

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

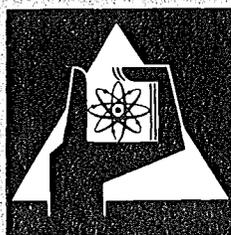
Oktober 1973

KFK1832

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von austenitischen Stählen  
mit simulierten Spaltprodukten in Gegenwart von UC

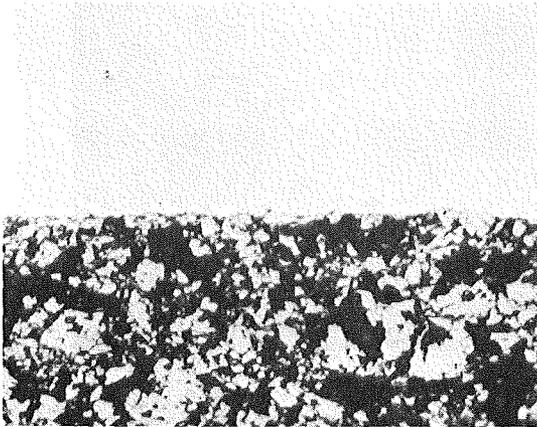
P. Hofmann



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

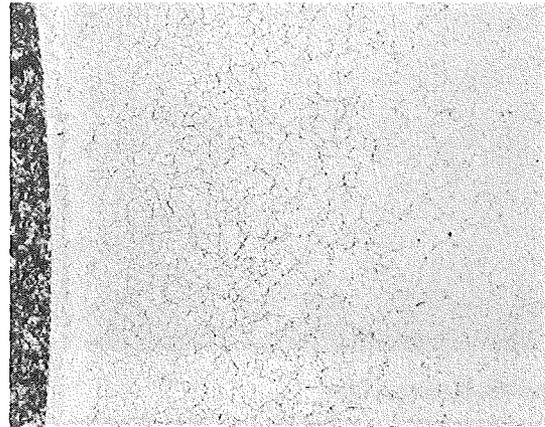
**KARLSRUHE**



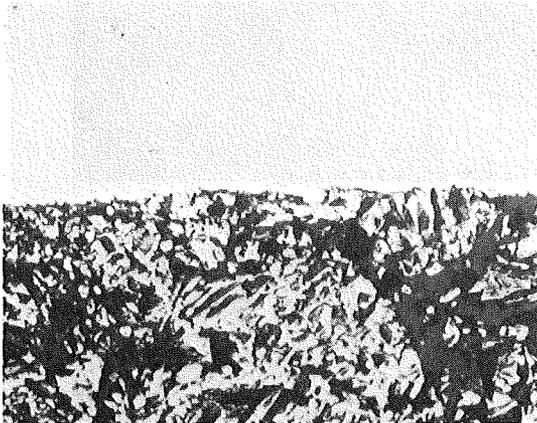


1.4988+UC<sub>1.05</sub>+SP 800°C/1000 h  
sim. Abbrand 1o At.% 2o µm  
homogenisiert bei 1400°C/68 h

Abb. 48

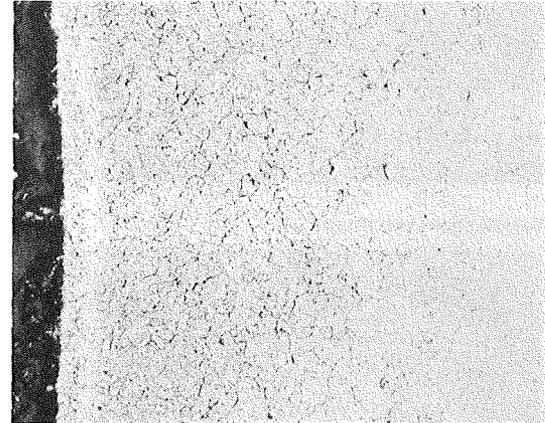


Probe Nr. 48 geätzt  
100 µm

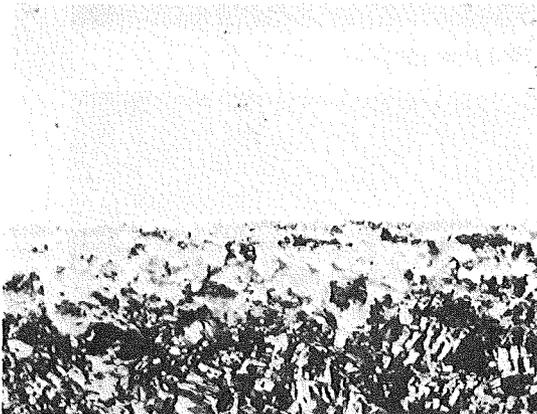


1.4988+UC<sub>1.05</sub>+SP 800°C/1000 h  
sim. Abbrand 1o At.% 2o µm  
UC+SP nicht homogenisiert

Abb. 49

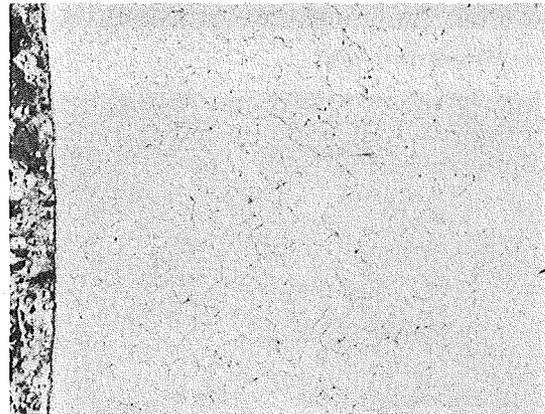


Probe Nr. 49 geätzt  
100 µm



1.4988+UC<sub>1.05</sub>+SP 800°C/1000 h  
ohne Cs,J,Se,Te; sim Abbr. 1o At.%  
UC+SP nicht homogenisiert

Abb. 50



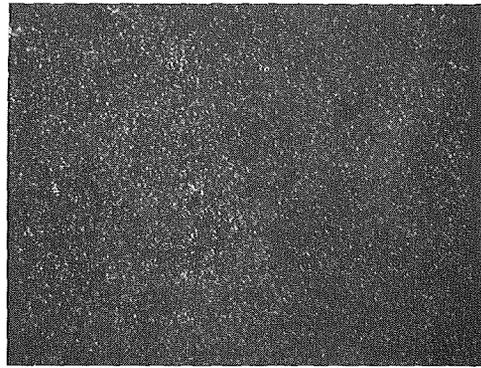
Probe Nr. 50 geätzt  
100 µm

SP  $\hat{=}$  Spaltprodukte: Cs, J, Se, Te, Ba, ZrC, Ce, Nd, Mo<sub>2</sub>C, Ru, Rh, Pd, Y, Nb

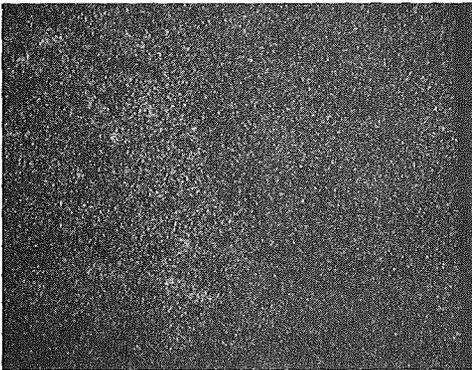


40  $\mu\text{m}$

Nd-Röntgenstrahlung

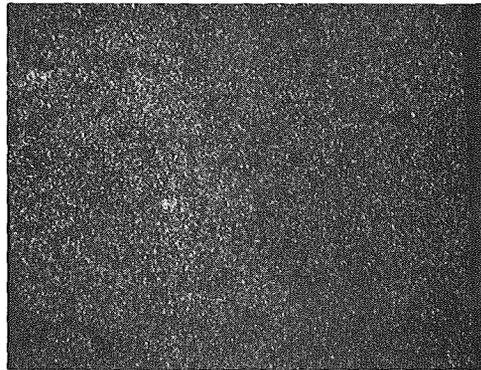


Ce-Röntgenstrahlung

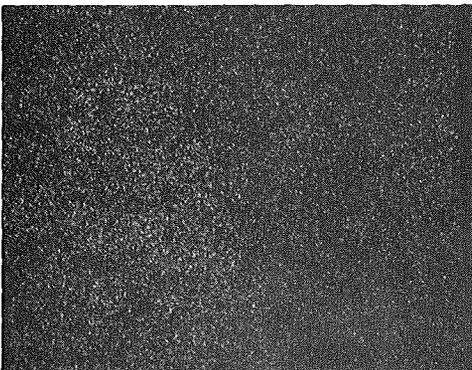


40  $\mu\text{m}$

Te-Röntgenstrahlung

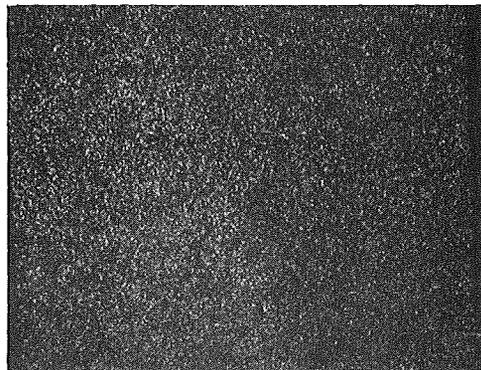


Pd-Röntgenstrahlung

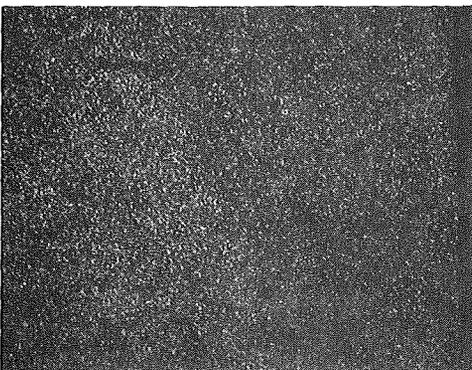


40  $\mu\text{m}$

Zr-Röntgenstrahlung

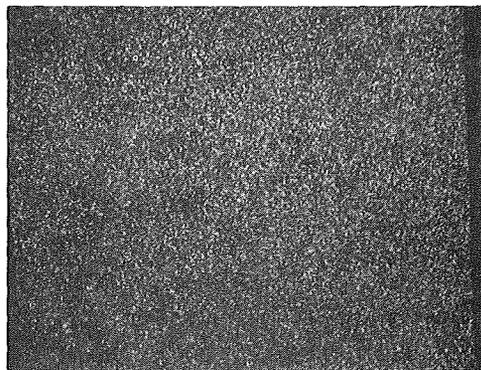


Ru-Röntgenstrahlung

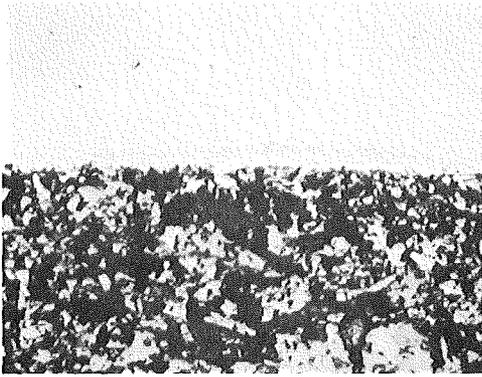


40  $\mu\text{m}$

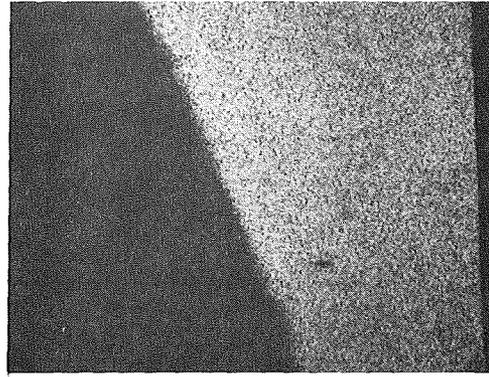
Mo-Röntgenstrahlung



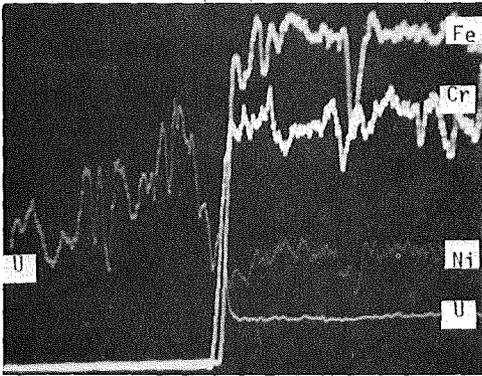
Rh-Röntgenstrahlung



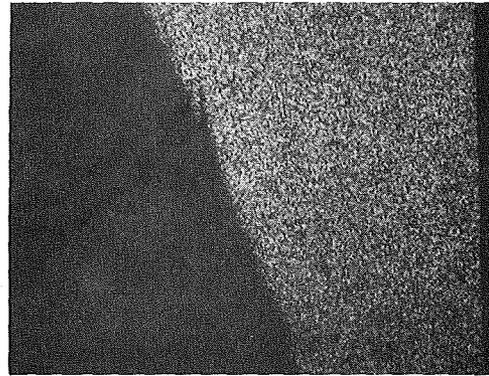
Schliffbildaufnahme



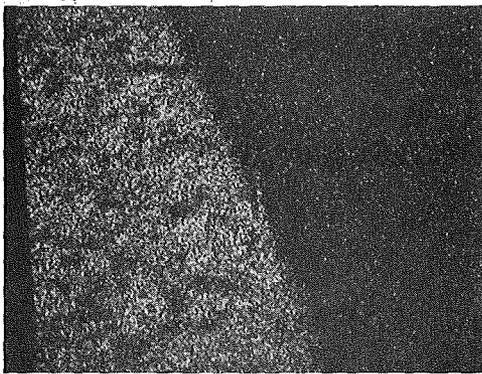
Fe-Röntgenstrahlung



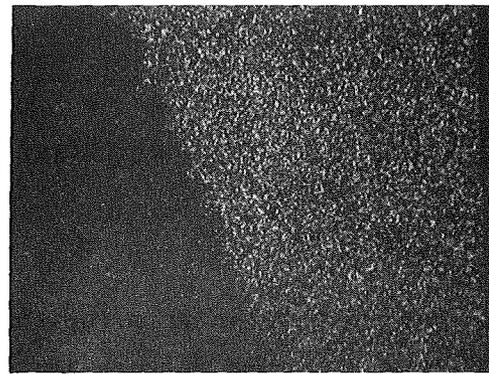
Konzentrationsprofile



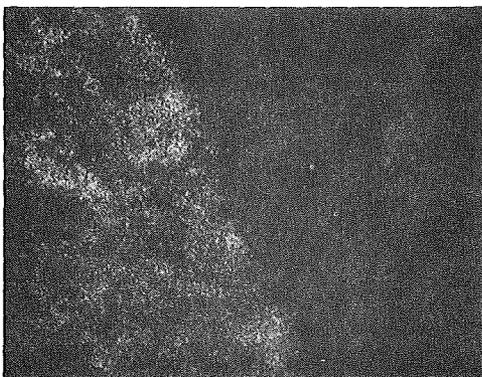
Cr-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung



Ni-Röntgenstrahlung



Cs-Röntgenstrahlung



J-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von  $1.4988+UC_{1.05}+SP$  (s. Tab. 2) nach  $800^{\circ}C/1000$  h  
simulierter Abbrand 20 At.%

Blatt ;1(2)

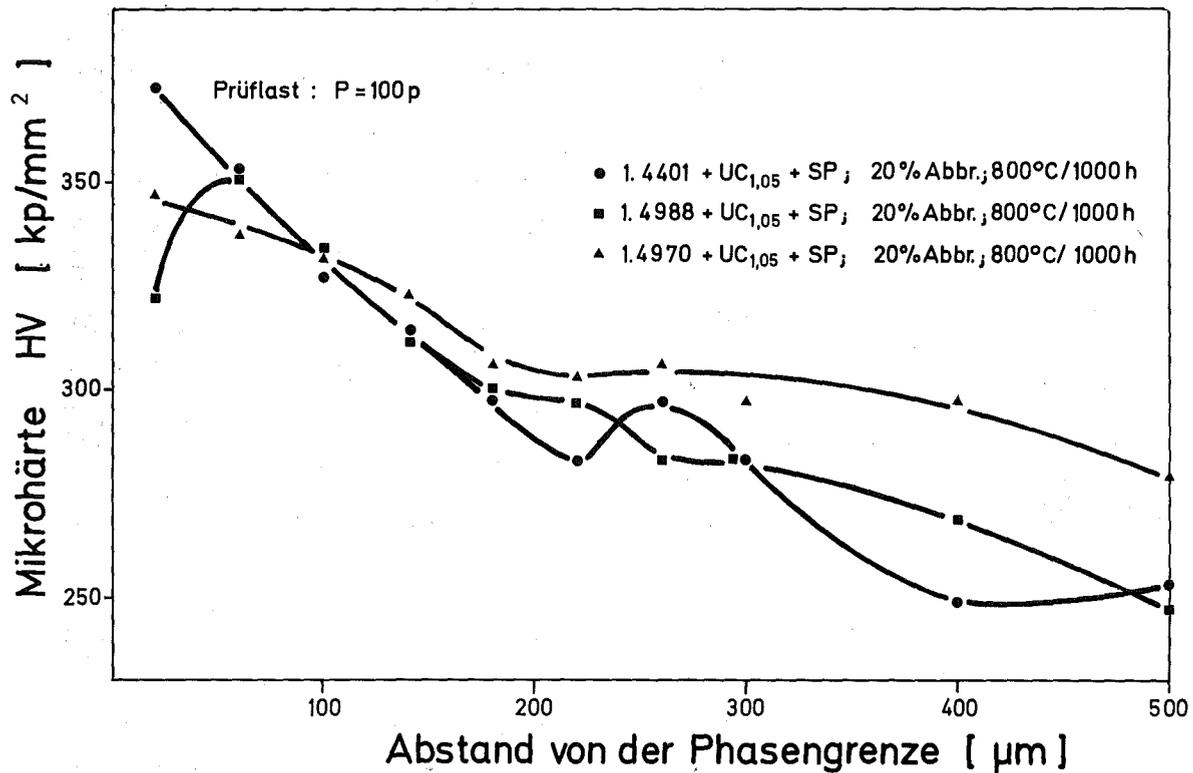


Abb. 46: Mikrohärtigkeit verschiedener austenitischer Stähle nach Verträglichkeitsglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen (Spaltproduktzusammensetzung: Tabelle 2)

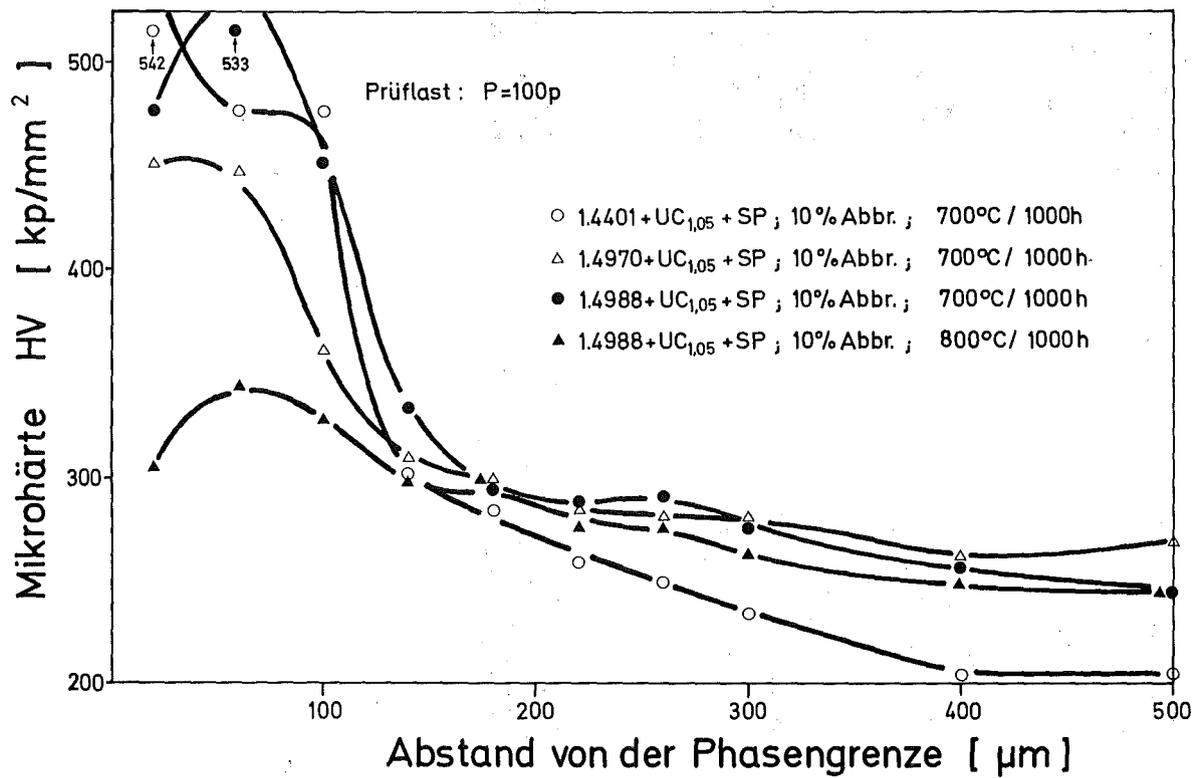
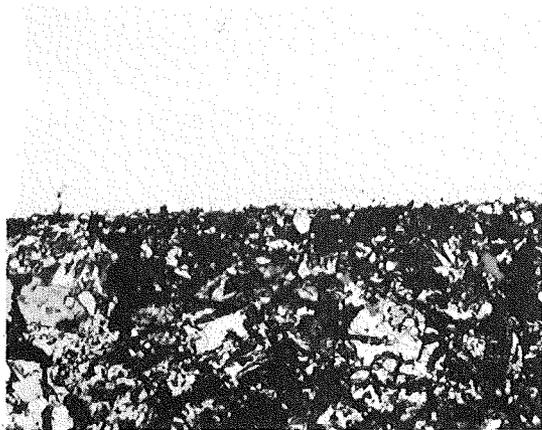


Abb. 45: Mikrohärtigkeit verschiedener austenitischer Stähle nach Verträglichkeitsglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen (Spaltproduktzusammensetzung: Tabelle 2)



