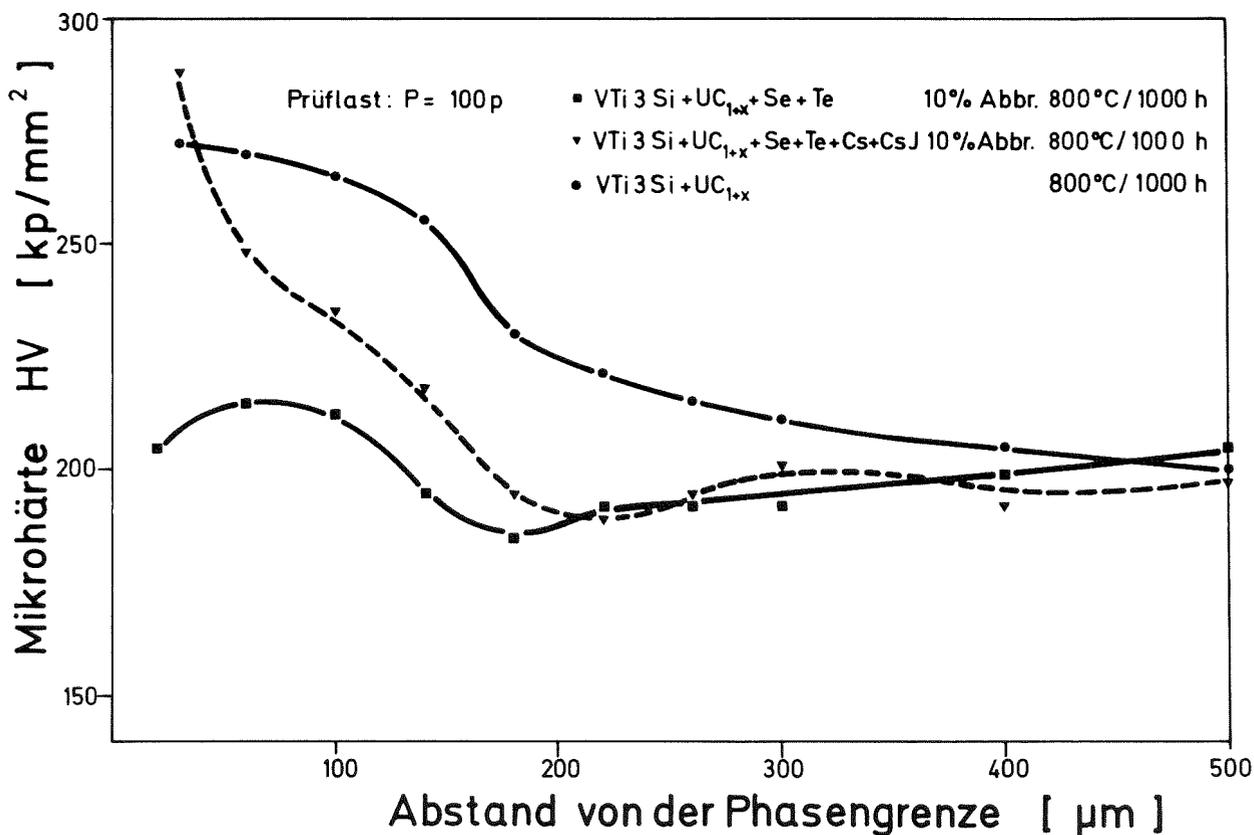
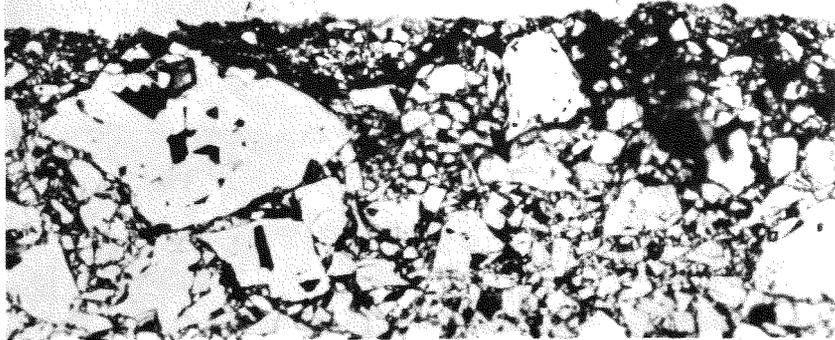
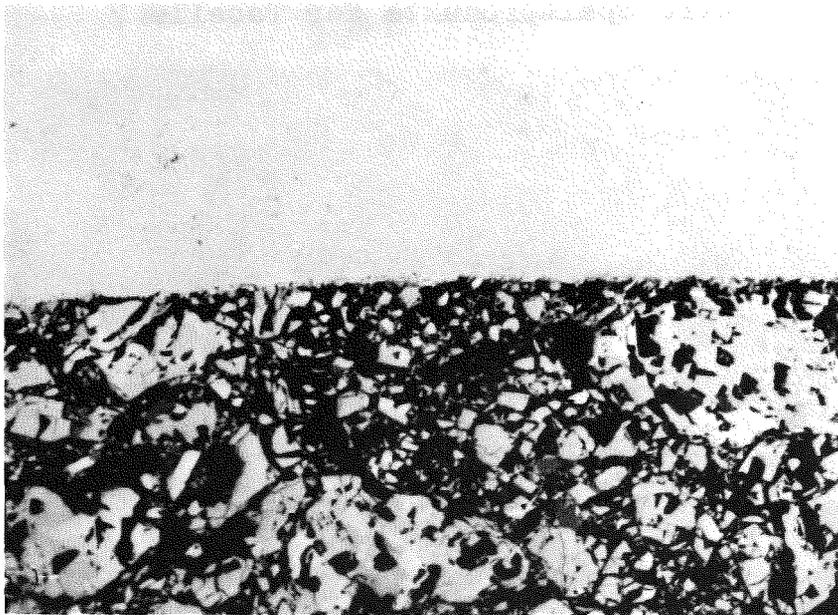


