

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

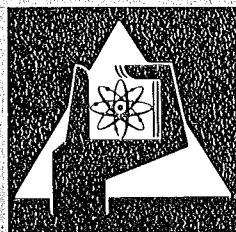
Oktober 1975

KFK 2167

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Nukleare Sicherheit

Untersuchungen im Dreistoffsystem Uran-Zirkon-Sauerstoff

C. Politis



**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 2167

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Nukleare Sicherheit

Untersuchungen im Dreistoffsystem Uran-Zirkon-Sauerstoff

von

Constantin Politis

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



## Zusammenfassung

### Untersuchungen im Dreistoffsystem Uran - Zirkon - Sauerstoff

Mit pulvermetallurgisch hergestellten Proben wurde die Phasenaufteilung bei 1000, 1500 und 2000°C im System U-Zr-O ermittelt. Es zeigt sich, daß der Schnitt  $\text{UO}_2$ -Zr, der dem Kontakt Brennstoff-Brennelementhülle beim LWR entspricht, nicht quasibinär ist, sondern daß als Gleichgewichtsphasen  $\text{UO}_2$ ,  $\alpha\text{-Zr(O)}$  und  $(\gamma\text{-U}, \beta\text{-Zr})$ -Mischkristall bei tieferen, bzw.  $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_{2-x}$  und Schmelze bei höheren Temperaturen auftreten. Ein Gleichgewicht existiert zwischen  $\alpha\text{-Zr(O)}$  mit 30 At.% O und  $\text{UO}_2$ . Die eutektische Temperatur im quasibinären System  $\alpha\text{-Zr(O)}\text{-UO}_2$  liegt bei  $1800 \pm 20^\circ\text{C}$ , die distektische bei  $2400 \pm 30^\circ\text{C}$ .

Mit Hilfe einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur wurde der Schmelzbeginn im Teilsystem  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-U-Zr}$  des Systems U-Zr-O beobachtet. Durch zusätzliche Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie von Zr-O-Proben, sowie unter Berücksichtigung aller Literaturdaten wird ein verbessertes Zr-O-Zustandsdiagramm vorge schlagen.

Die Untersuchung ergab, daß das System U-Zr-O entscheidend für das Verständnis der Wechselwirkung  $\text{UO}_2$  (Brennstoff) und Zry (Hülle) ist. Beim Abschmelzen von LWR-Brennstäben entstehen bereits unterhalb  $1500^\circ\text{C}$  erste flüssige Phasen.

## Abstract

### Investigations of the Ternary Uranium-Zirconium-Oxygen System

The boundaries of the phase fields in the U-Zr-O system was determined by means of specimens prepared under a powder metallurgical method at 1000, 1500 and 2000°C. It appears that the UO<sub>2</sub>-Zr section corresponding to the contact in LWR's between fuel and cladding is not quasi-binary but that UO<sub>2</sub>, α-Zr(O) and the (γ-U,β-Zr) solid solution occur as equilibrium phases at lower temperatures and (U,Zr)O<sub>2</sub> and melt, respectively, at elevated temperatures. UO<sub>2</sub>, α-Zr(O) and 30 at.% oxygen are in equilibrium. The eutectic temperature in the α-Zr(O)-UO<sub>2</sub> quasi-binary system is 1800<sup>+20</sup>°C, the distectic temperature at 2400<sup>+30</sup>°C. The beginning of melting in the UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-U-Zr subsystem of the U-Zr-O system was observed with an apparatus used for evaluation of the melting point. With the aid of high-temperature x-ray diffractometry of Zr-O specimens and considering all literature data an improved Zr-O equilibrium diagram is proposed. According to the investigation, the U-Zr-O system is decisive for understanding the interaction between UO<sub>2</sub> (fuel) and Zry (cladding). In the course of LWR fuel pin meltdown first liquid phases are already formed below 1500°C.

## INHALTSVERZEICHNIS

<u>1. Einleitung und Problemstellung</u>	1 - 2
<u>2. Literaturübersicht</u>	3 - 7
<u>3. Eigene Untersuchungen</u>	
<u>3.1 Experimentelles</u>	
3.11 Spezifikation, Herstellung und Handhabung der Proben	8 - 10
3.12 Metallographische Untersuchungen	11 - 12
3.13 Röntgenographische Untersuchungen	12 - 13
3.14 Chemische Analyse	14
3.15 Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde	14
3.16 Bestimmung der Schmelzpunkte	15 - 16
<u>3.2 Ergebnisse und Diskussion</u>	
3.21 Die binären und quasibinären Randsysteme U-UO <sub>2</sub> , Zr-U, Zr-O und UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	17 - 25
3.22 Phasenfeldaufteilung und Schmelzbeginn im Teilsystem UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -U-Zr	25 - 28
3.23 Das quasibinäre System UO <sub>2</sub> -α-Zr(O)	28 - 35
3.24 Das ternäre System U-W-O	35 - 38
3.25 Untersuchungen an niedergeschmolzenen Simulationsstäben für LWR-Brennelemente	38 - 49
<u>4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen</u>	50
<u>5. Literatur</u>	

## 1. Einleitung und Problemstellung

Die Sicherheitseinrichtungen eines Kernkraftwerks werden hinsichtlich Kapazität und Redundanz so ausgelegt, daß bei Auftreten eines Reaktorunfalls eine unzumutbare radiologische Belastung der Umwelt verhindert wird. Eine Aussage bezüglich der Sicherheit von Leichtwasserreaktoren erfordert nicht nur die Annahme von hypothetischen Unfällen, die unter anderem zu einer radiologischen Belastung der Kernkraftwerksumgebung führen, sondern auch Annahmen über den Größten Anzunehmenden Unfall (GAU). Denn auch nach dem Abschalten eines Kernreaktors, d.h. nach dem Erlöschen der Kettenreaktion, erfolgt eine Wärmeproduktion im Brennstoff durch den radioaktiven Zerfall der Spaltprodukte und Transurane.

Im Falle eines totalen Ausfalls der Kühlung, wie z.B. bei einem Bruch der primären Kühlmittelleitung, sollte diese Nachwärme so aus dem Reaktorcore abgeführt werden, daß es nicht zum Versagen der Brennelemente kommt. Deshalb sind die nötigen Notkühleinrichtungen bei gegenseitiger Unabhängigkeit mit einer Redundanz von 4x50% vorhanden. Sollte trotzdem der Fall eintreten, daß neben dem Hauptkühlsystem gleichzeitig auch alle Notkühlsysteme versagen, dann ist mit einer weiteren Aufheizung der Brennstäbe zu rechnen. Der Aufheizvorgang der Brennstäbe beginnt unmittelbar nach Beendigung der Blowdown-Phase, wobei  $UO_2$  in Kontakt mit einer Zry-Hülle steht, die bei höheren Temperaturen durch Wasserdampf aufoxydiert wird. Infolge der starken Nachzerfallswärme im Brennstoff sowie durch die exotherme Zircaloy-Wasserdampf-Reaktion, kann es zu einer Aufheizung der Brennelemente bis zum vollständigen Niederschmelzen des Reaktorkerns sowie der Reaktorcoreeinbauten kommen. Diese Situation kann je nach Unfallannahme nach etwa 3-30 min zum Kernschmelzen führen. Nach der



Rasmussen-Studie [ 1 ] ist beim Betrieb von 1000 Reaktoren etwa alle 1700 Jahre einmal mit einem Coreschmelzunfall zu rechnen. Es handelt sich also um einen ä u ß e r s t u n w a h r s c h e i n l i c h e n Fall.

Die analytische Beschreibung des Brennstab-Verhaltens und eventueller Versagensmechanismen muß sich zunächst auf eine ausreichende Kenntnis der Materialeigenschaften bei transienten Vorgängen abstützen können [ 2 ]. Man kann das Problem des hypothetischen Niederschmelzens eines LWR-Cores besser verstehen, wenn der Abschmelzvorgang von Brennelementen, die sich bildenden Phasen, deren Wechselwirkung in der Schmelze, sowie das integrale Verhalten von Hüllwerkstoff, Kernbrennstoff, Struktur- und Reaktordruckbehältermaterial ausreichend bekannt sind. Deshalb ist u.a. die Kenntnis der Konstitution des Dreistoffsystems U-Zr-O von besonderer Bedeutung. Das Teilsystem  $UO_2$ - $ZrO_2$ -Zr-U des Systems U-Zr-O ist dabei für die Klärung des Aufschmelzvorgangs von  $UO_2$ -Brennstoff und Zry-Hüllrohr von primärem Interesse.

Der vorliegenden Arbeit wurde innerhalb des Forschungsvorhabens "Zustand und Reaktionsverhalten von LWR-Materialien beim Coreschmelzen" im Rahmen des Projekts Nukleare Sicherheit (PNS) zur Aufgabe gemacht, die Phasenfeldaufteilung bei zwei Temperaturen im Teilsystem  $UO_2$ - $ZrO_2$ -U-Zr des Systems U-Zr-O zu ermitteln, die Schmelzpunkte von Proben aus den einzelnen Phasenfeldern zu messen und den Konzentrationsschnitt  $UO_2$ -Zr(O) graphisch wiederzugeben. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden die Untersuchungsmethoden dargestellt, im zweiten Teil wird über die eigenen Ergebnisse an Proben der Zusammensetzung U-Zr-O, und darüberhinaus an aktuellen Beispielen aus der Praxis wie z.B. phasenanalytische Untersuchungen an niedergeschmolzenen simulierten LWR-Brennstäben, und über das System U-W-O berichtet.

## 2. Literaturübersicht

U-Zr: Das binäre System U-Zr ist eingehend besprochen worden [3,4,5,7]. Im System U-Zr liegt vollständige Löslichkeit im festen Zustand zwischen  $\gamma$ -U und  $\beta$ -Zr vor, dagegen jedoch ist die Löslichkeit von  $\alpha$ -Zr in  $\alpha$ -U und  $\beta$ -U begrenzt. Betreffend der Stabilität der bis  $610^{\circ}\text{C}$  existierenden  $\delta$ -Phase werden jedoch die unterschiedlichsten Angaben gemacht [7,8]. Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung der  $\delta$ -Phase durch die Anwesenheit von Sauerstoff oder Stickstoff unterbunden wird. Das zur Zeit gültige U-Zr-Zustandsdiagramm wird in Abb. 1 gezeigt [9].

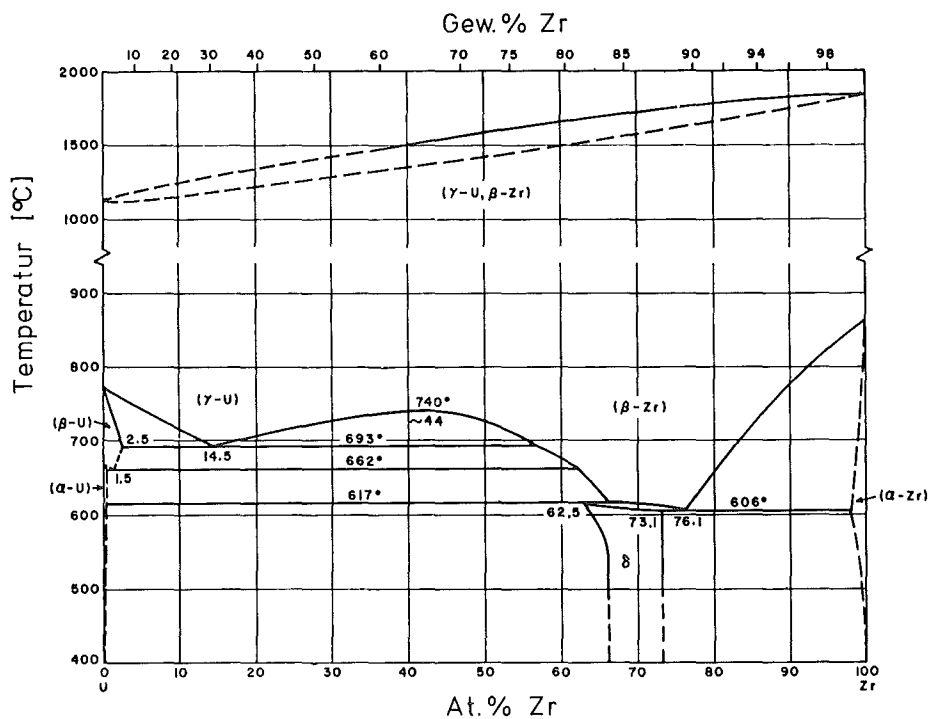


Abb. 1: Das Zustandsdiagramm U-Zr [9]

Zr-O: Über das binäre System Zr-O wird trotz seiner Bedeutung nur von wenigen Autoren berichtet. Das ältere Zustandsdiagramm von Domagala und Mc Pherson [10] ist von Gebhardt und Mitarbeiter [11] durch Messung des elektrischen Widerstandes an Zr-Drähte bei hohen Temperaturen und durch Gefügeuntersuchungen überprüft worden (Abb.2). Ruh und Garrett [12] haben anhand von abgeschreckten Proben und durch Hochtemperatur-Röntgenunter-

suchungen das sauerstoffreiche Gebiet des Zr-O Systems untersucht. Im System Zr-O existiert ein ausgedehntes  $\alpha$ -Zr(O)-Phasenfeld von 0 bis 29 At.% O bei 800°C und 20 bis 34 At.% O bei 1900°C. Die  $\beta$ -Phase erstreckt sich bis auf 12 At.% O bei 1900°C. Dazwischen gibt es das Zweiphasengebiet  $\alpha$ -Zr+ $\beta$ -Zr. Bei stöchiometrischer Zusammensetzung ist das monokline  $ZrO_2$  bis etwa 1100°C, das tetragonale  $ZrO_2$  bis zu 2300°C und darüber hinaus das kubische  $ZrO_2$  die stabilere Phase.

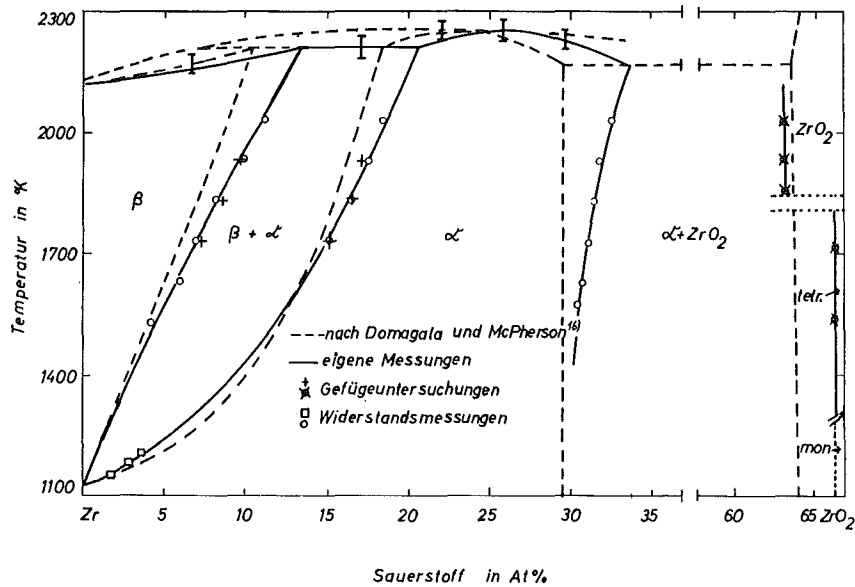


Abb. 2: Teildiagramm des Systems Zirkon-Sauerstoff [11]

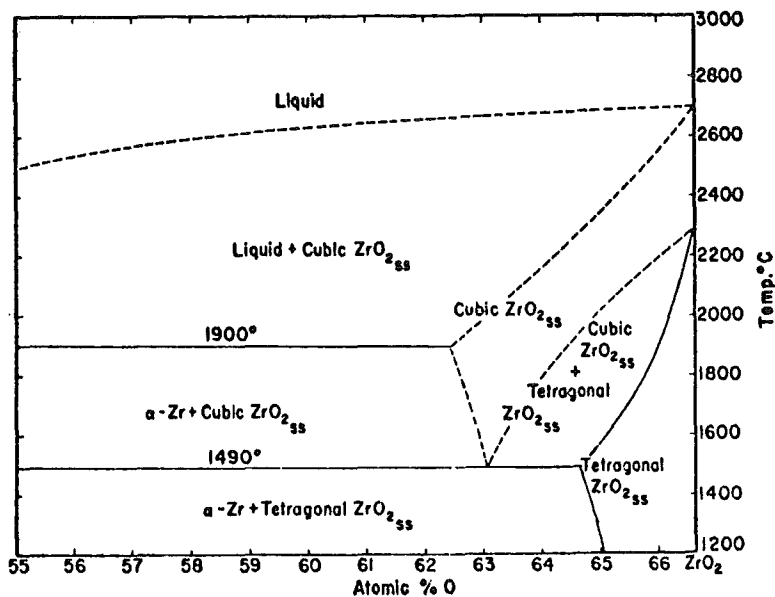


Abb. 3: Teildiagramm des Systems Zirkon-Sauerstoff [12]

U-O: Die ersten grundlegenden Untersuchungen zum System Uran-Sauerstoff wurden von Biltz und Müller [13] durch tensimetrische Methoden durchgeführt. Über die Phasenbeziehungen im Uran-Sauerstoff-System wurde an zahlreichen Arbeiten durch die verschiedensten Untersuchungsmethoden berichtet [14,15,16,17,18,19]. In Abhängigkeit von der Temperatur bestehen bei den verschiedenen U-Oxiden mehr oder weniger breite Homogenitätsbereiche. Bei Raumtemperatur und einem O/U-Verhältnis von 2,00 bis 2,22 existieren zwei Phasen, nämlich  $\text{UO}_2$  und  $\text{U}_4\text{O}_{9-x}$ , jedoch oberhalb  $940^\circ\text{C}$  liegt bei diesem O/U-Verhältnis nur eine einzige Phase vor. Der Einbau des überstöchiometrischen Sauerstoffs im  $\text{UO}_{2+x}$  erfolgt auf Zwischengitterplätzen. Mit steigendem O/U-Verhältnis tritt eine Kontraktion der Elementarzelle des  $\text{UO}_{2+x}$  auf, so daß die Gitterkonstante von stöchiometrischem  $\text{UO}_{2,00}$  von  $a = 5,476 \text{ \AA}$  mit zunehmendem O/U-Verhältnis bis zu einem Wert von  $a = 5,450 \text{ \AA}$  bei  $\text{O/U} = 2,18$  abnimmt [20]. Durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Übergang orthorhombisch-hexagonal in  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  ermittelt [21]. Trotzdem bestehen über die verschiedenen  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Modifikationen noch Unklarheiten. Das zur Zeit gültige U-O-Zustandsdiagramm wird von C. Keller [22] angegeben.  $\text{UO}_2$  existiert bei höheren Temperaturen in einem breiten Homogenitätsbereich. Im sauerstoffarmen Bereich erstreckt sich dieses Phasenfeld bis zu einem O/U-Verhältnis von etwa 1,60 [23] bzw. 1,66 [24] bei der monotektischen Temperatur von  $2425^\circ\text{C}$  [23] oder  $2470^\circ\text{C}$  [25,26]. Die kongruent schmelzende Zusammensetzung wird mit  $\text{UO}_{1,94}$  [25],  $\text{UO}_{1,96}$  [27] bzw.  $\text{UO}_{2,00}$  [24] und die monotektische mit  $\text{UO}_{1,60}$  [25,26],  $\text{UO}_{1,62}$  [23] bzw.  $\text{UO}_{1,46}$  [24] angegeben. Oberhalb von  $2425^\circ\text{C}$  wird übereinstimmend von allen Autoren über eine mehr oder weniger ausgedehnte Mischungslücke berichtet.