1.4401+UC<sub>1.05</sub>+SP  
sim. Abbrand 20 At.%

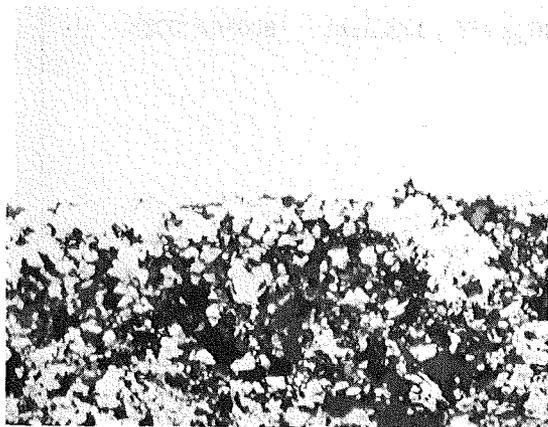
800°C/1000 h  
20 µm

Abb. 42



Probe Nr. 42

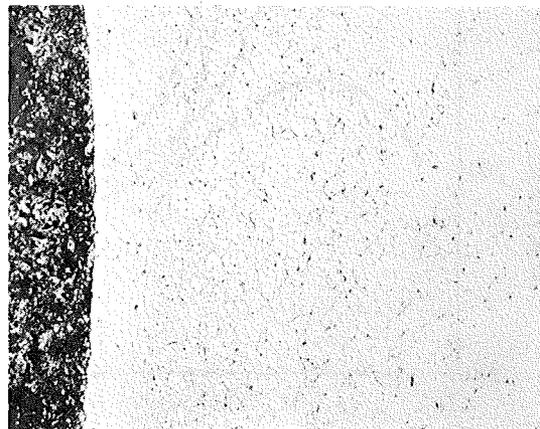
geätzt  
100 µm



1.4970+UC<sub>1.05</sub>+SP  
sim. Abbrand 20 At.%

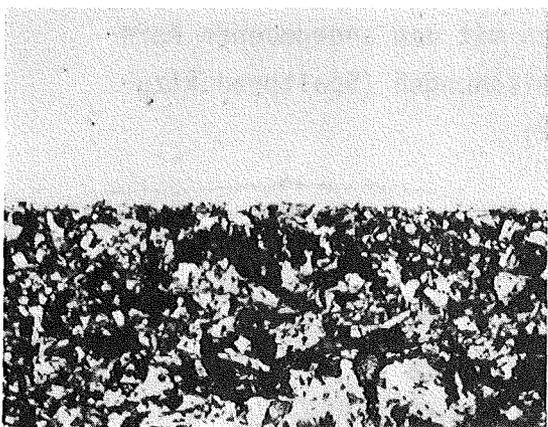
800°C/1000 h  
20 µm

Abb. 43



Probe Nr. 43

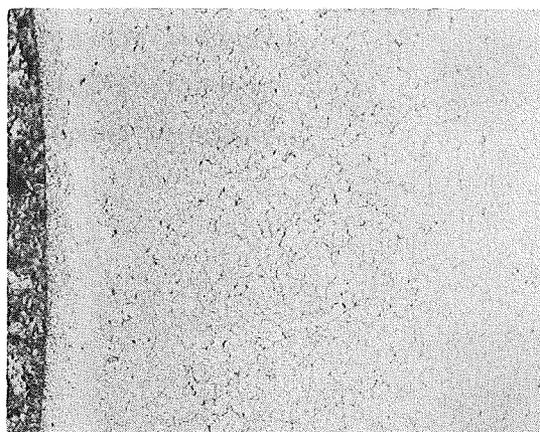
geätzt  
100 µm



1.4988+UC<sub>1.05</sub>+SP  
sim. Abbrand 20 At.%

800°C/1000 h  
20 µm

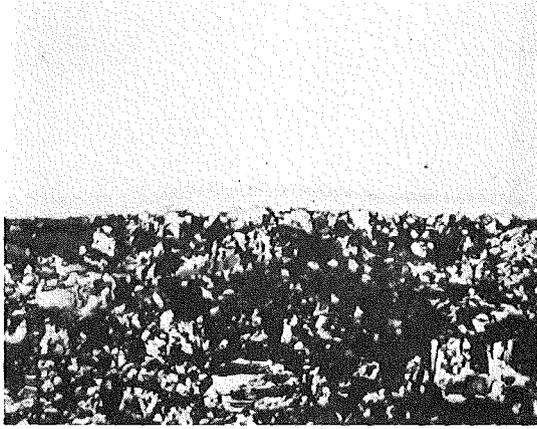
Abb. 44



Probe Nr. 44

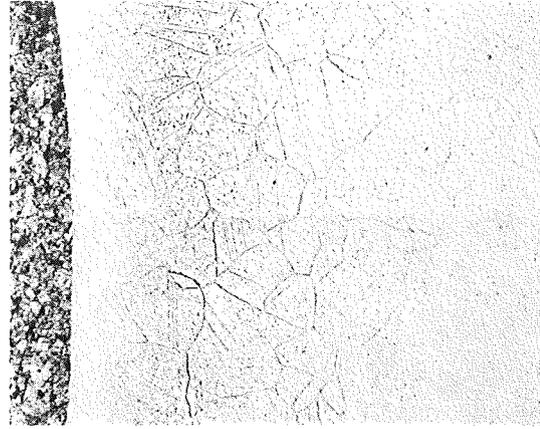
geätzt  
100 µm

SP ≙ Spaltprodukte: Cs, J, Se, Te, Ba, ZrC, Ce, Nd, Mo<sub>2</sub>C, Ru, Rh, Pd, Y, Nb

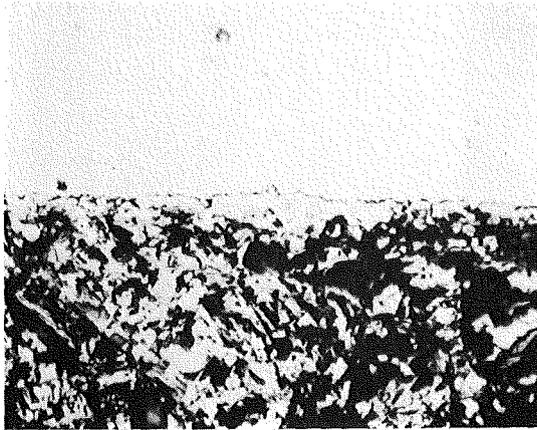


1.4401 +UC<sub>1.05</sub>+SP      800°C/1000 h  
sim. Abbrand 10 At.%      20 μm

Abb. 39

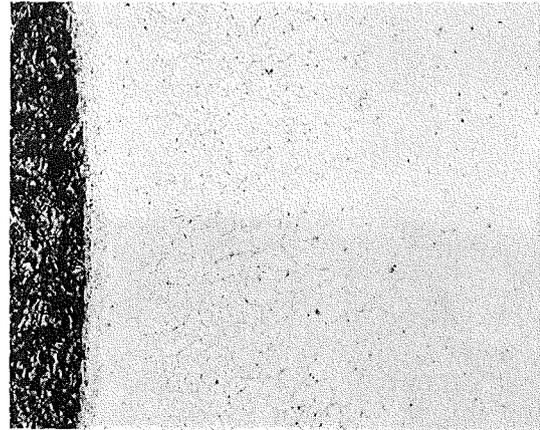


Probe Nr. 39      geätzt  
100 μm

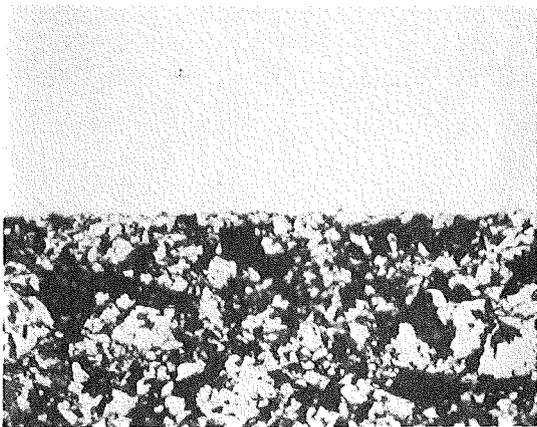


1.4970+UC<sub>1.05</sub>+SP      800°C/1000 h  
sim. Abbrand 10 At.%      20 μm

Abb. 40

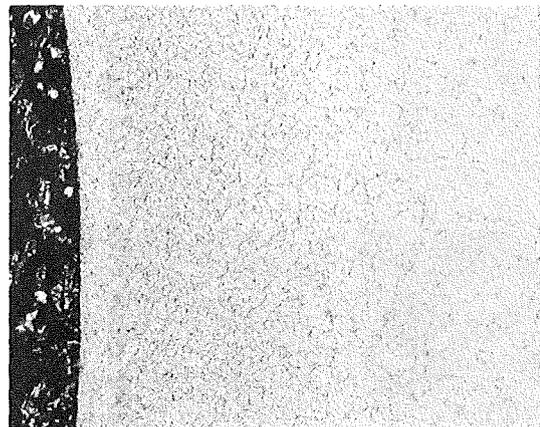


Probe Nr. 40      geätzt  
100 μm



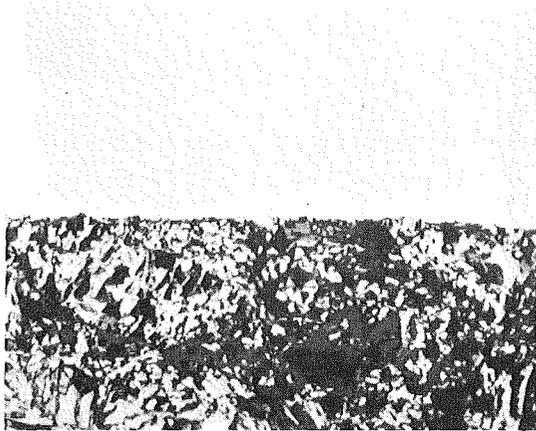
1.4988+UC<sub>1.05</sub>+SP      800°C/1000 h  
sim. Abbrand 10 At.%      20 μm

Abb. 41



Probe Nr. 41      geätzt  
100 μm

SP ≙ Spaltprodukte: Cs, J, Se, Te, Ba, ZrC, Ce, Nd, Mo<sub>2</sub>C, Ru, Rh, Pd, Y, Nb



1.4401+UC<sub>1,05</sub>+SP      700°C/1000 h  
sim. Abbrand 10 At.%      20 µm

Abb. 36

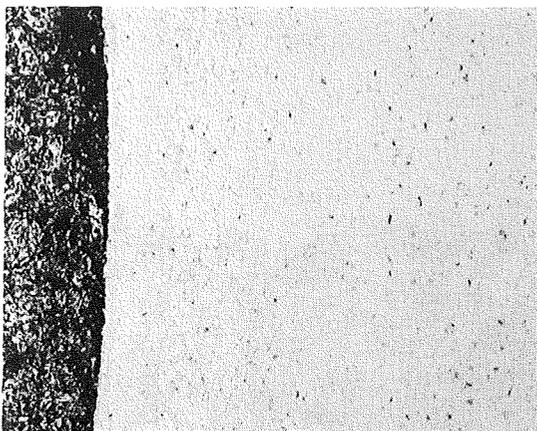


Probe Nr. 36      geätzt  
100 µm

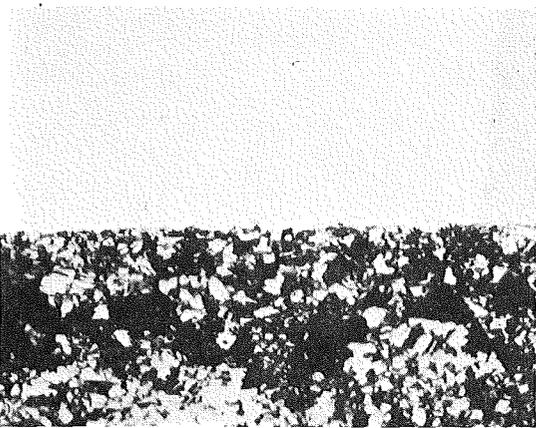


1.4970+UC<sub>1,05</sub>+SP      700°C/1000 h  
sim. Abbrand 10 At.%      20 µm

Abb. 37

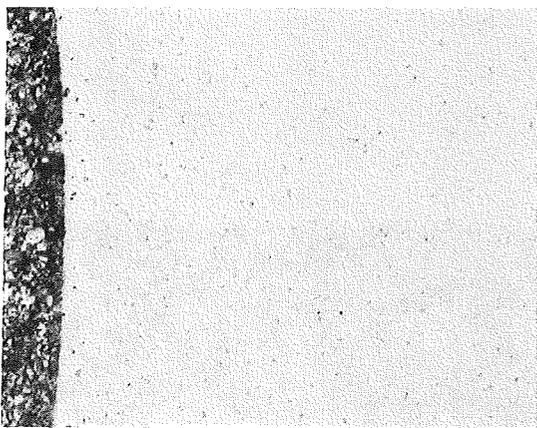


Probe Nr. 37      geätzt  
100 µm



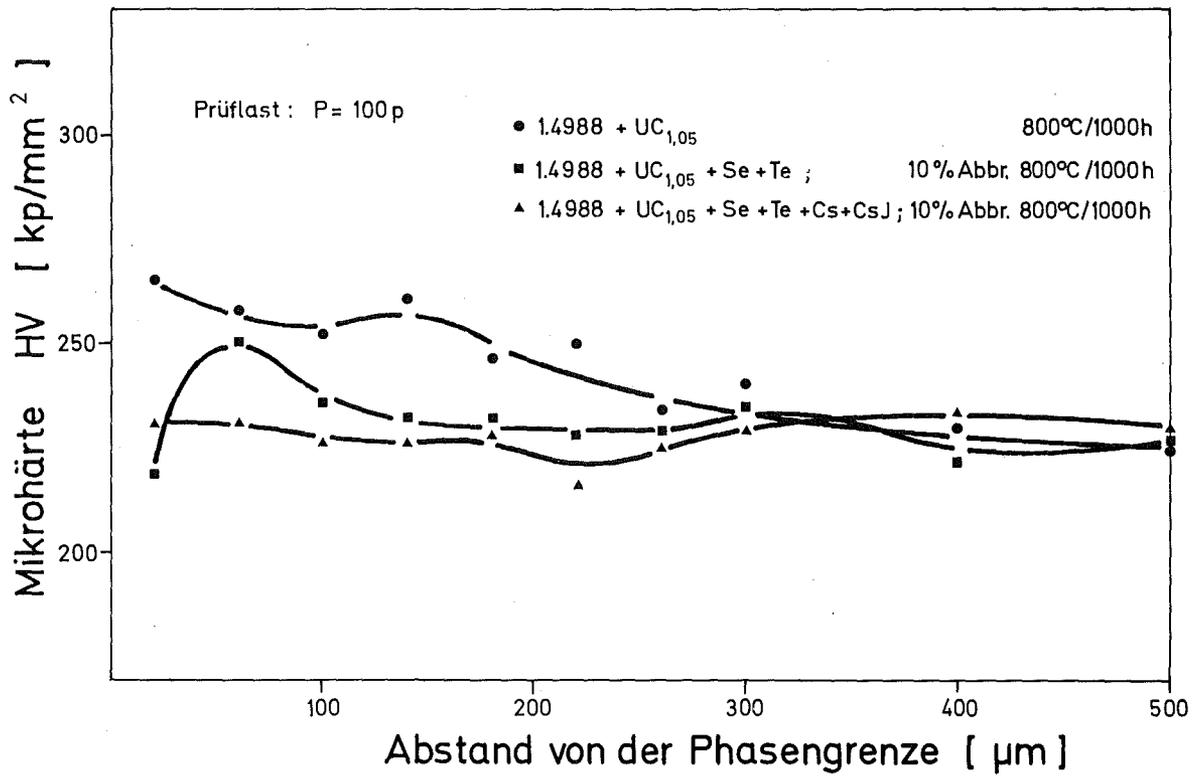
1.4988+UC<sub>1,05</sub>+SP      700°C/1000 h  
sim. Abbrand 10 At.%      20 µm

Abb. 38

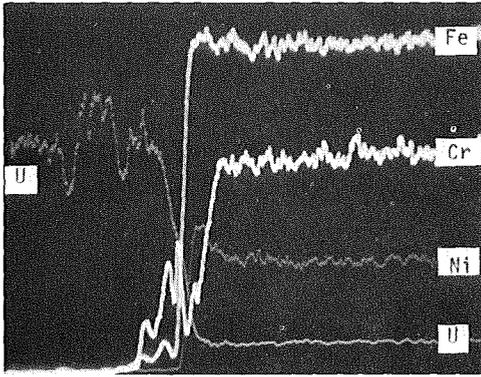


Probe Nr. 38      geätzt  
100 µm

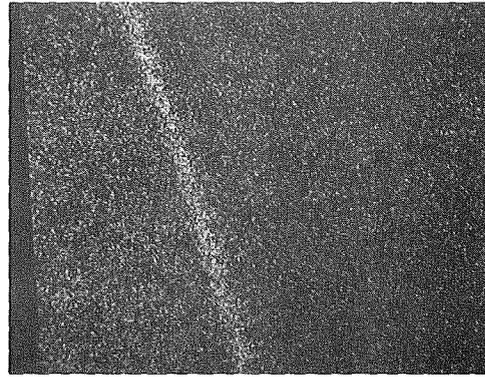
SP ≙ Spaltprodukte: Cs, J, Se, Te, Ba, ZrC, Ce, Nd, Mo<sub>2</sub>C, Ru, Rh, Pd, Y, Nb



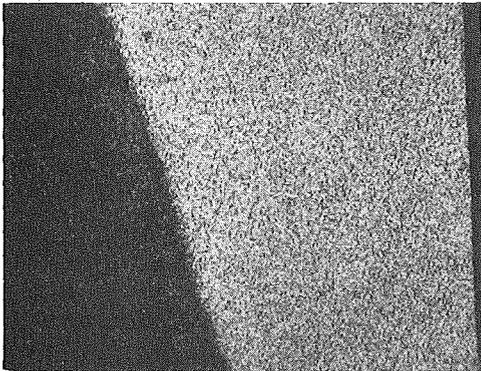
**Abb. 35:** Mikrohärtigkeit des austenitischen Stahles 1.4988 nach Verträglichkeitsglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen



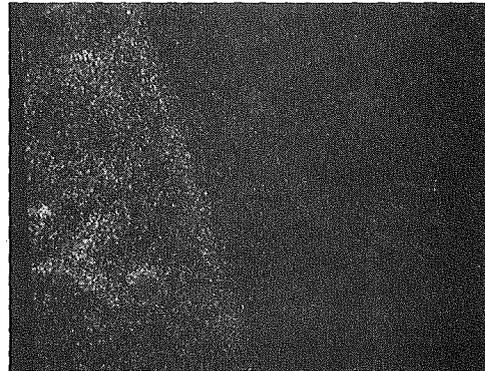
Konzentrationsprofile



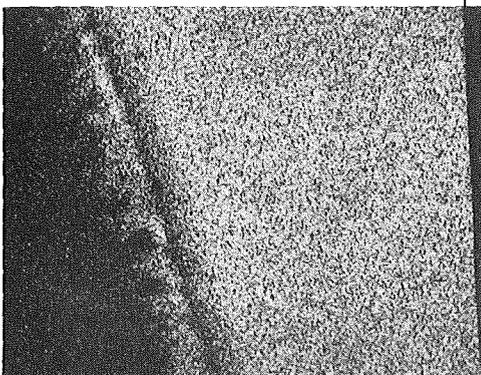
Te-Röntgenstrahlung



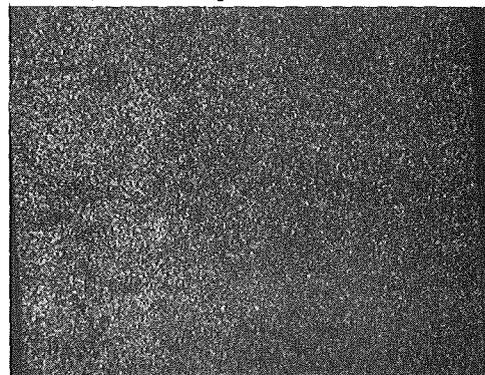
Fe-Röntgenstrahlung



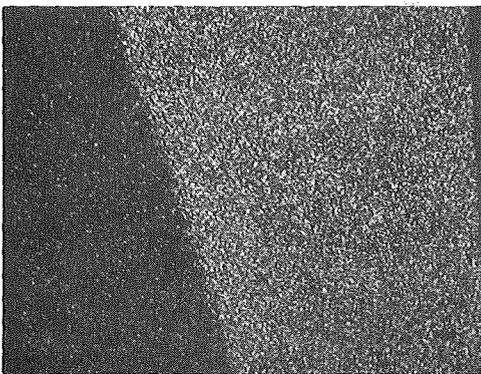
Cs-Röntgenstrahlung



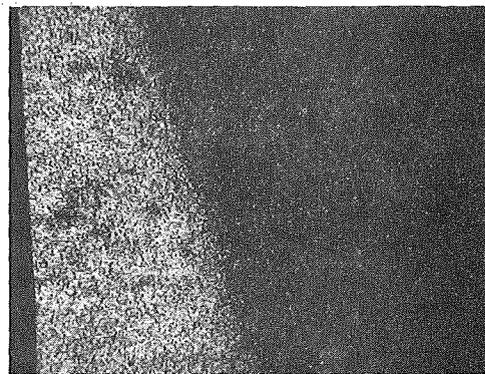
Cr-Röntgenstrahlung



J-Röntgenstrahlung

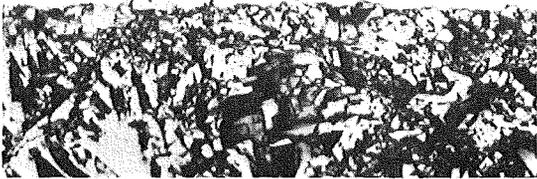


Ni-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von  $1.4988+UC_{1.05}+Se+Te+Cs+J$  nach  $800^{\circ}C/1000$  h  
simulierter Abbrand 10 At.%



1.4988+UC<sub>1.05</sub>

800°C/1000 h  
20 µm

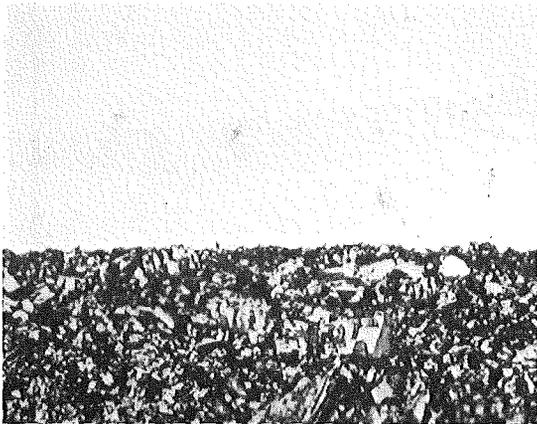
Abb. 31



Probe Nr. 31

geätzt

100 µm



1.4988+UC<sub>1.05</sub>+Se+Te  
sim. Abbrand 10 At.%

800°C/1000 h  
20 µm

Abb. 32



Probe Nr. 32

geätzt

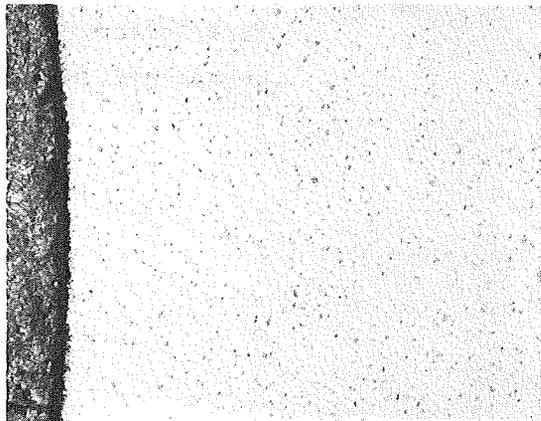
100 µm



1.4988+UC<sub>1.05</sub>+Se+Te+CsJ+Cs  
sim. Abbrand 10 At.%

800°C/1000 h  
20 µm

Abb. 33



Probe Nr. 33

geätzt

100 µm

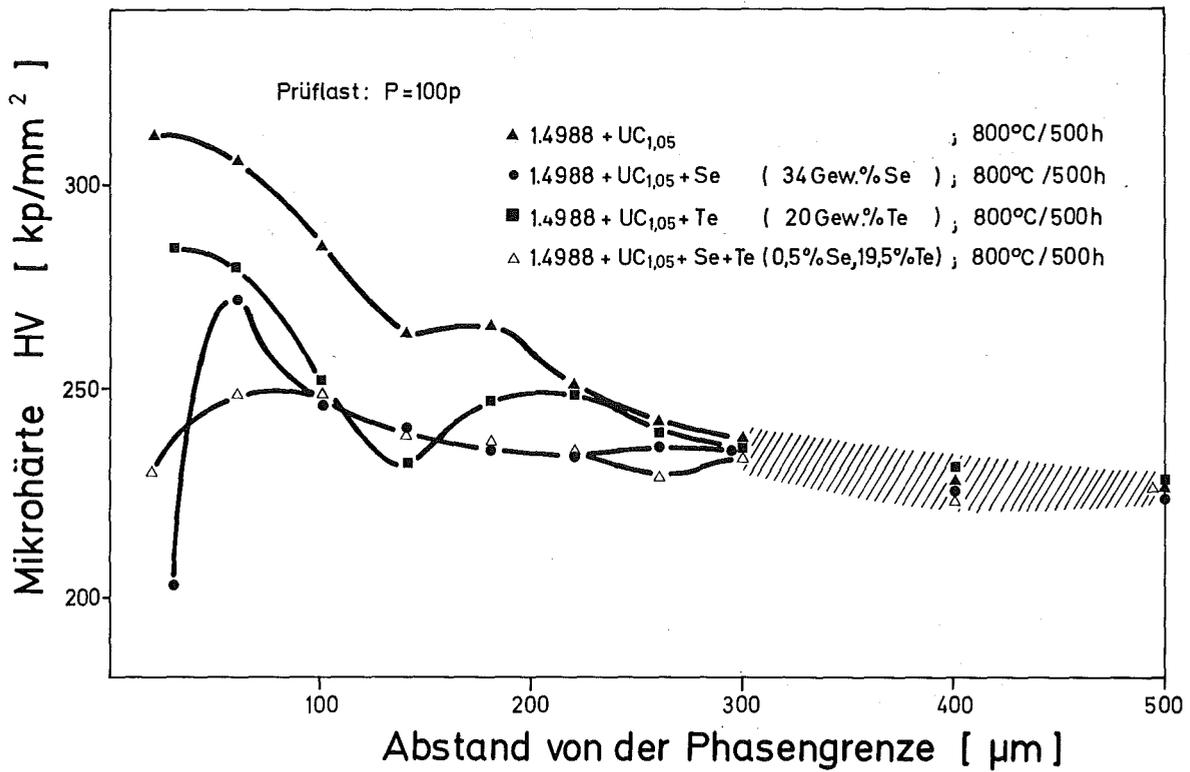
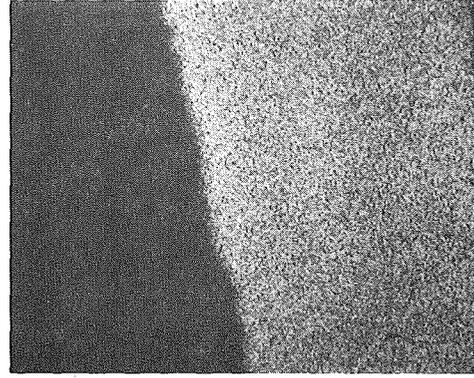