Abb. 60 Mikrohärte von VTi₃Si nach Verträglichkeitsglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen bei 800°C/1000h



$\text{VTi}_3\text{Si}_{1+x} + \text{UC}_{1+x} + \text{SP}$ (10 At % Abbr.)

Abb.: 61 \longleftrightarrow 20 μm 800°C/1000h
SP = alle Spaltprodukte der Tabelle 7

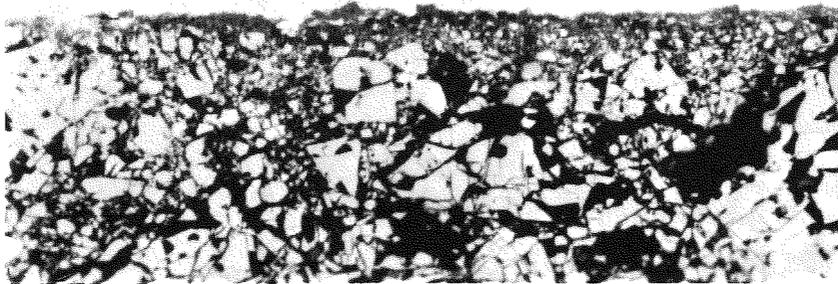


$\text{VTi}_3\text{Si}_{1+x} + \text{UC}_{1+x} + \text{SP}$ (20 At. % Abbr.)

Abb.: 62 \longleftrightarrow 20 μm 800°C/1000h
SP = alle Spaltprodukte der Tabelle 7

(Ba, Mo, Ru, Rh, Pd, Ce, Nd, Zr, Nb, Y, Te, Se, Cs, CsJ)

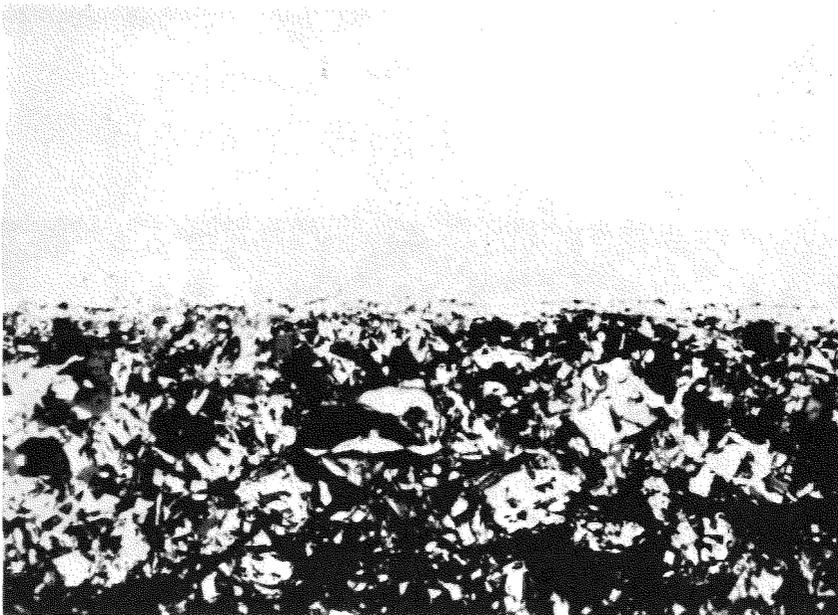
$\text{UC}_{1+x} + \text{SP}$ geschmolzen und homogenisiert
(1400°C/68h)



VTi₃Si₁+UC_{1+x}+SP (10 At. % Abbr.)

Abb.: 63 ─── 20 μm 900°C/1000h

SP = alle Spaltprodukte der Tabelle 7



VTi₃Si₁+UC_{1+x}+SP (20 At % Abbr.)