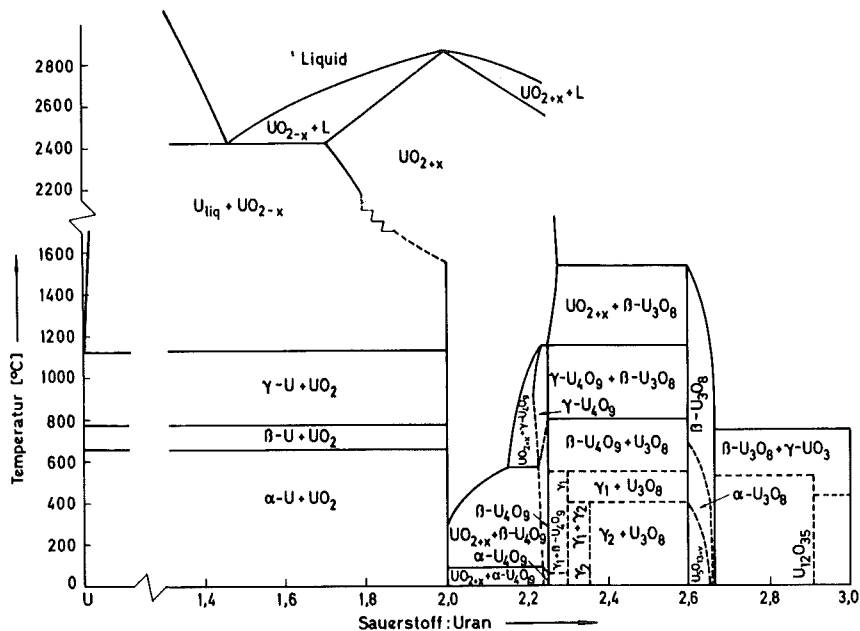


Abb. 3: Das Zustandsdiagramm U-O [22]

UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: Über das quasibinäre System UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> wurde in zahlreichen Arbeiten berichtet. Verschiedene UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Zustandsdiagramme zusammen mit ausführlichen eigenen Untersuchungen sind in der Arbeit von Cohen und Schaner [29] gegeben. Romberger u.a. [30] berichteten im Gegensatz zu Cohen und Schaner, daß eine nennenswerte Löslichkeit zwischen UO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> erst ab 1300°C vorliegt (vergl. Abb. 4).

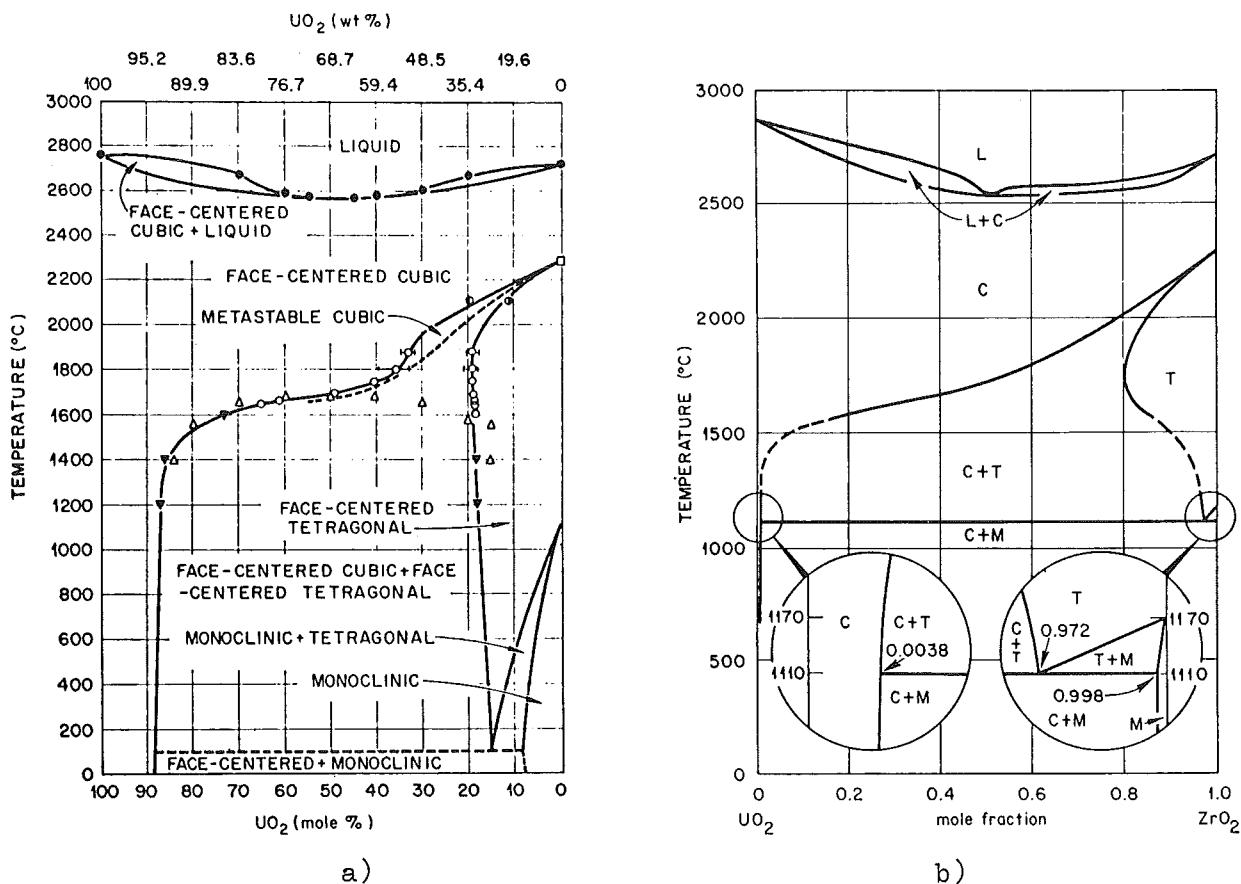


Abb. 4: Vergleich zwischen UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Systemen: a) [29], b) [30]

U-Zr-O: Die ersten systematischen Untersuchungen stammen von Saller u.a. [31]. Danach existiert zwischen  $\text{UO}_2$  und  $\alpha\text{-Zr(O)}$  ein quasibinäres Gleichgewicht. Bei  $1095^\circ\text{C}$  stehen  $\text{UO}_2$ ,  $\alpha\text{-Zr(O)}$  und  $(\gamma\text{-U}, \beta\text{-Zr})$ -Mischkristalle im Gleichgewicht (Abb. 5). Das Dreiphasenfeld  $\text{UO}_2 + \text{ZrO}_2 + \alpha\text{-Zr}$  ist aus dem damaligen gültigen  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ -Zustandsdiagramm extrapoliert. Bauer u.a. [32] untersuchten sauerstoff- und stickstoffhaltige U-Zr-Legierungen. Douglas [33] berichtete über die  $\beta$ -Zersetzung von U-Zr-O-Zusammensetzungen. Juenke und White [34] berichteten über das quasibinäres System  $\alpha\text{-Zr-UO}_2$ . Danach existiert eine monotektische Reaktion bei  $2400^\circ\text{C}$ . Der Beginn der ersten Schmelze wurde mit  $1900^\circ\text{C}$  angegeben, wobei 10 mol % Zr in  $\text{UO}_2$ -Gitter gelöst werden.

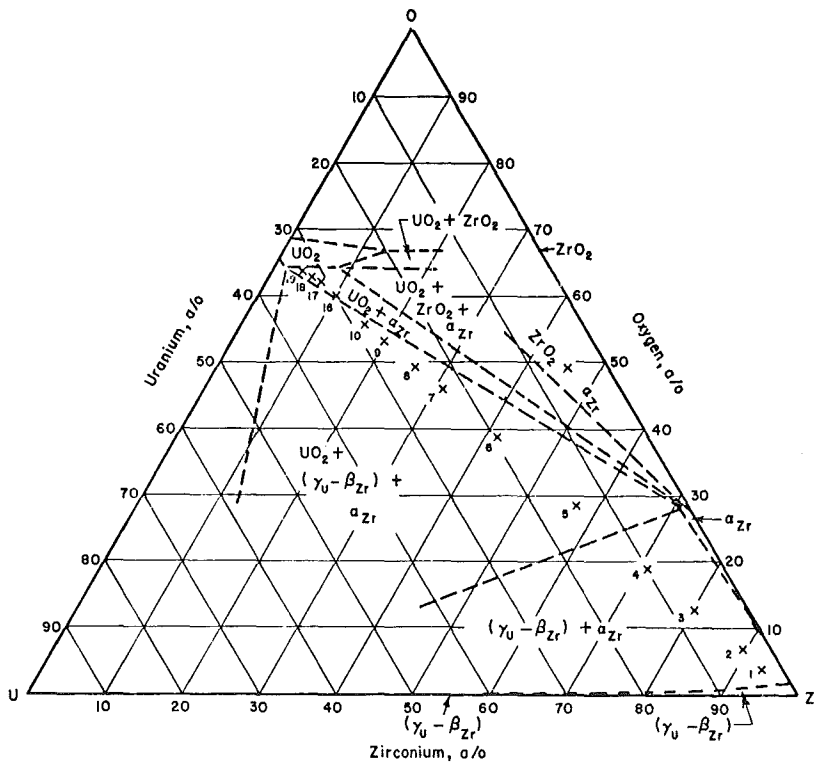


Abb. 5: Isothermer Schnitt im System U-Zr-O bei  $1095^\circ\text{C}$  [31]

Zwischen den Jahren 1962 bis 1971 wurden im ORNL Untersuchungen betreffend das Verhalten von Brennelementen bei Reaktor-Unfällen durchgeführt. Das Programm umfaßte Arbeiten auf dem Gebiet des Core-Schmelzens, durchgeführt an Modellen im Labormaßstab und in Testreaktoren [35,36]. Bis zu mehreren Stäben aus  $\text{UO}_2$  mit einer zentralen Bohrung für den W-Heizstab wurden wahlweise mit rostfreiem Stahl oder Zircaloy erhitzt und unter Vakuum, He oder Wasserdampf geschmolzen. Die meisten Arbeiten wurden auf das Vorhandensein von Aerosolen und deren Ausbreitungsmechanismen ausgerichtet. Metallographische und röntgenographische Untersuchungen wurden selten durchgeführt.

### 3.1 Experimentelles

#### 3.11 Spezifikation, Herstellung und Handhabung der Proben.

Bei der Herstellung von Proben der gewünschten U-Zr-O Zusammensetzung wurde die Einstellung des Gleichgewichts im Teilsystem U-UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Zr durch Glühen und Homogenisieren von Pellets erreicht. Als Schutzgas wurde Argon mit einer Gesamtverunreinigung von etwa 10 vpm (2,8 vpm O, 1,1 vpm CO, 1,5 vpm H<sub>2</sub>O und 4,6 vpm N) verwendet.

Die Ausgangsmaterialien haben folgende Analysenwerte:

ZrO<sub>2</sub>: Stöchiometrische Zusammensetzung ohne Stabilisierungszusätze,  
wasserfrei

UO<sub>2</sub>: Nuklearreines Pulver, Siebfraktion 25 - 32 um Ø, O/U-Verhältnis  
etwa 2,002

Zr: Feines Pulver mittlerer Korngröße 5-10 µm, Getterqualität mit  
etwa 1,16 Gew.% Sauerstoff (≈ 7,2 At%O) und 0,3 Gew.% Stickstoff  
(≈ 2 At%N) sowie 0,05 Gew.% Fe und 0,1 Gew.% Ti

U: Nuklearreines sphärisches Pulver (50 µm Ø) mit etwa 120 ppm O,  
120 ppm N und 50 ppm C

Das Pulvergemisch aus UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, U und Zr wurde durch leichtes Reiben in einer Achatschale gut gemischt und in einer 8 mm Ø-Matrize zu Pellets von etwa 3 g Gewicht gepreßt. Glühen und Homogenisieren der Proben erfolgten in einem Hochtemperaturofen mit einem Heizleiter aus Wolfram unter Hochvakuum oder Argon. Beim Hochvakuum lag der Enddruck je nach Temperatur zwischen  $2 \cdot 10^{-5}$  und  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr. Der Argon-Druck wurde bei allen Versuchen auf 760 Torr gehalten. Durch Abschalten des Ofens unter Schutzgas konnte eine relativ schnelle Abkühlung erreicht werden. Die mittlere linearisierte Abkühlungsgeschwindigkeit des Ofens wurde zwischen 2200 und 1600°C mit 30 Grad/s und zwischen 1500 und 1200°C mit 5 Grad/s ermittelt.

Dieses rasche Abkühlen reichte jedoch nicht aus, um die Hochtemperaturmodifikationen  $\beta$  und  $\gamma$ -U und die  $\beta$ -Zr-Phasen einzufrieren. Als Unterlage beim Glühen und Schmelzen wurden W-Bleche oder  $\text{ThO}_2$ -Plättchen verwendet.

Bei Proben, welche auf W-Blechen oder in W-Tiegeln geschmolzen wurden, konnte es durch Reaktion von W mit Zr zur Bildung einer intermetallischen Phase der Zusammensetzung  $\text{ZrW}_2$  kommen. Die Reaktionszone war jedoch klein, so daß durch Abschleifen der Kontaktstellen zwischen W-Blech und Probe die  $\text{ZrW}_2$ -Phase entfernt werden konnte. Je nach Homogenisierungsdauer und -temperatur, sowie Zusammensetzung waren die Proben verschieden porös und ihre Zähigkeit reichte von duktil bis spröde. Die Proben wurden durch vorsichtiges Klopfen in einem Hartmetall-Mörser in 3 - 4 gleichgroße Teile zerkleinert, daraus wurden kleine Probemengen für die chemische Analyse, zur Schliffpräparation, für röntgenographische Aufnahmen und für die Bestimmung der Schmelzpunkte entnommen. Jede Probe wurde durch fortlaufende Numerierung gekennzeichnet, so daß jederzeit eine Identifizierung durch das Protokollbuch möglich war.

Abb. 6 gibt die Lage der Proben im System U-Zr-O, sowie die Anzahl der untersuchten Proben, welche für das Aufstellen der isothermen Schnitte bei 1000 u. 1500°C verwendet worden sind. Insgesamt sind für die Aufstellung der isothermen Schnitte bei 1000, 1500 und 2000°C, sowie für den Konzentrationsschnitt  $\text{UO}_2$ - $\alpha$ -Zr(O) und zur Ermittlung der Schmelzpunkte etwa 350 Proben untersucht worden. Die jeweilige Anzahl der Proben pro U-Zr-O Zusammensetzung war durch die experimentellen Schwierigkeiten, wie z.B. Einstellung des Gleichgewichts, und durch die mehrfachen Messungen, gegeben.



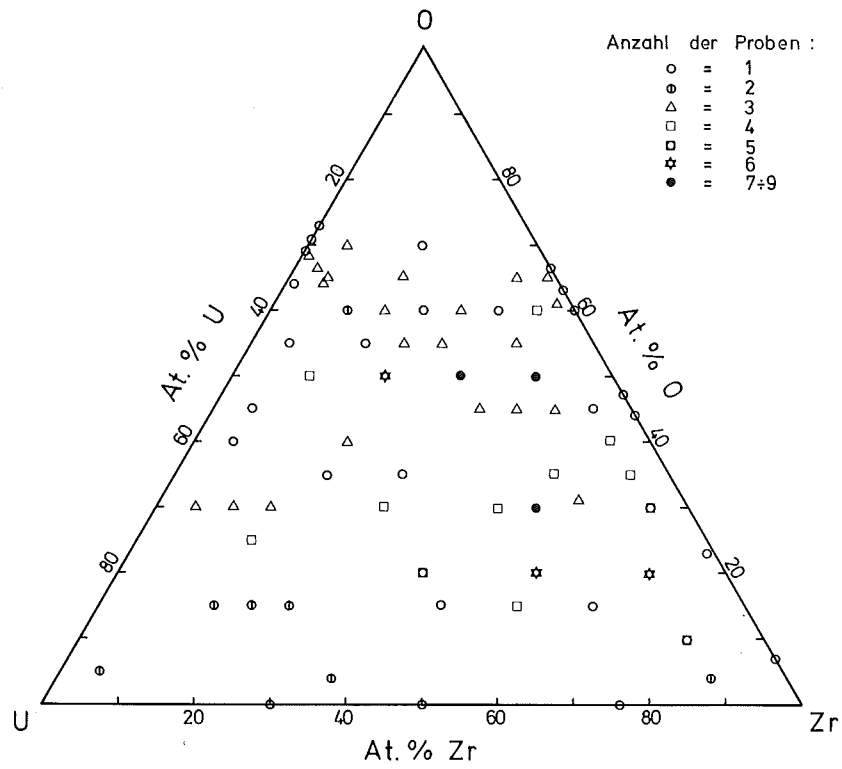


Abb. 6: Anzahl und Zusammensetzung der untersuchten Proben im System U-Zr-O, welche für das Aufstellen der isothermen Schnitte bei 1000 und 1500°C verwendet worden sind

### 3.12 Metallographische Untersuchungen

Die Proben wurden unter wasserfreiem Petroleum mit SiC-Papier der Körnung 400 und 600 geschliffen und mit Diamantpaste oder auch mit einem Tonerde-Chromoxid-Wasser-Gemisch feinpoliert.

Durch Gefügeuntersuchungen sind Aussagen bezüglich der Anzahl und Identifizierung der Phasen, der primären Kristallisation aus der Schmelze, sowie der Existenz von fremden Phasen oder Reaktionsprodukten, wie z.B.  $ZrW_2$  oder  $U_xWO_3$  und Mischkristallinhomogenitäten, z.B.  $UO_2$ - $ZrO_2$  möglich.

Durch Anlaufen der  $\alpha$ -U-Phase ist eine eindeutige Identifizierung zwischen  $\alpha$ -U und  $\alpha$ -Zr(O) immer möglich. Während die  $\alpha$ -U-Phase je nach Oxydationsgrad von hell-gelb über gelb-braun und dunkel-braun bis blau durch Stehenlassen der Schriffe in der Laborluft oder im Exsikkator nach 1 bis 3 Tagen anläuft, bleibt die  $\alpha$ -Zr(O)-Phase immer hell-grau.  $UO_2$  erscheint unter dem Mikroskop hell-blau bis mittel-blau. Die intermetallische Phase  $ZrW_2$  erscheint grau-weiß bis weiß. Die ternäre Phase  $U_xWO_3$  hat im ungeätzten Zustand eine rosa-lila bis dunkel-rot-lila Farbe. Monoklines  $ZrO_2$  hat eine graue Farbe mit einem braunen Einschlag. Kubisches  $ZrO_2$  hat eine hell-grau-grüne Färbung. W erscheint hell metallisch.

Durch eine elektrolytische Ätzung mit  $CrO_3$ -KOH- $H_2O$  ist eine schnellere Sichtbarmachung des Feingefüges möglich. Aus der Morphologie des Gefüges können verschiedene Aussagen gemacht werden. So bildet das aus der Schmelze sekundär ausgeschiedene Uran immer eine weiche Matrix, während das primär ausgeschiedene  $UO_2$  mit  $\alpha$ -Zr(O) die härteren Gefügebestandteile darstellen. Kubisches  $ZrO_2$  scheidet sich aus dem  $UO_2$ - $ZrO_2$ -Mischkristall plattenförmig aus.

Durch die eindeutige Phasenidentifizierung unter dem Mikroskop waren andere zeitraubende metallographische Verfahren, wie z.B. Mikrohärtmessungen nicht notwendig. In der Regel wird eine repräsentative 500-fache Vergrößerung von der Schliffprobe den Anforderungen genügen.

### 3.13 Röntgenographische Untersuchungen

Bei sämtlichen Proben werden durch Feinstruktur-Untersuchungen wahlweise nach dem Guinier-Prinzip oder zum kleineren Teil auch mit dem Röntgendiffraktometer Art und Anzahl der Phasen ermittelt. Die Guinier-Kammer gestattet wegen des Arbeitens mit streng monochromatischer Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung die Erfassung sehr schwacher Interferenzlinien, die bei normalen Debye-Scherrer-Aufnahmen wegen des zu hohen Streuuntergrundes verloren gehen. Ferner eignet sich das Guinier-Verfahren gut für Aufnahmen im vordersten Interferenzwinkelbereich und gestattet das Arbeiten mit vier Präparaten gleichzeitig, was bei vergleichenden Untersuchungen von Nutzen ist.

Auf eine Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante jeder einzelnen Phase wurde verzichtet, da einerseits meistens keine nennenswerten Abweichungen auftraten, andererseits durch die große Anzahl der Linien pro Aufnahme bedingt, wollte man zusätzlichen Auswertungsschwierigkeiten durch das Beimischen von Eichsubstanzen, wie z.B. NaCl, Si oder W aus dem Wege gehen. Eichsubstanzen sind deshalb notwendig, da an der vorhandenen Guinier-Kammer sehr viel gearbeitet wird, so daß keine reproduzierbare Serienmessungen ohne Eichinterferenzlinien möglich sind. Für reproduzierbare Serienmessungen kann mit dem Röntgendiffraktometer gearbeitet werden.

Zur eindeutigen Identifizierung der verschiedenen Phasen, bzw. zur Berechnung der Gitterkonstanten wurde mit einem vorhandenen Indizier- und Verfeinerungsprogramm nach der Methode der kleinsten Quadrate auf einer IBM 360/65 gerechnet.