Abb. 30: Mikrohärtigkeit des austenitischen Stahles 1.4988 nach Verträglichkeitglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen

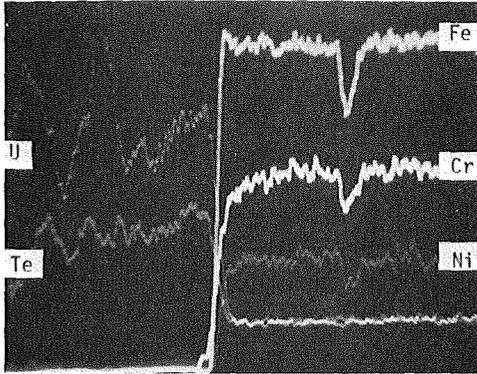


Schliffbildaufnahme

20  $\mu\text{m}$

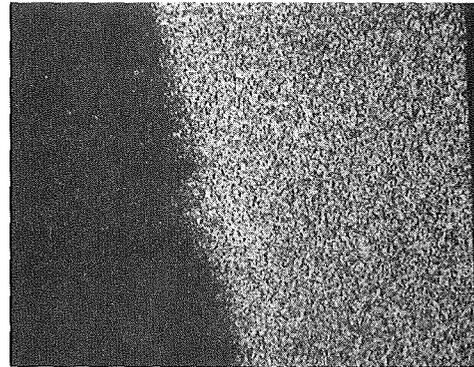


Fe-Röntgenstrahlung

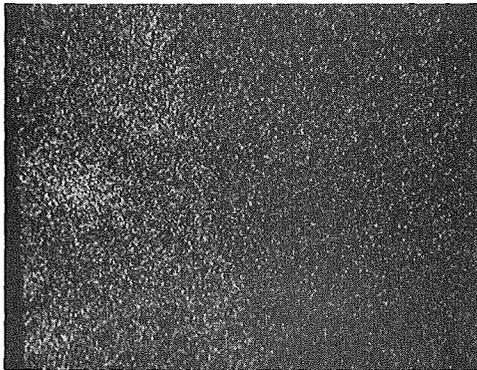


Konzentrationsprofile

40  $\mu\text{m}$

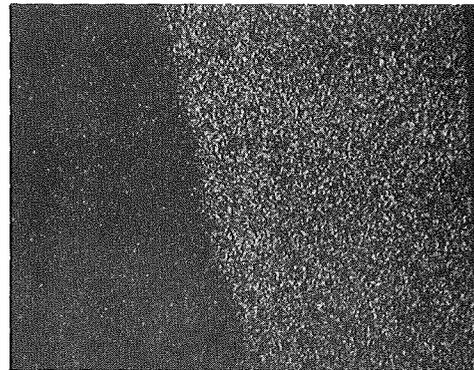


Cr-Röntgenstrahlung

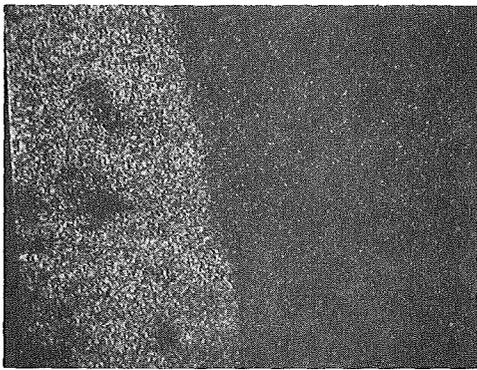


Se-Röntgenstrahlung

40  $\mu\text{m}$

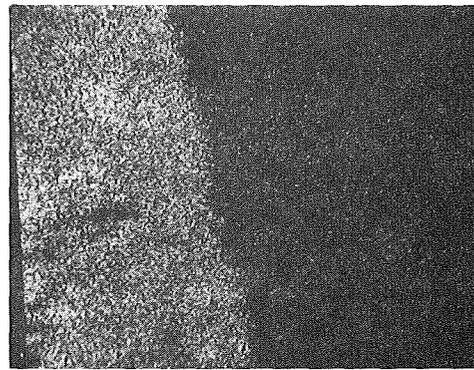


Ni-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

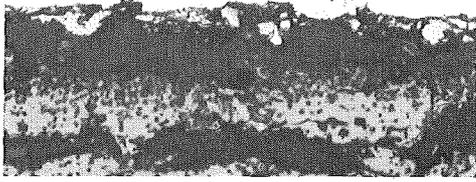
40  $\mu\text{m}$



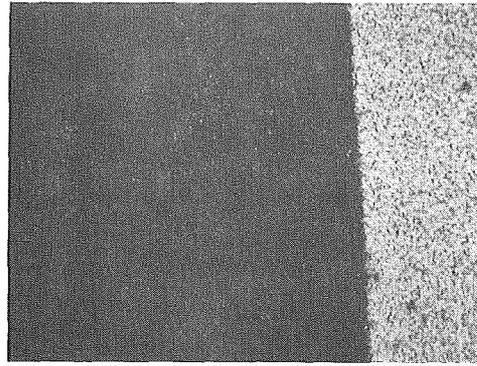
U-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von  $1.4988\text{UC}_{1.05} + \text{Se} + \text{Te}$  nach  $800^\circ\text{C}/500\text{ h}$   
19,5 Gew.% Te, 0,5 Gew.% Se

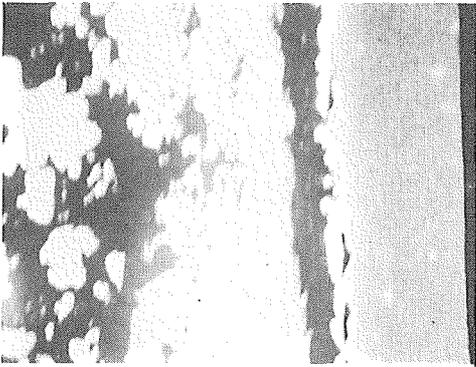
Abb. 29a



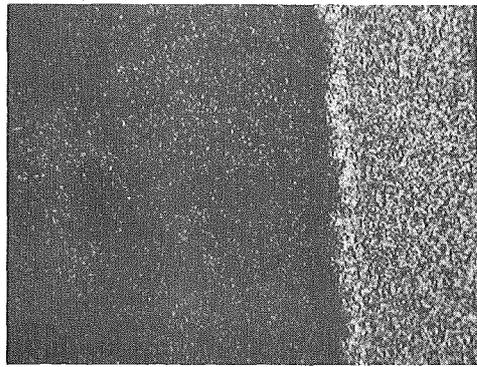
Schliffbildaufnahme



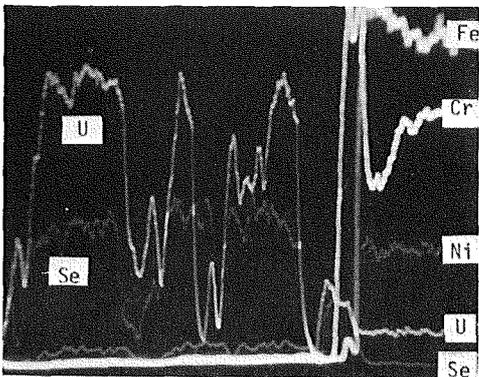
Fe-Röntgenstrahlung



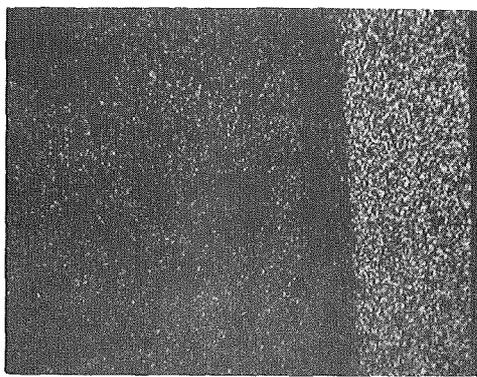
Elektronenrückstreubild



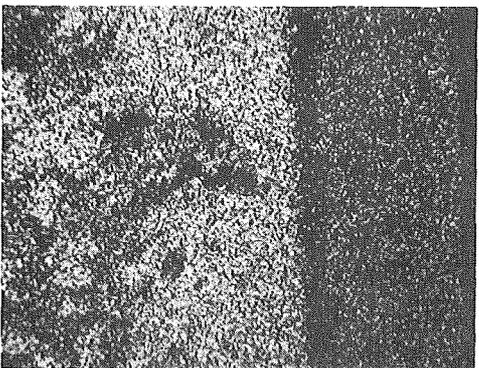
Cr-Röntgenstrahlung



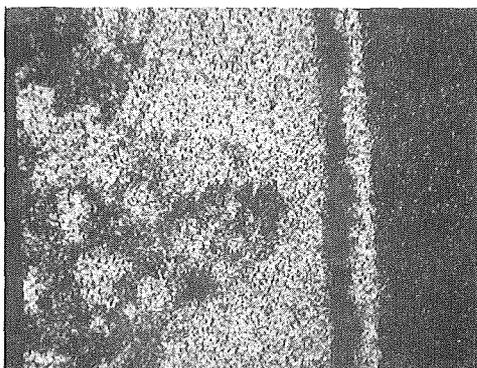
Konzentrationsprofile



Ni-Röntgenstrahlung

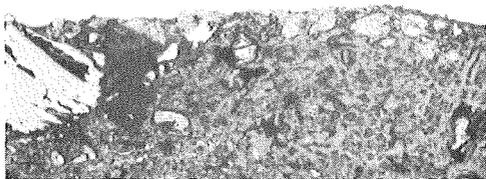


U-Röntgenstrahlung

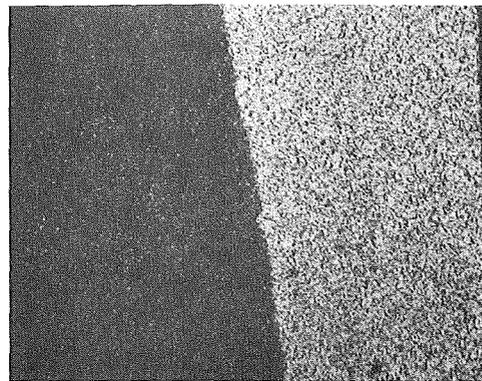


Se-Röntgenstrahlung

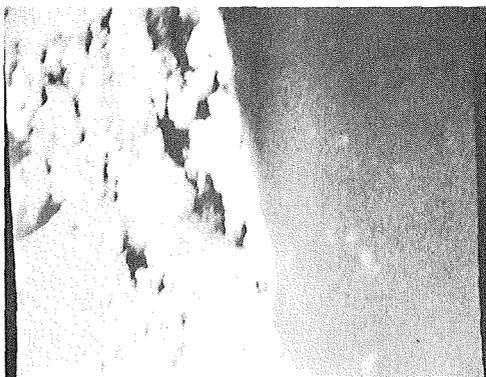
Mikrosonden-Aufnahmen von  $1.4988+UC_{1.05}+Se$  (34 Gew.% Se) nach  $800^{\circ}C/500$  h



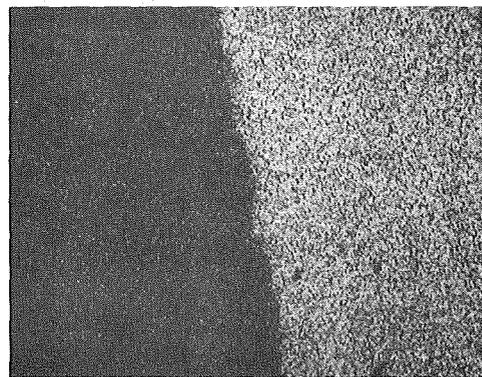
Schliffbildaufnahme



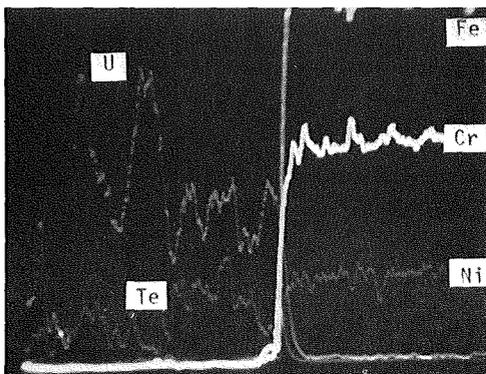
Fe-Röntgenstrahlung



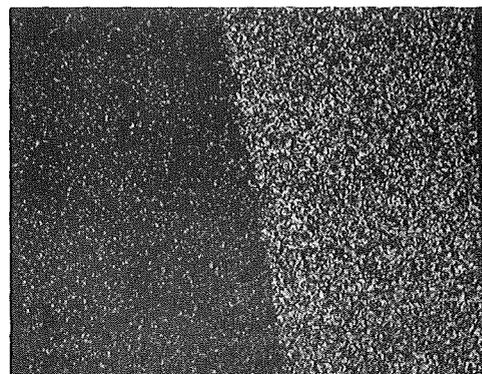
Elektronenrückstreubild



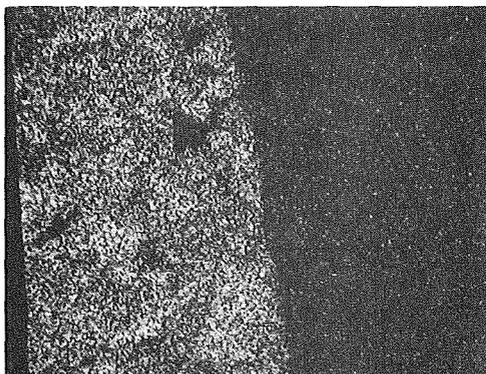
Cr-Röntgenstrahlung



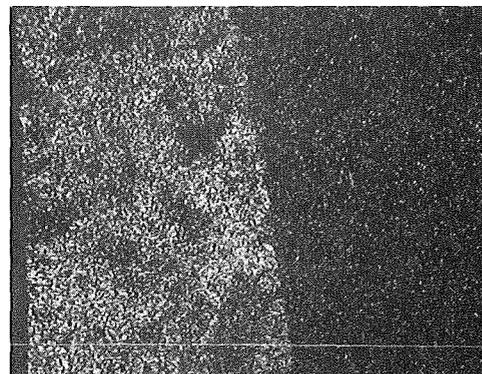
Konzentrationsprofile



Ni-Röntgenstrahlung

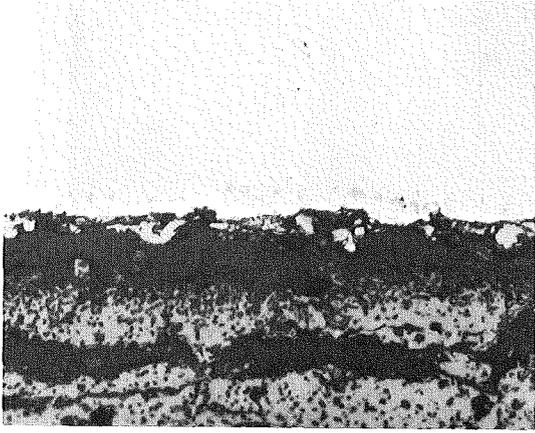


U-Röntgenstrahlung



Te-Röntgenstrahlung

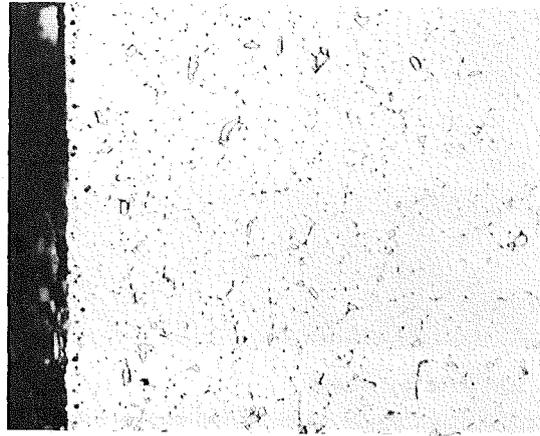
Mikrosonden-Aufnahmen von  $1.4988+UC_{1.05}Te$  (20 Gew.%) nach  $800^{\circ}C/500$  h



1.4988+UC<sub>1.05</sub>+Se  
34 Gew.% Se

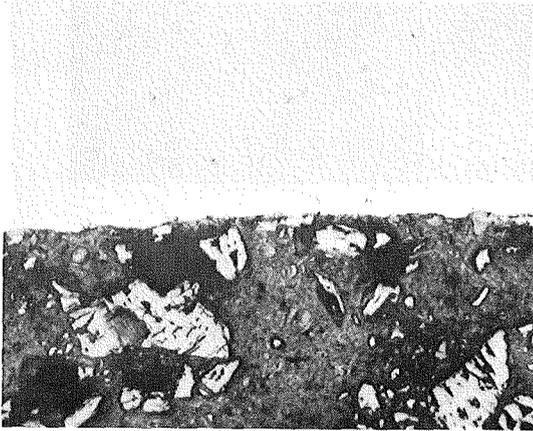
800°C/500 h  
20 μm

Abb. 25



Probe Nr. 25

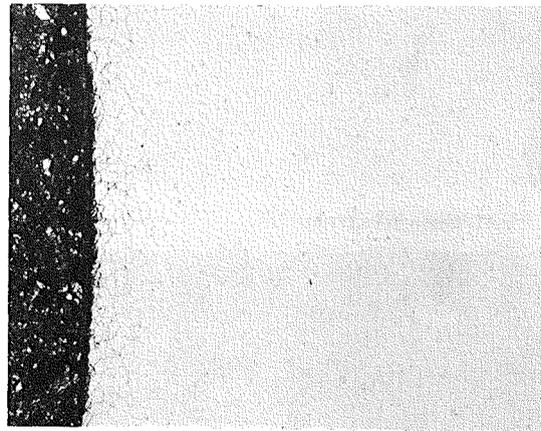
geätzt  
20 μm



1.4988+UC<sub>1.05</sub>+Te  
20 Gew.% Te

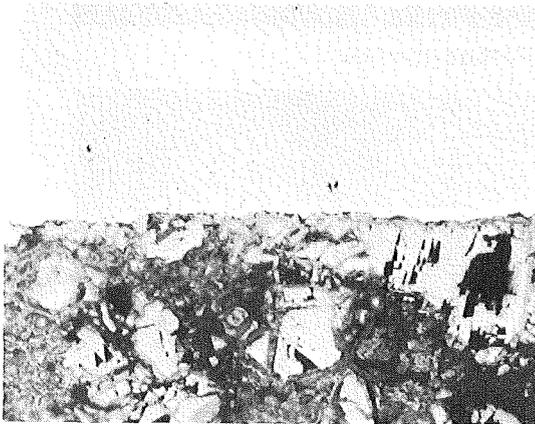
800°C/500 h  
20 μm

Abb. 26



Probe Nr. 26

geätzt  
100 μm



1.4988+UC<sub>1.05</sub>+Se+Te  
19,5 Gew.% Tc, 0,5 % Se

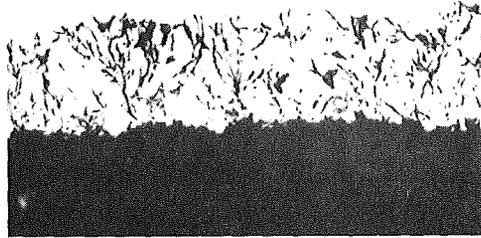
800°C/500 h  
20 μm

Abb. 27



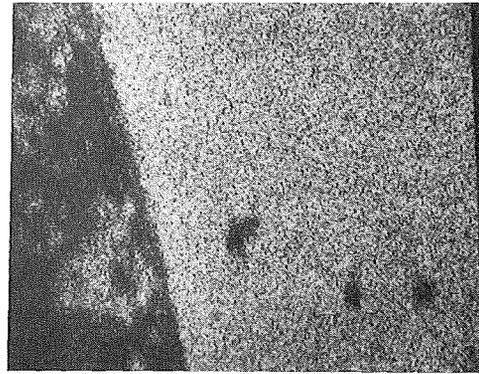
Probe Nr. 27

geätzt  
100 μm

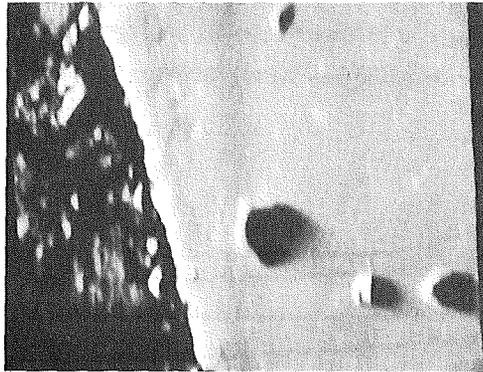


Schliffbildaufnahme

20  $\mu\text{m}$

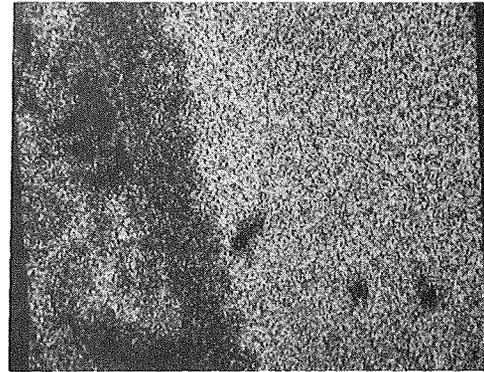


Fe-Röntgenstrahlung

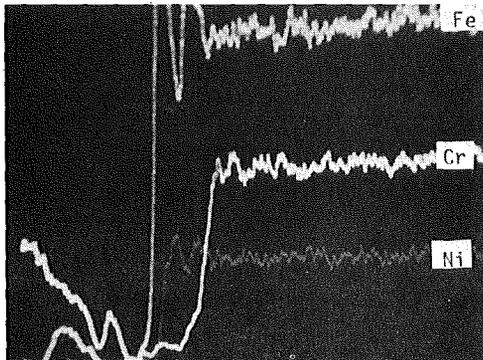


Elektronenrückstreubild

40  $\mu\text{m}$

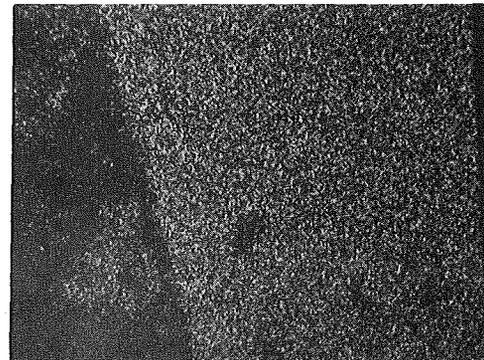


Cr-Röntgenstrahlung

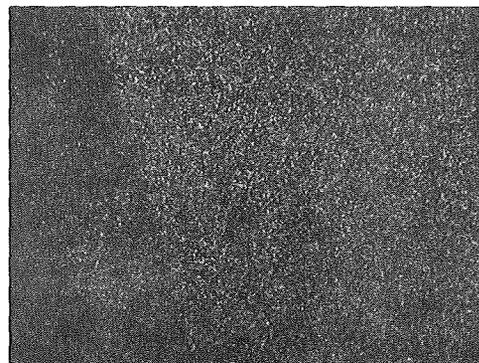


Konzentrationsprofile

40  $\mu\text{m}$



Ni-Röntgenstrahlung



40  $\mu\text{m}$

Jod-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von  $1.4988\text{UC}_{1.05} + \text{Jod}$  (67 Gew.% J) nach  $800^\circ\text{C}/500\text{ h}$