Abb.: 64 ─── 20 μm 900°C/1000h

SP = alle Spaltprodukte der Tabelle 7

(Ba, Mo, Ru, Rh, Pd, Ce, Nd, Zr, Nb, Y, Te, Se, Cs, CsI)

UC_{1+x}+Sp geschmolzen und
homogenisiert (1400°C/68h)

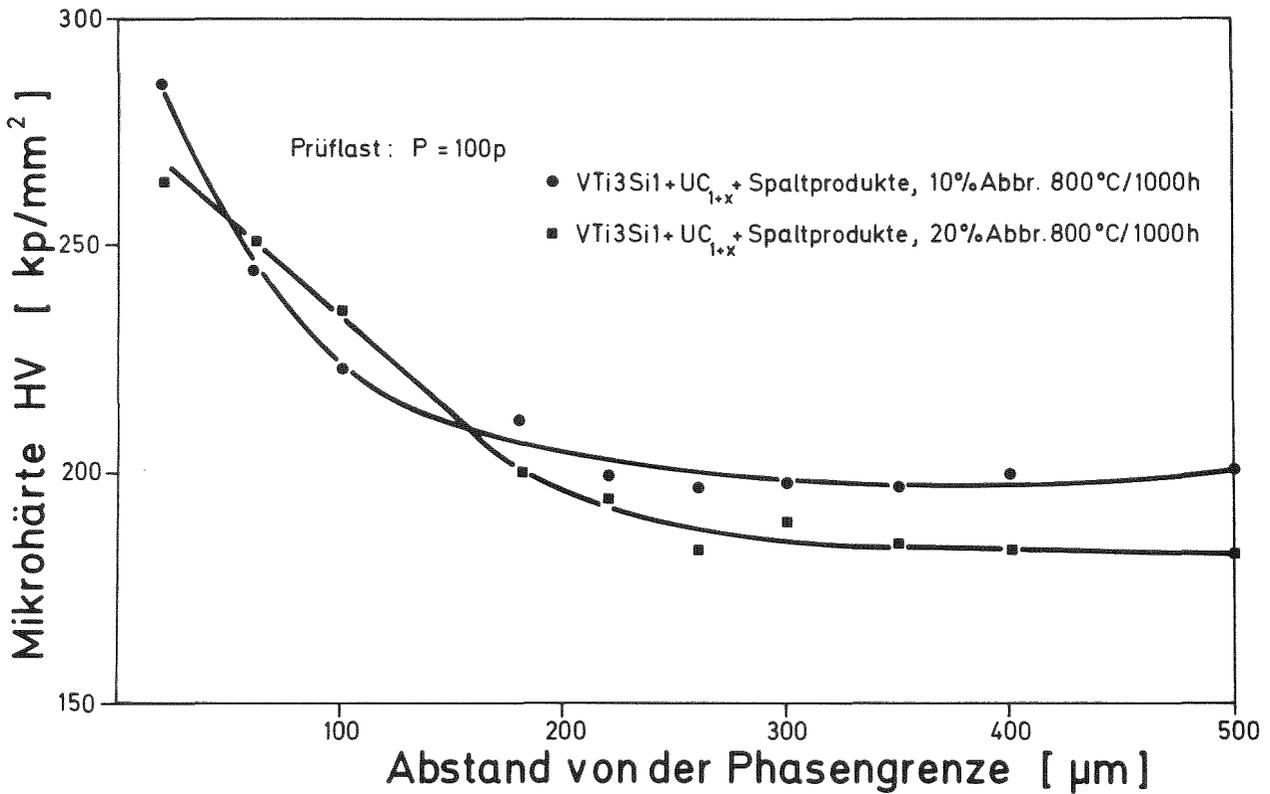


Abb. 65 Mikrohärte von VTi₃Si₁ nach Verträglichkeitsglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen bei 800°C/1000h

(Spaltproduktzusammensetzung siehe Tabelle 7)