Bei U-Zr-O-Zusammensetzungen, bei welchen  $\beta$ -U,  $\gamma$ -U- und  $\beta$ -Zr-Phasen vorkommen, kann mit normalen Abschreckmethoden, wie z.B. durch Abschalten des Ofens oder durch Eintauchen von geschlossenen Quarzampullen oder rostfreien Stahlkapseln in Eiswasser, der Hochtemperaturzustand auf Raumtemperatur nicht immer vollständig eingefroren werden. Da es jedoch besonders wichtig ist, bei zirkonreichen Zusammensetzungen den Verlauf der Phasengrenze von  $\beta$ -Zr zu kennen, wurden auch Hochtemperatur-Untersuchungen in situ durchgeführt. Die Hochtemperatur-Untersuchungen wurden an einer selbstentwickelten Röntgen-Diffraktometer-Kammer unter Hochvakuum ( $10^{-9}$  bar) und bei kleinster Leckrate vorgenommen. Über die Konstruktion und die Meßanordnung wurde bereits früher berichtet [37,38,39]

Bei phasenanalytischen Untersuchungen an niedergeschmolzenen simulierten LWR-Brennstäben werden 5 mm dicke Scheiben herausgeschnitten. An diesen Scheiben werden sowohl metallographische als auch röntgenographische Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, die einzelnen bei dem Niederschmelzen gebildeten Phasen zu identifizieren. Dazu war es erforderlich, aus den einzelnen Schmelzbereichen des Stabquerschnittes Proben zu entnehmen. Es wurden deshalb unter dem Mikroskop kleine Mengen zwischen 1 und 10 mg Substanz aus verschiedenen repräsentativen Stellen sorgfältig herauspräpariert und röntgenographisch durch Guinier-Aufnahmen analysiert.

### 3.14 Chemische Analyse

Das verwendete  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und Uran, Proben verschiedener U-Zr-O-Zusammensetzungen sowie Probeentnahmen aus LWR-Simulationsabschmelzstäben wurden durch chemisch-analytische Methoden auf Zusammensetzung und auf O/U-Verhältnis analysiert. Uran und Zirkon wurden unter Verwendung von selbst hergestellten Standard-Proben röntgenfluoreszenzspektralanalytisch bestimmt. Die Sauerstoffbestimmung erfolgte mit Hilfe der Vakuumheißextraktion.

### 3.15 Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde

Als Ergänzung zu den metallographischen und röntgenographischen Ergebnissen wurden einige Proben auch mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde untersucht. Proben für mikroanalytische Untersuchungen wurden in einer Einbettmasse aus Kupfer und Plexigum eingebettet. Dies ist notwendig, da bei den Mikrosondeuntersuchungen die Einbettmasse stromleitend sein muß.

An einer CAMECA-Mikrosonde wurden Probenstrom-Rasterbilder, sowie U-, Zr- und W-Röntgenrasterbilder aufgenommen. Die zu untersuchende Stelle wurde mikroskopisch durch ein Spiegelobjektiv unter dem Elektronenstrahl eingestellt. Es wurden der Reihe nach Elektronen-positiv- und Elektronen-negativ- sowie Röntgen-Rasterbilder mit verschiedenen Impulsraten mit Hilfe einer Polaroid-Kamera angefertigt. Die durchgeführte Stelle wurde durch eine Öl-Kontamination derart markiert, daß später im Lichtmikroskop dieselbe Stelle leicht wiederzufinden war. Durch Vergleich von lichtmikroskopischen Aufnahmen mit den negativen und positiven Probenstrombildern sowie den entsprechenden Röntgenrasterbildern konnten wertvolle Hinweise über die Phasenzusammensetzung der U-Zr-O- und Zr-W-Proben bzw. der niedergeschmolzenen Simulationsstäbe von LWR-Brennelementen gewonnen werden.

### 3.16 Bestimmung der Schmelzpunkte

Schmelzpunktsuntersuchungen sind für das Aufstellen von Temperatur-Konzentrations-Diagrammen besonders geeignet. Auch für die Klärung der Kinetik des Abschmelzvorganges von LWR-Brennelementen liefern solche Experimente wichtige Daten. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in einem speziellen Hochtemperaturofen, bei welchem wahlweise unter einem Schutzgasdruck von max. 20 bar gearbeitet werden kann. Abb. 7 zeigt den verwendeten Hochtemperatur-Hochdruckofen. Die Geometrie der Proben wurde so gewählt, daß der Schmelzbeginn direkt mit einem Mikropyrometer beobachtet werden konnte. Die Temperatur wurde mit einem Zweifarbenmikropyrometer mit Kompensator gemessen. Die Farbtemperatur wird wie folgt ermittelt:

$$T = 99 \left( \frac{645}{T_{\text{grün}}} - \frac{546}{T_{\text{rot}}} \right)^{-1} \quad [\text{K}]$$

wobei  $T_{\text{grün}}$  und  $T_{\text{rot}}$  jeweils die mit chromatischem Licht der Wellenlänge 550 nm (grün) und 650 nm (rot) abgelesenen Temperaturen in Kelvin bedeuten. Absorptions-Korrekturen für die Vorsatzlinse des Mikropyrometers und das Schauglas der Apparatur wurden bei jeder Messung berücksichtigt.

Die Versuchsanordnung wurde durch Eichung mit geeigneten Standards überprüft. Als Eichpunkte wurden die Schmelzpunkte von Au ( $1064^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2053^{\circ}\text{C}$ ) und von Mo ( $2623^{\circ}\text{C}$ ) verwendet. Diese Materialien sind in der praktischen Temperaturskala von 1968 (IPITS-68) enthalten. Der Schmelzpunkt von Au gilt als Fixpunkt, der von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Mo als Sekundärpunkt entsprechend der Empfehlung der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1970). Die Genauigkeit beträgt je nach Emissionsverhältnis, Zusammensetzung und Schutzgasdruck (d.h. Absorption) 3 bis  $10^{\circ}\text{C}$  bei  $1800^{\circ}\text{C}$  bzw. 15 bis  $30^{\circ}\text{C}$  bei  $2840^{\circ}\text{C}$ .

Durch diese Versuchsanordnung wird mit großer Sicherheit das Auftreten der ersten Schmelze im System U-Zr-O beobachtet. So ist es möglich durch die Bohrlochmethode bis zu  $2000^{\circ}\text{C}$  das Überschreiten von eutektischen oder peritektischen Linien direkt zu beobachten. Problematisch wird es erst beim Erreichen der Liquidus-Linie, da die Schmelze mit dem W-Tiegel reagiert. Es ist jedoch möglich, auf kleinen  $\text{ThO}_2$ -Stücken (Bruchstücke aus  $\text{ThO}_2$ -Tiegeln) kleinere Proben für kurze Zeit bis zu  $2600^{\circ}\text{C}$  zu erhitzen. Um zu verhindern, daß bei hohen Temperaturen starke Abdampfungen auftreten, wurde bei der Bestimmung der Schmelzpunkte von  $\text{UO}_2$ -haltigen Proben unter Argon-Überdruck zwischen 1 und 5 bar gearbeitet.

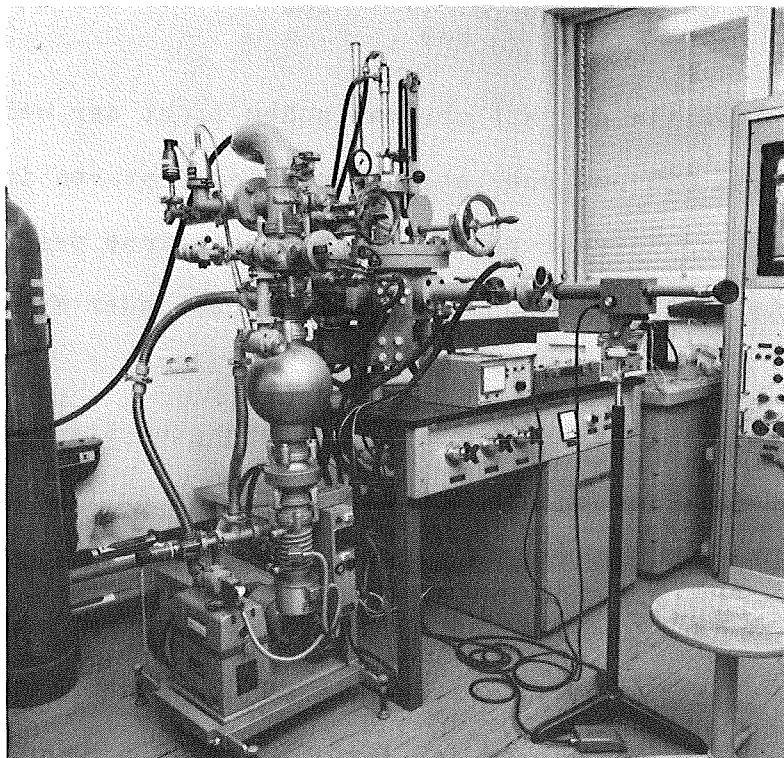


Abb.7: Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur mit Hochvakuum- und Überdrucksystem sowie optischem Pyrometer

### 3.2 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.2.1 Die binären und quasibinären Randsysteme

##### U-UO<sub>2</sub>

In Abb. 8 ist ein Vergleich von Messungen verschiedener Autoren im Zustandsdiagramm U-UO<sub>2</sub> dargestellt.

Der in der Literatur angegebene breite Stöchiometrie-Bereich von UO<sub>2-x</sub> wurde durch Abschrecken von UO<sub>2-x</sub>-Proben sowie durch Hochtemperatur-Diffraktometeraufnahmen bestätigt.

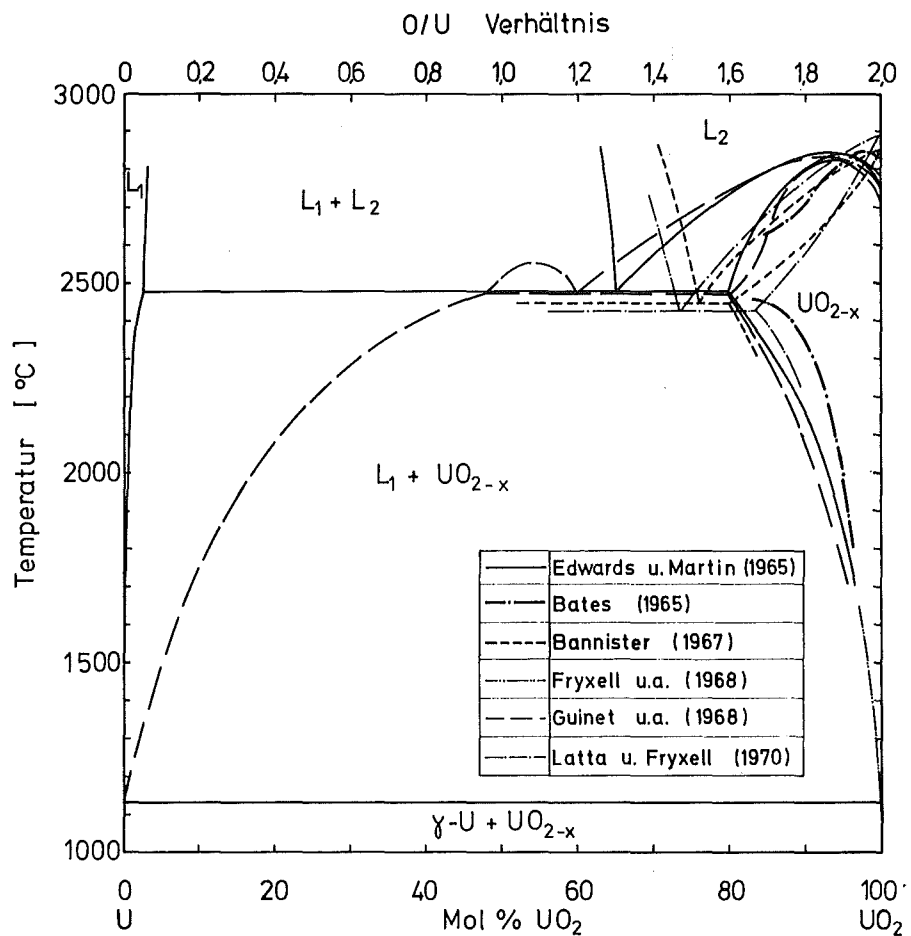


Abb. 8: Das Zustandsdiagramm U-UO<sub>2</sub> zusammengestellt aus verschiedenen Literaturangaben



Die gemessenen Schmelzpunkte von U-UO<sub>2</sub>-Gemischen liegen zwischen 1100 und 1130°C. Es war nicht möglich, durch die gewählte Experimentier-Methode den genauen Verlauf der Liquidus-Linie, sowie die Mischungslücke im flüssigen Zustand zu ermitteln. Auch die Frage, ob Urandioxid stöchiometrisch oder bei einer unterstöchiometrischen Zusammensetzung kongruent schmilzt, steht noch offen, obwohl in der neueren Arbeit von Latta und Fryxell [24] die kongruent schmelzende Zusammensetzung mit UO<sub>2,00</sub> angegeben wird. Die monotektische Temperatur wurde mit 2450 ± 25°C gemessen und liegt somit sehr nahe der von anderen Autoren gemessenen Werte [23,24,25]. Der Schmelzpunkt von UO<sub>2,002</sub> wurde mit 2835 ± 20°C gemessen. In der Literatur werden Werte zwischen 2805°C und 2874°C [24] angegeben.

#### U-Zr

Die gemessenen Schmelzpunkte von U-Zr-Legierungen stimmen mit denen in der Literatur überein. Ein Einfluß des im Zr-Pulver enthaltenen Sauerstoffs (7 At.% O) konnte nicht festgestellt werden, zumindest nicht bei binären U-Zr-Legierungen.

Abb. 9 zeigt das Gefüge einer U-Zr-Legierung mit 30U-70Zr(At.%) nach einer Homogenisierung 100 h bei 1000°C und 24 h bei 500°C. Im Mikrogefüge sind eine harte, zähe Phase und eine weichere Phase zu erkennen. Bei der harten, zähen Phase handelt es sich um die δ-(U,Zr)-Phase. Die andere weichere Phase hat eine Zusammensetzung der Form α-Zr(O) mit nicht näher definierbarem Anteil an Sauerstoff.

Abb. 10 zeigt eine Probe mit 86 U-14 Zr(At.%) unter denselben Homogenisierungsbedingungen. Die Matrix besteht hier aus α-U. Bei der hellen Phase handelt es sich wieder um die δ-Phase. Durch den vorhandenen Sauerstoff und Stickstoff in α-Zr wird die Bildung der intermediären δ-Phase eingeeengt.

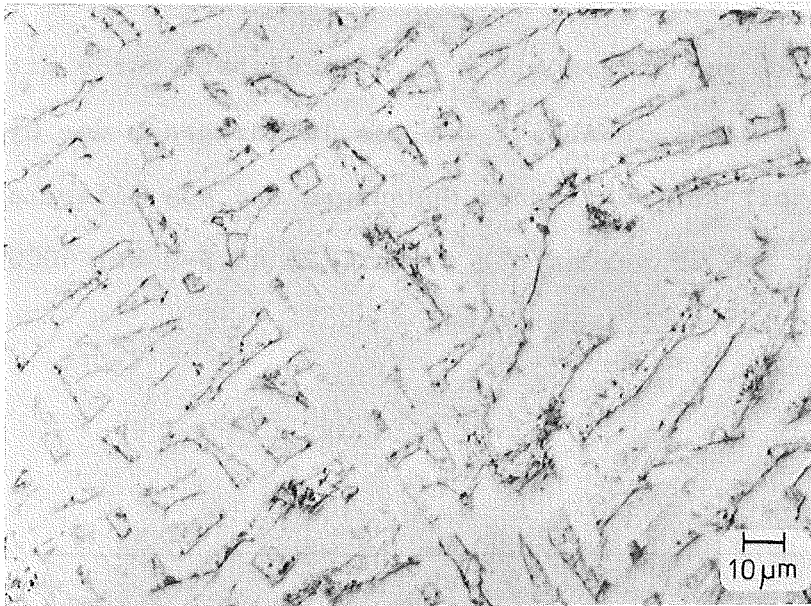


Abb. 9: Gefüge einer 30 U-70 Zr (At.%) - Legierung nach Homogenisierung 24 h 1000°C + 24 h 500°C. Die Bildung der  $\delta$ -Phase wird durch den anwesenden Sauerstoff zum Teil unterbunden.  $\alpha$ -Zr (grau-meliert),  $\delta$ -Phase (hell)

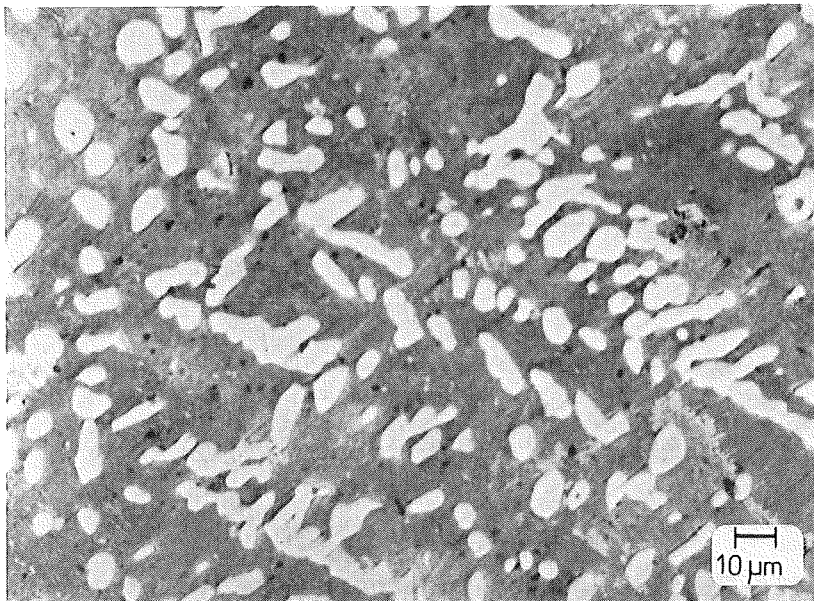


Abb. 10: Gefüge einer 86 U-14 Zr (At.%) - Legierung nach Homogenisierung 24 h 1000°C + 24 h 500°C.  $\alpha$ -U (dunkel),  $\delta$ -Phase (hell)

Zr-O

Der Schmelzpunkt von Zirkon mit 7 At.% Sauerstoff wurde mit  $1950 \pm 10^\circ\text{C}$  gemessen. In Abb.11 ist das Teildiagramm des Systems Zirkon-Sauerstoff anhand eigener Messungen und aus Literaturangaben[11,12] wiedergegeben.  $\alpha$  - Zr vermag bis zu max. 29 At.%-O bei  $1000^\circ\text{C}$  und etwa 34 At.%-O bei  $1900^\circ\text{C}$  zu lösen.

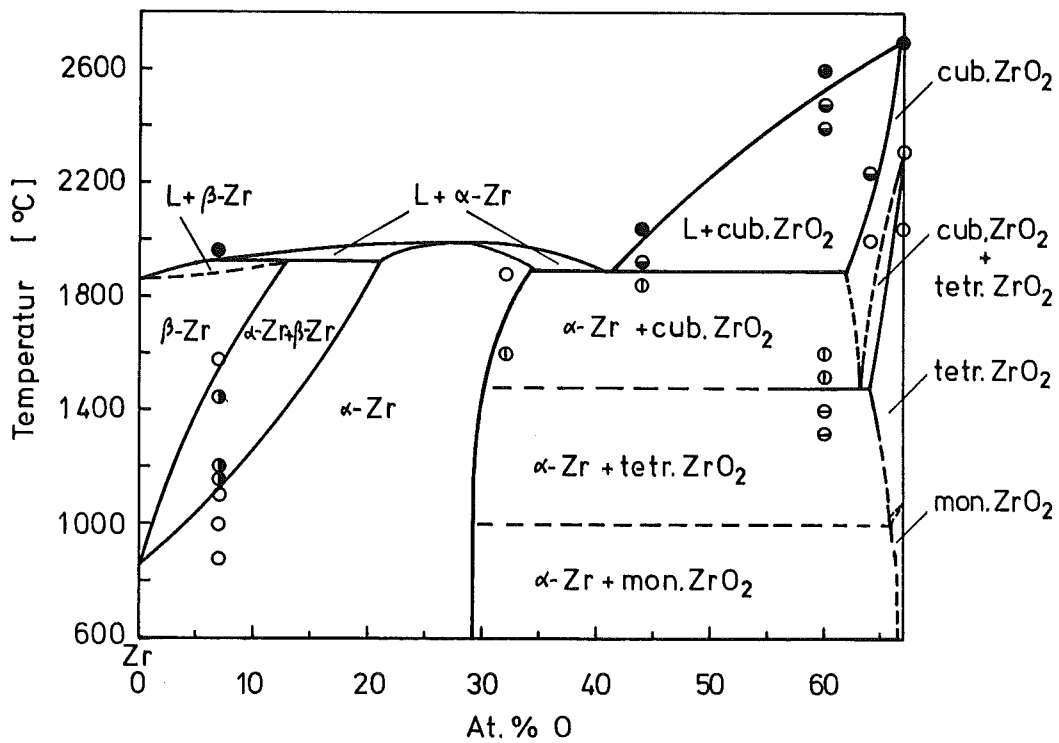


Abb.11: Das Zustandsdiagramm Zr-ZrO<sub>2</sub>

Abb.12 zeigt die Diffraktometer-Aufnahmen von 7,2 At.%-O-haltigem Zirkonpulver bei 770, 980, 1270, 1290 und  $1370^\circ\text{C}$ . Das  $\alpha$ -Zr mit einer hexagonal dichtesten Packung (A3-Struktur) geht bei  $1080 \pm 20^\circ\text{C}$  in das Zweiphasengebiet  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Zr über.