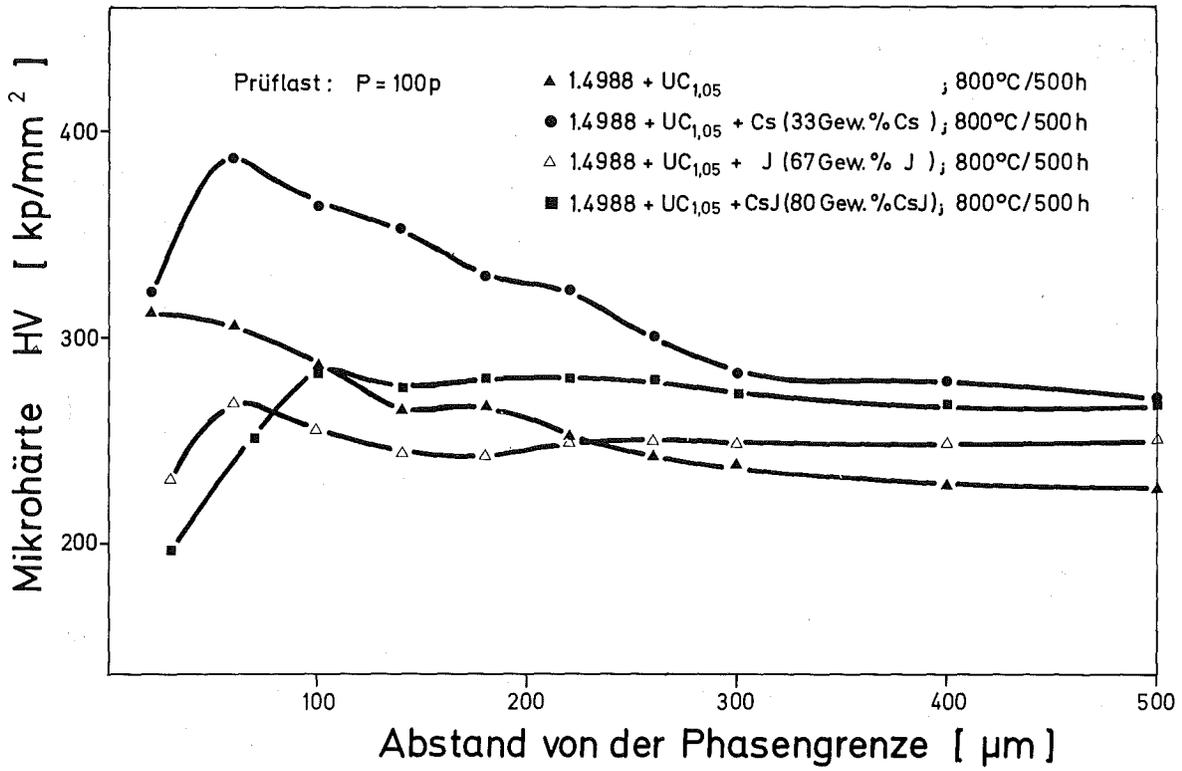
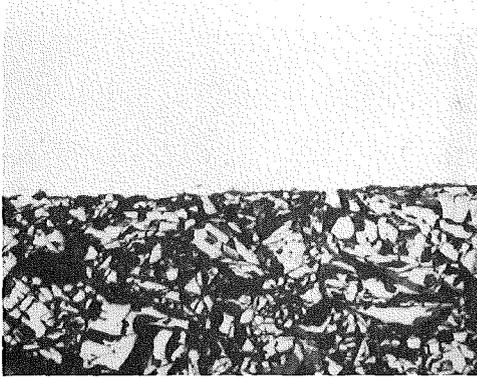
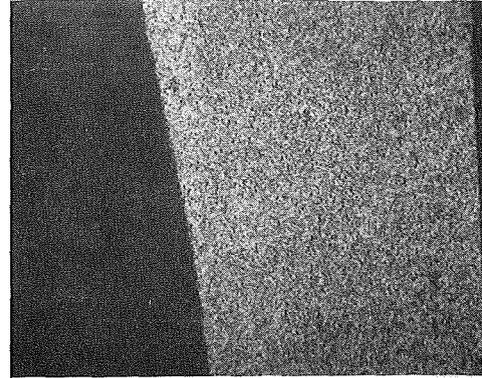


Abb. 23: Mikrohärtigkeit des austenitischen Stahles 1.4988 nach Verträglichkeitsglühungen mit den angegebenen Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen

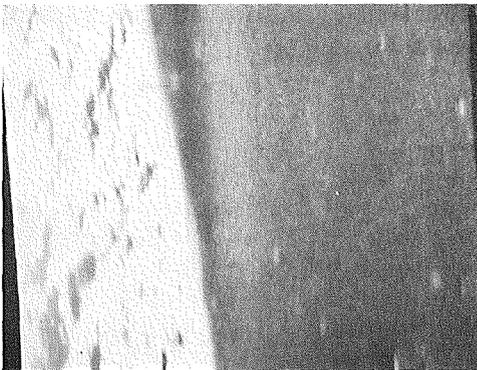


Schliffbildaufnahme

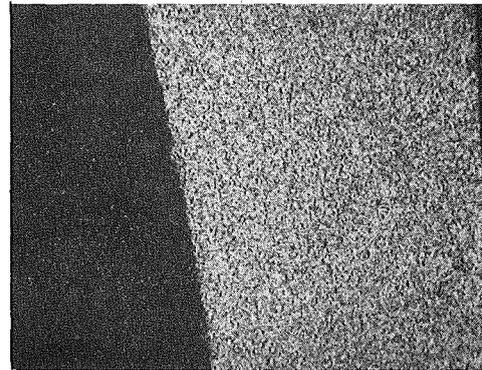


20  $\mu\text{m}$

Fe-Röntgenstrahlung

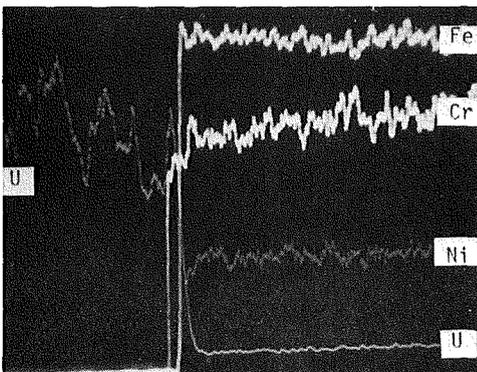


Elektronenrückstreubild

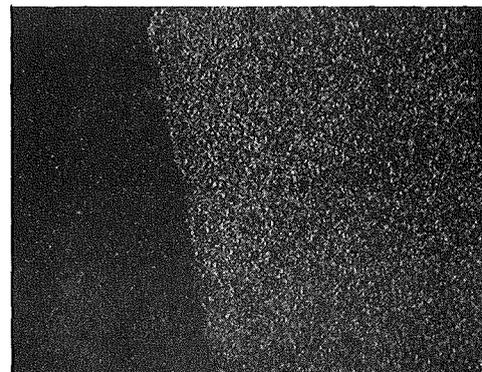


40  $\mu\text{m}$

Cr-Röntgenstrahlung

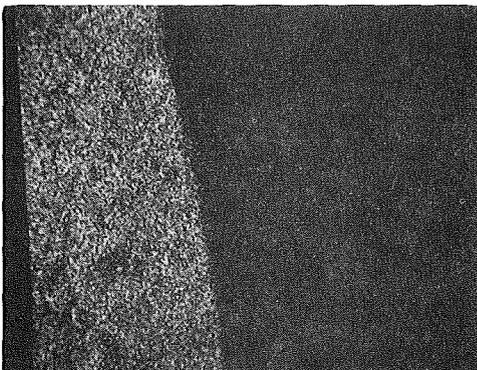


Konzentrationsprofile

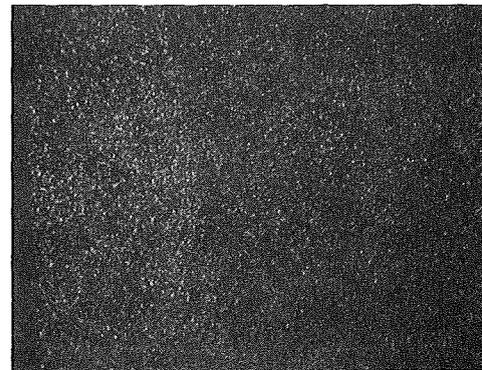


40  $\mu\text{m}$

U-Röntgenstrahlung



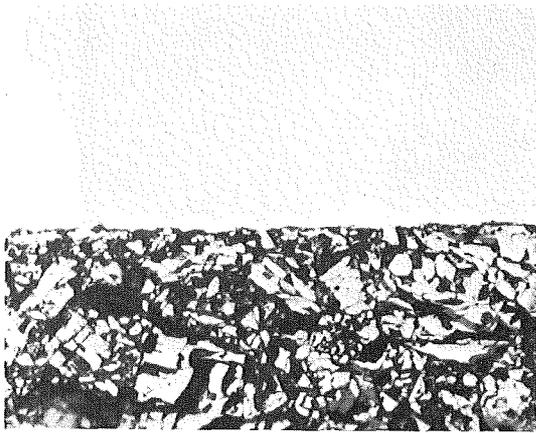
U-Röntgenstrahlung



40  $\mu\text{m}$

Cs-Röntgenstrahlung

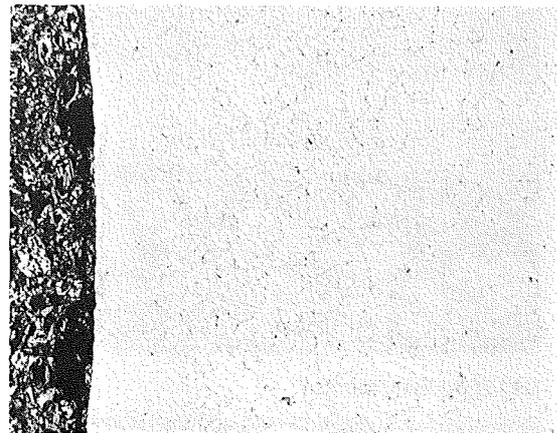
Abb. 22: Mikrosonden-Aufnahmen von  $1.4988\text{UC}_{1.05} + \text{Cs}$  (33 Gew.-% Cs) nach  $800^{\circ}\text{C}/500\text{ h}$



1.4988+UC<sub>1.05</sub>+Cs  
33 Gew. % Cs

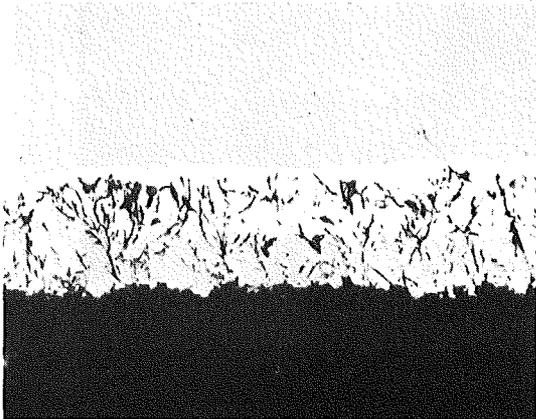
800°C/500 h  
20 μm

Abb. 19



Probe Nr. 19 geätzt

100 μm



1.4988+UC<sub>1.05</sub>+Jod  
67 Gew. % Jod

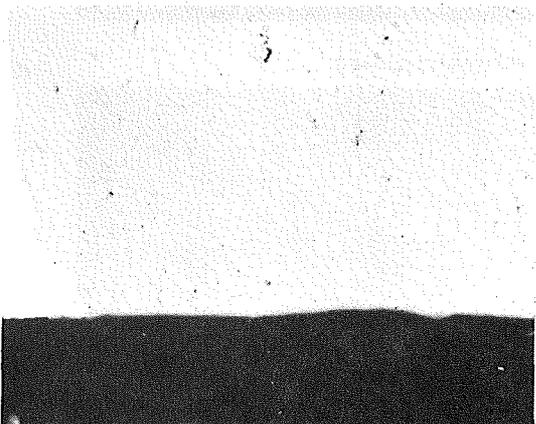
800°C/500 h  
20 μm

Abb. 20



Probe Nr. 20 geätzt

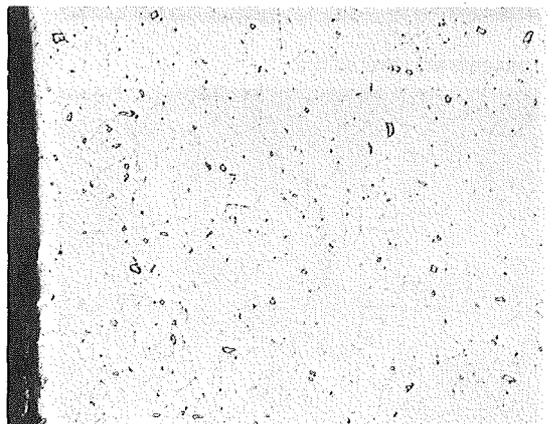
40 μm



1.4988+UC<sub>1.05</sub>+CsJ  
80 Gew. % CsJ

800°C/500 h  
20 μm

Abb. 21



Probe Nr. 21 geätzt

40 μm

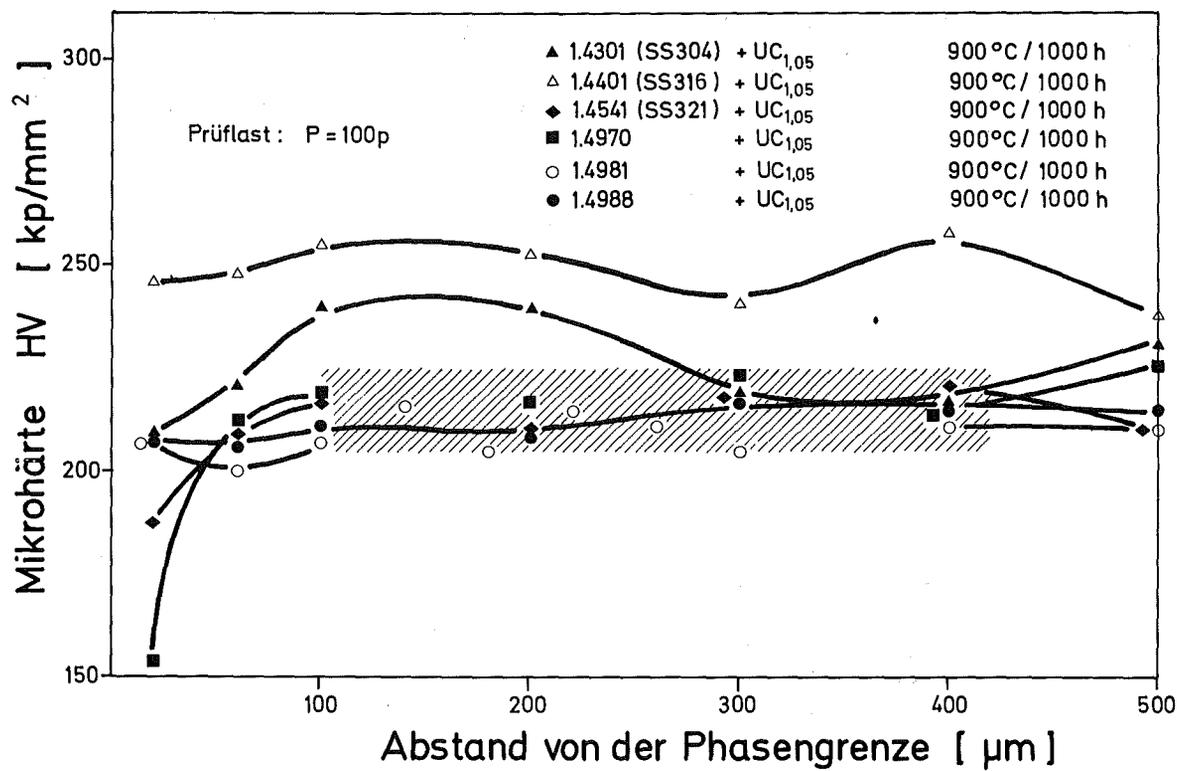


Abb. 18: Mikrohärte verschiedener austenitischer Stähle nach Verträglichkeitsglühungen mit UC<sub>1,05</sub>



1.4301 (SS304)+UC<sub>1.05</sub>

900°C/1000 h  
20 μm

Abb. 12



1.4401 (SS316)+UC<sub>1.05</sub>

900°C/1000 h  
20 μm

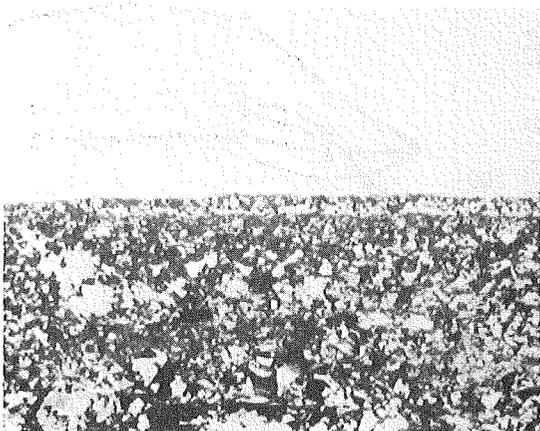
Abb. 13



1.4541 (SS321)+UC<sub>1.05</sub>

900°C/1000 h  
20 μm

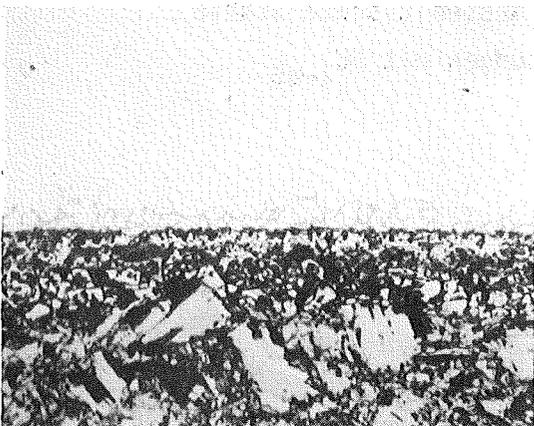
Abb. 14



1.4970+UC<sub>1.05</sub>

900°C/1000 h  
20 μm

Abb. 15



1.4981+UC<sub>1.05</sub>

900°C/1000 h  
20 μm

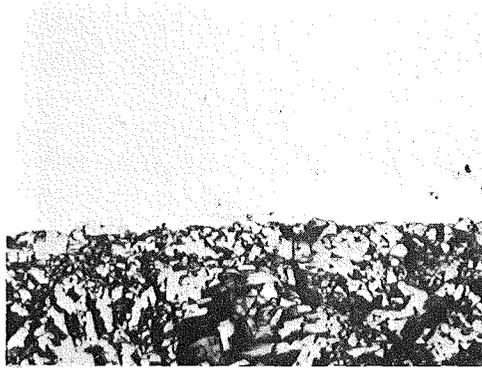
Abb. 16



1.4988+UC<sub>1.05</sub>

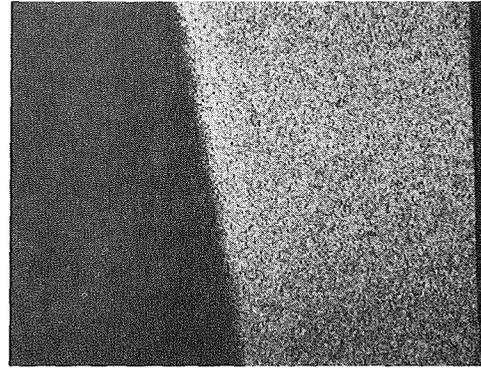
900°C/1000 h  
20 μm

Abb. 17

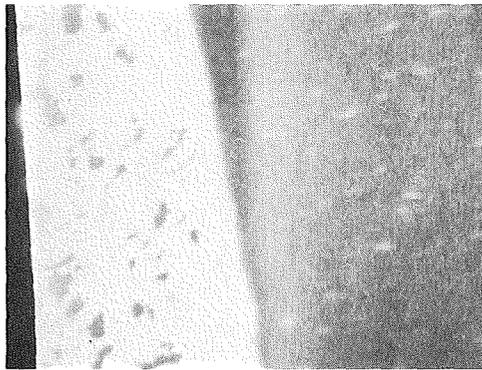


Schliffbildaufnahme

20  $\mu\text{m}$   
┌───┐

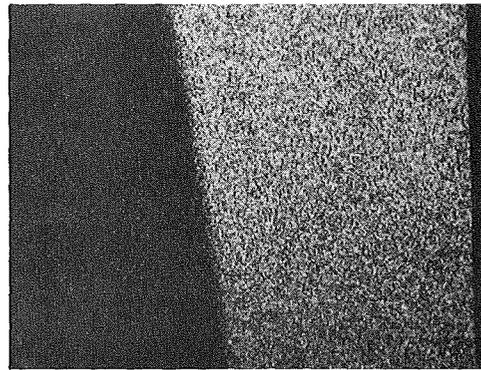


Fe-Röntgenstrahlung

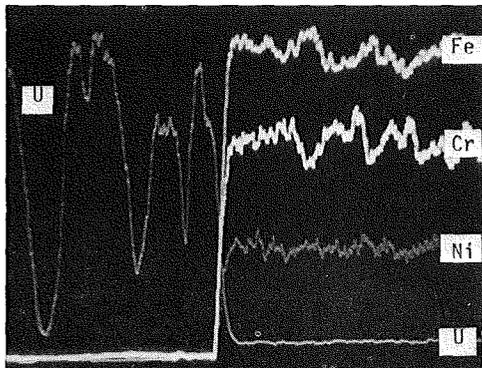


Elektronenrückstreubild

40  $\mu\text{m}$   
┌───┐

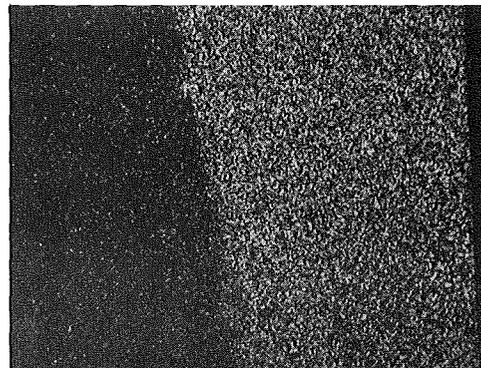


Cr-Röntgenstrahlung

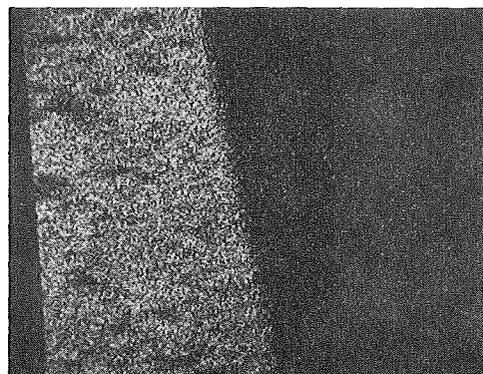


Konzentrationsprofile

40  $\mu\text{m}$   
┌───┐



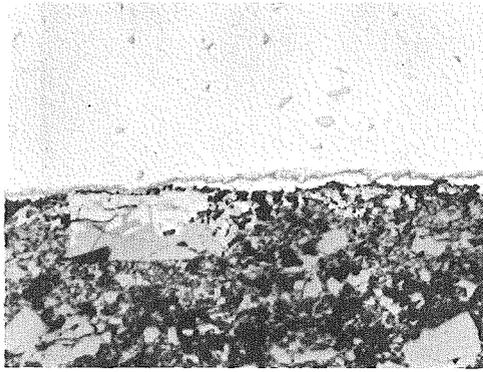
Ni-Röntgenstrahlung



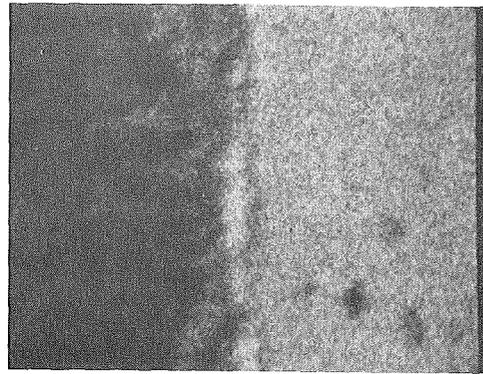
U-Röntgenstrahlung

40  $\mu\text{m}$   
┌───┐

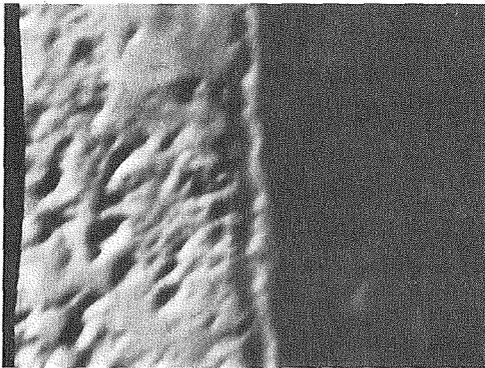
Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+UC ( 4,90 Gew.% C) nach 800°C/1000 h