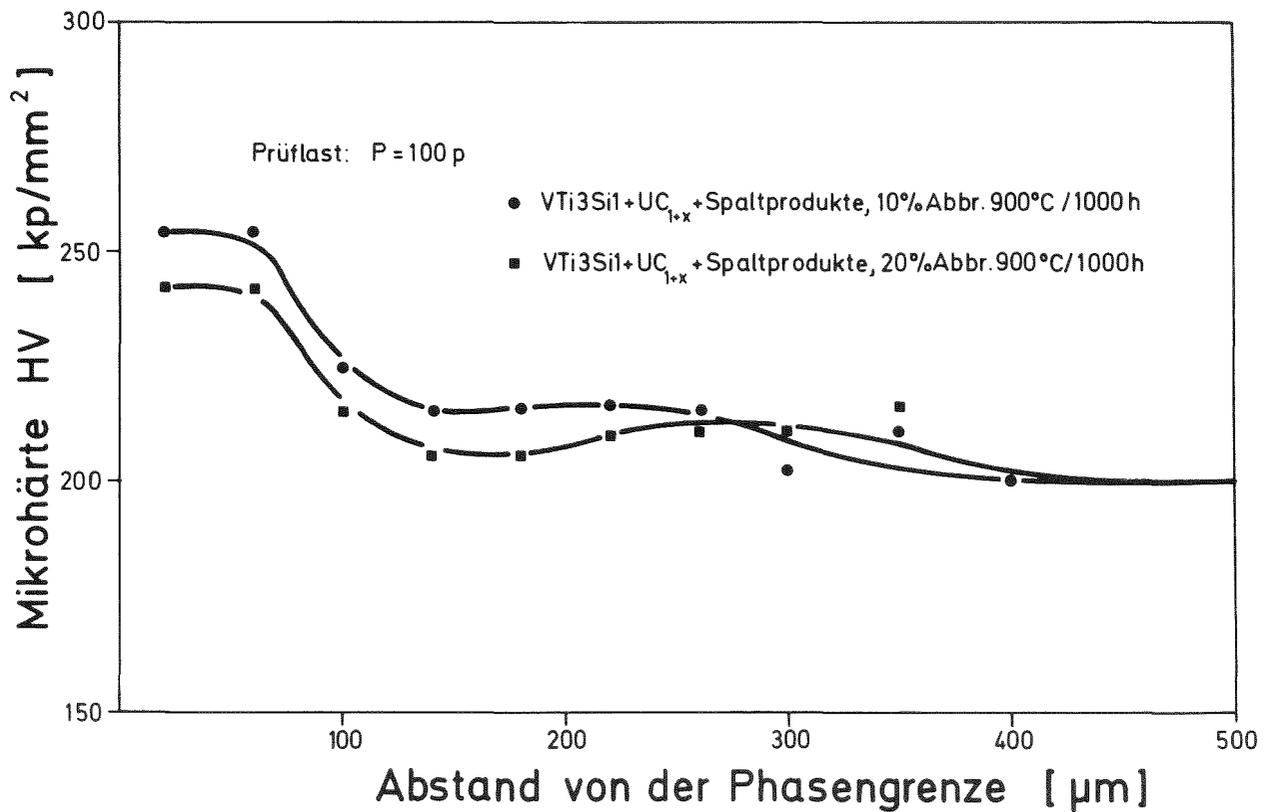
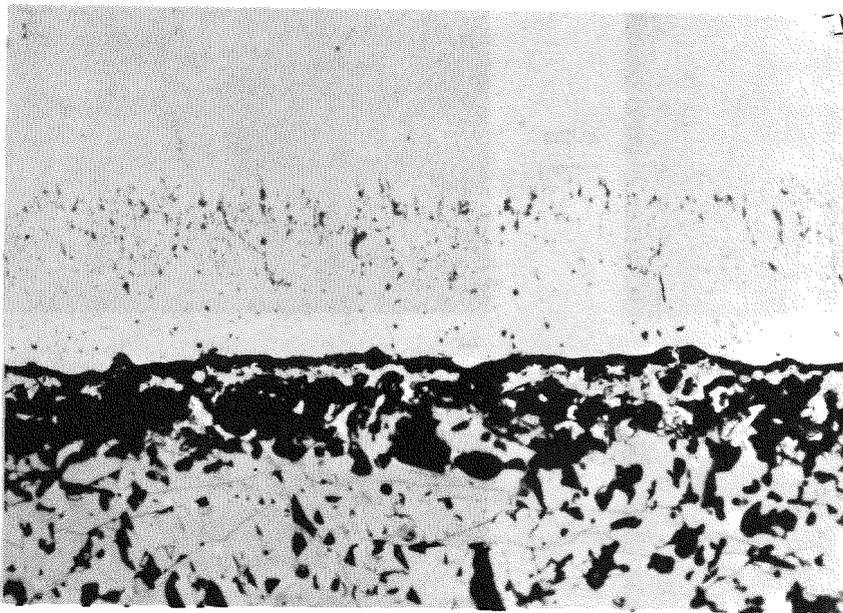


Abb. 66 Mikrohärte von VTi₃Si₁ nach Verträglichkeitsglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen bei 900°C/1000h
(Spaltproduktzusammensetzung siehe Tabelle 7)

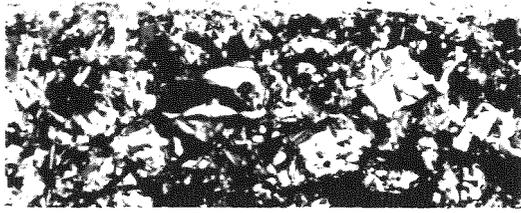


$\text{VTi}_3\text{Si}_1 + \text{UC}_{1+x} + \text{SP}$

Abb.: 67 $\text{---} \text{---} \text{---}$ 20 μm 900°C/1000h

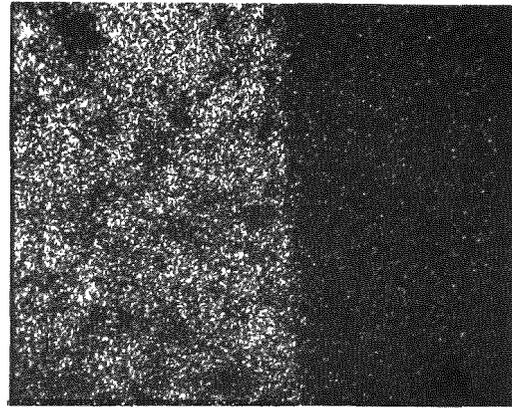
SP $\bar{3}$ alle Spaltprodukte der Tabelle 7 ohne Te, Se, Cs, CsI
(Ba, Mo, Ru, Rh, Pd, Ce, Nd, Zr, Nb, Y)

$\text{UC}_{1+x} + \text{Sp}$ geschmolzen und homogenisiert (1400°C/68h)