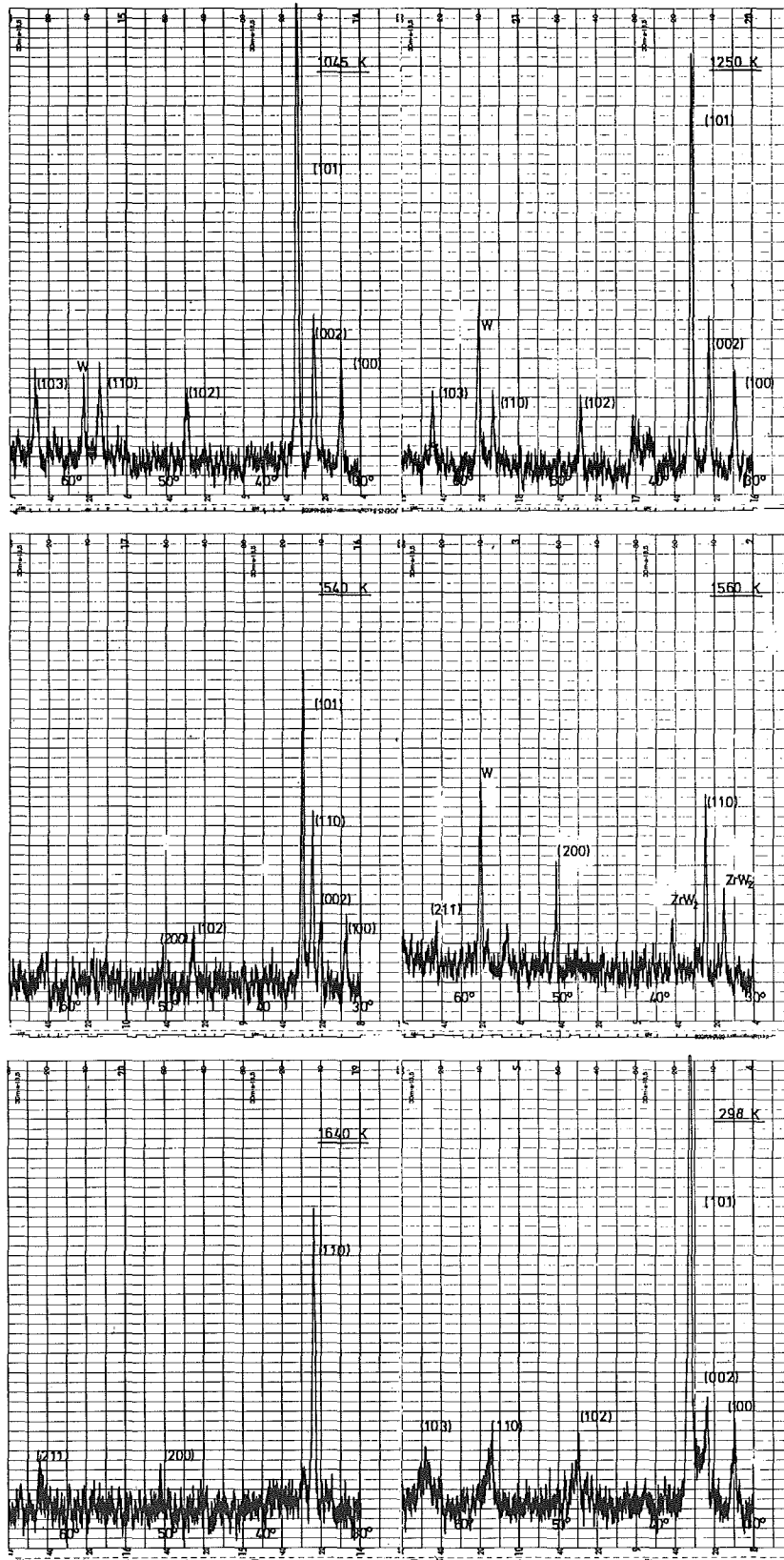


Abb. 12: Hochtemperatur-Röntgendiffraktometer-Aufnahmen von hexag.  $\alpha$ -Zr, hexag.  $\alpha$ -Zr+krz. $\beta$ -Zr und krz. $\beta$ -Zr

Die  $\beta$ -Zr-Phase hat eine krz. A2-Struktur mit einer Gitterkonstante von  $a = 3,627 \pm 0,001 \text{ \AA}$  bei  $1290^\circ\text{C}$ . Bei  $1480^\circ\text{C}$  geht das Zweiphasengebiet in das  $\beta$ -Zr-Einphasengebiet über<sup>\*)</sup>. Durch Abschrecken von  $1580^\circ\text{C}$  war es selbst mit einer mittleren linearisierten Abkühlgeschwindigkeit von 100 Grad/s nicht möglich, die Hochtemperatur- $\beta$ -Zr-Phase bei Raumtemperatur einzufrieren. Aus Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstante von  $\alpha$ -Zr-Proben vor und nach den Hochtemperatur-Diffraktometerversuchen kann eine weitere Sauerstoffaufnahme der Proben mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Indizierung einer typischen Diffraktometer-Aufnahme von  $\alpha$ -Zr mit etwa 5,5 At.-%-Sauerstoff ist in der Abb. 13 angegeben. Durch das benutzte Computer-Programm werden die Gitterkonstanten von  $\alpha$ -Zr bei 298 K wie folgt errechnet:

$$a = 3,2322 \pm 0,0003 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$$

$$b = 3,2322 \pm 0,0003 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$$

$$c = 5,1477 \pm 0,0005 \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$$

$$\text{Elementarvolumen: } V = 46,57 \text{ \AA}^3$$

Es wurde eine weitgehende Übereinstimmung mit den Literaturwerten gefunden [40].

Der Verlauf der Liquidus-Linie von Zr-O-Zusammensetzungen mit mehr als 40 At.-%-O wurde anhand von drei Konzentrationen festgestellt.

Die allotrope Umwandlung monoklines  $\text{ZrO}_2 \xrightarrow{>1100^\circ\text{C}}$  tetragonales  $\text{ZrO}_2 \xrightarrow{\approx 2360^\circ\text{C}}$  kubisches  $\text{ZrO}_2$  wurde mit dem Hochtemperatur-Röntgendiffraktometer bestätigt. Abb. 14 zeigt Röntgenbeugungsaufnahmen von  $\text{ZrO}_2$ -Pulver bei Raumtemperatur,  $2030^\circ\text{C}$  und  $2370^\circ\text{C}$ . Bei der kubischen Hochtemperatur-Phase handelt es sich um ein kfz.Gitter mit  $\text{CaF}_2$ -Struktur.

\*) Die von E. Gebhardt u. Mitarbeitern [11] gemessene Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Sauerstoff in  $\alpha$ -Zr, sowie die Abgrenzung des Zweiphasengebietes zwischen  $\alpha$ -Zr und  $\beta$ -Zr, wurden durch Untersuchungen der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie in situ, glänzend bestätigt.

$2\vartheta$	h	k	l	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$\Delta \sin^2 \vartheta_{\text{beob/ber.}}$
31.944	1	0	0	2.79957	2.79921	-0.000019
34.827	0	0	2	2.57361	2.57384	0.000016
36.507	1	0	1	2.45894	2.45915	0.000016
47.975	1	0	2	1.89449	1.89466	0.000029
56.928	1	1	0	1.61607	1.61613	0.000015
63.541	1	0	3	1.46294	1.46292	-0.000010
66.780	2	0	0	1.39961	1.39961	-0.000002
68.495	1	1	2	1.36860	1.36869	0.000039
69.544	2	0	1	1.35065	1.35058	-0.000037
73.529	0	0	4	1.28690	1.2869	0.000009
77.576	2	0	2	1.22952	1.22957	0.000033
82.409	1	0	4	1.16926	1.16927	0.000008
90.501	2	0	3	1.08458	1.08457	-0.000012
93.442	2	1	0	1.05803	1.05800	-0.000022
96.017	2	1	1	1.03632	1.03634	0.000027
99.832	1	1	4	1.00675	1.00673	-0.000022
103.837	2	1	2	0.97854	0.97856	0.000026
105.718	1	0	5	0.96625	0.96626	0.000012
108.796	2	0	4	0.94731	0.94733	0.000030
111.279	3	0	0	0.93307	0.93307	0.000004
117.584	2	1	3	0.90060	0.90057	-0.000034
122.822	3	0	2	0.87722	0.87721	-0.000014
127.738	0	0	6	0.85794	0.85795	0.000014
136.487	2	0	5	0.82932	0.82933	0.000020
139.772	1	0	6	0.82029	0.82028	-0.000012
140.941	2	1	4	0.81728	0.81727	-0.000009
144.807	2	2	0	0.80806	0.80806	0.000012
165.616	3	1	0	0.77636	0.77636	0.000007

Abb. 13: Indizierung von  $\alpha$ -Zr. A3-hexagonal dichtesten Packung-Struktur (Raumgruppe Nr. 194) Diffraktometermessungen mit Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ) bei 298 K

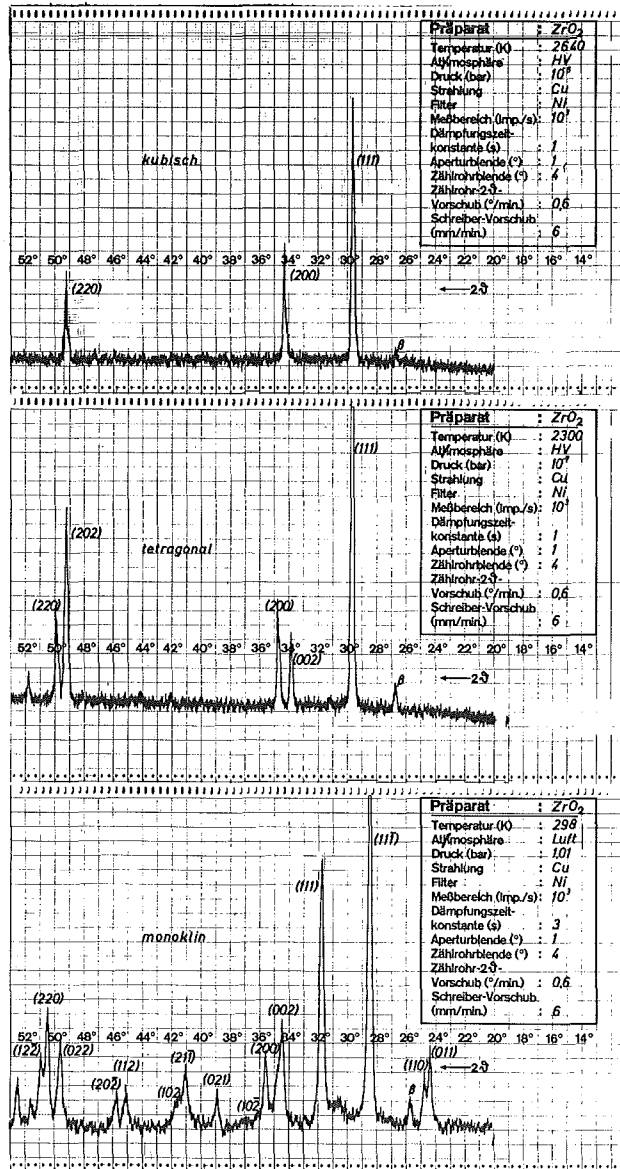


Abb. 14: Phasenumwandlungen von  $ZrO_2$ .  
 Diffraktometer-Aufnahmen  
 in situ bei 298, 2300 und 2640 K

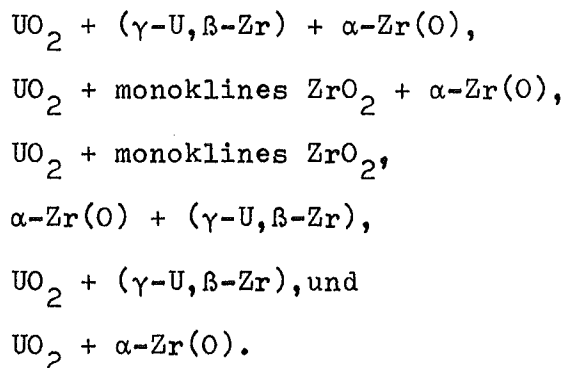
## UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Die Löslichkeit von 12 Mol-% ZrO<sub>2</sub> in UO<sub>2</sub> und 18 Mol-% UO<sub>2</sub> in ZrO<sub>2</sub> bei 1000°C, über die Cohen und Schaner berichten [ 29 ], konnte nicht bestätigt werden. In Übereinstimmung mit Romberger u.a. [ 30 ] wird bei 1000°C eine Löslichkeit von ZrO<sub>2</sub> in UO<sub>2</sub> von etwa  $\ll$  1,0 Mol-% ZrO<sub>2</sub> gefunden. ZrO<sub>2</sub> vermag bei derselben Temperatur auch nur noch  $\ll$  1,0 Mol-% UO<sub>2</sub> zu lösen. Auch das bis zu niederen Temperaturen hin ausgedehnte Phasenfeld des tetragonalen (U,Zr)O<sub>2</sub> wird nicht bestätigt.

### 3.22 Phasenfeldaufteilung und Schmelzbeginn im Teilsystem

#### UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-U-Zr

Durch Vergleich von röntgenographischen und metallographischen Methoden wird eine Phasenfeldaufteilung bei 1000, 1500 und 2000°C vorgenommen. Abb.15 bis 17 zeigen isotherme Schnitte im Dreistoffsystem U-Zr-O. Zwischen UO<sub>2</sub> und Zr existiert kein binäres Gleichgewicht. Dieses ist zum  $\alpha$ -Zr(O) mit etwa 29 At.-%-O verschoben. Bei 1000°C gibt es folgende Phasenfelder:



Oberhalb 860°C existiert zwischen  $\gamma$ -U und  $\beta$ -Zr vollständige Mischbarkeit. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Uran ist sehr gering, etwa 0,05 At.-% O am Schmelzpunkt (1133°C). Auch ( $\gamma$ -U,  $\beta$ -Zr)-Mischkristalle vermögen bei 1000°C nur geringe Mengen von Sauerstoff aufzunehmen.



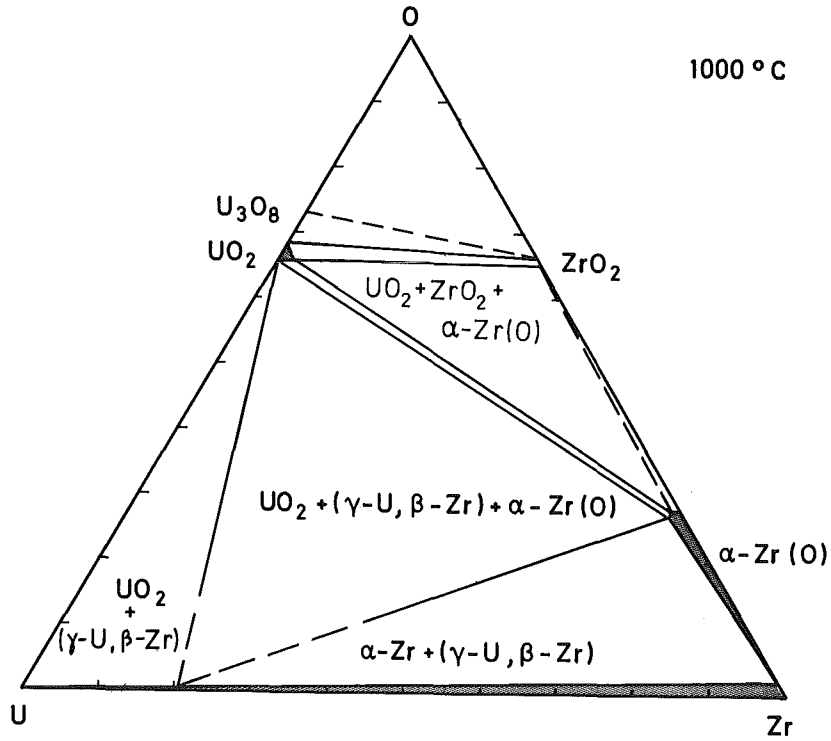


Abb. 15: Isothermer Schnitt im System U-Zr-O bei 1000°C Gleichgewichtseinstellung nach 144 h

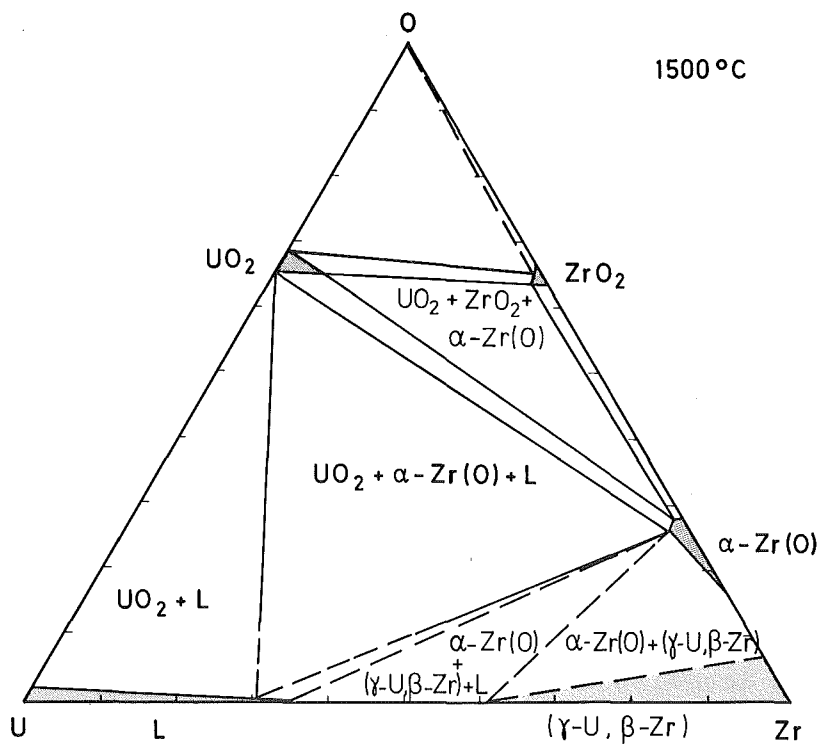


Abb. 16: Isothermer Schnitt im System U-Zr-O bei 1500°C Gleichgewichtseinstellung nach 66 h

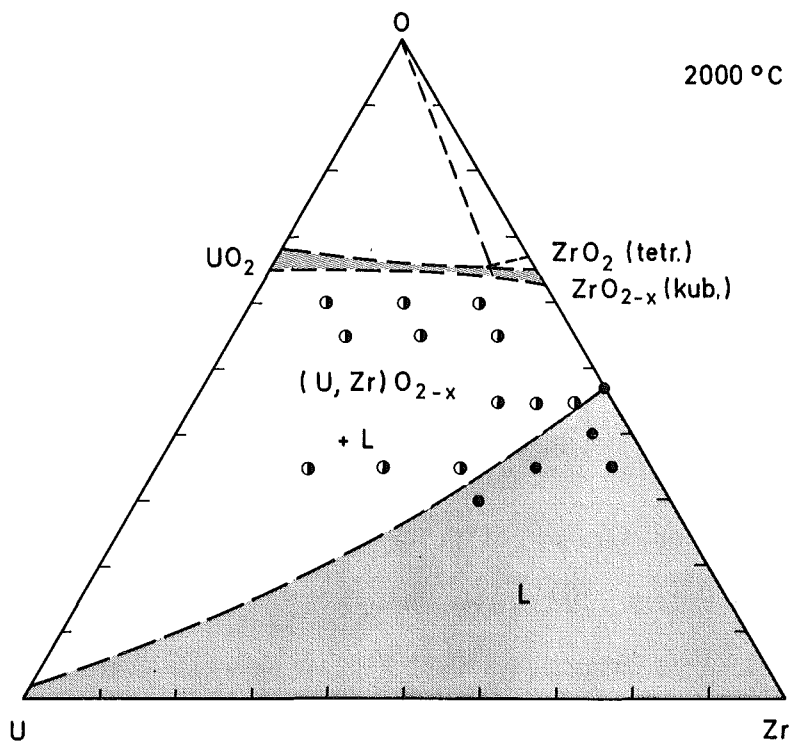


Abb. 17: Isothermer Schnitt im System U-Zr-O bei 2000°C  
Gleichgewichtseinstellung nach 24 h

Bei 1500°C existieren neben einigen Phasenfeldern, in welchen sich die festen Phasen  $\text{UO}_2$ ,  $\alpha\text{-Zr(O)}$  oder ( $\gamma\text{-U}$ ,  $\beta\text{-Zr}$ ) mit einer  $\text{U-Zr(O)}$ -Schmelze im Gleichgewicht befinden, auch solche Phasenfelder, in denen alle Phasen noch in festem Zustand sind. Die Gefügaufnahmen von Proben verschiedener  $\text{U-Zr-O}$ -Zusammensetzungen nach einer Homogenisierung bei 1500 und 1700°C sind in der Abb. 18, 19, 20 und 21 zu sehen. Während bei den Proben der Abb. 18 und 20 der Schmelzbeginn noch nicht erreicht wurde, handelt es sich bei den Abb. 19 und 21 um solche, bei welchen die Komponenten zum Teil in flüssigem Zustand waren. In den Abb. 22, 23 und 24 sind Proben von sauerstoffreicher Zusammensetzung nach einer Homogenisierung bei 2000°C zu sehen. Ab 2000°C dominiert ein ausgedehnter Schmelzbereich, das Zweiphasengebiet  $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x} + \text{L}$  und das Einphasengebiet  $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$  (vergl. Abb. 17 und 25).