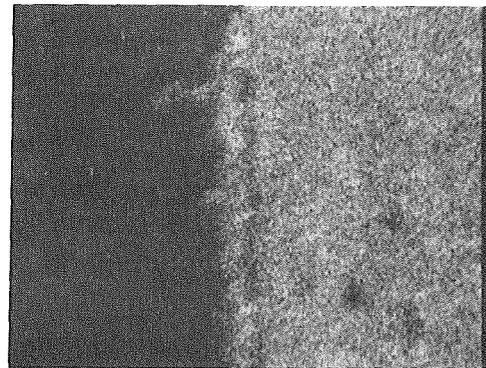
Schliffbildaufnahme



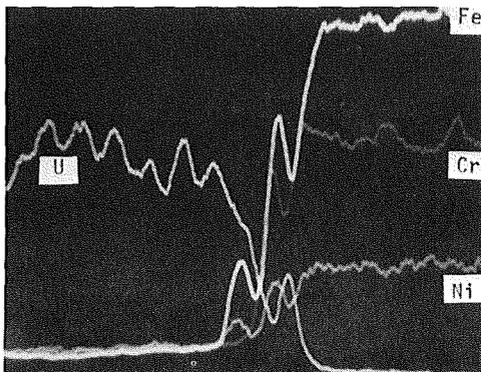
Fe-Röntgenstrahlung



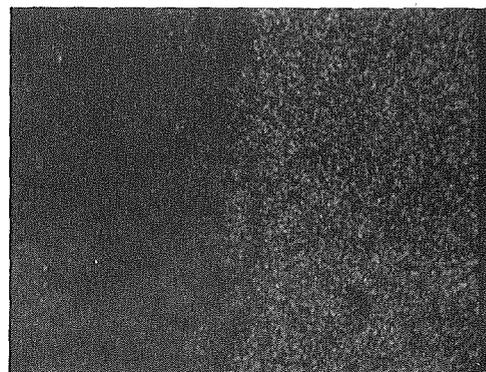
Elektronenrückstreubild



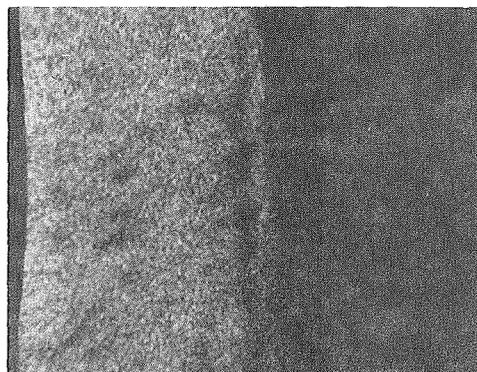
Cr-Röntgenstrahlung



Konzentrationsprofile



Ni-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung

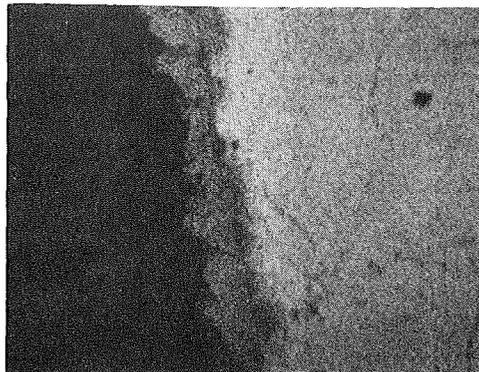
40 μm

Mikrosonden-Aufnahmen von 1.4988+UC (5,14 Gew.% C) nach 800°C/1000 h

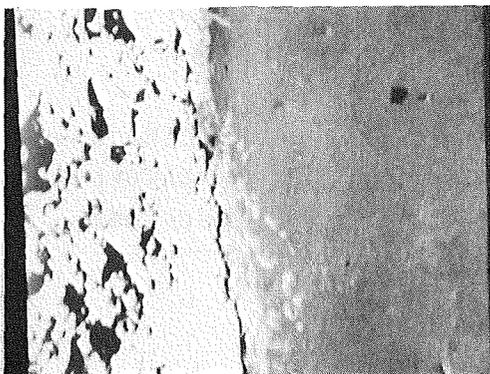
Abb. 11b



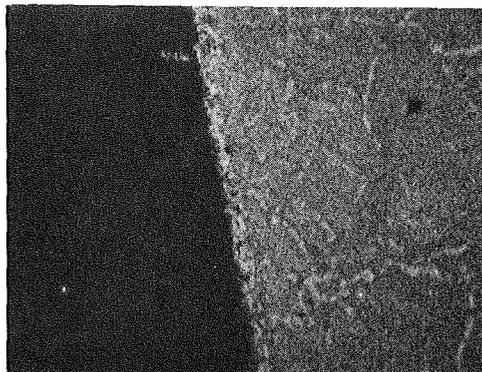
Schliffbildaufnahme



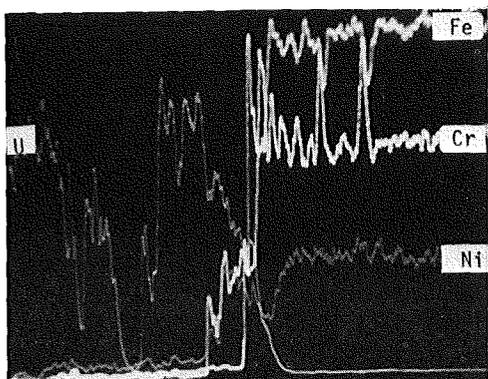
Fe -Röntgenstrahlung



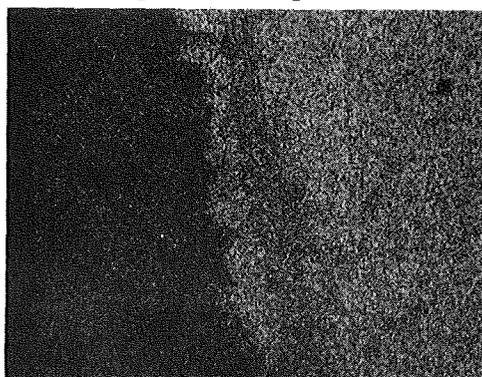
Elektronenrückstreubild



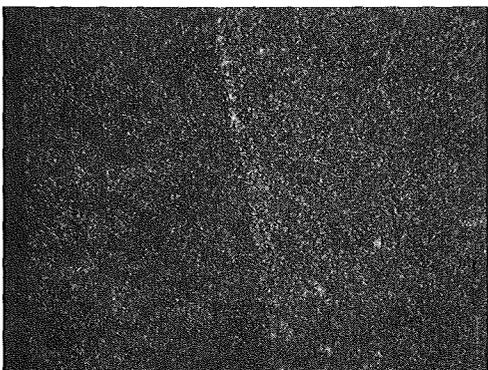
Cr -Röntgenstrahlung



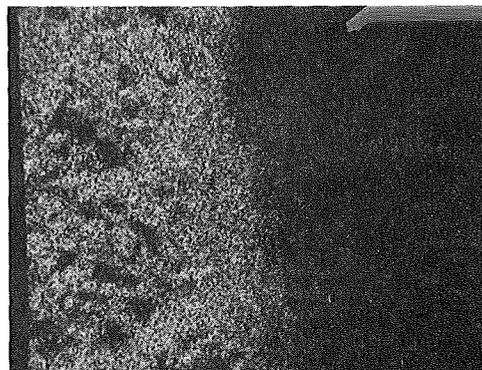
Konzentrationsprofile



Ni -Röntgenstrahlung



Mo -Röntgenstrahlung



U -Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von  $1.4401+UC_{1.05}$  nach  $800^{\circ}C/1000h$

Abb.11a

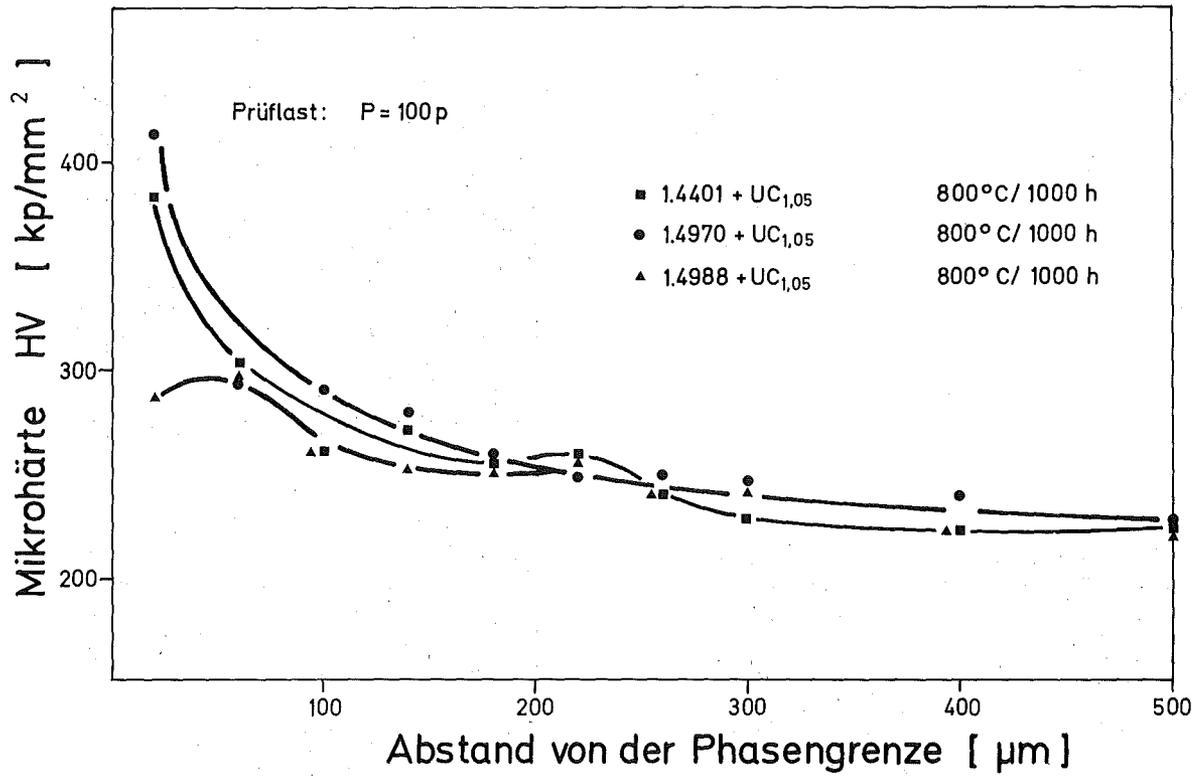
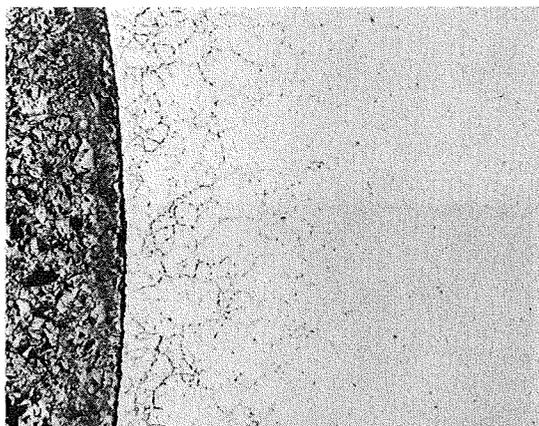


Abb. 10: Mikrohärtigkeit verschiedener austenitischer Stähle nach Verträglichkeitglühungen mit UC<sub>1,05</sub>

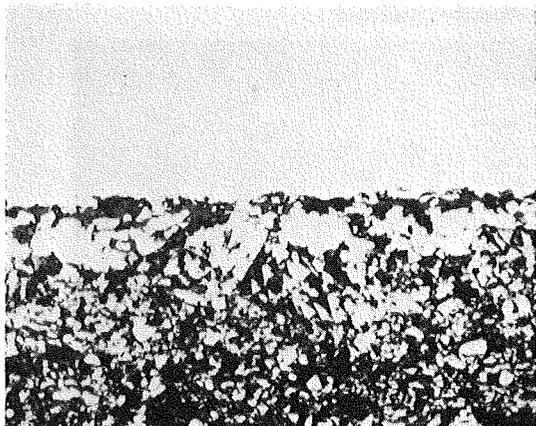


1.4401 (SS316)+UC<sub>1.05</sub> 800°C/1000 h  
4,90 Gew. % C 20 μm

Abb. 7

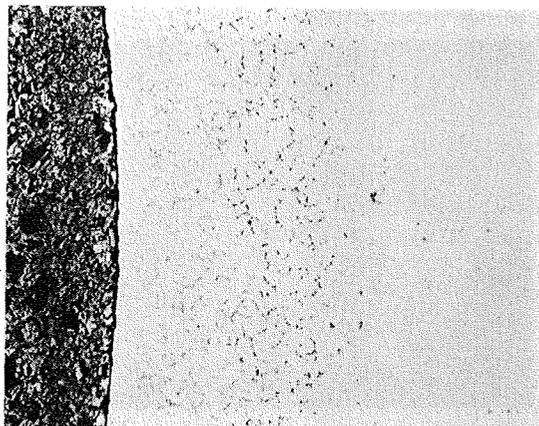


Probe Nr. 7 geätzt  
100 μm

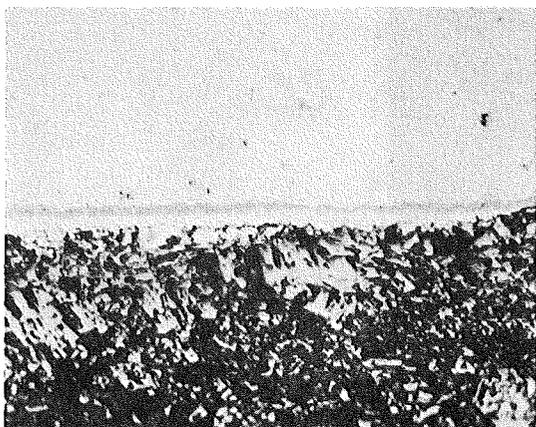


1.4970+UC<sub>1.05</sub> 800°C/1000 h  
20 μm

Abb. 8

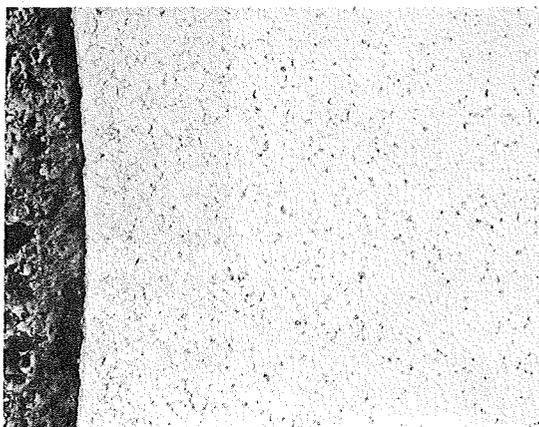


Probe Nr. 8 geätzt  
100 μm

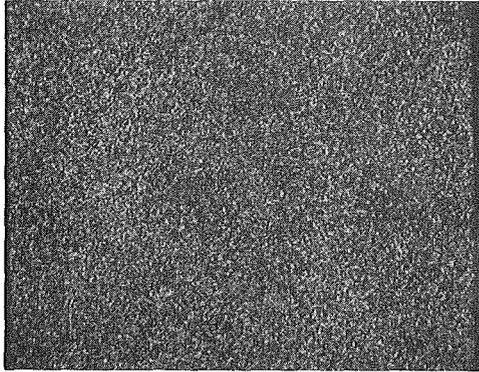


1.4988+UC<sub>1.05</sub> 800°C/1000 h  
20 μm

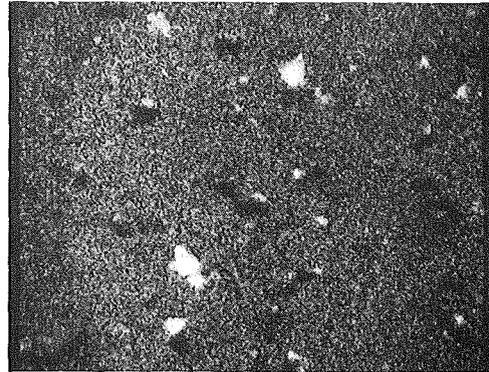
Abb. 9



Probe Nr. 9 geätzt  
100 μm

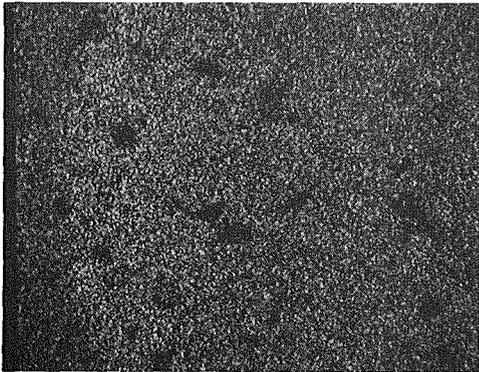


Ba-Röntgenstrahlung

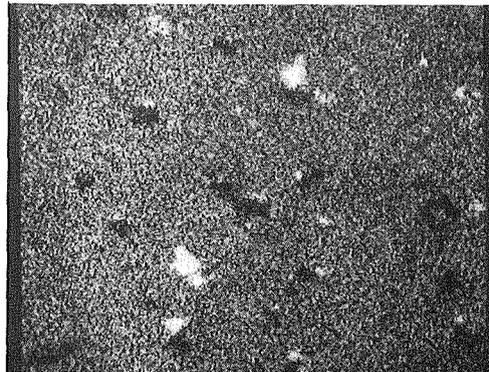


Ce-Röntgenstrahlung

20  $\mu\text{m}$   
┌───┐

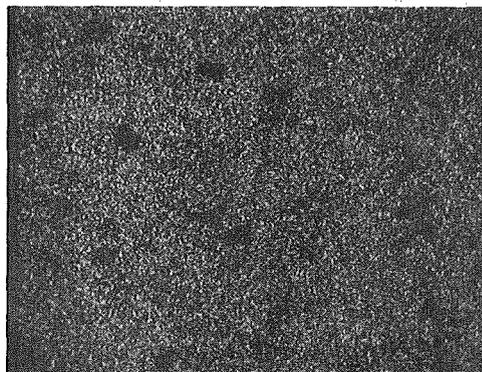


Nb-Röntgenstrahlung



Nd-Röntgenstrahlung

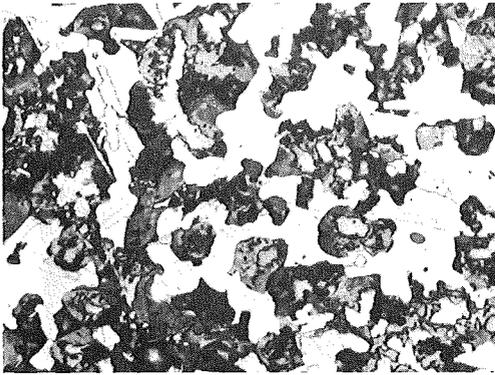
20  $\mu\text{m}$   
┌───┐



Y-Röntgenstrahlung

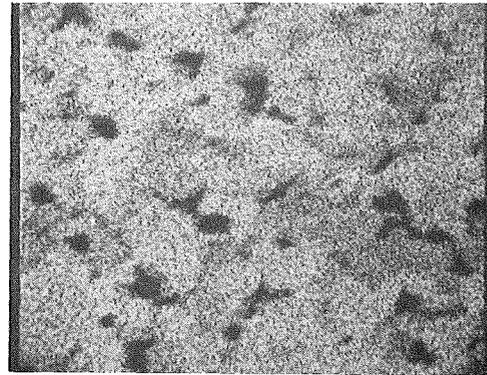
20  $\mu\text{m}$   
┌───┐

Abb.6b: Fortsetzung; Blatt 2

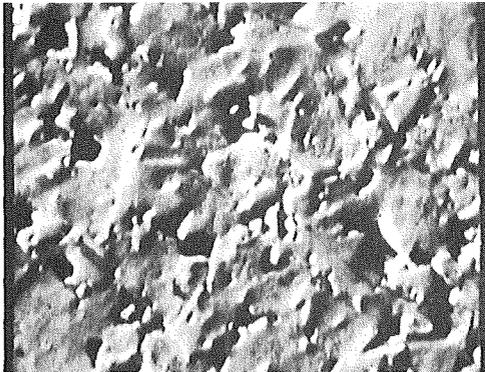


Schliffbildaufnahme

20  $\mu\text{m}$

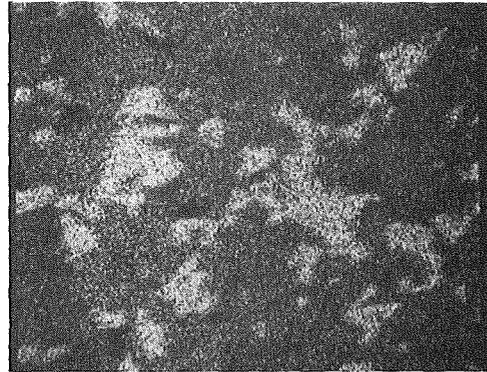


U-Röntgenstrahlung



Elektronenrückstreubild

20  $\mu\text{m}$

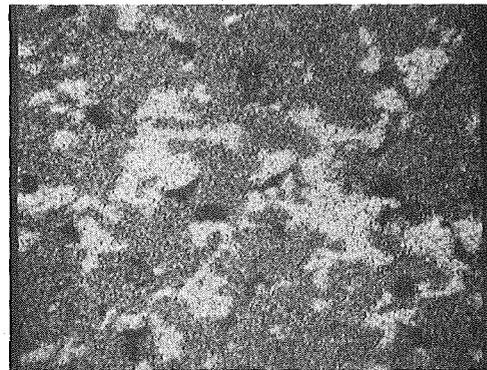


Ru-Röntgenstrahlung

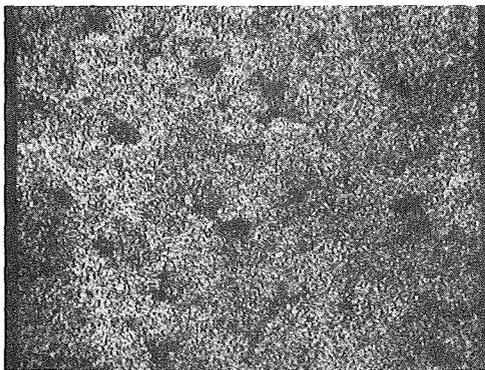


Mo-Röntgenstrahlung

20  $\mu\text{m}$

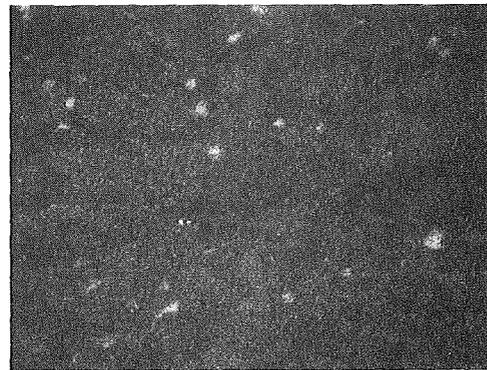


Rh-Röntgenstrahlung



Zr-Röntgenstrahlung

20  $\mu\text{m}$

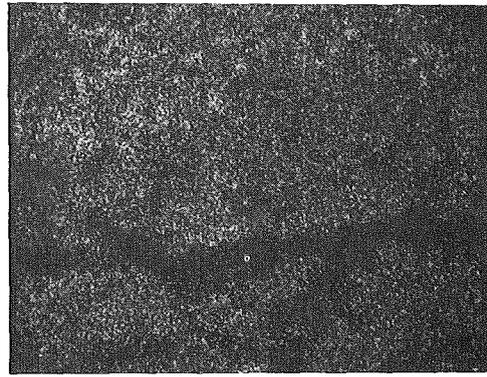
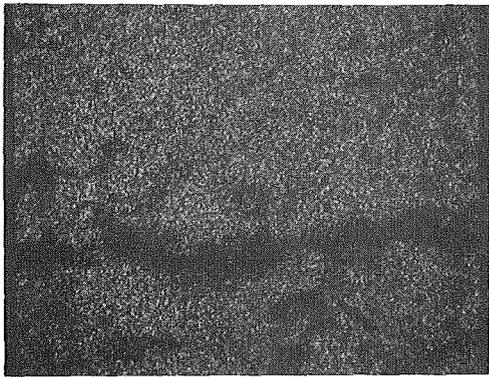