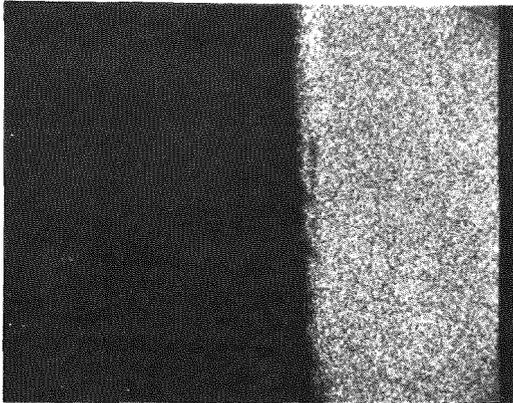


Schliffbildaufnahme

20µm

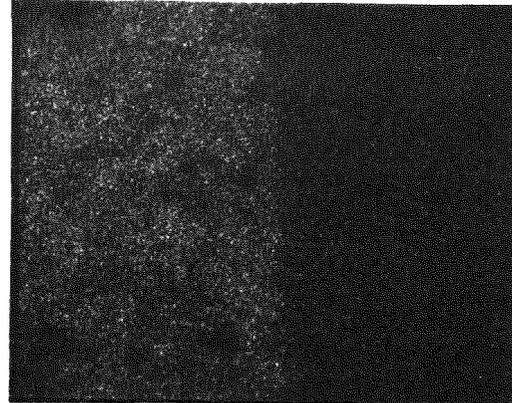


U-Röntgenstrahlung

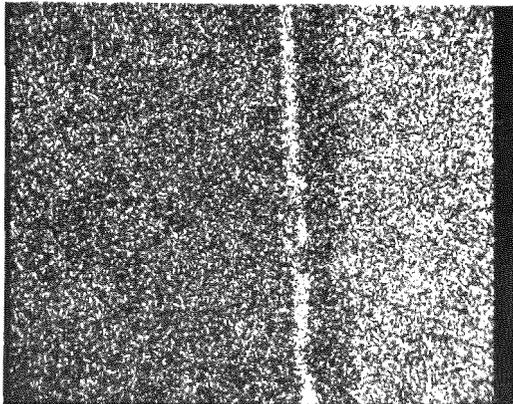


V

20µm

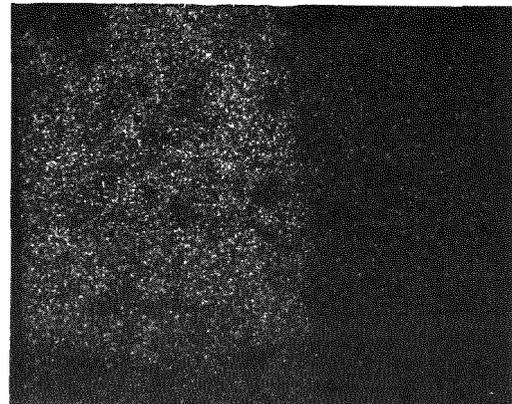


Zr

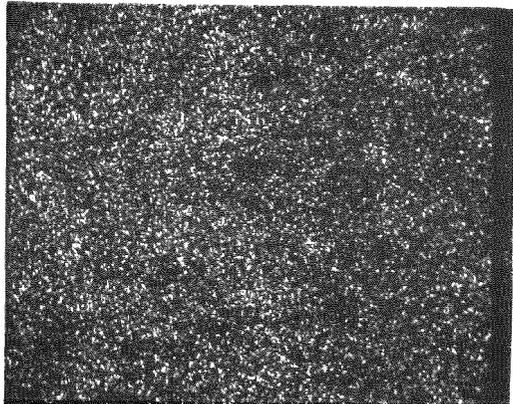


Ti

20µm

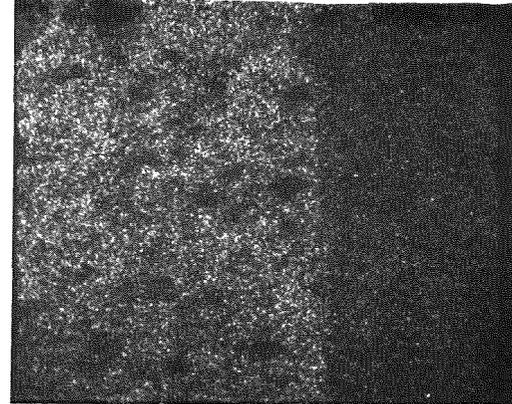


Y



Si

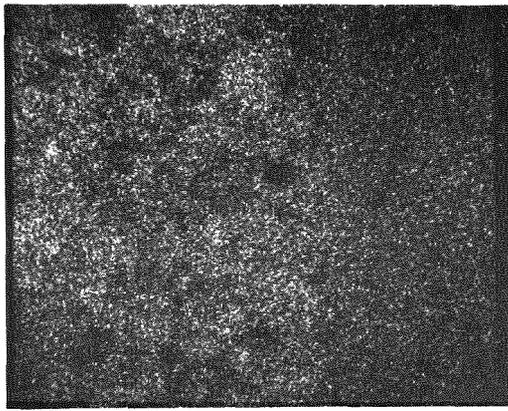
20µm



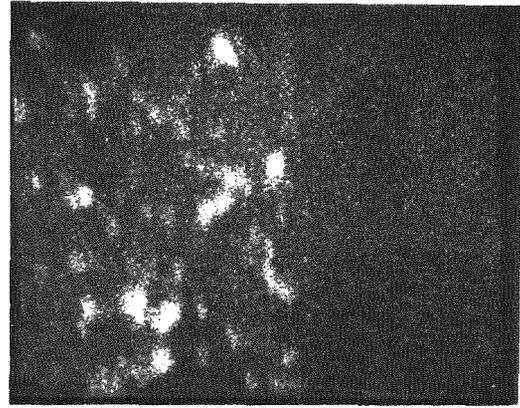
Te

Abb. 68 $VTi_3Si_1+UC_{1.05}+Se+Te+Cs+J+Mo_2C+ZrC+Ba+Nb+Y+Nd+Ce+Pd+Ru+Rh$

(sim. Abbr. 20 At%) 900°C/1000h

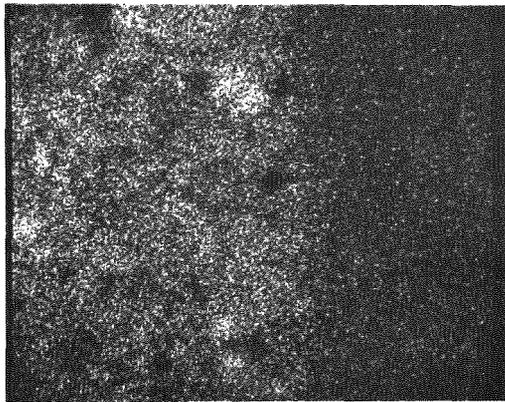


Rh-Röntgenstrahlung

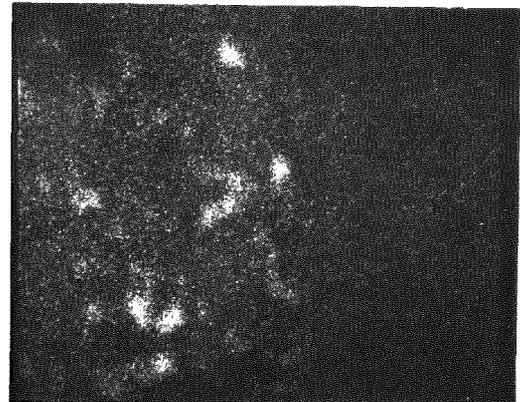


Ce

20µm
|

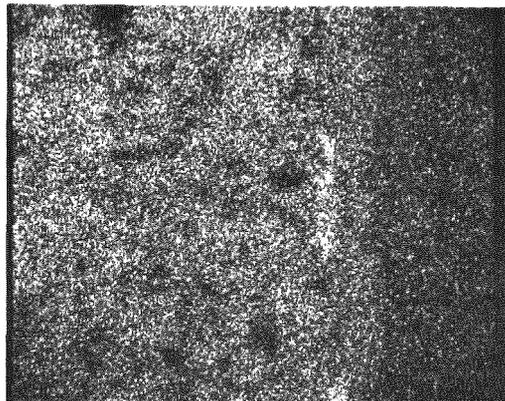


Ru

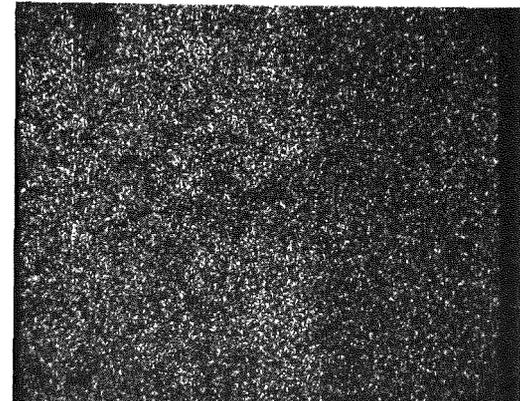


Nd

20µm
|

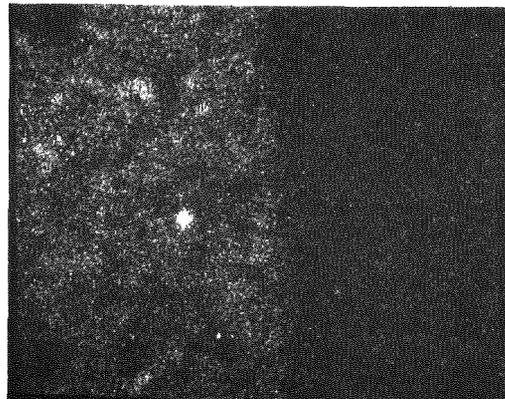


Pd

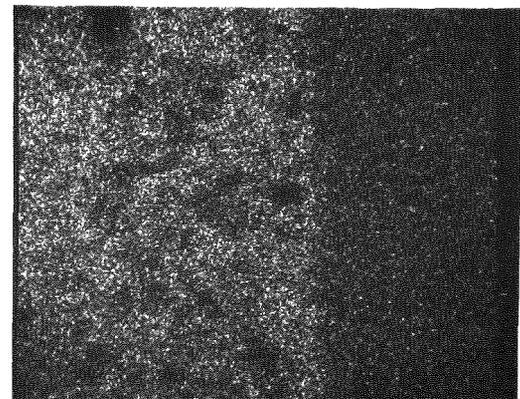


Cs

20µm
|

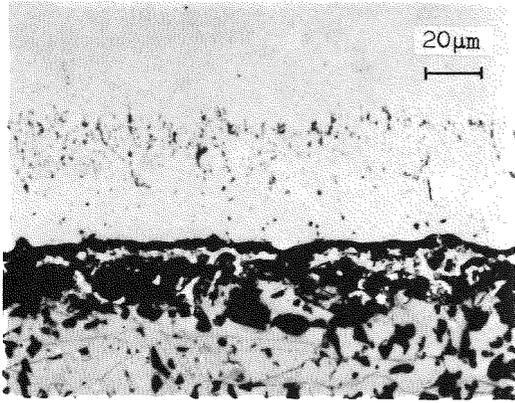


Mo

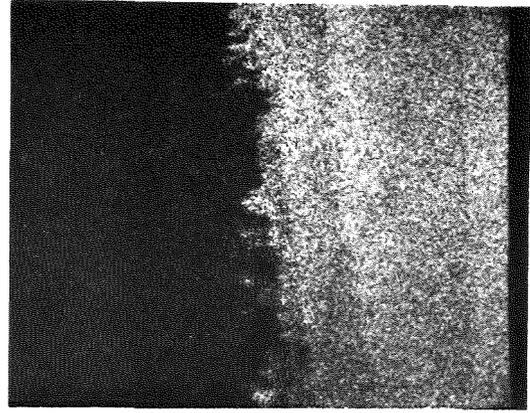


J

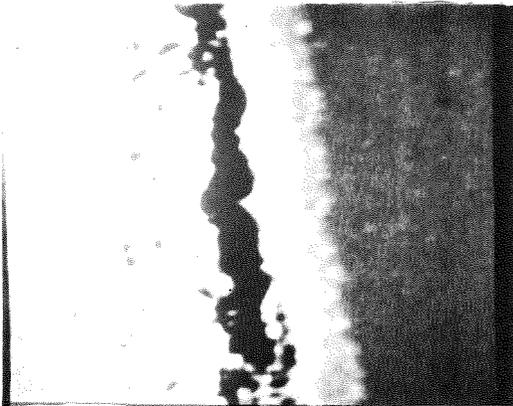
20µm
|



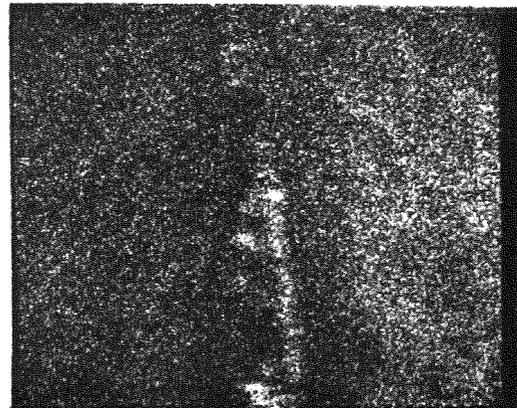
Schliffbildaufnahme



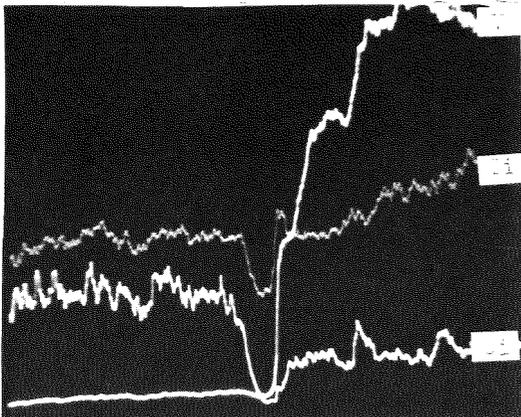
V-Röntgenstrahlung



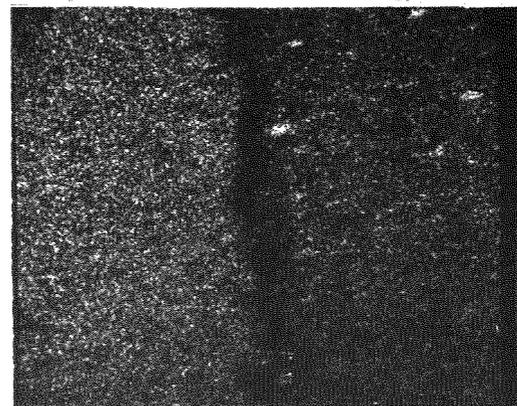
Elektronenrückstreubild



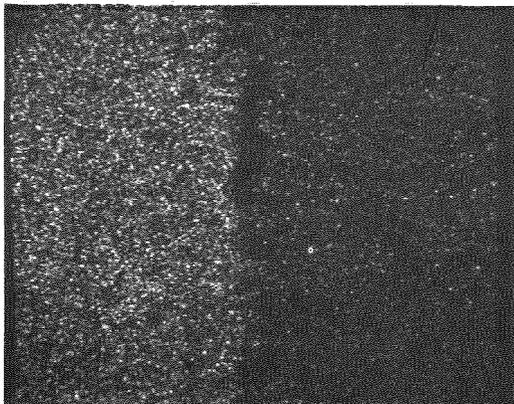
Ti



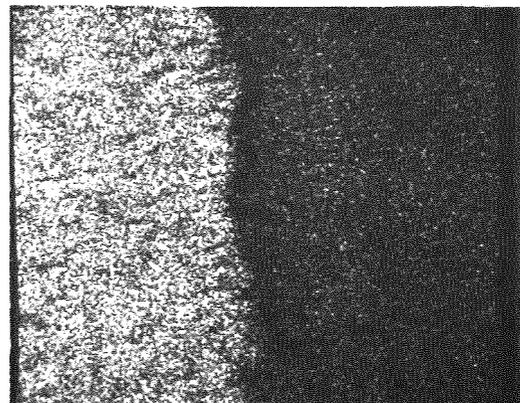
Konzentrationsprofile



Si



Zr



U

Abb. 69 $\text{VTi1Si3+UC}_{1.05}+\text{Mo}_2\text{C}+\text{ZrC}+\text{Ba}+\text{Nb}+\text{Y}+\text{Nd}+\text{Ce}+\text{Pd}+\text{Ru}+\text{Rh}$

(sim. Abbr. 10 At%) 900°C/1000h

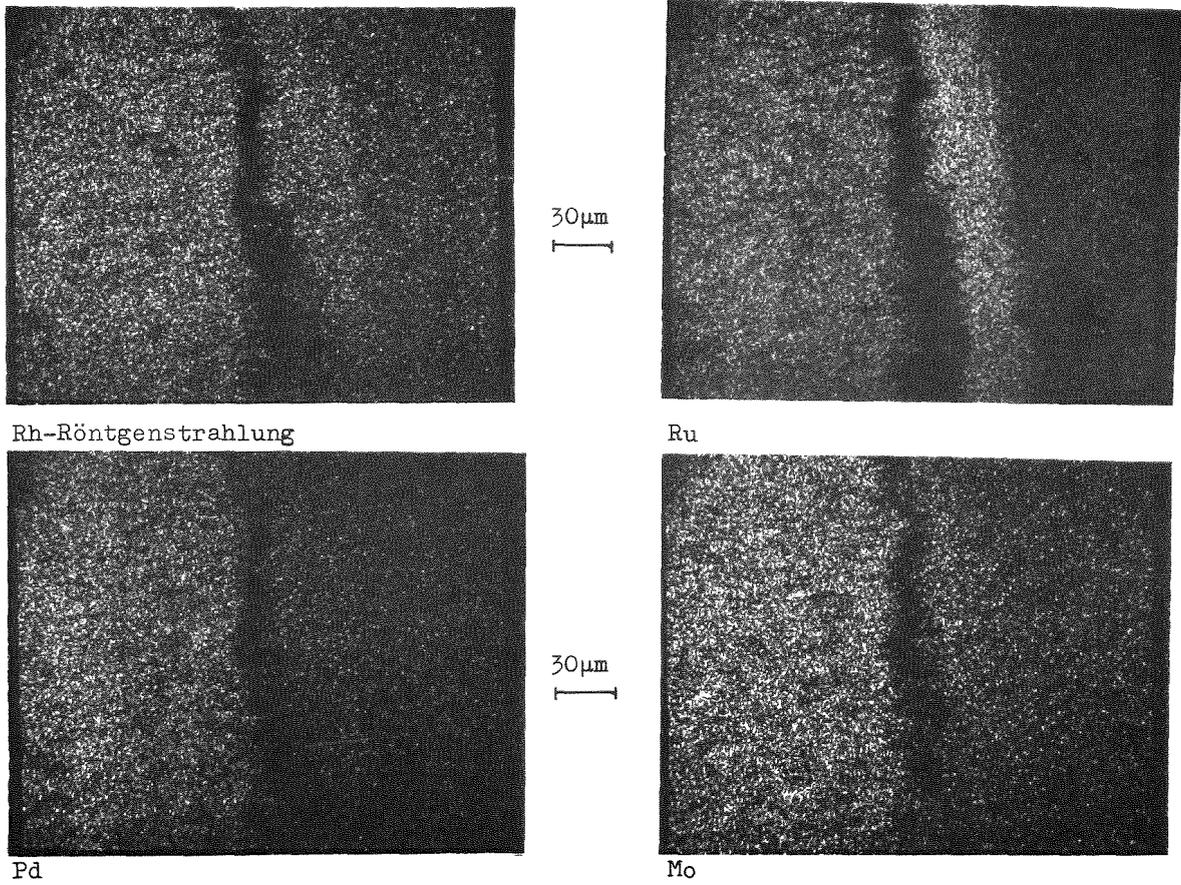


Abb. 69 Fortsetzung