Die Benetzung der  $\text{UO}_2$ -Phase durch die ( $\gamma\text{-U}$ ,  $\beta\text{-Zr}$ )-Schmelze ist bei 1350°C deutlich schlechter als bei 1600°C. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 26 und 27 deutlich demonstriert. Der gemessene Schmelzbeginn von etwa 50 verschiedenen  $\text{U-Zr-O}$ -Zusammensetzungen ist in Abb. 28 angegeben.

### 3.23 Das quasibinäre System $\text{UO}_2\text{-}\alpha\text{-Zr(O)}$

Durch Beobachtung mit dem Mikropyrometer wurden an Proben mit verschiedenen  $\text{UO}_{2,002}\text{-}\alpha\text{-Zr(O)}$  Zusammensetzungen die Schmelzpunkte bestimmt. Wie aus Abb. 29 zu entnehmen ist, bilden  $\text{UO}_2$  und  $\alpha\text{-Zr(O)}$  im festen Zustand miteinander ein mechanisches Gemenge. Durch Zugabe von  $\text{UO}_2$  wird der Schmelzpunkt je nach Sauerstoff-Anteil von  $\alpha\text{-Zr(O)}$  von 1880 bis 1950°C auf 1780 bis 1820°C erniedrigt.

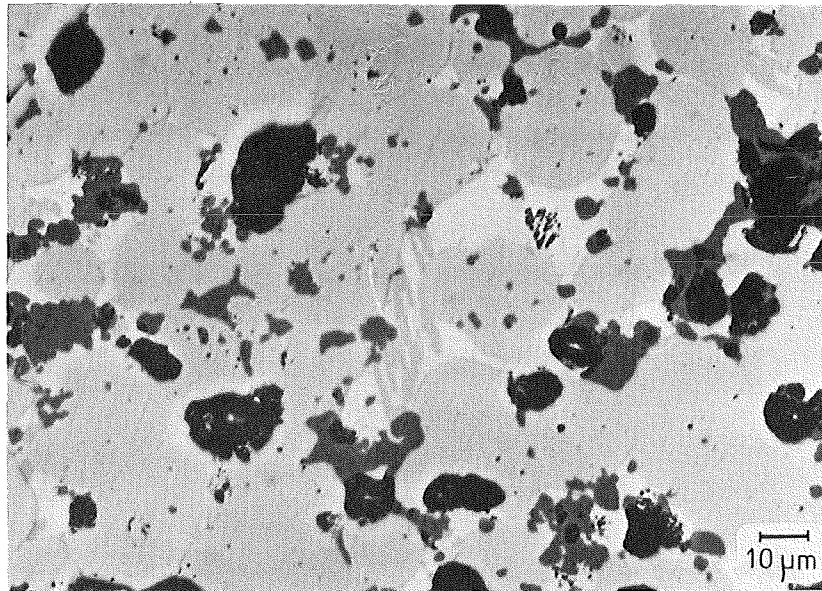


Abb. 18: Gefüge einer Probe der Ausgangszusammensetzung U/Zr/O 14/55/31 (At.%), nach 16 h/1500°C in Ar. Probe zum Teil geschmolzen

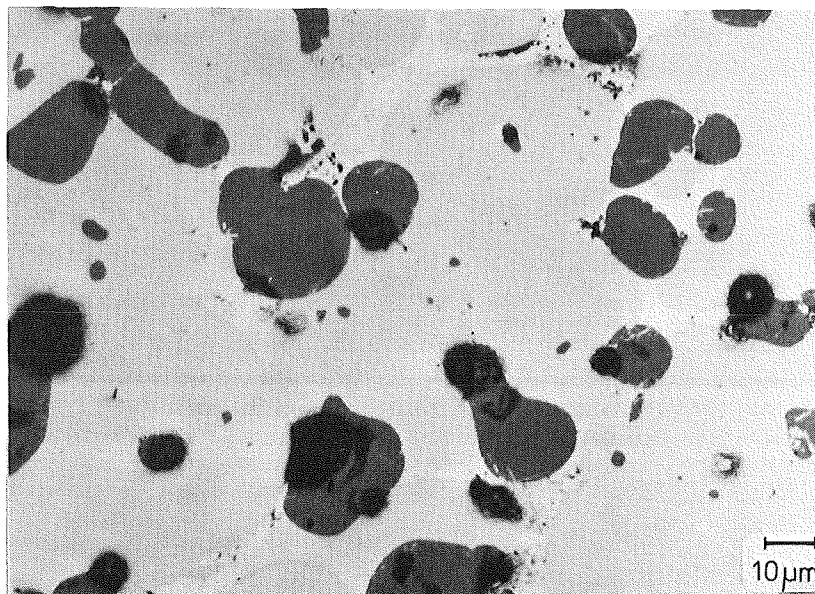


Abb. 19: Gefüge der Zusammensetzung wie in Abb. 18, jedoch nach 16 h/1700°C in Ar. Probe ganz geschmolzen. Neben  $\text{UO}_2$  und  $\alpha\text{-Zr(O)}$  ist auch etwas  $\alpha\text{-U}$  zu sehen

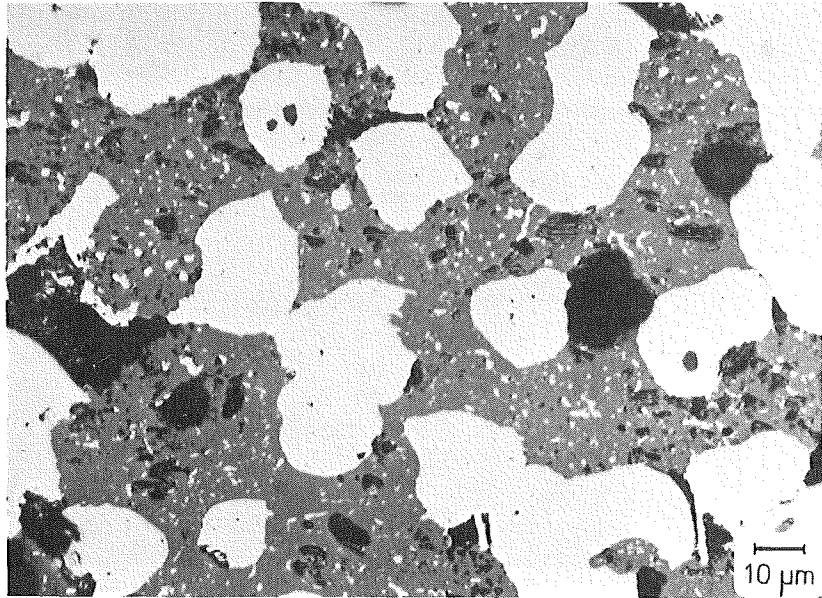


Abb. 20: Gefüge einer Probe der Ausgangszusammensetzung U/Zr/O 20/35/45 (At.%), nach 16 h/1700°C in Ar. Probe nicht geschmolzen

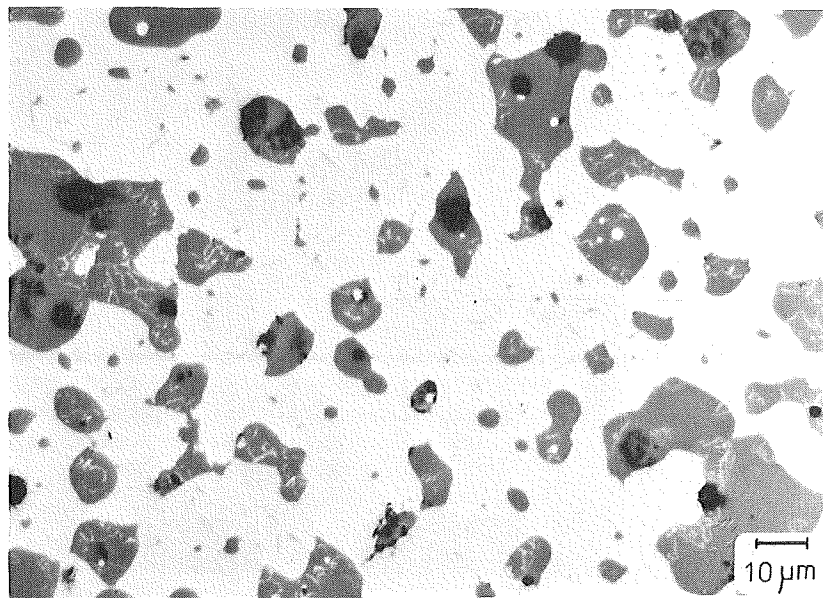


Abb. 21: Gefüge einer Probe der Ausgangszusammensetzung U/Zr/O 9/50/41 (At.%), nach 16 h/1700°C in Ar. Probe zum Teil geschmolzen

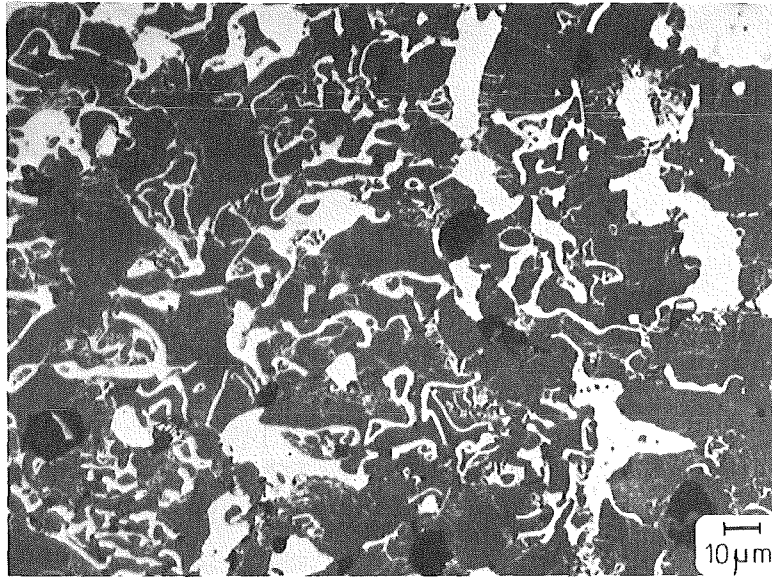


Abb. 22: Gefüge von U/Zr/O 2/37/61 (At.%), 1/2 h 2000°C

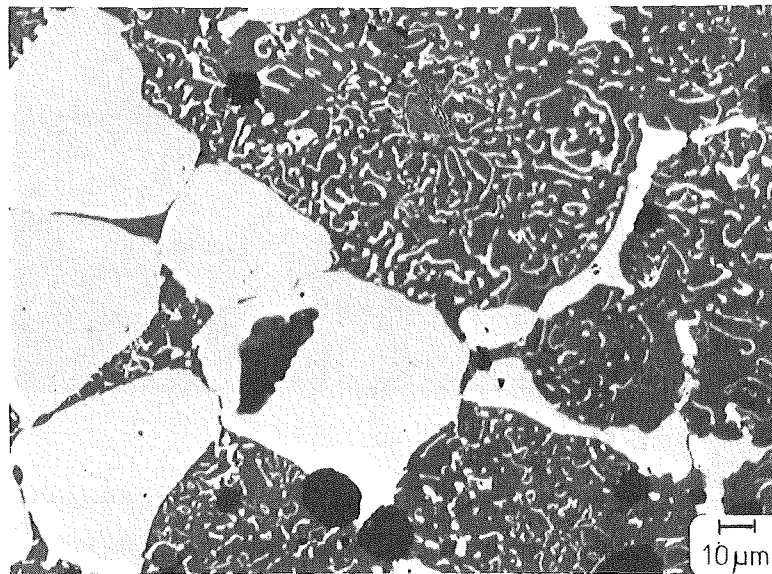


Abb. 23: Gefüge von U/Zr/O 5/50/45 (At.%), 1/2 h 2000°C

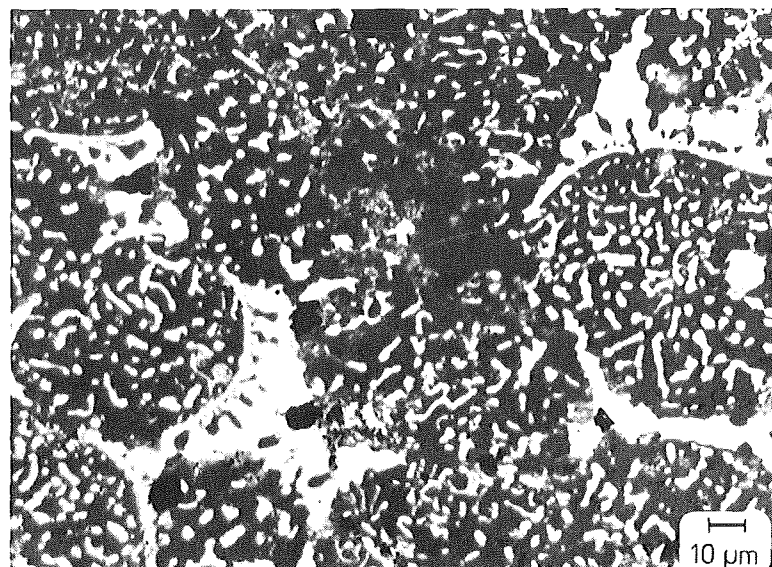


Abb. 24: Gefüge von U/Zr/O 10/35/55 (At.%), 1/2 h 2000°C

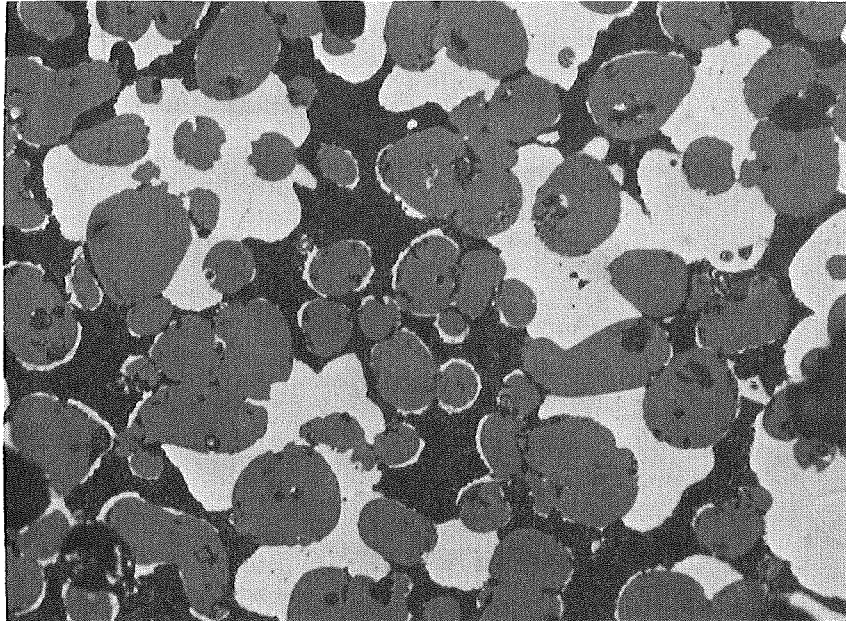


Abb. 25: Schlifffbild einer Probe der Ausgangszusammensetzung 40/20/40 U/Zr/O (At.%), 1/4 h/2000°C Ar.  
Sichtbarmachung des Gefüges durch Stehenlassen mehrerer Tage in Luft.  
UO<sub>2-x</sub> (grau), α-Zr(O) (hell) und α-U (dunkel)

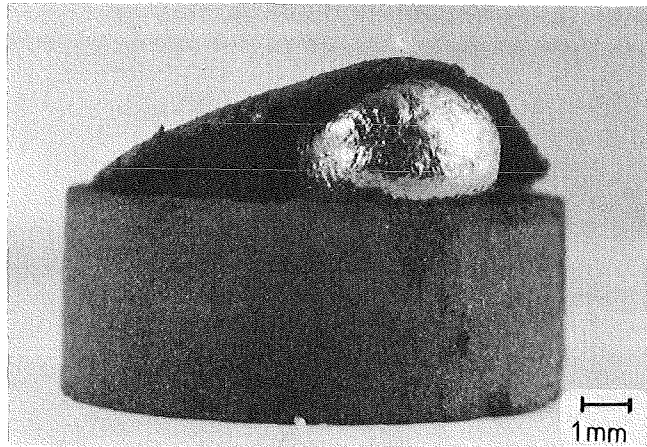


Abb. 26: Separation von ( $\gamma$ -U,  $\beta$ -Zr) beim Glühen von U/Zr/O 55/5/40 (At.%), 1 h/1350°C Ar

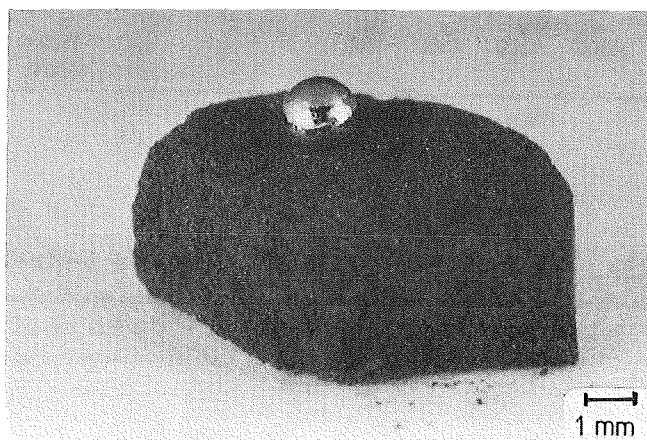


Abb. 27: Separation von ( $\gamma$ -U,  $\beta$ -Zr) beim Glühen von U/Zr/O 55/5/40 (At.%), 1 h/1600°C Ar





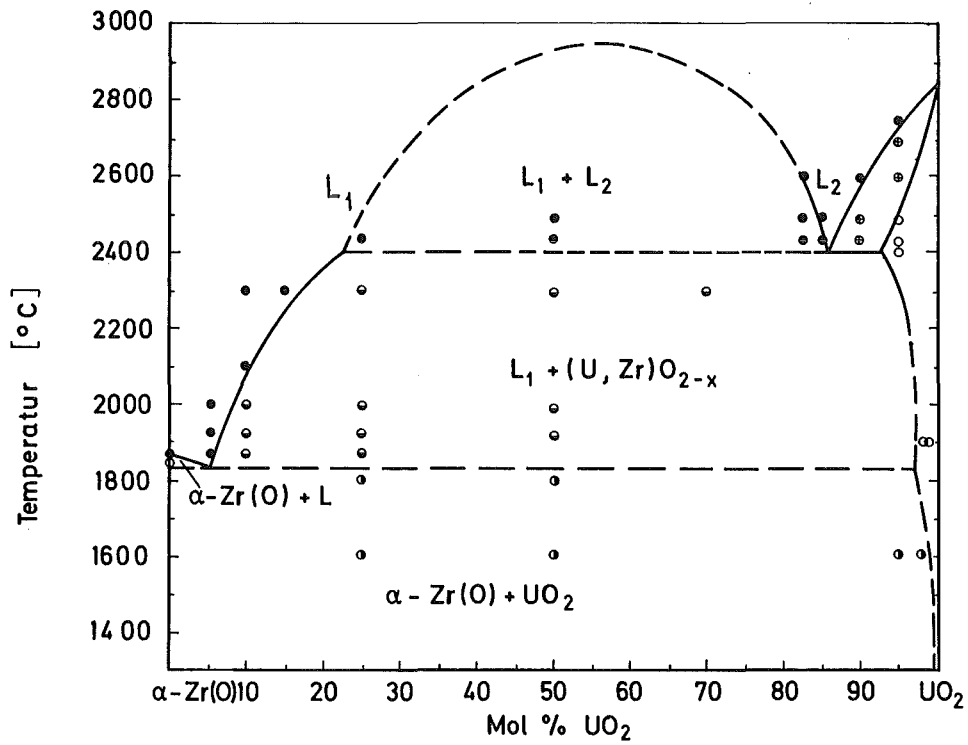


Abb. 29: Das quasibinäre System  $\alpha$ -Zr(O)-UO<sub>2</sub>

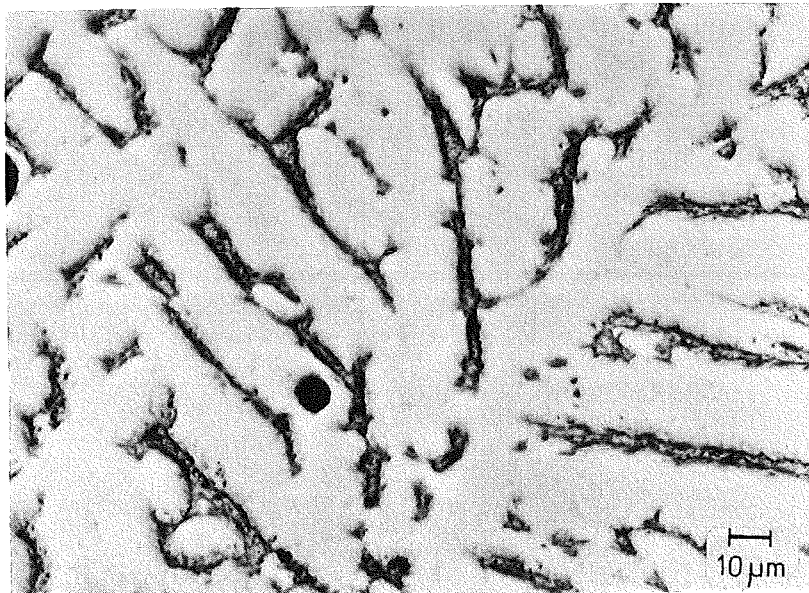


Abb. 30: Gefüge von 5 UO<sub>2</sub>-95  $\alpha$ -Zr(O) (Mol-%) geschmolzen bei 1850°C in Ar

Abb. 30 zeigt das Gefüge einer Probe mit 95 Mol%  $\alpha$ -Zr(O) nach 1h bei 1800°C in Ar. Durch Teiloxydation des  $\alpha$ -Zr(O) durch  $\text{UO}_2$  entsteht metallisches Uran. Die Sauerstoffabgabe von  $\text{UO}_2$  an  $\alpha$ -Zr(O) ist bedingt durch die Verwendung eines  $\alpha$ -Zr(O)-Pulvers mit einem geringeren Sauerstoffgehalt als der maximalen Sauerstofflöslichkeit. Die Temperatur des Beginnes der Kristallisation wird durch Zusatz von  $\alpha$ -Zr(O) in  $\text{UO}_2$  erniedrigt. Bei 2400°C und etwa 85 Mol%  $\text{UO}_2$  ist die entsprechende Schmelze  $L_2$  zugleich mit  $\text{UO}_2$  und einer zweiten Schmelze  $L_1$  im Gleichgewicht. Bei konstantem Druck sind drei Phasen anwesend, daher besteht nach der Phasenregel ein nonvariantes Gleichgewicht. Die Reaktion  $L_2 = L_1 + \text{UO}_2$  vollzieht sich bei konstanter Temperatur, ohne daß die Zusammensetzungen der beteiligten Phasen sich ändern würden, bis die Schmelze  $L_2$  aufgebraucht ist.

Das Zweiphasengebiet  $L_1 + L_2$  ist bei 2400°C auf das Konzentrationsintervall von 23 bis 85 Mol%  $\text{UO}_2$  beschränkt. Bei geringeren Uranoxidgehalten ist die  $\alpha$ -Zr(O)-reiche homogene Schmelze  $L_1$ , bei höheren  $\text{UO}_2$ -gehalten die urandioxidreiche homogene Schmelze  $L_2$  beständig. Bei den vorhandenen Umsetzungen handelt es sich um eine dystektische Reaktion. Es besteht Analogie zu der eutektischen Reaktion mit dem Unterschied, daß eines der Reaktionsprodukte, nämlich  $L_1$  nicht fest, sondern wieder flüssig ist. Bei weiterer Abkühlung zerfällt die Schmelze  $L_1$  bei etwa 1800°C in die festen Phasen  $\alpha$ -Zr(O) und  $\text{UO}_2$ . In Abb. 31 ist das Gefüge einer Probe der Zusammensetzung 25  $\text{UO}_2$ -75  $\alpha$ -Zr(O) (Mol%) nach einer raschen Abkühlung von 1850°C zu sehen.

### 3.24 Das ternäre System U-W-O

Von Smith u.a. [42] sind für das Dreistoffsystem U-Q-O isotherme Schnitte bei 1250 und 1300°C angegeben.

Die eigenen Untersuchungen fanden bei 1000, 1100, 1150 und 1200°C statt. In Abb. 32 ist ein isothermer Schnitt bei 1200°C angegeben. Danach existieren im Dreistoffsystem U-W-O zwei ternäre Verbindungen der Zusammensetzung  $U_xWO_3$  und  $UO_2WO_4$ . Während überstöchiometrisches  $UO_{2+x}$  mit W und  $WO_2$  im Gleichgewicht steht, existiert bei unterstöchiometrischen  $UO_{2-x}$ -W-Zusammensetzungen ein Dreiphasenfeld  $UO_{2+x}+W+Schmelze$ . Ob das  $UO_{2,00}$  mit W eutektisch oder monotektisch reagiert, konnte nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden. Pulvermischungen aus U,  $UO_2$  bzw.  $U_3O_8$  und W bzw.  $WO_2$  wurden im Vakuum und an Luft bei 1000 und 1200°C geglüht. An Proben aus  $UO_{2+x}$  und W, welche an Luft bei 1000 und 1150°C geglüht wurden, konnten je nach Oxidationsgrad  $U_xWO_3$  oder  $UO_2WO_4$  nachgewiesen werden. Im Vakuum zersetzt sich  $UO_2WO_4$  bei 800 bis 900°C zu einer  $(U,W)O_{5+x}$ -Phase mit einer der  $U_3O_8$ -ähnlichen Struktur [42]. Aus Guinier-Aufnahmen kann für das  $UO_2WO_4$  eher eine monokline Struktur, als die von Dunn [41] angegebene kubische Struktur ermittelt werden [vgl. auch 42]. Der Schmelzbeginn von  $U_3O_8$ - $WO_3$ -Proben wurde an Luft mit 1100°C ermittelt.

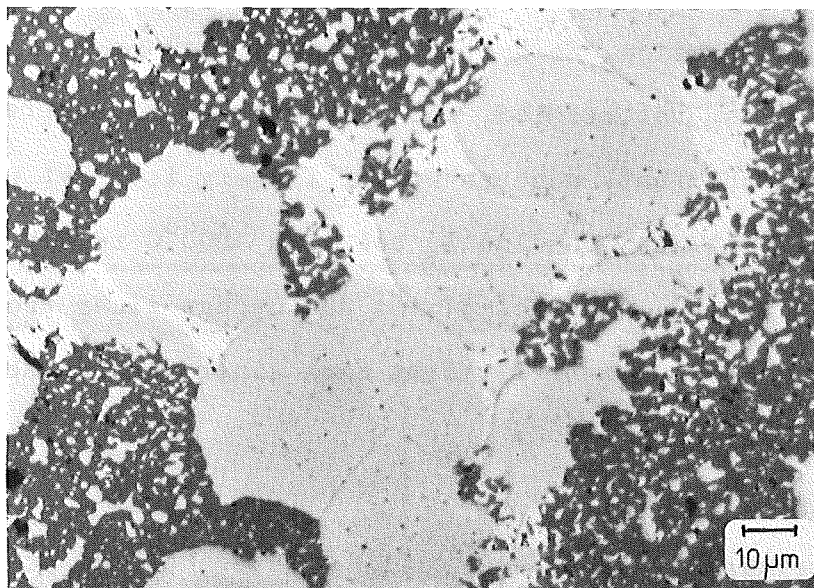


Abb. 31: Gefüge von 25  $UO_2$ -75  $\alpha$ -Zr(O) (Mol %), von 1850°C abgeschreckt. Nicht geätzt.  $UO_2$  (dunkel-grau),  $\alpha$ -Zr(O) (hell-grau),  $\alpha$ -U (hell)

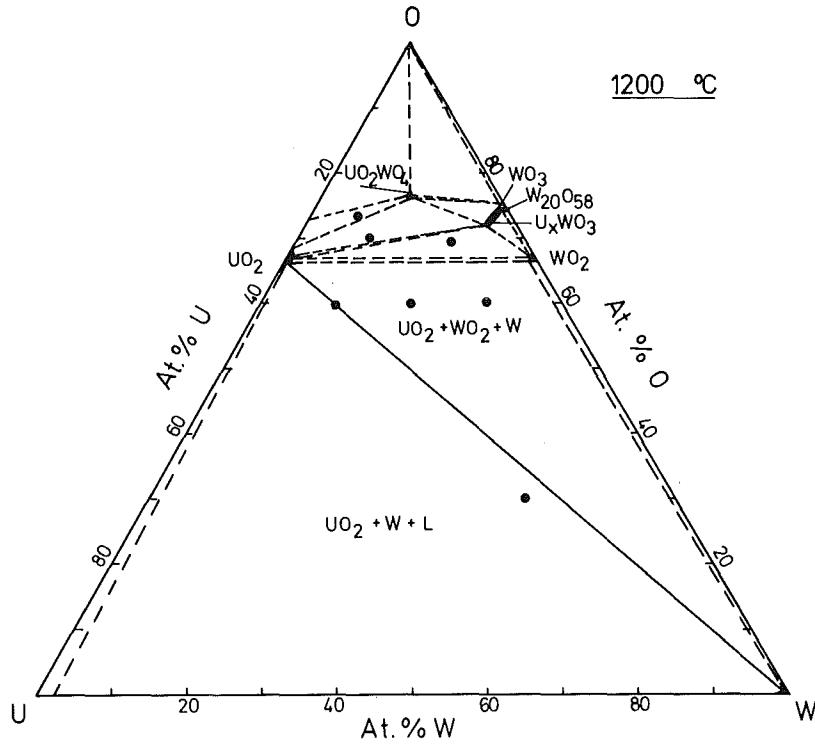


Abb. 32: Isothermer Schnitt im System U-W-O bei 1200°C

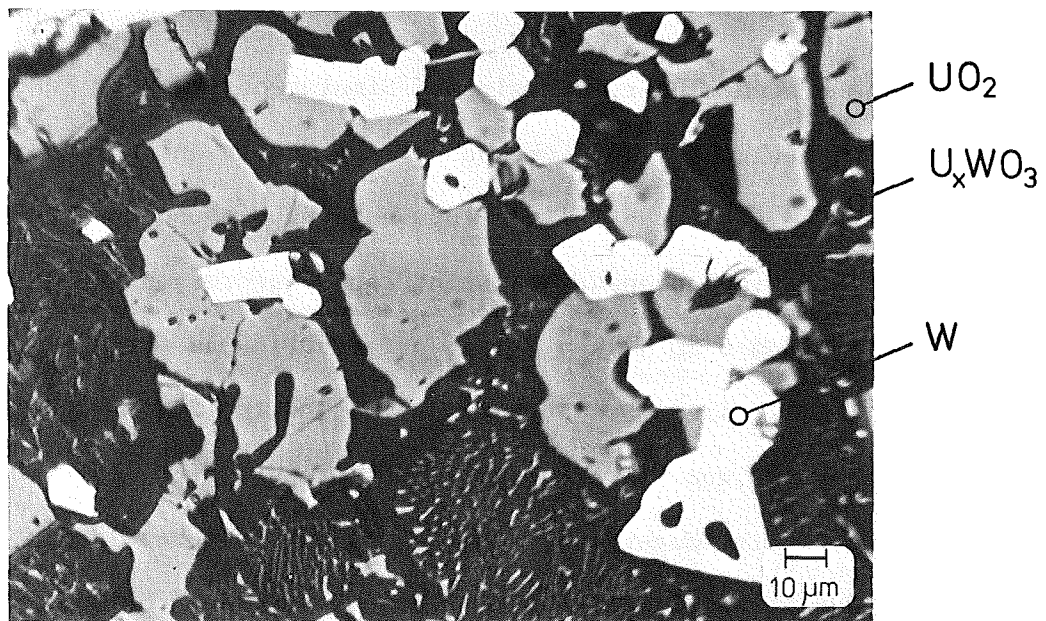


Abb. 33: Schliffbild einer bei 1300°C homogenisierten Probe der Ausgangszusammensetzung U/W/O 20/20/60 (At.-%). Typische ternäre eutektische Kristallisation

Der quasibinäre Schnitt  $UO_2-U_xWO_3$  hat eutektische Zusammensetzung. Diese Aussage stimmt mit der Angabe von Smith u.a. [42] überein. Oberhalb  $1300^\circ C$  stehen  $UO_2$  und W mit  $U_xWO_3$  im ternären eutektischen Gleichgewicht [42]. In Abb. 33 sind primäre Ausscheidungen von W und  $UO_2$  in einer Matrix aus  $U_xWO_3$  sichtbar, in welcher lamellare eutektische Gefügebestandteile aus W und  $UO_2$  vorhanden sind.

Im Gegensatz zum Dreistoffsystem U-W-O wurde bis jetzt in der Literatur über das quaternäre System U-W-Zr-O überhaupt noch nicht berichtet. Durch eigene Versuche wurde festgestellt, daß durch Zugabe von  $\alpha-Zr(O)$  oder  $ZrO_2$  die eutektische Temperatur des  $(UO_2-U_xWO_3-W)$ -Eutektikums erhöht wird. Die dabei entstandenen Reaktionsprodukte haben eine so niedere Symmetrie, daß durch Guinier-Aufnahmen eine kristallographische Zuordnung zur Zeit unmöglich ist.

### 3.25 Untersuchungen an niedergeschmolzenen Simulationsstäben für LWR-Brennelemente

Aus dem ersten niedergeschmolzenen Simulationsstab für LWR-Brennelemente wurden zwei 5 mm dicke Scheiben an repräsentativer Stelle im unteren und mittleren Teil des Stabes herausgeschnitten und untersucht. Der Simulationsstab besteht aus ringförmigen  $UO_2$ -Pellets, welche auf einen 6 mm dicken W-Stab aufgefädelt und mit einer Zircaloy-Hülle umhüllt sind. Der Stab wurde in direktem Stromdurchgang unter Schutzgas bis zum Niederschmelzen der Brennstoff-Hülle-Kombination erhitzt<sup>+)</sup> . Die Temperatur, gemessen an der Hülloberfläche, bei welcher durch Durchbrennen des Wolfram-Stabes der Versuch beendet wird, lag

<sup>+)</sup>  Diese Untersuchungen wurden von Herrn Dr.Hagen/RBT durchgeführt.

in der Nähe von 2000°C. Der Temperaturverlauf hatte bei dem ersten Abschmelzstab ein steiles Profil. Die Temperatur des W-Stabes wird auf ca. 2800°C geschätzt. Die äußere Schmelzzone besteht aus  $UO_2$ ,  $\alpha$ -Zr(O) und etwas  $\alpha$ -U (Abb. 34). Die  $UO_2$ -Zone ist an mehreren Stellen durch Risse unterbrochen. Die Risse kommen vermutlich durch das Vorhandensein von inneren thermischen Spannungen zustande. Die Aufheizgeschwindigkeit spielt hierbei sicherlich eine dominierende Rolle. Durch diese Risse und durch die begrenzte Geometrie der einzelnen Pellets wurde der Raum zwischen  $UO_2$ -Pellet und W-Heizstab mit Schmelze gefüllt. Diese Tatsache wurde bei beiden Schnitten beobachtet. An der inneren Randschicht gibt es einen Bereich, in welchem neben  $\alpha$ -Zr(O),  $\alpha$ -U und  $ZrW_2$  auch  $UO_2$ , und einen Bereich, in dem neben  $\alpha$ -U,  $\alpha$ -Zr(O) und  $ZrW_2$ , kein  $UO_2$ , sondern W zu finden ist. Die Bildung der intermetallischen Phase  $ZrW_2$  kommt erst durch direkte Reaktion von  $\alpha$ -Zr(O) aus der Schmelze mit dem W aus dem Heizstab zustande. Die Gitterkonstante von  $ZrW_2$  wird mit  $a=7,61 \text{ \AA}$  gemessen. Bei  $ZrW_2$  handelt es sich um eine kubische Laves-Phase des Typs  $MgCu_2$  (C15).

Die  $ZrW_2$ -Phase zerfällt bei etwa 2150°C peritektisch in eine Schmelze und W (siehe Abb. 35 und 36). Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestätigen die metallographischen Aussagen, daß die härtere Phase der inneren Zone eine Zusammensetzung nahe  $ZrW_2$  hat (Abb.35). In Abb. 37 sind neben dem dazugehörigen lichtmikroskopischen Bild auch die entsprechenden Elektronen-Absorptionsbilder, sowie die U-, W-, und Zr-Röntgenrasterbilder zu sehen. Aus diesen Befunden kann mit Sicherheit die Folgerung gezogen werden, daß in der  $\alpha$ -U-Matrix kein oder sehr wenig  $\alpha$ -Zr(O) gelöst wird. Abb. 38 zeigt Mikrosondenaufnahmen aus dem Bereich der äußeren Zone im Vergleich mit der dazugehörigen lichtmikroskopischen Gefügaufnahme. Hier gibt es primäre Ausscheidungen von

+) Herrn Dr. Giacchetti vom Europäischen Institut für Transurane (TU)-Karlsruhe sei für die sorgfältige Arbeit an dieser Stelle gedankt.

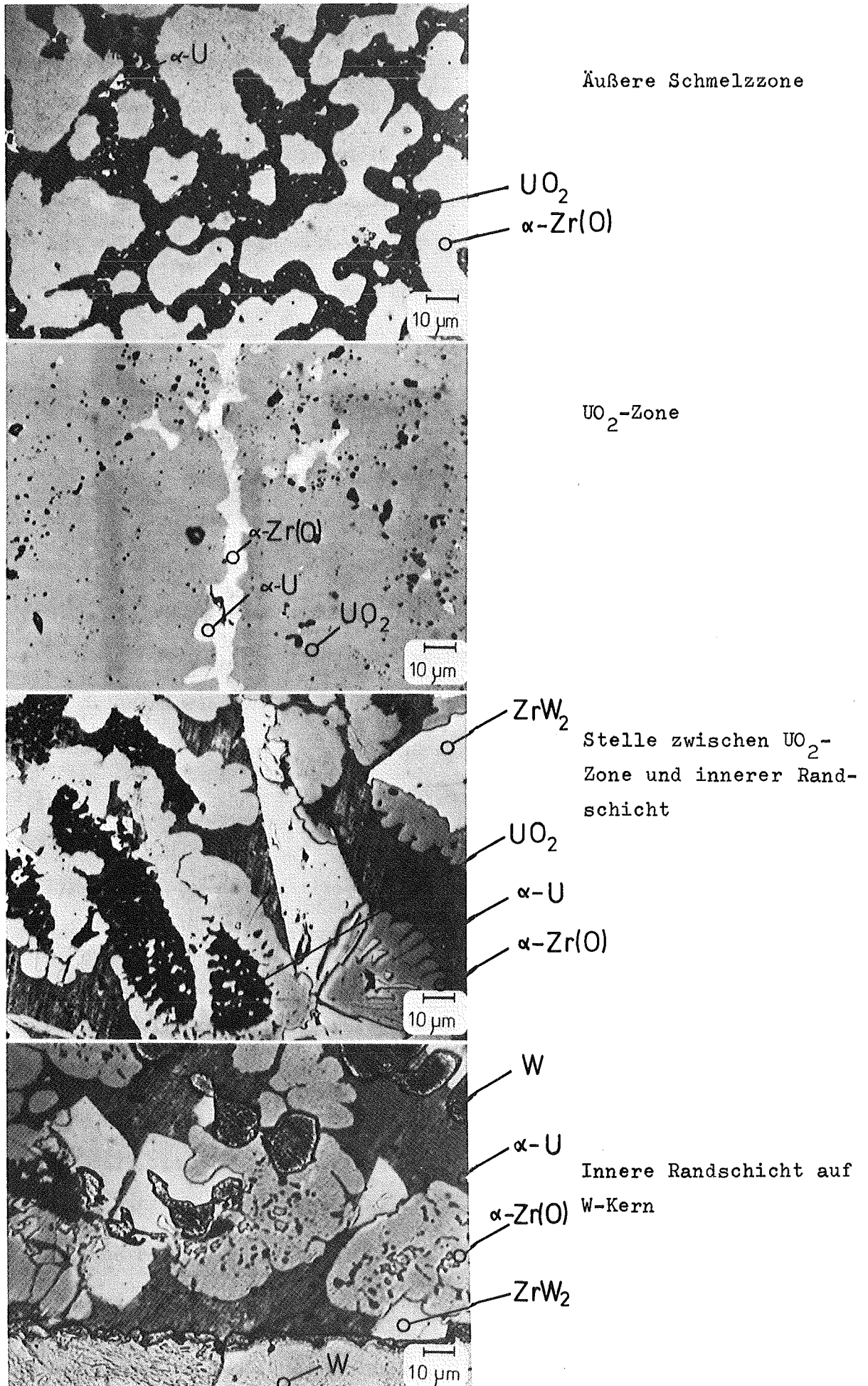


Abb. 34: Metallographische Untersuchung eines abgeschmolzenen Brennstabsimulators. Elektrolytisch geätzt



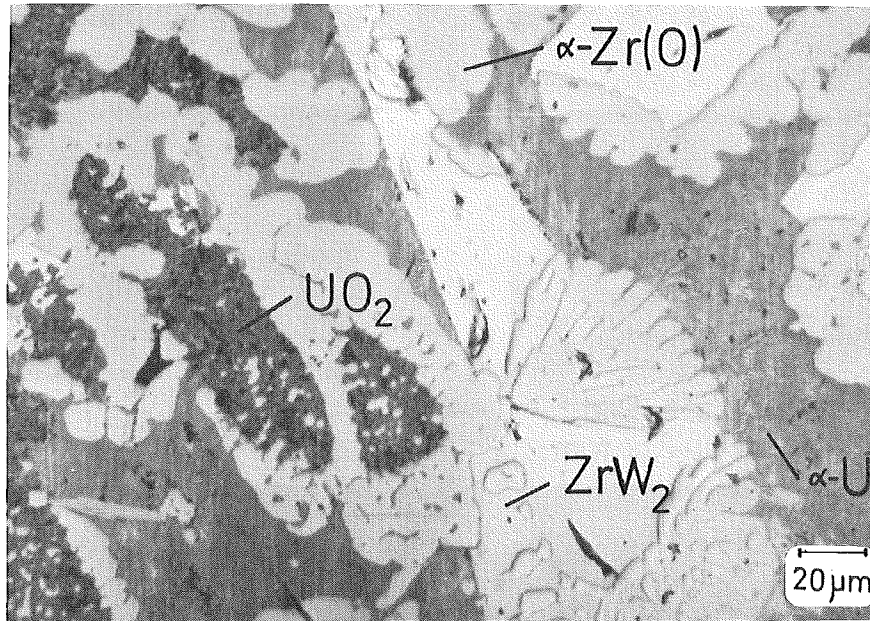


Abb. 35: Innere Zone. Peritektische Bildung von  $\text{ZrW}_2$ .  $\alpha\text{-U}$  (braun),  $\text{UO}_2$  (dunkel-blau),  $\alpha\text{-Zr(O)}$  (hell-lila),  $\text{ZrW}_2$  (weiss). Anlaufätzung in Laborluft.

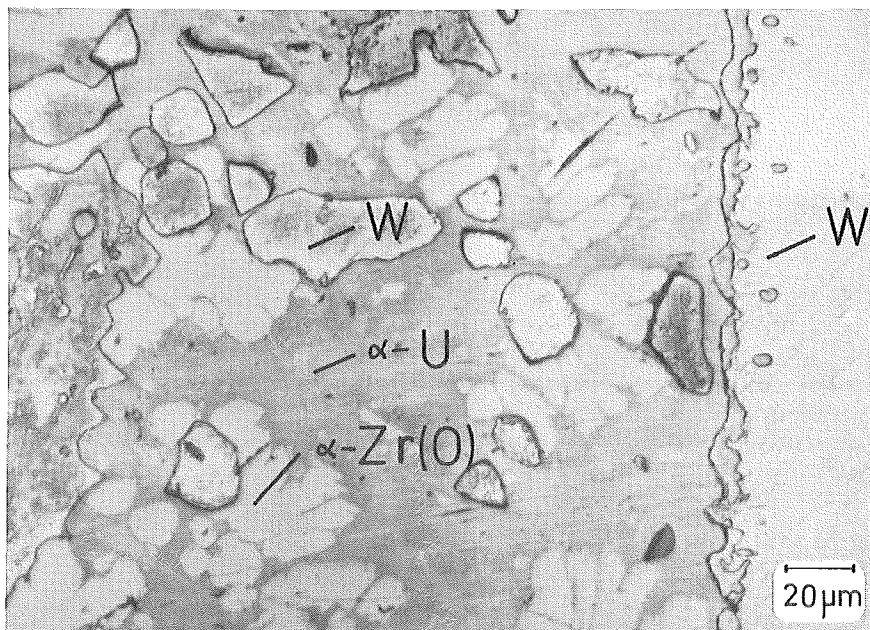
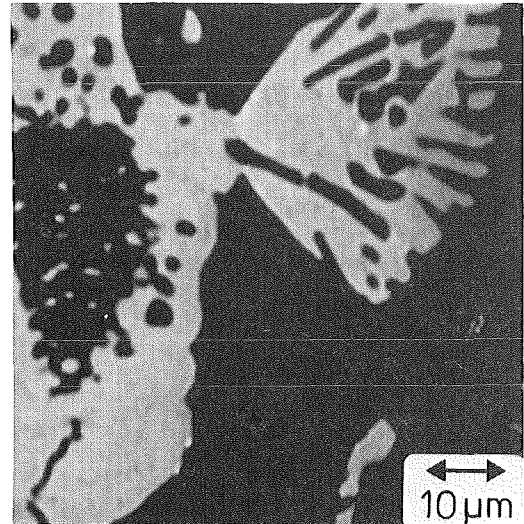
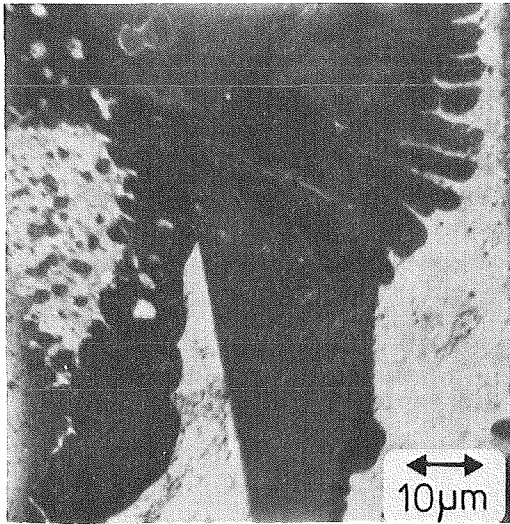
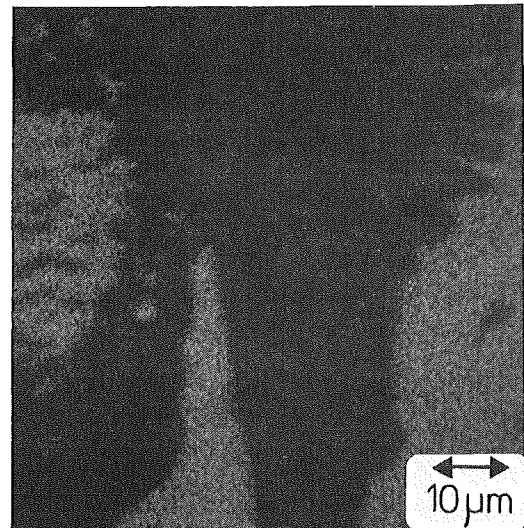
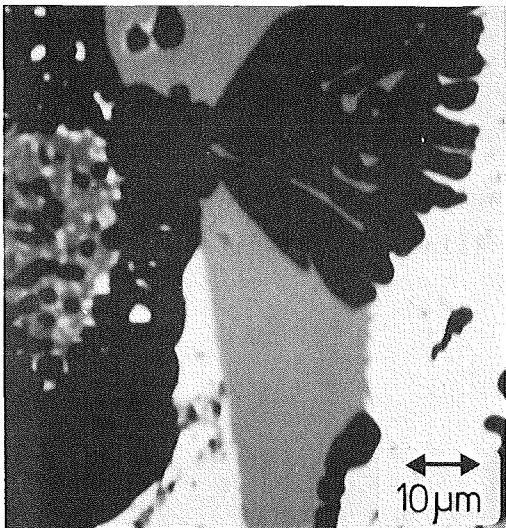


Abb. 36: Schmelze auf dem W-Stab.  $\alpha\text{-U}$  (hell-braun),  $\alpha\text{-Zr(O)}$  (beige), W (grau bis metallisch-blau). Anlaufätzung in Laborluft.



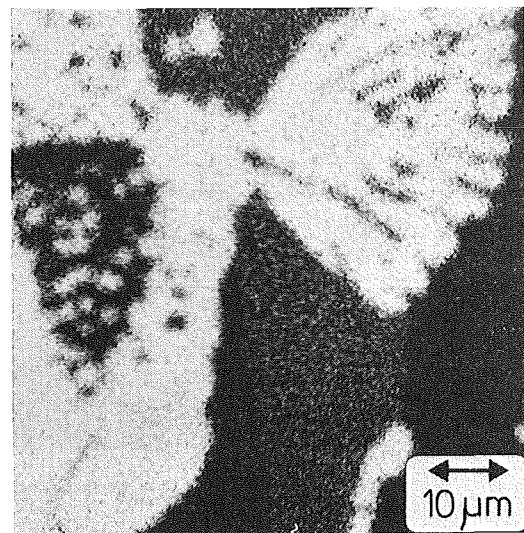
Lichtmikroskopisches Bild  
Kontrast durch Öl-Kontam.

$e_{abs.}^-$



$e_{abs.}^+$

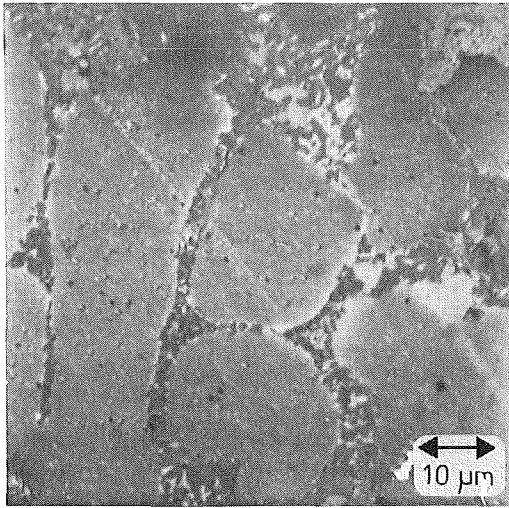
U



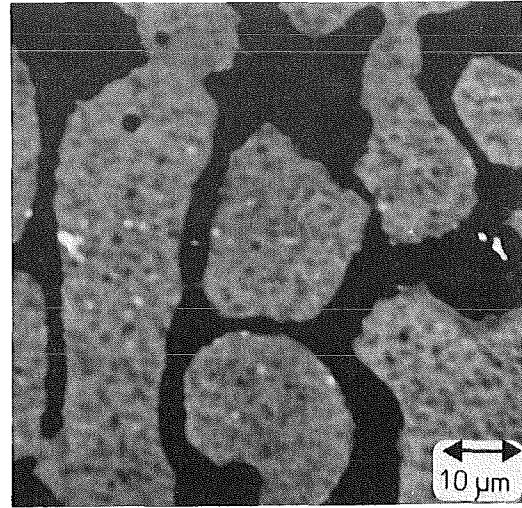
W

Zr

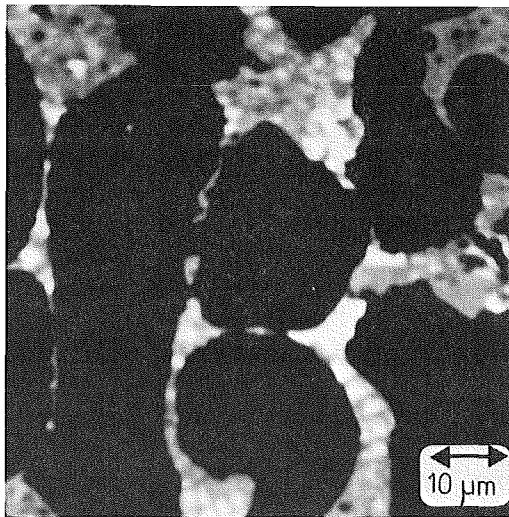
Abb. 37: Mikroanalytische Charakterisierung von Phasen in abgeschmolzenen Stäben. Stelle zwischen  $UO_2$ -Zone und innerer Randschicht



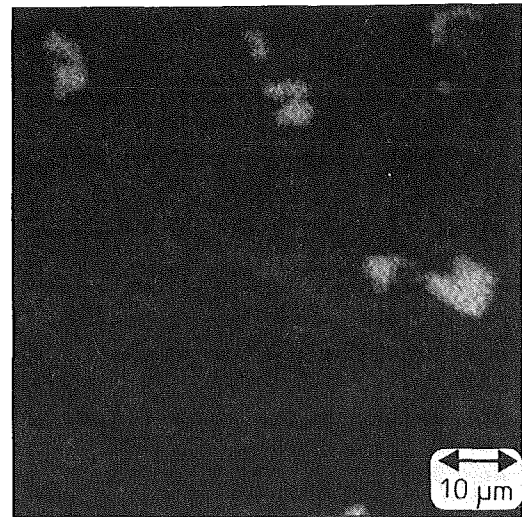
optisch



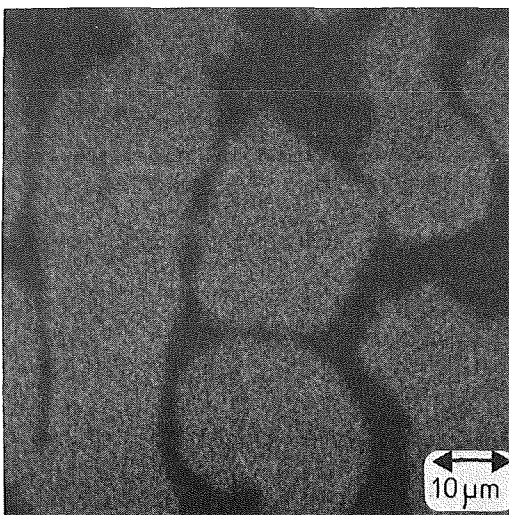
$e_{abs. +}$



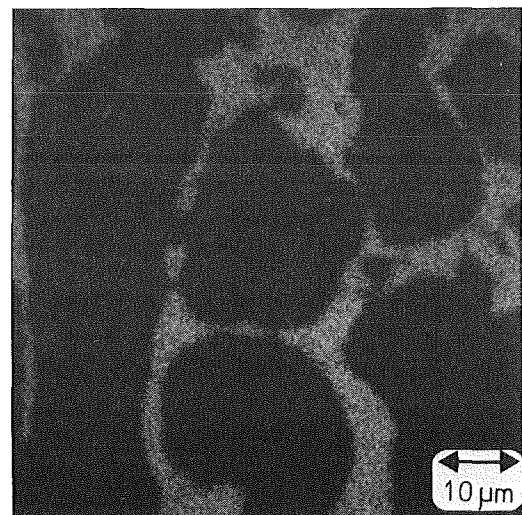
$e_{abs. -}$



W



Zr

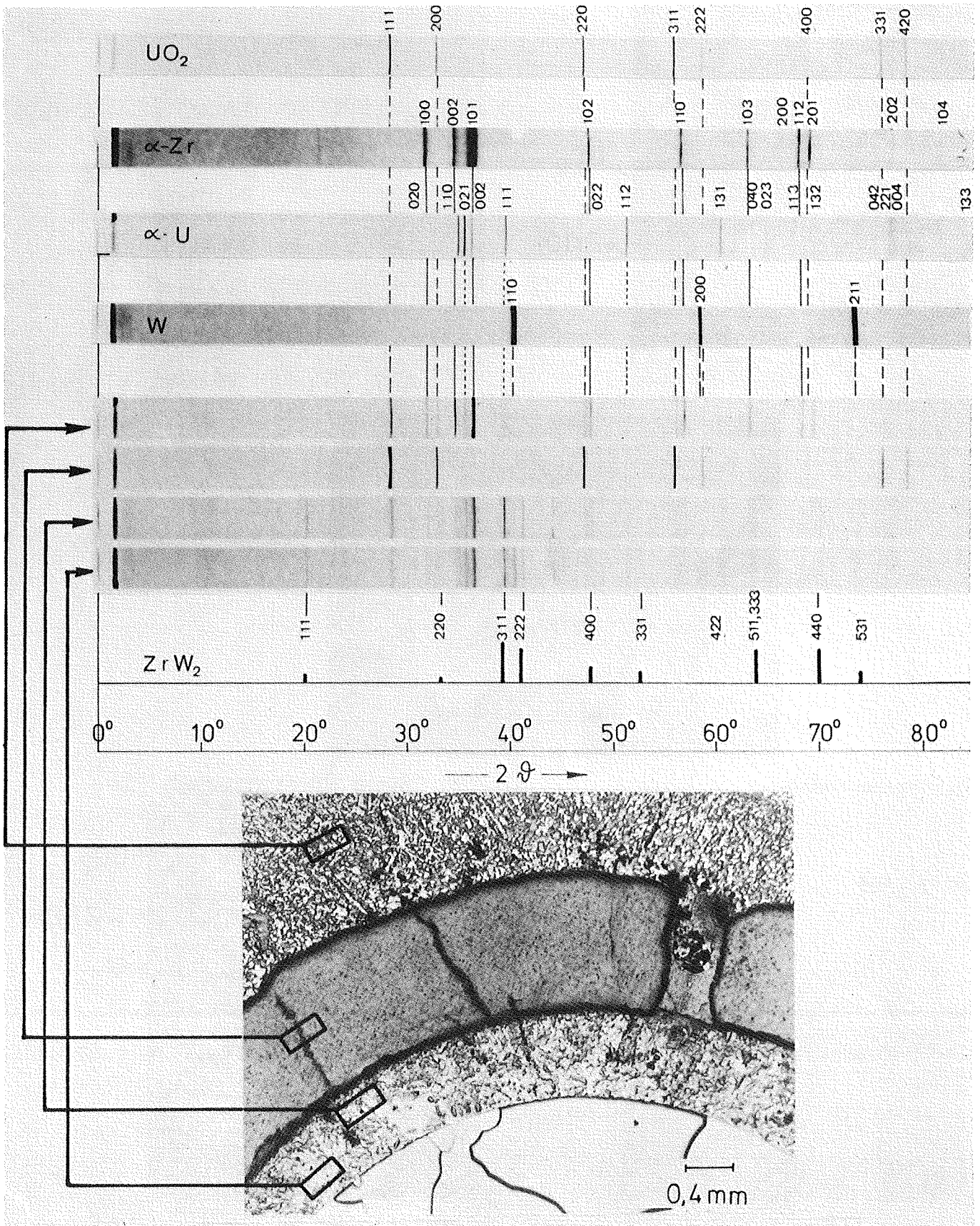


U

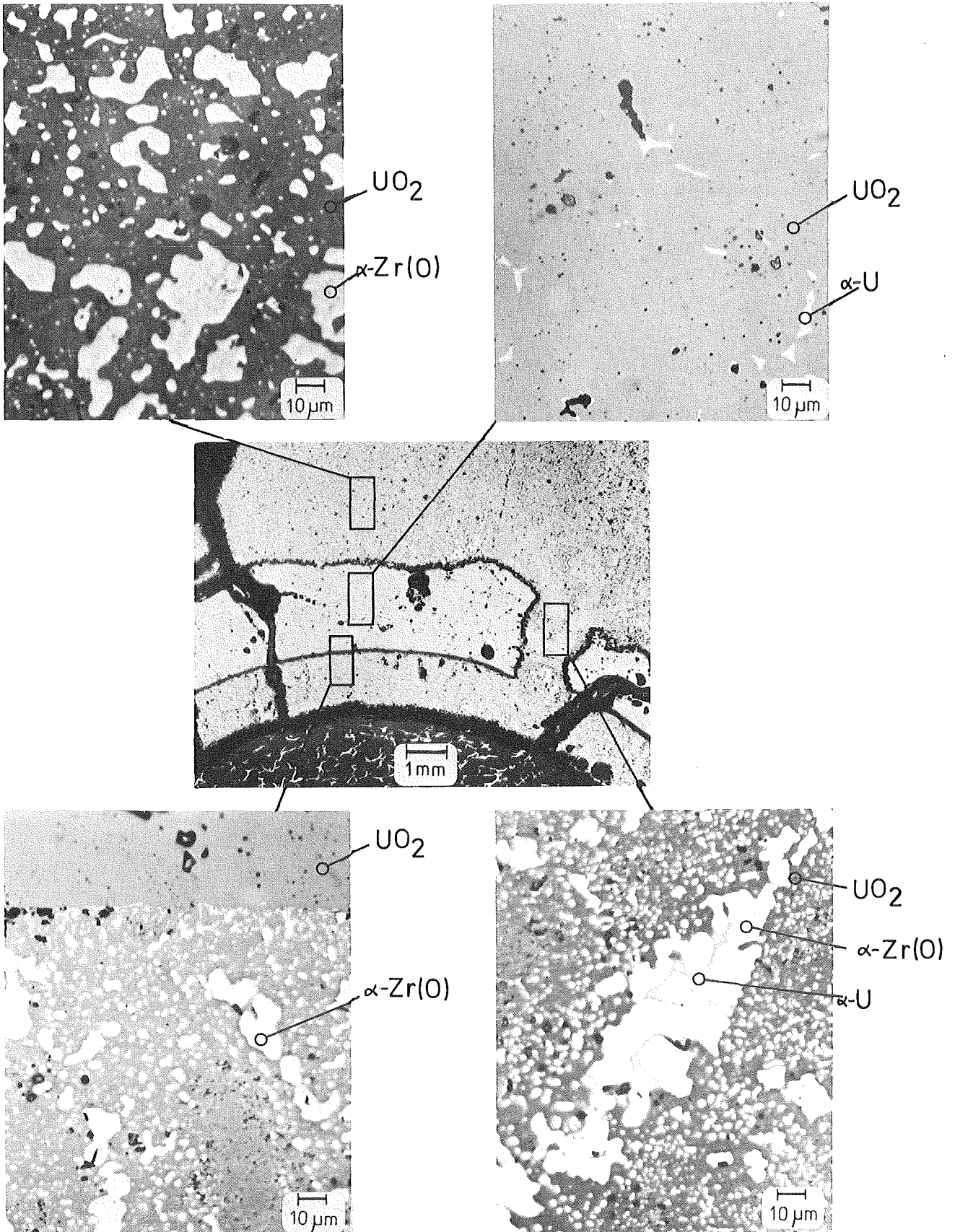
**Abb. 38:** Mikroanalytische Charakterisierung von Phasen in abgeschmolzenen Stäben. Äußere Schmelzzone

$\text{UO}_2$  und  $\alpha\text{-Zr(O)}$  in einer Matrix aus  $\alpha\text{-U}$ . Auch in der äußeren Schmelzzone von Simulationsbrennstäben werden metallisches W und  $\text{ZrW}_2$  beobachtet. Abb. 39 zeigt die direkte Zuordnung von einzelnen Probeentnahmestellen aus dem Stabquerschnitt mit dem entsprechenden röntgenographischen Befund. Zum Vergleich sind die Guinier-Aufnahmen von  $\text{UO}_2$ -,  $\alpha\text{-Zr(O)}$ -,  $\alpha\text{-U}$ - und W-Standards mit angegeben. Der röntgenographische Befund wurde durch metallographische und mikroanalytische Untersuchungen glänzend bestätigt.

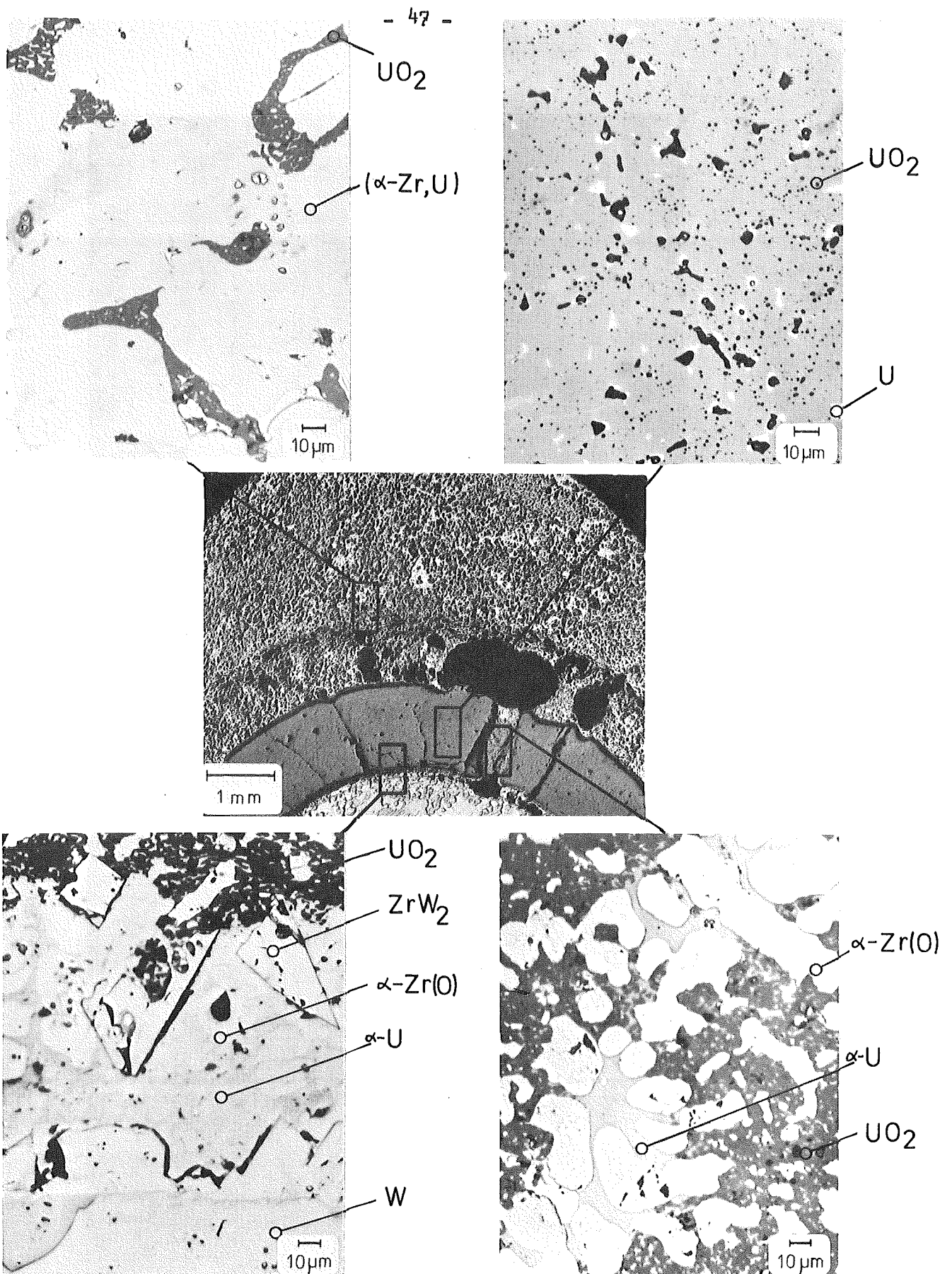
Abb. 40 zeigt die Übersichtsaufnahme eines weiteren Abschmelzexperimentes. Bei diesem Versuch wurde durch das Anbringen von Strahlenschildern ein homogenes und flaches Temperaturprofil erreicht. Die Zentraltemperatur wird hier mit max.  $2600^\circ\text{C}$  geschätzt. Die metallographischen Untersuchungen zeigen verschiedene Befunde, je nachdem, ob die Probe am oberen Stabteil oder am unteren entnommen wurde. Der Unterschied besteht in der Zusammensetzung der äußeren und inneren Zone. Oben findet man außen und innen  $\alpha\text{-Zr(O)}$  in einer Matrix aus  $\text{UO}_2$  (Abb. 40). Unten gibt es dagegen außen weniger  $\text{UO}_2$ , mehr  $\alpha\text{-Zr(O)}$  und  $\alpha\text{-U}$  und innen neben  $\alpha\text{-Zr(O)}$  und  $\text{ZrW}_2$  im wesentlichen mehr  $\alpha\text{-U}$  als oben (Abb. 41). Wahrscheinlich werden Schmelzen verschiedener Konzentration durch axiales Durchströmen entlang des inneren Spaltes zwischen W-Stab und  $\text{UO}_2$ -Pellets sowie durch radiales Ausströmen durch die Risse der  $\text{UO}_2$ -Pellets nach unten transportiert. Dabei findet infolge der Schwerkraft und durch unterschiedliche Viskosität und Benetzung eine Anreicherung der Schmelze an  $\alpha\text{-U}$  im unteren Stabbereich. In der Übersichtsaufnahme der Abb. 39 und 40 ist die Wechselwirkung der Schmelze der äußeren Zone mit der Schmelze der inneren Zone deutlich zu sehen. Abb. 42 zeigt die Übersichtsaufnahme eines Simulationsstabes, welcher nicht unter Schutzgas,



**Abb. 39:** Zuordnung zwischen Guinier-Aufnahmen und der dazugehörigen Probeentnahme-Stelle. Die Detailaufnahmen sind in Abb. 34 zu sehen.



**Abb. 40:** Schliffbilder von Proben aus dem oberen Teil eines abgeschmolzenen simulierten LWR-Brennstabs



**Abb. 41:** Schliffbilder von Proben aus dem unteren Teil eines abgeschmolzenen simulierten LWR-Brennstabs

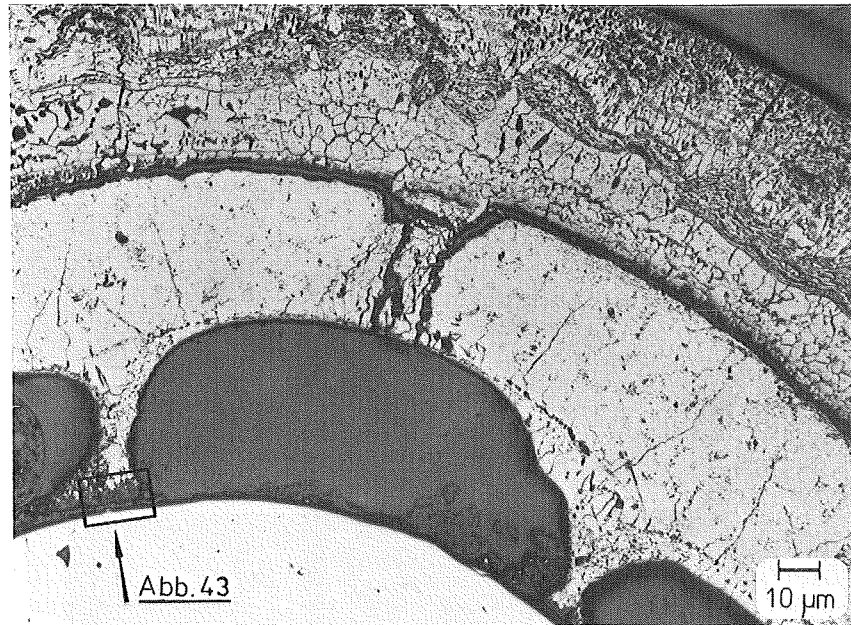


Abb. 42: Teilansicht eines abgeschmolzenen simulierten LWR-Brennstabs. Niedergeschmolzen unter oxydierenden Bedingungen

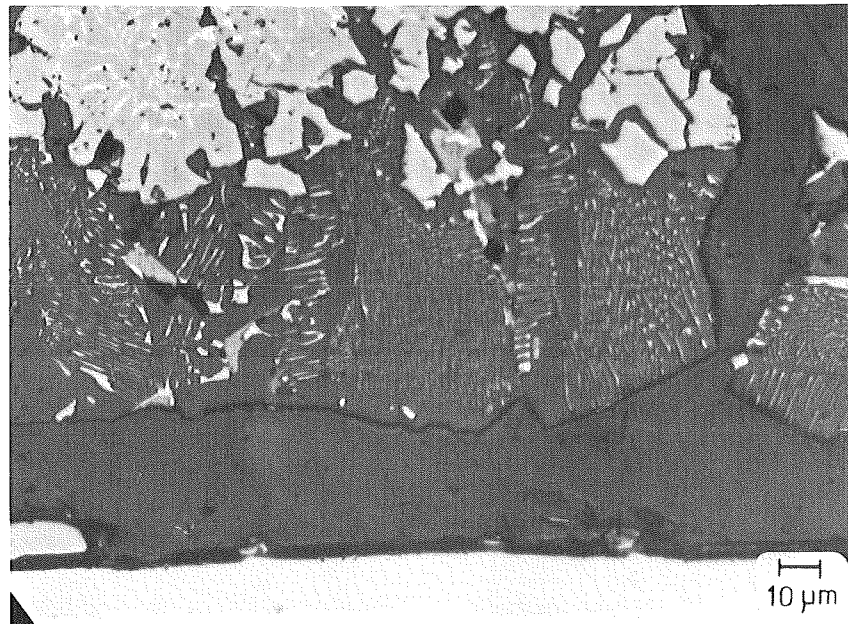


Abb. 43: Detailaufnahme desselben Abschmelzstabes wie Abb. 42. Eutektische Schmelze aus  $UO_2 + W + U_xWO_3$  in die innere Zone



sondern unter oxydierenden Bedingungen niedergeschmolzen wurde. Dieser in Luft durchgeführte Abschmelzversuch simuliert den hypothetischen Abschmelzvorgang von LWR-Brennelementen. Hier wurde die Zry-Hülle vollständig oxydiert. Durch den vorhandenen Luftsauerstoff oxydiert  $UO_2$  zu  $UO_{2+x}$  bzw.  $U_3O_8$  und W je nach Temperatur zu  $WO_2$  oder  $WO_3$ , dabei kommt es zu einer beachtlichen Volumenvergrößerung nicht nur in der Hülle, sondern auch im Brennstoff und Heizstab. Durch die Volumenvergrößerung kommt es bei Beginn zu einem besseren thermischen Kontakt zwischen  $UO_2$ -Pellet und aufoxydiertem Wolframstab. Dabei reagieren  $WO_3$ ,  $WO_2$  und W mit  $UO_2$ . So kommt es zu niedrigschmelzenden ternären Verbindungen wie  $U_xWO_3$  und  $UO_2WO_4$ . Binäre Eutektika wie  $UO_2-U_xWO_3$ , oder auch ternäre eutektische Zusammensetzungen wie  $UO_2-W-U_xWO_3$  dominieren derart, daß es zu vielseitigen Wechselwirkungen zwischen  $UO_2$ -Pellet, Hülle und Heizstab kommt.

#### 4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Mit pulvermetallurgisch hergestellten Proben wurde die Phasenfeldaufteilung bei 1000, 1500 und 2000°C im System U-Zr-O ermittelt (Abb. 15-17). Es zeigt sich, daß der Schnitt  $\text{UO}_2$ -Zr, der dem Kontakt Brennstoff-Brennelementhülle beim LWR entspricht, nicht quasibinär ist, sondern daß als Gleichgewichtsphasen  $\text{UO}_2$ ,  $\alpha$ -Zr(O) und ( $\gamma$ -U,  $\beta$ -Zr)-Mischkristall bei tieferen, bzw.  $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$  und Schmelze bei höheren Temperaturen auftreten. Ein Gleichgewicht existiert zwischen  $\alpha$ -Zr(O) mit 30 At.% O und  $\text{UO}_2$ . Die eutektische Temperatur im quasibinären System  $\alpha$ -Zr(O)- $\text{UO}_2$  liegt bei  $1800 \pm 20^\circ\text{C}$ , die distektische bei  $2400 \pm 30^\circ\text{C}$  (Abb. 29).

Mit Hilfe einer Schmelzpunktsbestimmungsapparatur wurde der Schmelzbeginn im Teilsystem  $\text{UO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -U-Zr des Systems U-Zr-O beobachtet. Durch zusätzliche Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie von Zr-O-Proben, sowie unter Berücksichtigung aller Literaturdaten wird ein verbessertes Zr-O-Zustandsdiagramm vorgeschlagen (Abb. 11).

Die Untersuchung ergab, daß das System U-Zr-O entscheidend für das Verständnis der Wechselwirkung  $\text{UO}_2$  (Brennstoff) und Zry (Hülle) ist. Beim Abschmelzen von LWR-Brennstäben entstehen bereits unterhalb  $1500^\circ\text{C}$  erste flüssige Phasen. Mit Hilfe phasenanalytischer Untersuchungen an niedergeschmolzenen simulierten LWR-Brennstäben kann der Abschmelzvorgang unter Zugrundelegung der Phasenbeziehungen gedeutet werden.

5. Literatur

- [1] N.C. Rasmussen, An Assessment of Accident Risks in U.S. Commercial Nuclear Power Plants, WASH-1400 (1974)
- [2] M. Fischer, in KFK-2101 (1974)
- [3] H.A. Saller und F.A. Rough, BMI-1000 (1955)
- [4] A.N. Holden und W.E. Seymour, Trans. AIME 206 (1956) 1312
- [5] B.W. Howlett und A.G. Knapton, Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d, Geneva, 6 (1958) 104
- [6] J.F. Duffey und C.A. Bruch, Trans. AIME, 212 (1958) 17
- [7] D.S. Smith, J. Inst. Metals 83 (1955) 277
- [8] A.N. Holden und W.E. Seymour, J. Metals 8 (1956) 1312
- [9] R.P. Elliot, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, Mc Graw-Hill Book Co. (1965)
- [10] R.F. Domagala und D.J. Mc Pherson, Trans. AIME, 200 (1954) 238
- [11] E. Gebhardt, H.D. Seghezzi und W. Dürschnabel, J. Nucl. Mat. 4 (1961) 255
- [12] R. Ruh und H.R. Garrett, J. of Amer. Cer. Soc. 50 (1967) 257
- [13] W. Biltz und H. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 163 (1927) 257
- [14] H. Hoekstra, St. Siegel und F.X. Gallagher, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 3237
- [15] L.E.J. Roberts und A.J. Walter, J. Inorg. Nucl. Chem. 22 (1961) 221
- [16] S. Aronson und J. Belle, J. Chem. Phys. 29 (1958) 151

- [17] K. Kiukkola, Acta Chem. Scand. 16 (1962) 327
- [18] T.L. Markin, R.J. Bones, AERE-R 4042 (1962)
- [19] F. Gronvold, J. Inorg. Nucl. Chem. 1 (1957) 357
- [20] B.E. Schaner, J. Nucl. Mater. 2 (1960) 110
- [21] T. Ishii, K. Naito und K. Oshima, J. Nucl. Mat. 35 (1970) 335
- [22] C. Keller, in "Comprehensive Inorganic Chemistry" (A.F. Trotman-Dickenson (ed.)), Pergamon Press, London (1972)
- [23] M.J. Bannister, J. Nucl. Mat. 24 (1967) 340
- [24] R.E. Latta und R.E. Fryxell, J. Nucl. Mat. 35 (1970) 195
- [25] R.K. Edwards und A.E. Martin, in "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA Vienna 2 (1966) 423
- [26] P. Guinet, H. Vaugoyeau und P.L. Blum, Compt. Rend. 257 (1963) 3401
- [27] J.L. Bates, in "Thermodynamics of Nuclear Materials" IAEA Vienna 2 (1966) 73
- [28] R.E. Fryxell, D.E. Joyce und R. Szwarc, J. Nucl. Mat. 25 (1968) 97
- [29] I. Cohen und B.E. Schaner, J. Nucl. Mat. 9 (1963) 18
- [30] K.A. Romberger, C.F. Baes und H.H. Stone, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 1619
- [31] H.A. Saller, F.A. Rough, J.M. Fackelmann, A.A. Bauer und J.R. Doig, BMI-1023, (1955)
- [32] A.A. Bauer, G.H. Beatty und F.A. Rough, Trans. AIME 212 (1958) 801
- [33] D.L. Douglass, Trans. AIME 218 (1960) 237

- [34] E.F. Juenke und J.F. White, GEMP-731 (1970)
- [35] ORNL-3401 (1963)
- [36] ORNL-3483 (1963)
- [37] C. Politis, Praktische Metallographie 7 (1970) 328  
sowie NL 6 906 957 (1969)  
USA 3 619 610 (1971)  
DBP 1 773 377 (1972)
- [38] C. Politis, Beitrag in KFK-Ext. 6/73-3 (1973)
- [39] C. Politis, zur Veröffentlichung vorgesehen
- [40] E.K. Storms, The reactory carbides, Academic press (1967)
- [41] H.W. Dünn, ORNL-2092 (1956) 36
- [42] R.A. Smith, D.E. Kizer, E.O. Speidel und D.E. Keller,  
BMI-1755 (1966)