Pd-Röntgenstrahlung

Mikrosonden-Aufnahmen von  $\text{UC}_{1.05} + \text{Ba} + \text{ZrC} + \text{Ce} + \text{Nd} + \text{Mo}_2\text{C} + \text{Ru} + \text{Rh} + \text{Pd} + \text{C} + \text{Y} + \text{Nb}$  nach der Homogenisierung bei  $1400^\circ\text{C}/68 \text{ h}$ ; sim. Abbrand 20 At.%

Blatt 1 (2)

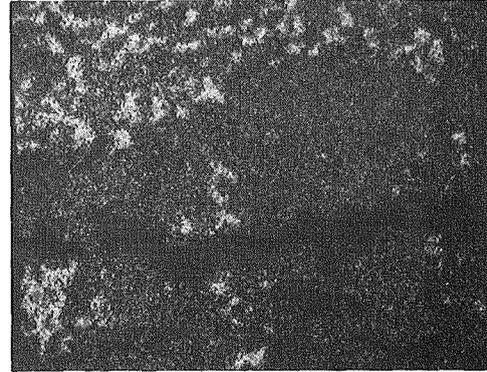
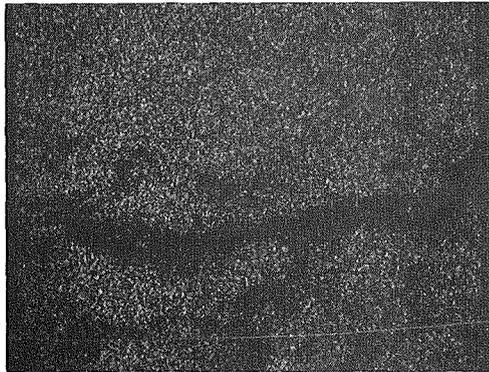
Abb. 6b



20  $\mu\text{m}$

Ba-Röntgenstrahlung

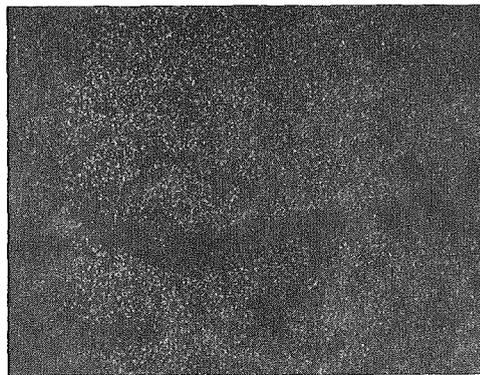
Ce-Röntgenstrahlung



20  $\mu\text{m}$

Nb-Röntgenstrahlung

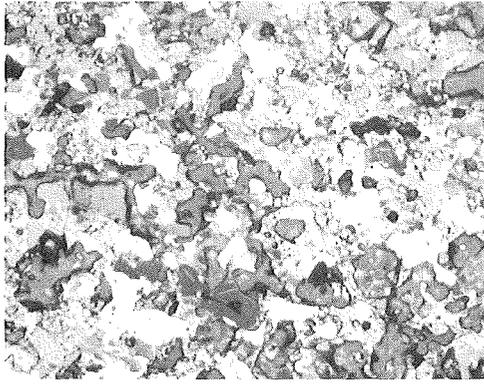
Nd-Röntgenstrahlung



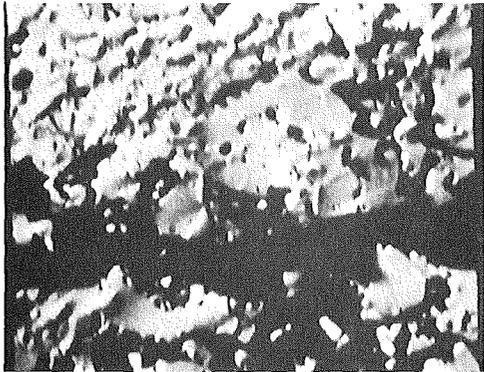
20  $\mu\text{m}$

Y-Röntgenstrahlung

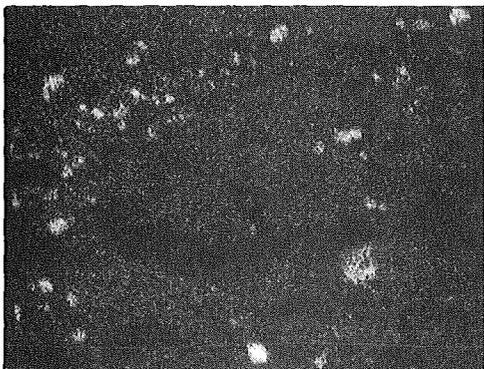
Abb. 6a: Fortsetzung; Blatt 2



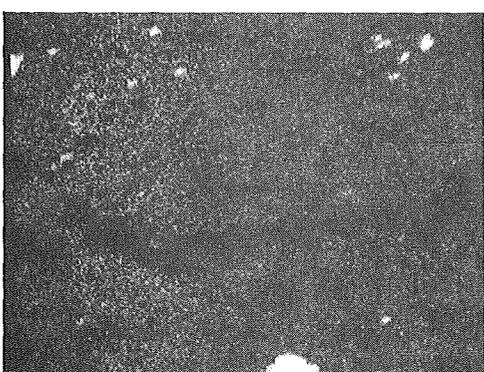
Schliffbildaufnahme



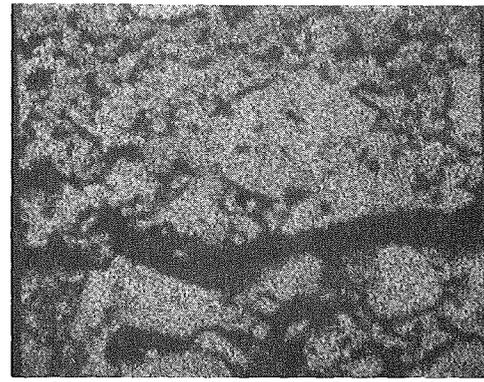
Elektronenrückstreubild



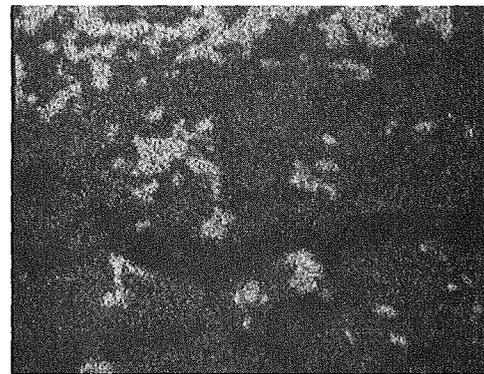
U-Röntgenstrahlung



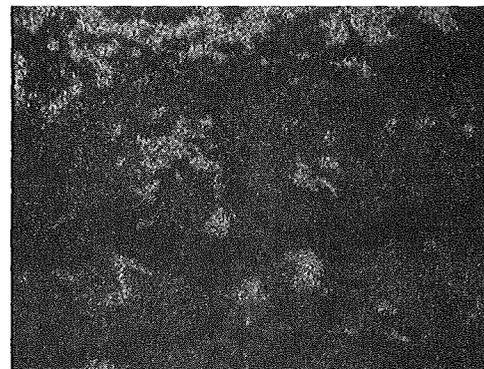
Mo-Röntgenstrahlung



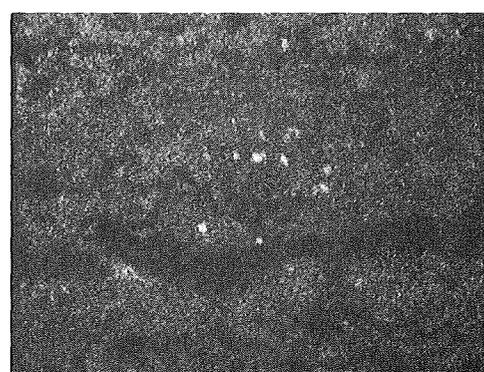
U-Röntgenstrahlung



U-Röntgenstrahlung



Rh-Röntgenstrahlung



Rh-Röntgenstrahlung

Zr-Röntgenstrahlung



Pd-Röntgenstrahlung



Mikrosonden-Aufnahmen von  $UC_{1.05}+Ba+ZrC+Ce+Nd+Mo_2C+Ru+Rh+Pd+C+Y+Nb$  nach der Homogenisierung bei  $1400^{\circ}C/68\text{ h}$ ; sim. Abbrand 10 At.%

Blatt 1 (2)

Abb. 6a



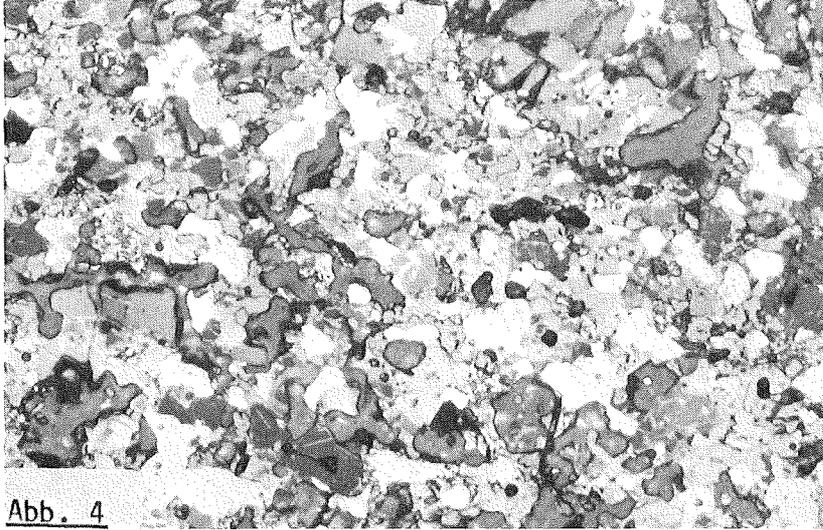


Abb. 4

UC<sub>1.05</sub>+Spaltprodukte (geätzt)  
simulierter Abbrand 10 At.%

1400°C/68 h

20 µm

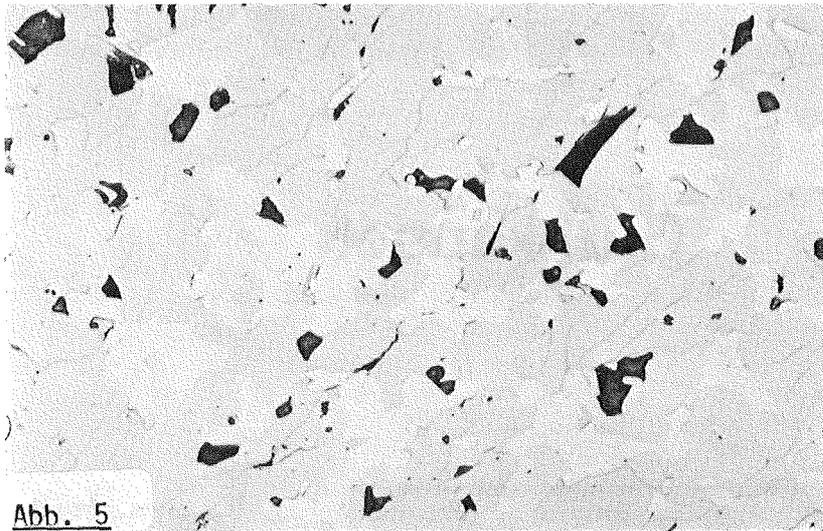


Abb. 5

UC<sub>1.05</sub>+Spaltprodukte  
sim. Abbrand 20 At.%

1400°C/68 h

20 µm

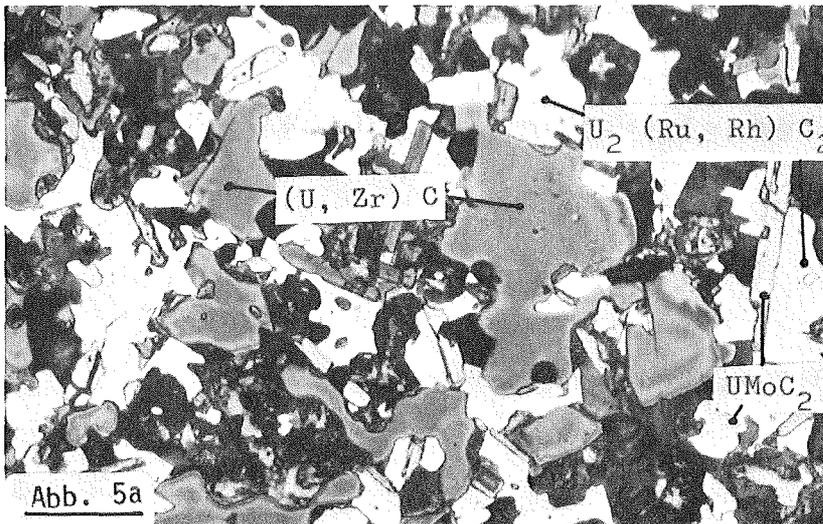


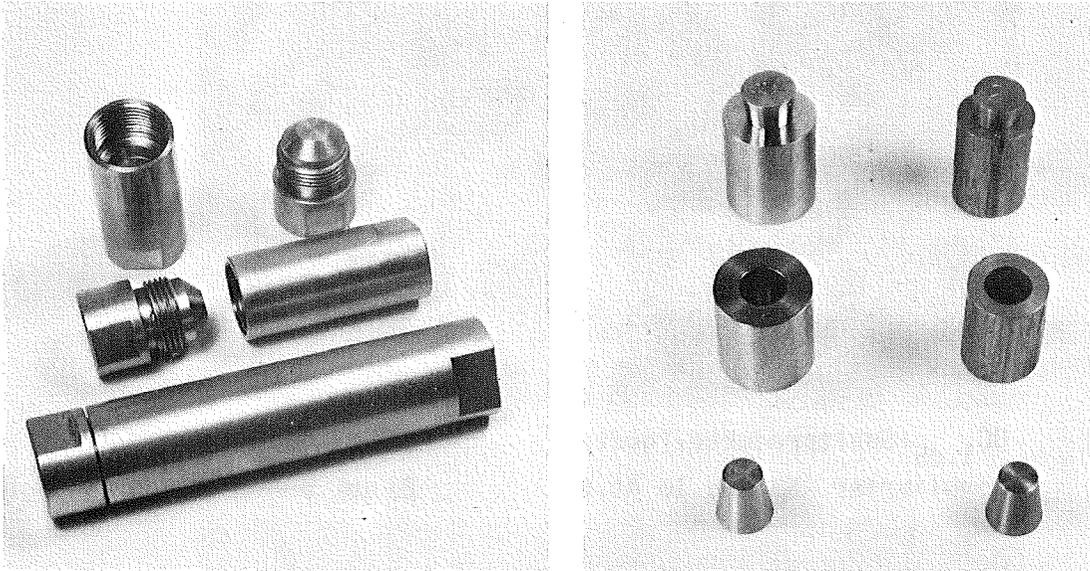
Abb. 5a

UC<sub>1.05</sub>+Spaltprodukte (geätzt)  
sim. Abbrand 20 At.%

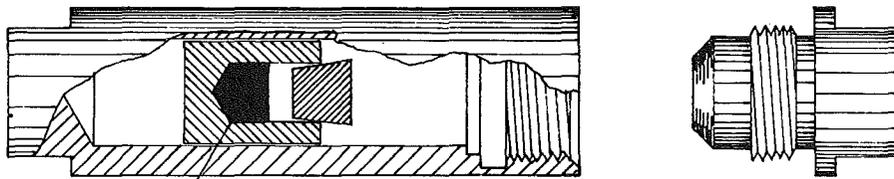
1400°C/68 h

20 µm

Spaltprodukte: Ba, ZrC, Mo<sub>2</sub>C, Ce, Nd, Ru, Rh, Pd, Y, Nb



## Glühkapsel



Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischung

Maßstab: 1:1

Abb. 3: Verträglichkeitsproben und Glühkapsel

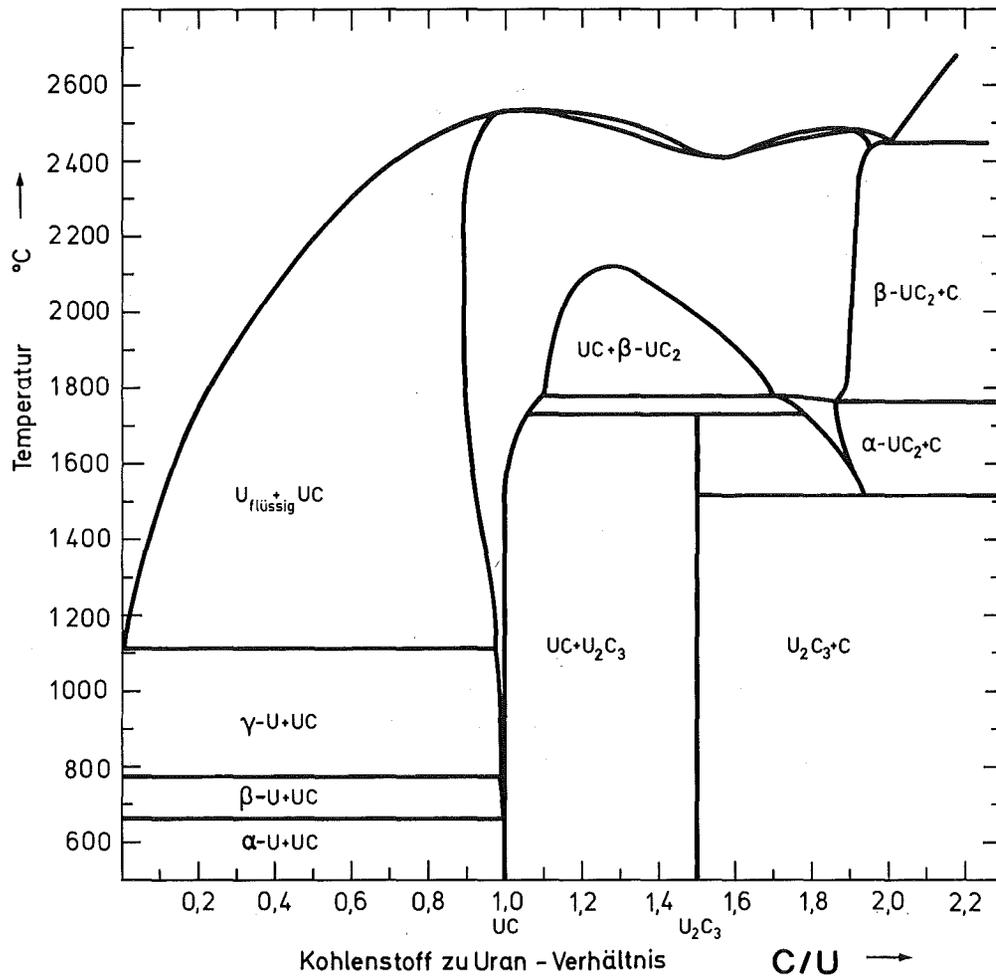


Abb. 2: Zustandsdiagramm von Uran-Kohlenstoff

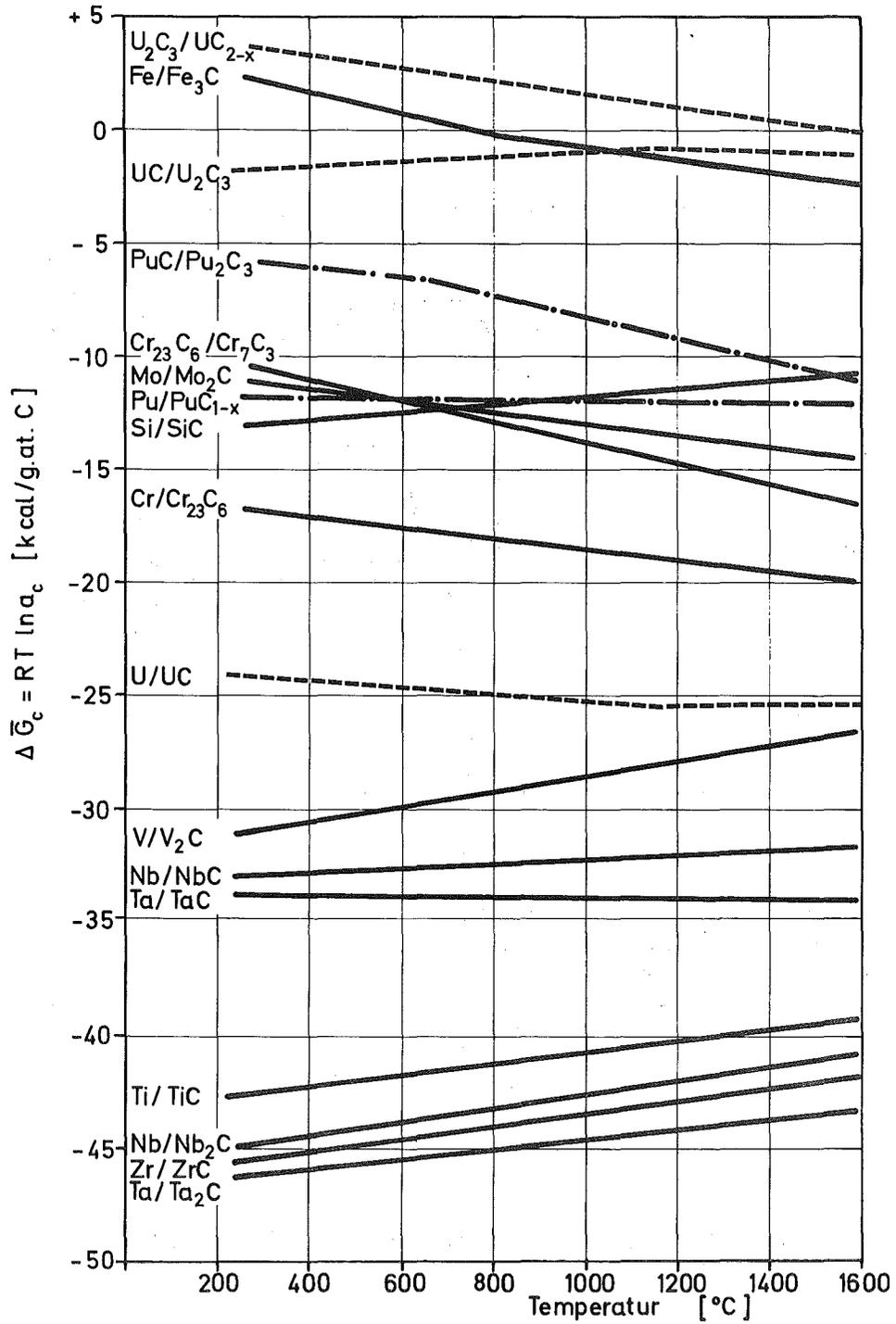


Abb. 1: Kohlenstoffpotential von Karbiden

Literatur

- [1] O. Götzmann, P. Hofmann, KFK 1619 (1972)
- [2] P. Hofmann, Externer Bericht 6/7o-2, IMF/GfK
- [3] P. Hofmann, O. Götzmann, KFK 1718 (1973)
- [4] H. Holleck, E. Smailos, KFK 1272/3 (1972) 112-45
- [5] H. Holleck, E. Smailos, KFK 1272/4 (1973) 112-53
- [6] E.W. Breeze, N.H. Brett, Journ.of Nucl.Mat. 45 (1972/73) 131
- [7] E.W. Breeze, N.H. Brett, J. White, Journ.of Nucl. Mat. 39 (1971) 157
- [8] O. Götzmann, P. Hofmann, KFK 1546 (1972)
- [9] G. Nishio, H. Watanabe, J. Shimokawa, Nuclear Engineering and Design 22 (1972), 326
- [10] Gulf United Nuclear Fuels Corporation; GU-5286 (1972)
- [11] CEN No. o124-9, 12 (1971) 14

besitzen als die austenitischen Stähle, sind sie besonders als Hüllmaterialien für hohe Temperaturen geeignet.

## 5. Schlußfolgerungen

Diese Verträglichkeitsuntersuchungen haben bestätigt, daß die Spaltproduktreaktionen, die in oxidischen Brennstäben nach höheren Abbränden beobachtet werden können, in karbidischen Brennstäben nicht zustande kommen. Eine Kohlenstoffpotentialerhöhung des karbidischen Brennstoffes während des Abbrandes - ähnlich der Sauerstoffpotentialerhöhung des oxidischen Brennstoffes - findet nicht statt, da die entstehenden Spaltprodukte im Durchschnitt eine höhere Affinität zum Kohlenstoff haben als die spaltbaren Schwermetallatome. Das bedeutet, daß in-pile sehr wahrscheinlich keine stärkeren Hüllangriffe zu erwarten sind als out-of-pile durch Reaktionen mit  $UC_{1+x}$  gefunden werden [10,11].

Karbidischer Brennstoff sollte daher erhebliche Vorteile gegenüber oxidischem Brennstoff hinsichtlich des Verträglichkeitsverhaltens bringen, besonders bei höheren Abbränden, da das abgebrannte Karbidsystem mit den Hüllmaterialien nicht reagiert. Bei oxidischen Brennstäben können dagegen starke chemische Wechselwirkungen mit der Hülle nach hohen Abbränden nur durch zusätzliche Maßnahmen (Getter) vermieden werden.

Jod sollte im UC in Form von CsJ vorliegen. CsJ ist in Gegenwart von  $UC_{1+x}$  mit der Hülle verträglich. Sollte durch irgendwelche Reaktionen des Cs mit anderen Elementen, zu denen es eine höhere Affinität besitzt als zum Jod, Jod freigesetzt werden, so sind Reaktionen mit dem Chrom des Hüllmaterials u.U.möglich. Elementares Jod war bei diesen out-of-pile Untersuchungen das einzige Spaltproduktelement, das in Gegenwart von  $UC_{1+x}$  zu Reaktionen mit den Stählen führte. Eigentlich sollte das Jod nur mit dem UC zu Uranjodid reagieren, da U-Jodid thermodynamisch stabiler ist als Cr-Jodid. Aus kinetischen Gründen bildet sich bei hohen Jodaktivitäten neben dem UC aber auch Chromjodid. Unter Reaktorbedingungen fällt Jod entsprechend der Abbrandgeschwindigkeit langsam an, und es sollte dann bevorzugt mit dem Cs und dem UC zu den entsprechenden Jodiden reagieren.

Tellur und Selen sind bei Anwesenheit von  $UC_{1+x}$  selbst bei sehr hohen simulierten Abbränden gegenüber den Hüllmaterialien nicht reaktiv, da sie Komplexkarbide mit dem  $UC_{1+x}$  bilden. Die Te- und Se-Reaktionen mit dem Urankarbid haben eine Verringerung des Kohlenstoffpotentials des Systems zur Folge.

Werden dem Urankarbid alle Spaltprodukte zugegeben, so sind selbst bei sehr hohen simulierten Abbränden von 20 At.-% keine Reaktionen der Spaltprodukte mit dem Hüllmaterial nachzuweisen. Es findet lediglich eine Aufkohlung der Hülle statt, die aber kleiner ist als bei reinem  $UC_{1+x}$ .

Von den untersuchten Stählen zeigt der Stahl 1.4401 und 1.4988 ein etwas besseres Verträglichkeitsverhalten als der Stahl 1.4970.

Zum Vergleich wurden auch Vanadinlegierungen untersucht, deren Ergebnisse in [3] genau beschrieben sind. Eine Bewertung des unterschiedlichen Verträglichkeitsverhaltens von Stählen und Vanadinlegierungen wird erst nach Abschluß der Versuche über die Änderung der mechanischen Eigenschaften infolge von Unverträglichkeitsreaktionen mit dem Brennstoff möglich sein. Da die Vanadinlegierungen bei hohen Temperaturen ( $\approx 700^{\circ}C$ ) eine bessere Zeitstandfestigkeit

zurück, die Härtezone drang aber dafür in größere Tiefen vor. Die Stähle 1.4401 und 1.4988 zeigten eine geringere Aufhärtung als der Stahl 1.4970 sowohl bei 10 als auch bei 20 At.-% Abbrand (Abb. 45, 46). Der Härteanstieg an der Phasengrenze war zwar etwa gleich groß, die vermehrten Ausscheidungen traten aber bis in eine größere Tiefe auf. Bei 800°C zeigte der Stahl 1.4401 die größte Härtezunahme (Abb. 46).

Es kamen verschieden thermisch vorbehandelte Kernbrennstoff-Spaltproduktmischungen zum Einsatz. Die Verträglichkeitsproben, deren Mischungen geschmolzen und homogenisiert oder nur homogenisiert wurden, zeigten die gleichen Ergebnisse. Eine stärkere Aufkohlung der Stähle fand statt, wenn die Mischungen nicht vorbehandelt wurden. (Abb. 48, 49) Daß die Härte der Stahlhüllungen bei den vollsimulierten Abbrandsystemen über der bei reinen  $UC_{1+x}$  und der teilsimulierten Abbrandsysteme lag, hat seinen Grund im höheren Kohlenstoffpotential dieser Systeme. Die Spaltprodukte, das  $UC_{1+x}$  und der freie Kohlenstoff wurden vor dem Schmelzen oder Homogenisieren so eingewogen, daß die auf Seite 9 beschriebenen Phasen entstehen sollten. Da jedoch nicht in allen Fällen das genaue C/M-Verhältnis dieser Verbindungen bekannt ist, kann es bei der C-Bilanz zu Verschiebungen kommen, je nachdem, ob die Spaltprodukte mehr oder weniger Kohlenstoff abbinden als angenommen wurde.

#### 4.6 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse mit simulierten karbidischen Abbrandsystemen

Die Versuche mit einzelnen, dem  $UC_{1+x}$  zugefügten Spaltprodukten sowie den teil- und vollsimulierten karbidischen Abbrandsystemen, ergaben eindeutig, daß das Verträglichkeitsverhalten nicht durch die Spaltprodukte bestimmt wird, sondern hauptsächlich durch das Kohlenstoffangebot des Urkarbids. Bei den Hüllreaktionen handelt es sich um eine Aufkarburierung des Hüllmaterials. Bei überstöchiometrischem Urkarbid hat die Entstehung von Spaltprodukten während des Abbrandes eine Verringerung des Kohlenstoffangebots des Systems zur Folge [4,5].

Cäsium ist im Karbidbrennstab kein reaktives Element gegenüber austenitischen Stählen, da für die Cs-Reaktionen das erforderliche Sauerstoffpotential fehlt.

(Abb. 34). Offenbar kam es zur Bildung von Cäsiumtellurid. Das würde bedeuten, daß CsJ im UC bei Anwesenheit von Tellur aufgespalten wird. Sehr wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das durch diese Reaktion freigesetzte Jod reagiert mit dem UC; kann aber auch mit dem Chrom des Hüllmaterials reagieren. Mikrohärtmessungen des Hüllmaterials nach Verträglichkeitsglühungen mit den Systemen  $\text{UC}_{1+x} + \text{Te} + \text{Se}$  und  $\text{UC}_{1+x} + \text{Te} + \text{Se} + \text{Cs} + \text{J}$  ergaben eine geringere Härtezunahme als mit spaltproduktfreiem  $\text{UC}_{1+x}$  (Tabelle 5, Abb. 35).

Die Feststellung ist erneut ein Hinweis darauf, daß durch die Spaltproduktreaktionen mit dem  $\text{UC}_{1+x}$  das Kohlenstoffangebot im System verkleinert wird. D.h., die im überstöchiometrischen Urankarbid vorhandenen Phasen  $\text{UC}_{2-x}$  und  $\text{U}_2\text{C}_3$  bilden Komplexverbindungen mit den Spaltprodukten, wodurch ihr hohes Kohlenstoffpotential reduziert wird.

Bei der weiteren Zugabe aller während der Kernspaltung entstandenen Spaltprodukte (vollsim. Abbrandsystem) waren keine Spaltproduktreaktionen mit dem Hüllmaterial festzustellen. Sowohl bei 700 als auch bei 800°C und Abbränden bis 20 At.-% handelte es sich hauptsächlich um eine Aufkohlung der Hüllmaterialien (Abb. 36-44). Lediglich beim Stahl 1.4970 waren bei 800°C im UC noch Reaktionsprodukte festzustellen (Abb. 40). Offenbar handelte es sich dabei um die mehrfach festgestellte  $\text{UCrC}_2$ -Phase, in der noch etwas Fe gelöst ist, wie sie auch mit  $\text{UC}_{1+x}$  entsteht (Abb. 40, 43), Mikrohärtmessungen der Hüllmaterialien nach Verträglichkeitsglühungen siehe Abb. 45, 46.

Die Mikrosondenuntersuchungen der Probe 1.4988+ $\text{UC}_{1+x}$ +Spaltprodukte (siehe Tabelle 2) nach der Glühung bei 800°C/1000 h, ließen keine chemischen Wechselwirkungen des vollsimulierten karbidischen Abbrandsystems mit dem Stahl erkennen (Abb. 47).

Die Aufkohlung und die Versprödung der Hüllmaterialien durch die Karbidausscheidungen zeigte nach Auslagerungen bei 600°C den maximalen Härteanstieg. Mit zunehmender Temperatur ging die Härtesteigerung

#### 4.5 Reaktionsverhalten von teil- und vollsimulierten karbidischen Abbrandsystemen

Es kamen die Spaltprodukte in Konzentrationen zum Einsatz, die einem simulierten Abbrand von 10 und 20 At.-% entsprechen (s. Tab. 2). Untersucht wurde das Verträglichkeitsverhalten der Stähle 1.4401, 1.4970 und 1.4988 gegenüber den simulierten Abbrandsystemen bei 700 und 800°C und Glühzeiten von 1000 h.

Wurden dem überstöchiometrischen Urankarbid nur die Spaltprodukte Te und Se - entsprechend einem Abbrand von 10 oder 20 At.-% - zugegeben, so waren keine Reaktionen mit dem Stahl festzustellen (Abb. 22). Mikrohärtmessungen zeigen eine geringere Härtezunahme der Hülle als durch spaltproduktfreies  $UC_{1+x}$  (Tabelle 5, Abb. 35). Auch optisch konnte man die geringere Anzahl von Karbidausscheidungen im Hüllmaterial bei den geätzten Proben deutlich feststellen (vgl. Abb. 31 und 32).

Die Zugabe von CsJ und Cs zum ( $UC_{1+x} + Te + Se$ )-System hatte überraschenderweise chemische Wechselwirkungen des teilsimulierten Abbrandsystems mit dem Hüllmaterial zur Folge (Abb. 33). Die Reaktionszone variierte je nach Hüllmaterial zwischen 20 und 25  $\mu m$ . Die Ausscheidungen im Hüllmaterial entsprechen denen, die bei der Auslagerung ohne Reaktionspartner unter den gleichen Versuchsbedingungen entstehen. Die Mikrohärtmessungen zeigen, daß in Gegenwart von Cs, J, Te und Se eine geringere Aufkohlung der Hülle stattfindet als durch spaltproduktfreies  $UC_{1+x}$  (Abb. 35).

Obwohl CsJ, Cs, Te und Se mit dem Hüllmaterial verträglich waren, wenn sie einzeln dem  $UC_{1+x}$  zugegeben wurden, fanden in Gegenwart all dieser Spaltprodukte Reaktionen mit der Hülle statt. Sehr wahrscheinlich wurden die chemischen Wechselwirkungen durch das Jod verursacht, denn Jod war das einzige Element, das in Anwesenheit von UC mit der Hülle reagierte. Mikrosondenuntersuchungen ergaben eine Diffusion von Cr und etwas Fe in das Urankarbid (Abb. 34). Offenbar bildete sich eine Phase der Form  $U(Cr, Fe)C_2$ , wie sie auch mit reinem  $UC_{1+x}$  beobachtet wurde (Abb. 6). Te und Cs liegen z.T. angereichert gemeinsam an der Phasengrenze vor

bindungen mit den Hüllmaterialkomponenten. Außerdem sind die Te-Reaktionen mit dem  $UC_{1+x}$  erheblich schneller als mit dem Hüllmaterial.

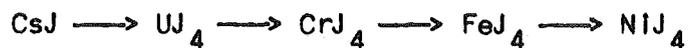
Bei der Zugabe von Selen zum Urankarbid waren im Stahl graue Ausscheidungen bis in eine Tiefe von ca. 20  $\mu m$  festzustellen (Abb. 25). Die Mikrosondenuntersuchungen ergaben die Bildung von Chromseleniden, die zu starken Chrom und Selen-Anreicherungen an der Phasengrenze Anlaß gaben; Fe und Ni sind an den Reaktionen nicht beteiligt (Abb. 29). Mikrohärteuntersuchungen zeigten eine geringere Aufhärtung des Hüllmaterials als mit spaltproduktfreiem  $UC_{1+x}$  (Abb. 30).

Nach der Literatur [6] sollten sich im U-Se-C-System keine Komplexkarbide bilden, sondern nur intermetallische Phasen der Form  $USe_y$ . Die Bildung von intermetallischen Phasen hätte die Freisetzung von Kohlenstoff zur Folge ( $UC+y \cdot Se \rightarrow USe_y + C$ ), der dann die Hülle aufkarburieren würde. Da die Härtemessungen aber eine geringere Aufhärtung des Stahles zeigen als nach Reaktionen mit spaltproduktfreiem  $UC_{1+x}$  - ähnlich wie beim Tellur -, ist dieser Effekt nur durch die Bildung von Karbiden erklärbar, die eine Absenkung des Kohlenstoffpotentials des Systems zur Folge haben. Wie beim Tellur haben sich offenbar auch beim Selen durch die hier angewandten Versuchsbedingungen z.T. Verbindungen gebildet, die anderer Natur sind, als die, die in der Literatur [6,7] beschrieben werden.

In Gegenwart beider Spaltprodukte Se und Te im Karbidbrennstoff - in Verhältnissen entsprechend der Spaltproduktausbeute - waren weder metallographisch noch mit der Mikrosonde chemische Wechselwirkungen mit dem austenitischen Stahl festzustellen (Abb. 29a). Mikrohärtemessungen der Hülle ergaben keine wesentliche Änderung der Härte über den Hüllmaterialquerschnitt (Abb. 30).

Tellur und Selen sind demnach in einem karbidischen Brennstab - auch bei sehr hohen Abbränden - keine reaktiven Spaltprodukte gegenüber den austenitischen Stählen, da sie durch das Urankarbid abgebunden werden. Die Verbindungen von Te und Se mit dem UC sind thermodynamisch stabiler als die mit den Hüllmaterialkomponenten Cr, Fe und Ni.

In dem untersuchten System aus UC+Jod+Stahl ergibt sich für die möglichen Jodide folgende thermodynamische Stabilität (abnehmend):



Da zu Beginn der Verträglichkeitsglühungen Jod in hohen Konzentrationen in der Probe vorliegt, ist es nicht zu vermeiden, daß sich neben dem Uranjodid auch Chromjodid bildet. Die Uranjodidbildung ist nicht schnell genug, um die Bildung von Cr-Jodid zu verhindern. Während der Bestrahlung im Reaktor fällt Jod entsprechend der Abbrandgeschwindigkeit an; die Jodaktivität dürfte dort stets unter der liegen, die zu Hüllmaterialreaktionen erforderlich ist. Da gleichzeitig Cs im Überschuß entsteht, sollte das Jod durch das Cäsium abgebunden werden (CsJ), falls Cs keine stabileren Verbindungen mit anderen Elementen eingeht.

#### 4.4.3 UC<sub>1+x</sub>+Te und/oder Se

Wurde dem Karbidbrennstoff Te zugefügt, so waren nach den Glühungen weder metallographisch (Abb. 26) noch mit der Mikrosonde (Abb. 28) Reaktionen mit den Hüllmaterialien festzustellen. Mikrohärteuntersuchungen ergeben einen geringeren Härteanstieg im Hüllmaterial direkt an der Phasengrenze als mit spaltproduktfreiem überstöchiometrischem Urankarbid (Tabelle 5, Abb. 30).

Die geringere Aufkohlung der Hülle durch die Zugabe von Te zum UC<sub>1+x</sub> deutet darauf hin, daß das Kohlenstoffangebot des Systems durch das Tellur verringert wird, was nur durch Bildung von Karbidverbindungen möglich ist. Nach der Literatur [7] sollten bei 800°C nur intermetallische Phasen der Form UTe<sub>x</sub> entstehen und keine Komplexkarbide der Form U<sub>2</sub>TeC<sub>2</sub>. Da unsere Versuche jedoch in abgeschlossenen Systemen, bei Glühzeiten, die 20 bis 100 mal länger waren, durchgeführt wurden, bestand hier offensichtlich die Möglichkeit, daß auch unter diesen Versuchsbedingungen Komplexkarbide entstehen.

Die Experimente mit dem System UC<sub>1+x</sub>-Te-Stahl haben ergeben, daß die Uran-Tellur-Verbindungen thermodynamisch stabiler sind als die Ver-

#### 4.4.1 UC<sub>1+x</sub>+Cäsium

Nach den Glühungen waren weder metallographisch (Abb. 19) noch mit der Mikrosonde (Abb. 22) chemische Wechselwirkungen der UC<sub>1+x</sub>-Cs-Mischung mit dem Hüllmaterial festzustellen. Mikrohärteuntersuchungen lassen aber eine deutliche Härtezunahme des Hüllmaterials erkennen, die über den Proben, die mit UC<sub>1+x</sub> geüht wurden, liegt (Tabelle 5, Abb. 23). Diesen Sachverhalt kann man auch deutlich den Schliiffbildaufnahmen der geätzten Proben entnehmen (vergl. Abb. 9 und 19). In Gegenwart von Cs sind die Karbidausscheidungen im Stahl wesentlich stärker. Sehr wahrscheinlich liegt der Grund für die schnellere Aufkohlung des austenitischen Stahles durch das UC<sub>1+x</sub> im schnelleren Transport des Kohlenstoffs über das flüssige Cs zum Hüllmaterial. Auch bei Versuchen von UC in Gegenwart von Natrium (Na-Bonding) wurden ähnliche Ergebnisse gefunden [9].

Cäsium ist in Gegenwart von UC mit dem Stahl verträglich. Das Sauerstoffpotential des UC ist zu gering, um Cs-Cr-O-Komplexverbindungen zu ermöglichen. Die beim Oxidbrennstoff beobachteten starken - vom Sauerstoffpotential abhängigen - Cäsiumreaktionen mit der Hülle finden beim Karbidbrennstoff nicht statt.

#### 4.4.2 UC<sub>1+x</sub>+Cäsiumjodid, Jod

Jod sollte während der Bestrahlung im UC in Form von CsJ vorliegen. CsJ ist in Gegenwart von UC<sub>1+x</sub> mit dem Hüllmaterial und Kernbrennstoff verträglich (Abb. 21). Auch durch Mikrosondenanalysen waren keine chemischen Wechselwirkungen mit dem Stahl festzustellen. Die Schliiffbildaufnahmen zeigen eine gleichmäßige Verteilung der Karbidausscheidungen im Hüllmaterial (Abb. 21). Mikrohärteuntersuchungen ergeben eine geringe Härteabnahme im Hüllmaterial direkt an der Phasengrenze (Tabelle 5, Abb. 23).

Wird dem Urankarbid elementares Jod zugegeben, so finden Reaktionen des (UC+J)-Systems mit dem Stahl statt (Abb. 20), die jedoch geringer sind als mit reinem Jod. Die Mikrosondenuntersuchungen ergeben eine bevorzugte Diffusion von Cr aus dem Hüllmaterial bis aus einer Tiefe von 40-50 µm (Abb. 24). Fe und Ni sind an den Reaktionen nur schwach beteiligt. Im Hüllmaterial wird direkt an der Phasengrenze eine Härteabnahme festgestellt (Tabelle 5, Abb. 23).

Diese Untersuchungen wurden hauptsächlich mit dem Stahl 1.4988 bei 800°C durchgeführt, die Glühzeiten betragen 500 und 1000 h. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Reaktionen von Cs, CsJ, Jod, Se und Te mit dem Stahl 1.4988 in Gegenwart von UC<sub>1+x</sub> nach Verträglichkeitsglühungen bei 800°C/500 h

Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischung	Spaltprodukt-einwaage [Gew.-%] (sim.Abbr.)	Spaltprodukt-Reaktionen m. dem Stahl (Reaktionsprod.)	Aufhärtungszone in der Stahlhülle [µm]	maximale Härtezunahme [%]
UC <sub>1.05</sub>	-	-	350	40
UC <sub>1.05</sub> +Cs	33	nein	>500	65
UC <sub>1.05</sub> +CsJ	80	nein	0-100 100-300	-25 +10
UC <sub>1.05</sub> +J	67	ja (Cr-Jodid)	0-60 60-100	-10 +10
UC <sub>1.05</sub> +Te	20	nein	250	25
UC <sub>1.05</sub> +Se	34	ja (Cr-Selenid)	200	20
UC <sub>1.05</sub> +Te+Se	Te:19,5;Se:0,5	nein	250	10
UC <sub>1.05</sub> +Te+Se	Se+Te:0,57 (10 At-% Abbr.)	nein	350	15
UC <sub>1.05</sub> +Cs+CsJ +Te+Se	Cs+CsJ:0,91 (10 At-% Abbr.)	ja (Cr-Jodid)	350	15

- : Härteabnahme

Bei der Angabe von zwei Werten fand eine Härteabnahme direkt an der Phasengrenze und eine Härtezunahme im Hüllmaterial statt.

dem Hüllmaterial in das  $UC_{1+x}$  bis etwa  $30 \mu m$  (Abb. 7, 8, 9, 11 a,b). Im Urkarbid entstanden neue Phasen der Form  $U(Fe,Cr)C_2$  sowie  $U(Fe,Ni)_2$ . Die Komplexkarbidphase entsteht durch Diffusion von Chrom in das  $UC_{1+x}$ , wobei die makroskopische Struktur der UC-Körner nicht verändert wurde, sie verfärbten sich lediglich weiß (Abb. 11 b). In den Korngrenzen der Hülle (1.4401) ist deutlich die Cr-Anreicherung durch die  $Cr_{23}C_6$ -Bildung zu erkennen (Abb. 11 a).

In Gegenwart von stöchiometrischem UC waren bei  $800^\circ C/1000 h$  weder metallographisch noch mit der Mikrosonde chemische Wechselwirkungen mit den Hüllmaterialien festzustellen (Abb. 11 c).

Auch bei  $900^\circ C/1000 h$  haben keine katastrophalen Reaktionen des  $UC_{1+x}$  mit den Stählen stattgefunden (Abb. 12-17). Die auf den Schlifffbildaufnahmen erkennbaren Reaktionen beschränken sich auf kleine Zonen im Hüllmaterial und im Karbidbrennstoff ( $<30 \mu m$ ). Mikrohärteuntersuchungen ergaben bei allen Stählen eine Abnahme der Härte in einem Bereich von  $60$  bis  $100 \mu m$  von der Phasengrenze (Abb. 18).

Die Härteabnahme der Stähle bei  $900^\circ C$  kommt wahrscheinlich durch die Auflösung der ursprünglich vorhandenen Ausscheidungen  $TiC$ ,  $NbC$  und  $V(C,N)$  im Hüllmaterial zustande. Diese Ausscheidungen waren nach den Verträglichkeitsglühungen in der Umgebung der Phasengrenze nicht mehr festzustellen. Offenbar diffundieren  $Ti$ ,  $Nb$  und Vanadin in den Brennstoff und bilden mit dem UC Mischverbindungen.

#### 4.4 Reaktionsverhalten von simulierten Spaltprodukten in hohen Konzentrationen in Gegenwart von $UC_{1+x}$ gegenüber austenitischen Stählen

Beim Oxidbrennstoff haben sich die Elemente  $Cs$ ,  $J$ ,  $Te$  und  $Se$  als die Spaltprodukte erwiesen, die das Verträglichkeitsverhalten des Brennstabes bestimmen. Es war deshalb interessant zu erfahren, wie sich diese Spaltprodukte im Karbidbrennstoff gegenüber dem Hüllmaterial verhalten. Es wurden deshalb  $Cs$ ,  $J$ ,  $Te$  und  $Se$  Verträglichkeitsuntersuchungen in hohen Spaltproduktkonzentrationen in Gegenwart von  $UC_{1+x}$  durchgeführt. Die Gewichtsverhältnisse Spaltprodukte zu  $UC_{1+x}$  sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

Darüber hinaus entstanden sowohl bei den Selen- als auch bei den Tellur-Reaktionen mit  $UC_{1+x}$  noch Komplexkarbide, die nicht identifiziert werden konnten.

- g) Cäsium und Rubidium liegen zum überwiegenden Teil in elementarer Form im UC vor; ein Teil reagiert mit den Halogenen Jod und Brom.
- h) Jod und Brom reagieren mit den Alkalimetallen unter Bildung von Jodiden und Bromiden. Inwieweit die Halogene auch mit dem UC reagieren, konnte nicht nachgewiesen werden.

Als Folge dieser Reaktionen sollte die Kohlenstoffaktivität bei überstöchiometrischem Urankarbid mit steigendem Abbrand abnehmen [4,5].

#### 4.3 Reaktionsverhalten von reinem Urankarbid gegenüber austenitischen Stählen

Es hat sich gezeigt, daß die verschiedenen Stahltypen ein durchaus unterschiedliches Aufkohlungsverhalten zeigen. Die Reaktionen beschränken sich bis  $900^{\circ}\text{C}$  hauptsächlich auf die Bildung von Karbidausscheidungen im Hüllmaterial. Die Kohlenstoffaufnahme lag hier zwischen 0,2 und 0,4 Gew.-% [8]. Erst oberhalb  $900^{\circ}\text{C}$  kam es zu katastrophalen Reaktionen unter bevorzugter Bildung von intermetallischen Phasen der Form  $U(\text{Fe},\text{Ni})_2$ , besonders bei den Ti-stabilisierten Stählen.

Das Reaktionsverhalten der Stähle 1.4401, 1.4970 und 1.4988 gegenüber dem  $UC_{1+x}$  bei  $800^{\circ}\text{C}/1000\text{ h}$  kann man deutlich den Schlifffilmaufnahmen entnehmen (Abb. 7-9). Man erkennt gut die vermehrten Karbidausscheidungen im Hüllmaterial an der Phasengrenze zum Urankarbid, die sich bevorzugt entlang der Korngrenzen bilden. Mikrohärteuntersuchungen ergaben für die Stähle 1.4401 und 1.4970 den größten Härteanstieg von etwa 85-90 % direkt an der Phasengrenze; die Aufhärtungszone in der Hülle hat eine Tiefe von ca. 400  $\mu\text{m}$ . Der Stahl 1.4988 zeigte einen maximalen Härteanstieg von etwa 40 %, die Aufhärtungszone beträgt hier etwa 350  $\mu\text{m}$  (Abb. 10). Die Mikrosondenanalyse der Stahlproben ergab eine Diffusion von Fe, Cr und Ni aus

.2 Reaktionen des Karbidbrennstoffs mit den simulierten Spaltprodukten

Mikrosonden- und Röntgenfeinstrukturuntersuchungen der geschmolzenen und/oder homogenisierten Kernbrennstoff-Spaltprodukt-Mischungen zeigten in Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur [4,5,6,7] folgende Phasenbildungen im überstöchiometrischen, karbidischen Abbrandsystem (Abb. 4 bis 6).

- a) Zr reagiert zu Zr-Monokarbid und bildet mit UC ein Mischkristall (feste Lösung).
- b) Mo liegt in Form von  $UMoC_2$ -Ausscheidungen vor. Ein geringer Teil löst sich im  $(U,Zr)C_{1+x}$ .
- c) Die Platinmetalle Ru, Rh und Pd verhalten sich unterschiedlich. Ru und Rh scheiden sich als Komplexkarbide  $U_2(Ru,Rh)C_2$  aus; Pd reagiert mit dem  $(U,Zr)C_{1+x}$  zu  $(U,Zr)Pd_{3-4}$ .
- d) Die S.E.-Metalle treten bevorzugt als Di- oder Sesquikarbide in Form von Ausscheidungen auf. Ein Teil löst sich im  $(U,Zr)C_{1+x}$ .
- e) In welcher Form die Erdalkalimetalle in den homogenisierten Brennstoffproben vorliegen, konnte nicht nachgewiesen werden.
- f) Selen und Tellur reagieren mit dem UC unter Bildung von intermetallischen Phasen und Komplexkarbiden. Se reagiert mit UC zu  $USe_3$  ( $<450^\circ C$ ),  $USe_2$  ( $<1000^\circ C$ ),  $U_3Se_5$  ( $>1000^\circ C$ ) und freiem Kohlenstoff;  $U_3Se_5$  ist bis zu  $1600^\circ C$  stabil [6].  
Te reagiert mit UC zu  $UTe_3$  ( $<700^\circ C$ ),  $UTe_{2-x}$  ( $<1000^\circ C$ ),  $U_7Te_{12}$  sowie  $U_3Te_4$ - $U_2Te_3$  ( $<1200^\circ C$ ) und  $U_2TeC_2$  ( $>1200^\circ C$ ); die Verbindungen, die oberhalb  $1000^\circ C$  entstehen, sind zumindest bis  $1400^\circ C$  stabil. Wenn Se neben dem Te in größeren Mengen vorhanden ist, verhindert es die Bildung von  $U_2TeC_2$ . Falls eine Verbindung der Form  $U_2Te_{1-y}Se_yC_2$  existiert, ist diese Verbindung nur für kleine y möglich. Te löst sich in geringen Mengen in den Uranseleniden [7].

Tabelle 4: Analysen der für die Verträglichkeits-  
untersuchungen verwendeten Hüllmaterialien  
(in Gew.-%)

Hüllmaterial	Fe	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Nb	Si	Mn	C
1.4401	Rest	16,8	12,3	2,21	-	-	-	0,56	1,2	0,044
1.4970	Rest	16,1	14,9	1,1	0,04	0,57	-	0,52	1,9	0,055
1.4988	Rest	17,4	12,8	1,4	0,84	-	0,89	0,48	1,2	0,08

### 3.3 Hüllmaterialien

Für die Verträglichkeitsuntersuchungen würden folgende Hüllmaterialien verwendet:

1.4401 (SS 316)

1.4970 (Sandvik 12R72HV)

1.4988

Die Hüllmaterialien kamen im Anlieferungszustand (im allgemeinen lö-  
sungsgeglüht) zum Einsatz.

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen der Hüllmaterialien sind  
in Tabelle 4 wiedergegeben. - Vanadin-Legierungen wurden ebenfalls unter-  
sucht. Die Ergebnisse sind in einem getrennten Bericht dargestellt [3].

## 4. Versuchsergebnisse und Diskussion

### 4.1 Allgemeines

Es gibt gute Gründe für die Annahme, daß in Karbidbrennstäben die Spalt-  
produkte für den Hüllangriff nicht die gleich hohe Bedeutung haben wie  
in Oxidbrennstäben. Cäsium, das man beim oxidischen Brennstoff als das  
gefährlichste Spaltprodukt bezeichnen kann, kommt sehr wahrscheinlich  
in Karbidbrennstäben nicht zur Wirkung, da das für die Cs-Reaktionen  
notwendige Sauerstoffpotential fehlt. Daher ist auch Natrium als Binde-  
mittel in Karbidbrennstäben mit dem Hüllmaterial verträglich. Aber auch  
die Spaltprodukte der Sauerstoffgruppe, das sind Tellur und Selen, wie  
auch die Halogene, sollten in Karbidstäben weniger gefährlich sein, da  
sie zum UC eine höhere Affinität besitzen als zu  $UO_2$ , also leichter Ver-  
bindungen mit dem UC eingehen als mit dem  $UO_2$ . Das Problem der Verträg-  
lichkeit in einem karbidischen Brennstab bleibt sehr wahrscheinlich haupt-  
sächlich auf die Aufkohlung der Hülle beschränkt. Man hat bisher noch  
nicht darüber berichtet, daß in bestrahlten Proben Reaktionen zwischen  
dem Karbidbrennstoff und der Hülle stattgefunden haben, an denen Spalt-  
produkte maßgeblich beteiligt waren. Bei den beobachteten Hüllangriffen  
handelte es sich immer um eine Aufkarburierung der Hülle [10,11].

Tabelle 3: 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 <sub>2</sub> 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

Tabelle 2: Simulierte Spaltprodukte im Karbidbrennstoff

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

Simulierte Spaltprodukte	eingesetzte Form	Elementanteil pro 1 g UC	
		sim. Abbr. 10 At.-%	20 At.-%
Ba(Sr)	Ba	0,0060	0,0135
Mo	Mo <sub>2</sub> 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	0,0007	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	0,0108
		+ 0,0043	+ 0,0096

Elemente mit ähnlichem chemischen Verhalten werden durch das Element repräsentiert, das entsprechend der Spaltproduktausbeute in größerer Konzentration vorliegt.

Tabelle 1 Spaltproduktausbeuten bei der Spaltung von Pu-239 mit schnellen Neutronen (Spaltspektrum) unter Berücksichtigung von (n,γ)-Reaktionen nach einer Abklingzeit von 1 Jahr [Lit. 2]

Spaltprod.	Ordnungs- zahl	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

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

### 3. Versuchsmaterialien

#### 3.1 Kernbrennstoff

Der karbidische Kernbrennstoff wurde als stöchiometrisches und überstöchiometrisches geschmolzenes UC mit einer Korngröße zwischen 25 und 100 µm angeliefert. Die zweite Phase im überstöchiometrischen UC war UC<sub>2</sub>. Die Analysen der Urankarbide sind unten aufgeführt:

	O	N	H	C	freier C
UC	0.07	0.034	0.01	4.77	0.05
UC <sub>1+x</sub>	0.30	<0.03	<0.01	4.87	0.013

Analysenangaben in Gew.-%

#### 3.2 Spaltprodukte

Zur Simulation von bestrahlten Karbidbrennstäben wurde eine Spaltproduktverteilung zugrundegelegt, die bei der Spaltung von Pu-239 mit schnellen Neutronen entsteht (Tabelle 1). Die Mengen der verschiedenen Spaltprodukte nach einem Abbrand von 10 und 20 At.-% pro 1 g UC sind in Tabelle 2 angegeben. Die Kohlenstoffgehalte der verschiedenen Spaltprodukt-Verbindungen sowie die H<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Verunreinigungen der Spaltprodukte sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

## 2. Versuchsdurchführung

Die Versuchskonzeption ist in [1] näher beschrieben worden. Als Brennstabhüllmaterial in Betracht kommende rostfreie, austenitische Stähle wurden in Kontakt mit Mischungen aus Brennstoff und Spaltproduktelementen bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten geglüht. Zunächst wurden die Spaltprodukte dem UC in hohen Konzentrationen hinzugefügt, um Reaktionsprodukte besser identifizieren zu können. Danach wurden dem Karbidbrennstoff die Spaltprodukte entsprechend einem simulierten Abbrand von 10 bzw. 20 At.-% zugegeben.

Der überwiegende Teil der Brennstoff-Spaltprodukt-Mischungen (vollsimulierte Abbrandsysteme) 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. Cs wurde dem verpreßten Pulver in flüssiger Form zugegeben. Das gewünschte C/M-Verhältnis des Brennstoffs wurde durch die Ausgangszusammensetzung des UC und die Form der eingesetzten Spaltprodukte (metallisch oder karbidisch) eingestellt. In einigen Fällen wurde auch freier Kohlenstoff hinzugefügt. Zum Vergleich wurden auch Brennstoff-Spaltprodukt-Mischungen ohne vorheriges Schmelzen und Homogenisieren untersucht.

Die Spaltprodukt-Kernbrennstoff-Mischungen wurden in Näpfchen mit zylindrischer Bohrung (6-8 mm Ø) eingepreßt (70-80 % th.D.), mit einem konischen Stöpsel gasdicht verschlossen (Kaltverschweißung) und in gasdicht verschraubbaren Glühkapseln gelegt. Die Probenanordnung ist in Abb. 3 dargestellt. Es wurden auch Vergleichsproben ohne Kernbrennstoff oder Spaltprodukte geglüht, um thermisch bedingte Gefüge- und Ausscheidungsänderungen feststellen zu können.

Die Glühkapseln wurden zusätzlich unter Vakuum in Quarzampullen eingeschweißt, die dann bei den verschiedenen Temperaturen in Muffelöfen isotherm geglüht wurden ( $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ). Die Herstellung der Brennstoff-Spaltprodukt-Gemische und die Präparation der Näpfchen und Glühkapseln erfolgte in Handschuhboxen unter hochreinem Argon ( $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{O}_2$ -Gehalt  $< 5$  ppm).

z.B.  $UC_{1+x}$ /Stahl - noch lange nicht für den praktischen Einsatz ungeeignet sein, da die Unverträglichkeitsreaktionen erst oberhalb einer bestimmten Temperatur ablaufen. Unter diesen Umständen stellt die Kinetik der ablaufenden Reaktionen den für die Lebensdauer bestimmenden Faktor dar. Laufen die Reaktionen so langsam ab, daß der Reaktionsumfang entsprechend klein bleibt, so kann man das System als quasi verträglich betrachten.

Die Spaltprodukte werden sehr wahrscheinlich beim Hüllangriff in einem karbidischen Brennstab eine kleinere Rolle spielen als in einem oxidischen Brennstab. UC und PuC sind weniger stabile Verbindungen als die entsprechenden Oxide, so daß ein Großteil der Spaltprodukte mit dem Brennstoff reagieren wird und nicht mehr für den Hüllangriff zur Verfügung steht. Die besonderen Reaktionsmöglichkeiten der Spaltprodukte mit der Hülle eines Karbidstabes sollen die Ergebnisse der in diesem Bericht beschriebenen Versuche verdeutlichen.

In den Versuchen ist als Brennstoff nicht ein U-Pu-Mischkarbid verwendet worden, wie es in einem Brutreaktor zum Einsatz kommt, sondern Urankarbid. Urankarbid sollte die chemischen Potentialverhältnisse, wie sie in einem karbidischen Brüterbrennstab während des Betriebs herrschen, gut simulieren. Urankarbid ist wie das Mischkarbid nur in einem engen Kohlenstoffkonzentrationsbereich einphasig (Abb. 2). Als zweite Phase bildet sich zwar im Mischkarbid die Sesquikarbidphase leichter als im Urankarbid. Da aber während des Reaktorbetriebs aufgrund des radialen Temperaturgradienten im Brennstoff eine Kohlenstoffanreicherung am kalten Rand stattfindet, herrscht dort ein höheres Kohlenstoffpotential als es der Zusammensetzung des Brennstoffs und der Temperatur entspricht. Die Verwendung von Urankarbid mit  $UC_2$  als zweiter Phase, was ein hohes Kohlenstoffpotential im Brennstoff gewährleistet, ist daher für den Untersuchungszweck gut geeignet.

## 1. Einleitung

Die Untersuchungen mit simulierten abgebrannten Oxidsystemen ergaben, daß es bei höheren Abbränden ( $\sim 10 \text{ At.}\%$ ) stets zu starken chemischen Wechselwirkungen des Brennstoffs und der Spaltprodukte mit den Hüllmaterialien kommt [1]. Das chemische Ausgangssystem eines Brennstabes kann nicht so gewählt werden, daß die Reaktionen des Brennstoffs mit der Hülle - während des gesamten Reaktoreinsatzes - nicht die zulässigen Grenzen überschreiten. Soll aber Oxidbrennstoff auch für hohe Abbrände verwendet werden, so ist das nur durch den Einsatz entsprechender Gettermaterialien im Brennstab möglich, wie es in [12] vorgeschlagen wird.

Die Verbesserung des Verträglichkeitsverhaltens von Oxidbrennstoff mit den Stählen durch diese Maßnahmen hat jedoch eine Verteuerung der Brennstab-Herstellungskosten zur Folge. Es erhebt sich daher die Frage, ob nicht andere keramische Kernbrennstoffe Vorteile gegenüber dem Oxid besitzen, die so groß sind, daß der Nachteil der evtl. höheren Herstellungskosten ausgeglichen wird. Als besonders geeignet erscheint karbidischer Brennstoff, da er u.a. eine bessere Wärmeleitfähigkeit und höhere Schwermetalldichte als oxidischer Brennstoff besitzt.

In Bezug auf das Verträglichkeitsverhalten mit den Hüllmaterialien ist die Situation beim Karbid anders als beim Oxid. Das Ausgangssystem, das ist stöchiometrisches oder überstöchiometrisches Uran bzw. Uran-, Plutonium-Karbid und austenitischer Stahl, ist mit Ausnahme von stöchiometrischem UC nach den thermodynamischen Daten nicht stabil (Abb. 1). Genau stöchiometrisches MC ist aber nur sehr schwer herzustellen und kommt deshalb für den großtechnischen Einsatz nicht in Frage. Leicht überstöchiometrisches MC enthält aber als 2. Phase  $\text{MC}_2$  oder  $\text{M}_2\text{C}_3$ , die gegenüber den Hüllmaterialienkomponenten thermodynamisch nicht stabil sind. Es werden daher chemische Wechselwirkungen zwischen dem karbidischen Kernbrennstoff und der Hülle von Anfang an stattfinden. I.A. müssen aber thermodynamisch instabile Systeme - wie



## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
  2. Versuchsdurchführung
  3. Versuchsmaterialien
    - 3.1 Kernbrennstoff
    - 3.2 Spaltprodukte
    - 3.3 Hüllmaterialien
  4. Versuchsergebnisse und Diskussion
    - 4.1 Allgemeines
    - 4.2 Reaktionen des Karbidbrennstoffs mit den simulierten Spaltprodukten
    - 4.3 Reaktionsverhalten von reinem Urkarbid gegenüber austenitischen Stählen
    - 4.4 Reaktionsverhalten von simulierten Spaltprodukten in hohen Konzentrationen in Gegenwart von  $UC_{1+x}$  gegenüber austenitischen Stählen
      - 4.4.1  $UC_{1+x}$ +Cäsium
      - 4.4.2  $UC_{1+x}$ +Cäsiumjodid, Jod
      - 4.4.3  $UC_{1+x}$ +Te und/oder Se
    - 4.5 Reaktionsverhalten von teil- und vollsimulierten karbidischen Abbrandsystemen
    - 4.6 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse mit simulierten karbidischen Abbrandsystemen
  5. Schlußfolgerungen
- Literatur

Investigations on the reaction behaviour of austenitic steels with simulated fission products in the presence of UC.

---

Abstract

One of the problems in the operation of a fast breeder reactor is the cladding attack by the fuel when using oxide pins. Fission products are involved in all the chemical reactions between fuel and cladding that give rise to serious considerations. The situation is somewhat different when carbide pins are used as the results described in this paper indicate.

Fission product elements were mixed to stoichiometric and over-stoichiometric UC both as single elements and in groups in amounts corresponding to 10 and 20 at.% burnup. These mixtures were annealed in contact with various cladding materials. Thereby it was found that no specific fission product reactions with the cladding are to be expected in a carbide pin. Among those fission product elements which have proven themselves as very reactive with the cladding material when mixed to oxide fuel, i.e. cesium, iodine, tellurium and selenium, only iodine reacts with the cladding material in the presence of carbide fuel. However, since iodine is bonded to cesium during reactor operation, it is not able to take part in the cladding attack because cesiumiodide does not react with a steel cladding in the presence of carbide fuel.

An increase in carbon potential of the carbide fuel during irradiation is not to be expected. The presence of fission products seems to reduce the carburization of the cladding.

### Kurzfassung

Ein schwerwiegendes Problem beim Betrieb von schnellen Brutreaktoren stellt der Hüllangriff durch den oxidischen Brennstoff dar. An den Reaktionen mit dem Hüllmaterial, die zur Besorgnis Anlaß geben, sind immer Spaltprodukte beteiligt. Bei karbidischen Brennstäben scheint die Situation anders zu sein, wie die in diesem Bericht dargestellten Ergebnisse veranschaulichen.

Spaltprodukt-Elemente wurden stöchiometrischem und überstöchiometrischem UC einzeln und in Gruppen in den Mengen zugemischt, wie sie nach einem Abbrand von 10 und 20 at.-% im Brennstoff vorliegen werden. Diese Mischungen wurden in Kontakt mit verschiedenen Hüllmaterialien geglüht. Dabei hat sich herausgestellt, daß in karbidischen Brennstäben keine spezifischen Spaltproduktreaktionen mit einer Stahlhülle zu erwarten sind. Von den Spaltprodukten, die sich in Verbindung mit oxidischem Brennstoff als besonders reaktiv gegenüber der Hülle erwiesen haben, das sind Cs, Jd, Te und Se, verursacht nur Jod Reaktionen mit einer Hülle aus Stahl bei Anwesenheit von karbidischem Brennstoff. Da aber Jod während des Reaktorbetriebs von Cäsium abgebunden wird, kann es auch nicht zum Hüllangriff beitragen, da Cäsiumjodid bei Anwesenheit von UC nicht mit einer Stahlhülle reagiert.

Eine Erhöhung des Kohlenstoffpotentials im Brennstab während des Abbrands ist nicht zu erwarten. Die Anwesenheit von Spaltprodukten scheint eher die Aufkohlung der Hülle noch zu vermindern.



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1832

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von austenitischen Stählen mit  
simulierten Spaltprodukten in Gegenwart von UC

von

P. Hofmann

unter Mitarbeit von:

H. Metzger	) Metallographie
B.M. Scheckel	) Metallographie
H. Strömann	) Mikrosonde
Frau H. Schneider	) chemische Analyse

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe