

Handwritten signature

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Handwritten signature
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
In der Helmholtz-Gemeinschaft
Hauptabteilung Bibliothek und Medien

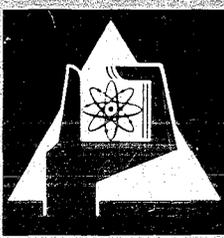
Oktober 1969

KFK 1111
EUR 4315 d

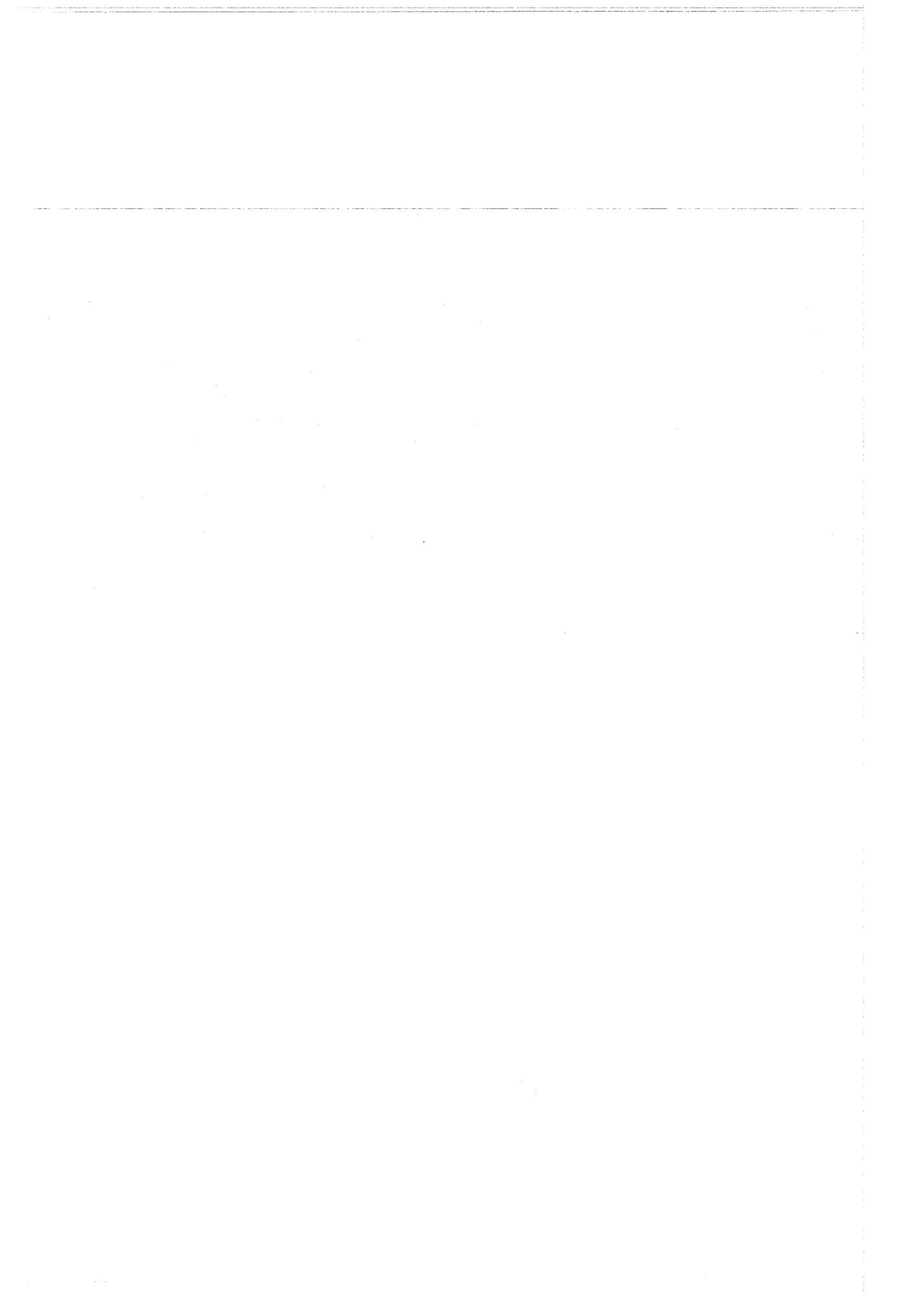
Institut für Material- und Festkörperforschung

Karbidische Kernbrennstoffe für schnelle Brutreaktoren

zusammengestellt von
K. Kummerer, F. Thümmler



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Oktober 1969

KFK 1111

EUR 4315 d

Institut für Material- und Festkörperforschung

KARBIDISCHE KERNBRENNSTOFFE FÜR SCHNELLE BRUTREAKTOREN

zusammengestellt von

K. Kummerer und F. Thümmler

mit Beiträgen von

| | |
|-------------|----------------|
| W. Baehr * | G. Karsten*** |
| H. Blank ** | K. Kummerer |
| W. Dienst | G. Mühling**** |
| Th. Dippel | K. Richter** |
| O. Götzmann | H. Schmidt** |
| H. Hoffmann | F. Thümmler |
| H. Holleck | D. Vollath |
| H. Kämpf*** | H. Wedemeyer |

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

-
- * Institut für Heiße Chemie
 - ** Institut für Transurane (EURATOM)
 - *** Institut für Angewandte Reaktorphysik
 - **** ALKEM, Alpha-Chemie und -Metallurgie GmbH

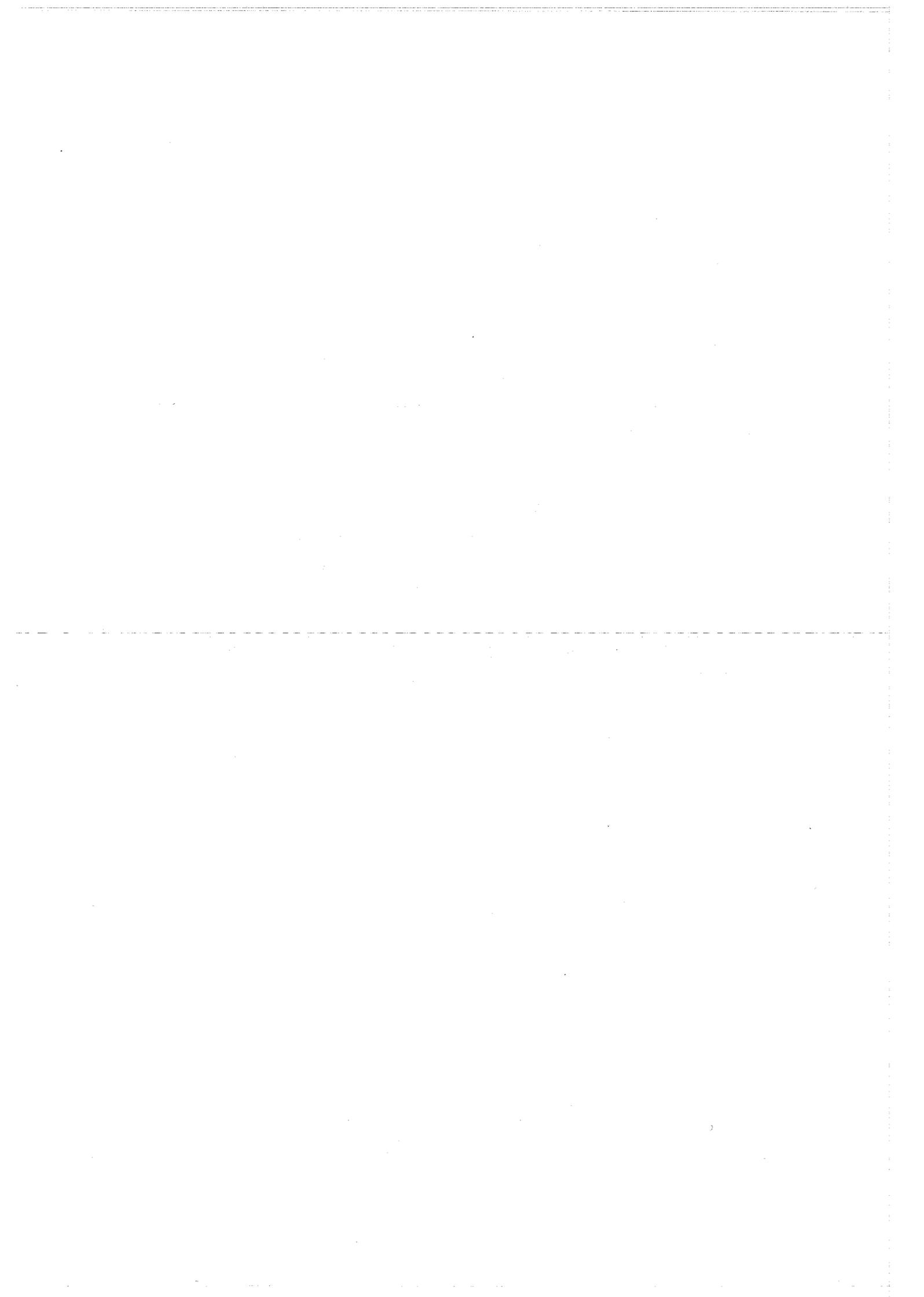
VORBEMERKUNG

Im ersten Halbjahr 1969 wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe ein Seminar über karbidische Kernbrennstoffe für schnelle Brutreaktoren abgehalten, das insbesondere zur Einführung in dieses ganze Arbeitsgebiet dienen sollte. Es wurde angestrebt, eine möglichst umfassende Darstellung des gegenwärtigen Kenntnis- und Erfahrungsstandes zu erarbeiten.

In diesem KFK-Bericht sind alle 17 Seminarbeiträge in schriftlich ausgearbeiteter und teilweise ergänzter Form zusammengestellt. Sie sind sachlich in sich abgeschlossen. Die wesentlichsten Diskussionsbeiträge sind am Ende jedes Einzelberichtes wiedergegeben. Ausgehend von der anwendungstechnischen Bedeutung dieser Klasse von Kernbrennstoffen für schnelle Brüter und den entsprechenden reaktorphysikalischen und ökonomischen Gesichtspunkten führt die Themenreihe über die wichtigen physikalischen und chemischen Eigenschaften und das Bestrahlungsverhalten hin zur Behandlung der Herstellungs- und Wiederaufbereitungsverfahren im Brennstoffkreislauf. Den Abschluß bildet eine zusammenfassende Wertung des gegenwärtigen Kenntnisstandes. Dabei wurden insbesondere auch die für die nächste Zukunft praktisch bedeutsamen Entwicklungsziele herausgearbeitet.

Der ganze Bericht wurde sachlich und redaktionell von K. Kummerer bearbeitet. Die Reinschrift aller Manuskripte besorgte Frau H. Scholz.

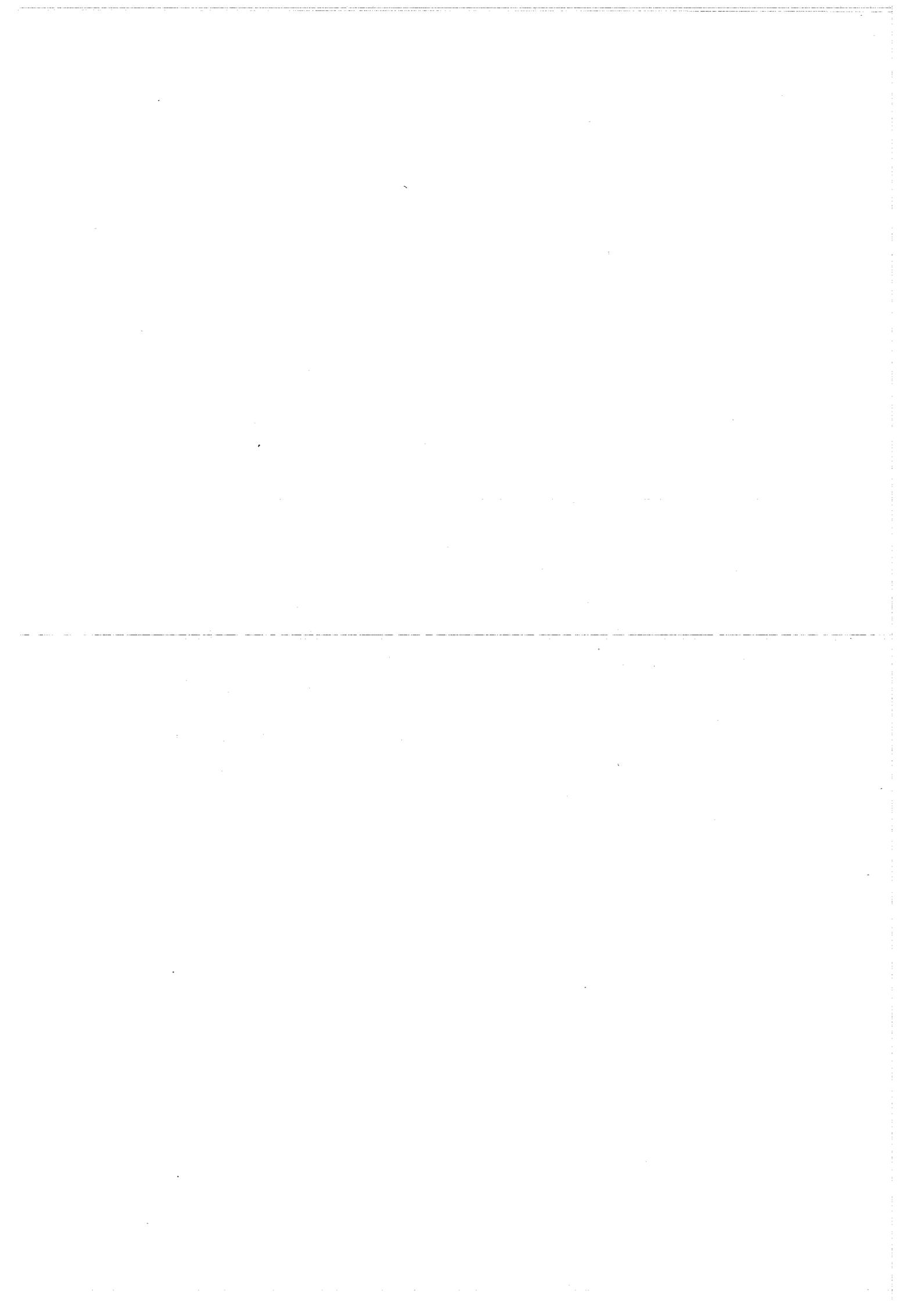
15. Oktober 1969



ABSTRACT

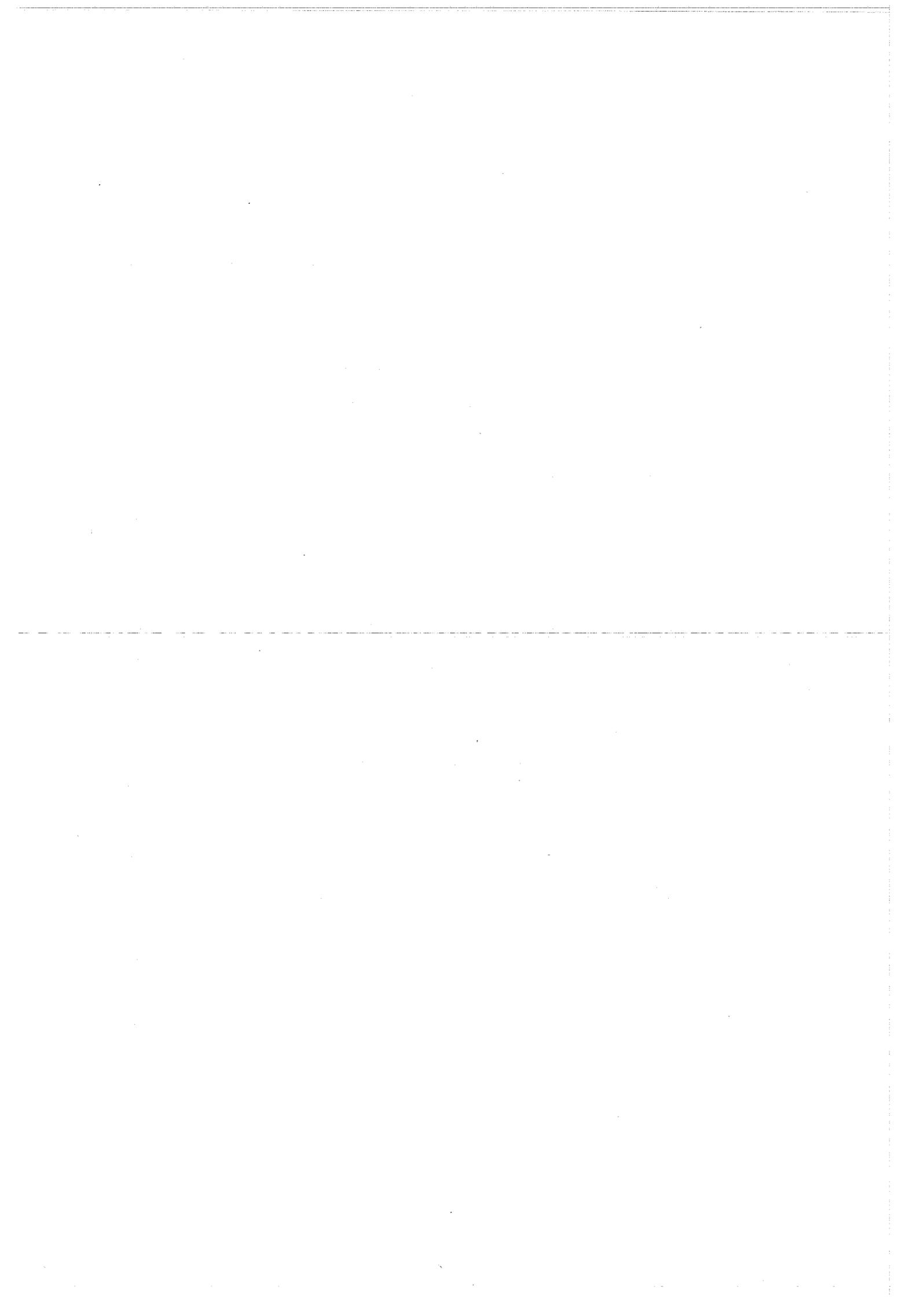
In the first half-year of 1969 a seminar on carbide type fuel for fast breeder reactors was held in the Nuclear Research Center Karlsruhe, to serve as an introduction to this large field of applied fuel science. The object of this seminar was to gain a most comprehensive view of the present knowledge and experience on these fuels.

In this KFK-report all seventeen contributions to the seminar are compiled in an elaborated and supplemented form. They are self-contained. The most essential results of the discussions are added to every single report. Beginning with the significance of these fuels for the application in fast breeders and the corresponding points of view in terms of reactor physics and economics, the series of subjects cover the important physical and chemical properties, the irradiation behavior, and the fabrication and reprocessing methods within the fuel cycle. Finally a conclusive evaluation of the present status of knowledge is made. In this context, the most important goals of future practical development are also characterized.



VERZEICHNIS DER BEITRÄGE

| | | |
|-------|---|-------------|
| I. | Die Bedeutung von Karbidbrennstoffen für Schnelle Brüter | K.Kummerer |
| II. | Das System U-Pu-C und seine Änderungen durch Sauerstoff und Stickstoff | H.Blank |
| III. | Stoffliche Veränderungen beim Abbrand im Reaktor | H.Holleck |
| IV. | Kristallstruktur, Gitterfehler und Diffusion | H.Blank |
| V. | Mechanische Eigenschaften | D.Vollath |
| VI. | Thermische Ausdehnung, Spezifische Wärme, Zustandsgleichung | H.Hoffmann |
| VII. | Wärmeleitfähigkeit | H.Schmidt |
| VIII. | Die Verträglichkeit mit metallischen Hüllwerkstoffen | O.Götzmann |
| IX. | Das Verhalten unter Neutronenbestrahlung | W.Dienst |
| X. | Bestrahlungserfahrungen mit Karbidbrennstäben | G.Karsten |
| XI. | Die Möglichkeiten einer Brennstabauslegung | H.Kämpf |
| XII. | Die präparativen Methoden der Karbidherstellung und deren technologische Aussichten | Th.Dippel |
| XIII. | Erfahrungen bei der Herstellung von Tabletten und Vibrierpulver | K.Richter |
| XIV. | Herstellung von modifiziertem Karbid mit Anteilen von N, S, P | H.Wedemeyer |
| XV. | Industrielle Verfahren der Fabrikation von U-Pu-Mischkarbid | G.Mühling |
| XVI. | Chemische Wiederaufbereitung | W.Baehr |
| XVII. | Schwerpunkte, Forschungs- und Entwicklungsziele für Karbidbrennstoffe | F.Thümmler |



I. DIE BEDEUTUNG VON KARBIDBRENNSTOFFEN FÜR SCHNELLE BRÜTER

von

K. Kummerer

Inhalt:

1. Auswahlkriterien für einen Brennstoff
2. Vergleich der Brennstoffarten
3. Die Auslegung des Reaktorkernes
4. Brennstabgrößen und Definitionen
5. Der Brennstoffkreislauf und seine Kostenelemente
6. Mögliche Stabileistung mit Karbiden
7. Optimale spezifische Leistung
8. Brennstoffdurchmesser
9. Brutrate
10. Das strategische und ökonomische Potential
11. Typischer Brennstabaufbau
12. Materialspezifische Fragestellungen

Literatur

Tabellen 1 bis 9

Figuren 1 bis 3

Diskussion

1. Auswahlkriterien für einen Brennstoff

Die Bedeutung von Karbid-Brennstoffen für Schnelle Brutreaktoren läßt sich am besten erfassen, indem man sich zuerst zurechtlegt, welche Eigenschaften für die erste Auswahl eines Brennstoffes besonders wichtig sind. Zu Beginn steht die Frage nach dem möglichen

- Temperaturbereich:

Die äußerste Grenze ist üblicherweise der Schmelzpunkt des Brennstoffes, wiewohl dies nicht immer ganz zwingend ist. Bei einigen Brennstoffverbindungen liegt der technisch brauchbare Bereich jedoch unterhalb einer spürbar tieferen Grenze, weil der Dampfdruck des Materials oder einer Materialkomponente sonst zu groß wird.

Eng verknüpft mit dem Problem der Einsatztemperaturen ist die

- Wärmeleitfähigkeit:

Dabei ist die starke Abhängigkeit dieser Stoffgröße von Temperatur und Materialstruktur bereits bei einer ersten Abschätzung zu berücksichtigen.

Wichtig innerhalb der nuklearen Gedankenwelt ist auch die

- Schwermetall-dichte:

Unter diesem Begriff wird der (U+Pu)-Gehalt pro cm^3 Brennstoff verstanden. Dieser ist besonders für die Bruttoreate des schnellen Reaktors bedeutsam.

Ebenfalls einflußreich sind die evt. Verbindungspartner der Schwermetalle, so daß sich die Frage stellt nach

- Metalloidart und -dichte:

Diese Verbindungspartner haben wegen des Moderationseffektes eine erhebliche Rückwirkung auf die mittlere Neutronenenergie des Reaktors und damit wiederum auf die Bruttoreate. Auch ist ihre Neutronenabsorption nicht in jedem Falle ohne weiteres zu vernachlässigen.

2. Vergleich der Brennstoffarten

An Hand dieser Kriterien nun ist ein Vergleich der Karbid-Brennstoffe mit den metallischen Brennstoffen und den anderen keramischen Brennstoffen anzustellen. Technologisch einigermaßen erforscht und entwickelt sind bis jetzt nur die Metalle und die Oxide. Um den Vergleich auch bereits "zukunfts-sicher" auszustatten, werden die Nitride, Phosphide und Sulfide mit herangezogen, wiewohl hierbei vielfach wesentliche Lücken und Unsicherheiten in den grundlegenden Materialdaten bestehen. Tabelle 1 bringt die im Sinne der Auswahlkriterien wichtigsten Eigenschaften, in Tabelle 2 ist die Neutronenabsorption der Metalloidelemente angeführt.

In die Zusammenstellung der Materialdaten nach Tabelle 1 sind nur die Reinkomponenten - also die reine U- oder Pu-Verbindung - aufgenommen. Der für die praktische Verwendung in schnellen Brüttern maßgebende Mischbrennstoff enthält immer ein starkes Übergewicht im Uran-Anteil gegenüber der Pu-Komponente. Deshalb ist bei den meisten thermophysikalischen Eigenschaften die reine Uran-Verbindung auch "tonangebend" für den Mischbrennstoff. In einigen Fällen sind aber auch die Eigenschaftsdaten der Minderheitskomponente sehr bedeutsam für den Verwendungszweck. Selbstverständlich gehören hierzu die nuklearen Eigenschaften, aber z.B. beim Karbid-Mischbrennstoff auch der Dampfdruck der PuC-Komponente.

3. Die Auslegung des Reaktorkernes

Unter den Karbiden sind die Monokarbid für einen schnellen Brutreaktor zu bevorzugen. Die wesentlichen Gründe hierfür sind

- die höchste Schwermetалldichte
- der geringste Moderationseffekt
- die wohl bessere Wärmeleitfähigkeit

Mindestens ebenso wichtig sind aber rein technologische Erkenntnisse, die zugunsten des Monokarbid sprechen, nämlich

- ein Einphasengebiet im ganzen Temperaturbereich
- die bessere Kompatibilität zu den Hüllwerkstoffen

Darüber wird im einzelnen dann in weiteren Beiträgen berichtet.

Während ein schneller Oxidreaktor für eine Gesamtleistung von 1000 MWe ein Kernvolumen von etwa 6 m^3 benötigt, sind Reaktorkerne mit hochbelastetem Karbidbrennstoff kleiner. Für 1000 MWe kann man beispielsweise 4 m^3 ansetzen. Damit ist auch die kritische Masse kleiner. Anstelle von vielleicht 2200 kg an spaltbaren Pu-Isotopen (Pu 239 + Pu 241) beim Oxidreaktor reichen etwa 1700 kg beim Karbidtyp. Eine plausible Volumenverteilung im Reaktorkern ist

- beim Oxidreaktor: 50 % Kühlmittel
 30 % Brennstoff
 20 % Strukturmaterial
- beim Karbidreaktor: 55 % Kühlmittel
 30 % Brennstoff
 15 % Strukturmaterial

Nun wird die Verteilung des Spaltmaterials auf das Brennstoffvolumen errechnet, Ergebnis für die Spaltstoffdichte

- beim Oxidreaktor: 1,2 g/cm³
- beim Karbidreaktor: 1,4 g/cm³

Da die Schwermetалldichte beim Karbid deutlich höher ist als beim Oxid, wird - trotz höherer Spaltstoffdichte - auch das Brutstoff/Spaltstoffverhältnis

$$y = \frac{\text{Brutstoffmenge}}{\text{Spaltstoffmenge}}$$

größer und damit günstiger. In Tabelle 3 sind alle so abgeschätzten Zahlenwerte für Oxid und Karbid einander gegenübergestellt.

Die Isotopenzusammensetzung des Spaltstoffanteils ist - langfristig gesehen - durch das sog. "Gleichgewichts-Plutonium" gegeben. Nach mehrmaligem Durchlaufen des Brennstoffkreislaufs stellt sich ein konstanter Anteil an höheren Pu-Isotopen ein. Bei gemeinsamer chemischer Aufbereitung von Spaltzone und Brutmantel enthält ein derartiges "schmutziges" Plutonium

beispielsweise

75 % Pu 239
 22 % Pu 240
 2,5 % Pu 241
 0,5 % Pu 242

Um die geforderte Spaltstoffdichte von $1,4 \text{ g/cm}^3$ zu erreichen, ist der Schwermetallanteil des Karbids zu verteilen auf etwa

16 % Pu
 84 % U 238

Praktisch wird dieses Mischkarbid durch Zusammenmischen der Karbidkomponenten UC und PuC gewonnen. Dabei ist auf hinreichende Homogenität Wert zu legen, damit die sicherheitstechnisch erwünschte negative Reaktivitätsrückwirkung des nuklearen Doppler-Effektes bei einer unbeabsichtigten Leistungserhöhung des Reaktors schnell wirksam wird. Diese Reaktivitätsminderung kommt hierbei von der mit einer Temperaturerhöhung ansteigenden Neutronenabsorption des Brutstoffanteils. Damit sich dieser günstige Effekt instantan, d.h. ohne wesentliche Zeitverzögerung, einstellen kann, müssen die Wärmeleitungswege vom Spaltstoff zum Brutstoff kurz sein. Die hiernach noch zulässigen maximalen Pu-Partikelgrößen sind um $200 \mu\text{m}$.

4. Brennstabgrößen und Definitionen

Eine häufig gebrauchte Leistungsgröße für Brennstäbe ist die

Stableistung χ .

Sie wird in Watt/cm (im englisch-amerikanischen Schrifttum oft in kW/foot, $1 \text{ kW/foot} = 32,81 \text{ W/cm}$) gemessen und gibt also die Wärmeleistung pro cm Stablänge an, unabhängig von Brennstoffzusammensetzung und Stabgeometrie. Eine massenspezifische Leistungsgröße ist die

spezifische Leistung b ,

die in Watt/g Spaltatome gemessen wird. Weitere für die Auslegung von Brennstäben wichtige Stoffgrößen und Zustandsgrößen sind bekanntlich

| | | |
|----------------------------------|---|----------------------|
| k | die Wärmeleitfähigkeit des Brennstoffes | (W/cm °C) |
| T_i, T_a | Brennstofftemperaturen im Zentrum (innen) und am Brennstoffrand (außen) | (°C) |
| R | der Brennstoffradius | (cm) |
| y | das Massenverhältnis Brutatome/Spaltatome | |
| ρ_H | die (U+Pu)-Dichte im Brennstoff | (g/cm ³) |
| $\rho_{Sp} = \frac{\rho_H}{1+y}$ | die Spaltstoffdichte | (g/cm ³) |
| a_m | der maximale Abbrand | (MWd/t U+Pu) |

Aus diesen Größen formieren sich die beiden Grundgleichungen für die Auslegung von Brennstäben

$$\chi = 4\pi \int_{T_a}^{T_i} k(T) dT \quad (1)$$

$$\chi = \frac{\pi R^2 b \rho_H}{1+y} = \pi R^2 b \rho_{Sp} \quad (2)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß der einfache Zusammenhang (1) nur bei konstanter Wärmequellverteilung über den Querschnitt gültig ist. Diese Voraussetzung ist für Brennelemente im schnellen Neutronenfluß erfüllt, während z.B. bei Experimenten in einem thermischen Fluß eine starke Flußabsenkung im Brennstoff diese Konstanz verhindert.

Die Gleichung (1) gilt ferner nur bei vollzylindrischer Brennstoffgeometrie. Bei gegebener Brennstoffrandtemperatur und bekannter Stoffgröße $k(T)$ läßt sich dann jedem Stableistungswert χ eine definierte Zentraltemperatur T_i zuordnen und zwar unabhängig von weiteren Größen wie Radius und Brennstoffdichte.

Zur Absenkung der Brennstoffzentraltemperaturen sind gelegentlich hohlzylindrische Sinterkörper (Lochtabletten) im Gespräch. Für diese Radialgeometrie gilt an Stelle von (1) die Beziehung

$$\chi = \frac{4 \pi}{1 - \frac{2m^2}{1-m^2} \cdot \ln(1/m)} \cdot \int_{T_a}^{T_i} k(T) dT \quad (3)$$

mit dem Radienverhältnis des Hohlbrennstoffes

$$m = r/R$$

Diese "Lochgeometrie" stellt sich bei hochbelastetem Brennstoff im Laufe des Abbrandes evt. von selbst ein. Wegen der im Vergleich zu Oxid sehr viel besseren Wärmeleitfähigkeit ist dies allerdings beim Karbid kaum der Fall. Wir werden für unsere grundsätzlichen Betrachtungen hier immer vollzylindrische Brennstoffgeometrie voraussetzen.

5. Der Brennstoffkreislauf und seine Kostenelemente

Der Brennstoffkreislauf umfaßt im wesentlichen die Herstellung der Brennelemente, deren Abbrand im Reaktor und die Wiederaufbereitung des abgebrannten Brennstoffes. Bei einem Brutreaktor ist dieser Kreislauf wirklich geschlossen. Wie Fig.1 zeigt, bezieht der eingelaufene Kreislauf von außen nur Brutstoff und gibt nach außen die Spaltprodukte und überschüssigen Spaltstoff ab.

Es ist selbstverständlich, daß für die Betriebskostenberechnung nicht nur einzelne Teile des Brennstoffkreislaufes - etwa die BE-Herstellung - herangezogen werden, sondern der Kreislauf als Gesamtheit.

Die 3 wichtigsten Kostenelemente des Brennstoffkreislaufes sind

- die Zinskosten K_{Zins} für das spaltbare Material
- die Kosten K_{Repro} für die Wiederaufbereitung der abgebrannten Brennelemente
- die Kosten K_{Fabr} für die Fabrikation der Brennelemente aus dem wiedergewonnenen Ausgangsmaterial

Die ökonomische Betrachtungsweise bezieht alle diese Kosten auf das Endprodukt, das ist die mit dem Kernkraftwerk erzeugte elektrische Energie in kWh. Die 3 obengenannten Größen gehorchen nun folgenden Abhängigkeiten:

$$K_{\text{Zins}} = C_1 \frac{1}{b} \quad (\text{Dpf/kWh}) \quad (4)$$

$$K_{\text{Repro}} = C_2 \frac{1}{a_m} \quad (\text{Dpf/kWh}) \quad (5)$$

$$K_{\text{Fabr}} = C_3' \cdot \frac{b \cdot k_s}{\chi \cdot (1+y) \cdot a_m} \quad (\text{Dpf/kWh}) \quad (6)$$

k_s gibt die Herstellungskosten pro Einzelstab an. Für k_s wurde in älteren Studien oftmals ein konstanter Wert angenommen, d.h. insbesondere unabhängig vom Brennstoffradius R . Neuere Untersuchungen /1,2/ zeigten aber, daß eine Funktion

$$k_s = c \cdot R \quad (7)$$

der Wirklichkeit - jedenfalls bei Oxidstäben - weit näher kommt. Damit wird aus (6):

$$K_{\text{Fabr}} = C_3 \cdot \frac{b \cdot R}{\chi (1+y) a_m} \quad (8)$$

Die anderen Kostenelemente, wie z.B. die Transportkosten, der (hier negativ anzusetzende) Gewinn aus dem Pu-Verkauf, die Kosten für die Endlagerung des Abfalls liefern kleinere Beiträge und können bei dieser grundsätzlichen Betrachtung unberücksichtigt bleiben.

6. Mögliche Stabileistungen mit Karbiden

Um typische Daten für die Stabileistung von Karbidstäben zu gewinnen, wird die Beziehung (1) unter der vereinfachenden Annahme einer T-unabhängigen Wärmeleitfähigkeit⁺⁾ ausgewertet. Wir nehmen als mittlere Zahlenwerte

$$k = 0,17 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$$

$$T_a = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$$

^{+) Diese Annahme ist bei Karbidbrennstoff weit besser erfüllt als bei Oxid.}

und bekommen eine lineare Funktion $\chi(T_i)$, siehe Fig.2. Wenn wir als äußerste Grenze der Zentraltemperatur den Schmelzpunkt des Mischkarbids nehmen (ca. 2400°C), dann wäre eine Stableistung bis über 3000 W/cm möglich. Da aber weit vor Erreichen des Schmelzpunktes insbesondere PuC bereits stark in die Dampfphase übertritt, ist aus technologischen Gründen eine Beschränkung der Innentemperatur auf maximal ca. 1800°C sinnvoll. Damit reicht der technisch sinnvolle Stableistungsbereich bis etwa 1700 W/cm .

Um die volle Übersicht zu erzeugen, sind die mit den verschiedenen Brennstoffsorten möglichen Stableistungsbereiche in Tabelle 4 vergleichend zusammengestellt.

Eine vorsichtige Auslegung eines Karbidstabes wählt nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand eine Stableistung von vielleicht 1300 W/cm . Dieser Wert macht bereits das Potential gegenüber einem Oxidstab hinreichend deutlich und schließt das hinsichtlich des Brennstoffverhaltens bis jetzt völlig unbekannte Gebiet über 1600°C vorerst aus.

7. Optimale spezifische Leistung

Die hinsichtlich der Brennstoffkreislaufkosten optimale spezifische Leistung liegt bei oxidischem Brennstoff um $b = 1200\text{ W/g Spaltstoff}$. Für Karbide sind die Verhältnisse verschoben. Um den Trend richtig zu identifizieren, müssen wir uns die Elemente einer Optimalisierung wenigstens qualitativ zurechtlegen. In den Kreislaufkosten sind 2 Anteile von der spezifischen Leistung abhängig, nämlich die Zinskosten und die Fabrikationskosten, siehe Formeln (4) und (8).

Die Abhängigkeit ist gegenläufig, weil b einmal im Nenner und einmal im Zähler steht. Die Summe dieser beiden Anteile ist daher einer Optimalisierung hinsichtlich b zugänglich. Eine einfache Extremberechnung für die Summe $K_{\text{Zins}} + K_{\text{Fabr}}$ führt zum Optimalwert

$$b_{\text{Opt}} = c \sqrt{\chi(1+y)} \quad (9)$$

Der Faktor C, in dem der Pu-Preis, der Zinssatz, der Maximalabbrand, der Lastfaktor und die Herstellungskosten eines Einzelstabes zusammengefaßt sind, hat hier etwa den Zahlenwert $C = 20$. Es läßt sich bei unseren Annahmen

$$\begin{aligned}\chi &= 1300 \text{ W/cm} \\ y &= 6,9\end{aligned}$$

somit der Optimalwert für b ausrechnen:

$$b_{\text{Opt}} = 2000 \text{ W/g Spaltstoff}$$

Zum Vergleich seien hier die zusammengehörigen Größen für Oxid und Karbid einander gegenübergestellt, Tabelle 5.

8. Brennstoffdurchmesser

Aus Grundgleichung (2) errechnet sich nun der zugehörige Brennstoffradius. Nach R aufgelöst ergibt sich

$$R = \sqrt{\frac{\chi \cdot (1+y)}{\pi \cdot b \cdot \rho_H}} \quad (10)$$

Die bereits festgelegten Zahlenwerte

$$\begin{aligned}\chi &= 1300 \text{ W/cm} \\ y &= 6,9 \\ b &= b_{\text{Opt}} = 2000 \text{ W/g Spaltstoff} \\ \rho_H &= 11 \text{ g Schwermetall/cm}^3 \text{ +)}$$

führen zu dem Ergebnis

$$R = 0,39 \text{ cm}$$

Somit ist ein vernünftiger Bereich für den Brennstoffdurchmesser wohl bei

$$2 R = 8 \text{ mm}$$

zu sehen, während der optimale Bereich bei Oxidbrennstoff um 6 mm liegt.

+) entspricht 85 % th.D., siehe Tabelle 3

9. Brutrate

Die Konversionsrate gibt an, wieviel neue Spaltstoffkerne pro verbrauchtem Spaltstoffkern entstehen. Wenn sie in einem Reaktorsystem größer als 1 ist, bezeichnet man sie als Brutrate BR, also $BR \geq 1$. Sie setzt sich zusammen aus der internen Brutrate BR_{int} und der externen Brutrate BR_{ext} :

$$BR = BR_{int} + BR_{ext} \quad (11)$$

Dabei bezieht sich die interne Brutrate auf den Brutvorgang im Brutstoffanteil ($U\ 238 + Pu\ 240$) des Brennstoffes, die externe Brutrate auf das Brüten in der radialen und in den axialen Brutzonen ("blanket"). Eine Art Idealzustand hinsichtlich der Brutratenverteilung wäre erreicht, wenn der abbrennende Spaltstoff in den Brennelementen an Ort und Stelle durch eine gleich große Menge an neu entstehendem ersetzt würde. Das würde geschehen bei $BR_{int} = 1$.

Beim Übergang von Oxid- zu Karbidbrennstoff sind hinsichtlich der Brutrate im wesentlichen zwei Effekte zu diskutieren, nämlich

- die Härtung des Neutronenspektrums durch den Ersatz von O_2 durch C in der Brennstoffverbindung
- die Erhöhung der Schwermetалldichte

Der Moderatoranteil im Brennstoff sinkt von $66\ 2/3$ At-% beim Oxid auf 50 At-% beim Karbid. Allerdings ist das Neutronen-Bremsvermögen bei C wegen der geringeren Massenzahl höher als beim O. Trotzdem steigt die mittlere Neutronenenergie an. Damit sinkt aber die spaltungslose Eigenabsorption im $Pu\ 239$ spürbar ab, und die für Brutzwecke verfügbaren Neutronen werden mehr. Tabelle 6 macht den Neutronengewinn bei Erhöhung der mittleren Energie von z.B. 200 keV auf 300 keV deutlich.

Die höhere Schwermetалldichte führt auf verschiedenen Wegen zu einer höheren Brutrate. Hauptsächlich liegt es aber daran, daß der relative Brutstoffanteil im Brennstoff höher ist und daß insgesamt der Brennstoffkern des Reaktors kompakter wird und weniger Neutronen ausfließen. Um praktische Anhaltspunkte zu geben, ist in Tabelle 7 der Vergleich zwischen einem Oxid-Reaktor und einem Karbid-Reaktor angeführt. Die Gesamtbrutrate steigt von

1,24 auf 1,40 an, während die interne Bruterate beim Karbid um 0,12 höher liegt. Letzteres entspricht auch etwa der Faustregel, die besagt, daß BR_{int} linear mit $y/10$ zusammenhängt.

10. Das strategische und ökonomische Potential

Unter dem Potential eines Reaktortyps sei die Fülle seiner Möglichkeiten im Vergleich und in Konkurrenz zu anderen Reaktorsystemen verstanden. Vielfach ist dabei nicht nur ein einzelnes Kernkraftwerk zu betrachten, sondern eine ganze Reaktorpopulation. Besonders das strategische Potential hat anzugeben, welchen Platz und welche Aussichten ein Reaktortyp bzw. eine Variante in der expandierenden Energiewirtschaft der nächsten Jahrzehnte einnimmt. Dabei liegen die strategisch bedeutsamen Engpässe weniger bei den Energieerzeugungskosten, sondern in erster Linie bei der Verfügbarkeit an spaltbarem Material. Zwei technische Reaktorparameter sind es, die dieses Problem der Pu-Verfügbarkeit entscheidend mitbestimmen, nämlich

- die Pu-Erstausrüstung des Kreislaufes

und die

- Verdopplungszeit für das spaltbare Material

Beide Größen sollen im Sinne dieser Reaktorstrategie möglichst klein sein, da der Pu-Markt in den nächsten Jahrzehnten eng sein wird.

Die Pu-Erstausrüstung M umfaßt hauptsächlich den Pu-Bedarf für den Reaktor-kern, d.h. die kritische Masse M_{Kr} sowie einen zwar kleineren, aber nicht unwesentlichen Zuschlag M_{Ex} für die Betriebsstufen der "äußeren" Kreislaufstationen und für die Reservehaltung. Für das äußere Inventar kann man schreiben

$$M_{Ex} = a \cdot M_{Kr} \quad (12)$$

Für Einzelreaktoren nimmt a vielleicht den Wert $1/3$ an, bei mehreren Reaktoren mit gemeinsamer Aufbereitung ist a natürlich kleiner. Damit wird die Pu-Erstausrüstung des Kreislaufes

$$M = M_{Kr} (1 + a) \quad (13)$$

Nach Ablauf der Verdopplungszeit ist aus den Pu-Gewinnen soviel spaltbares Material zusammengekommen, daß ein neuer Reaktor gleicher Art und Größe

(einschließlich äußerem Inventar) damit ausgestattet werden kann. Die wichtigste Bestimmungsgröße für die Verdopplungszeit t_V ist die Bruttrate und die spezifische Leistung, doch auch das äußere Inventar - in dem der Brutvorgang nicht wirksam wird - ist bedeutungsvoll. Formelmäßig besteht die Abhängigkeit

$$t_V = C_4 \cdot \frac{1}{b (BR-1)} (1+a) \quad (14)$$

Die Frage nach dem strategischen Potential des Karbids gegenüber dem Oxid läßt sich jetzt zahlenmäßig an Hand der Formeln (13) und (14) abschätzen, siehe Tabelle 8.

Das ökonomische Potential orientiert sich direkt an den Kreislaufkosten, wobei natürlich eine evt. Beeinflussung auch bei den Investitionskosten zu berücksichtigen wäre. Um die typischen Züge qualitativ herauszuarbeiten, stellen wir wieder den Vergleich zwischen Oxidbrennstoff und Karbidbrennstoff an. Außer der Annahme, daß die Investitions- und Betriebskosten für das ganze Kernkraftwerk in beiden Versionen gleich bleiben, ziehen wir für die Kostenermittlung des Brennstoffkreislaufes nur die in den Formeln (4), (5) und (8) bereits aufgeführten Kostenelemente für Zinskosten, Wiederaufbereitung und Fabrikation heran sowie zusätzlich den Gewinn aus dem Verkauf des überschüssigen Pu. Tabelle 9 führt diesen Vergleich an, wobei die Kostendaten für die Oxidversion sich sehr an den Karlsruher Na 1 - Entwurf anlehnen.

Bei der Abschätzung der Fabrikationskosten des Karbids wurde dabei zuerst die Parametervariation nach (8) durchgeführt, woraus sich $K_{\text{Fabr}} = 0,08 \text{ Dpf/kWh}$ ergab, und dann ein Aufschlag von 25 % zugefügt, da eine Karbidproduktion auf jeden Fall teurer sein wird als eine Oxidproduktion.

Der Gewinn für den Pu-Verkauf steigt mit der Bruttrate an, allerdings nicht linear, da hierin auch die fixen Kosten für die Aufbereitung der Brutmäntel eingehen.

11. Typischer Brennstabaufbau

Für Karbid-Brennstäbe gibt es grundsätzlich die gleichen Auslegungsmöglichkeiten wie für Oxidstäbe. Auch die Karbidstäbe werden ihrer Länge nach aufgeteilt sein in einen Brennstoffbereich, axiale Brutzonen und einen Spalt-

gasraum. Bei dem als eine Zukunftsversion anzusehenden Konzept des Spaltgasablasses ins Kühlmittel ("fuel venting") erübrigt sich natürlich der Spaltgasraum. Eine typische Längenverteilung dieser Abschnitte ist in dem Schema in Fig.3 gegeben. Alles in allem werden die Karbid-Brennstäbe etwas kürzer sein als Oxidstäbe für einen Reaktor gleicher Leistung, weil eben das Volumen des Karbidreaktorkernes kleiner sein kann als beim Oxidreaktor. Vielleicht ist bei einem Karbidstab auch ein relativ kleinerer Spaltgasraum zu ermöglichen, da trotz der hohen Stableistung die mittlere Karbidtemperatur und damit die Spaltgasfreisetzung vergleichsweise niedriger ist. Diesem für die Brutrate günstigen Umstand steht die Gefahr des erhöhten Brennstoffschwellens gegenüber. In Fig.3 ist zum Vergleich das Schema eines Oxidstabes mit angeführt.

12. Materialspezifische Fragestellungen

Die reaktortechnische Grundfrage an den Karbidbrennstoff ist die nach dem technologischen Gesamtverhalten unter den geschilderten Betriebsbedingungen. Die ökonomische Grundfrage kreist um die Möglichkeiten der Brennstabfabrikation und Wiederaufbereitung. Auf beide Problemkreise ist die sich hier anschließende Themenreihe mit ihren Einzelbeiträgen hingeeordnet.

Aus dem gewünschten Verwendungszweck formieren sich auch bestimmte materialspezifische Fragestellungen, die zu ihrer Lösung wesentliche Beiträge aus dem Bereich der Grundlagenforschung benötigen. Solche Fragestellungen betreffen

- das Schwellen und Kriechen des Brennstoffes,
- den Einfluß der festen Spaltprodukte und der Spaltgase,
- die Wärmeleitung und Wärmekapazität

Das Brennstoffschwellen und -kriechen z.B. liefern wesentliche Eingangsdaten für eine theoretische Durchdringung der Brennstabauslegung. Die Kenntnis dieser Eigenschaften hat also mit der normalen Betriebsbeanspruchung zu tun. Für das Verhalten unter Überlastzuständen ist beispielsweise die Wärmekapazität, für die Unfallanalyse die verallgemeinerte Zustandsgleichung des Brennstoffes bis zu sehr hohen Temperaturen zuständig.

Ein zukunftsorientiertes technisches Großprojekt, wie es die Weiterentwicklung schneller Brutreaktoren darstellt, benötigt zu seiner detaillierten Optimalisierung neben den selbstverständlichen Kenntnissen der reaktorphysikalischen Zusammenhänge im zunehmenden Maße materialphysikalische Forschungsergebnisse, die unter dem anwendungstechnischen Aspekt stehen. Den derzeitigen Kenntnisstand auf dem Sektor der Karbidbrennstoffe darzustellen, hat sich die in diesem Bericht zusammengefaßte Reihe von Einzeldarstellungen zur Aufgabe gemacht. Auf dieser Basis kann dann die jetzt in den Anfängen stehende Karbidforschung und Karbidtechnologie konkretisiert werden.

Literatur

- /1/ KUMMERER, K.: Production Cost Parameter Analysis for Fast Reactor Fuel Elements, IAEA Symposium on the Use of Plutonium as a Reactor Fuel, 1967, KFK-576
- /2/ KUMMERER, K.: Theoretische Beziehungen für Brennelementauslegung und Brennelementkosten, 1967, Beitrag XIII in KFK-700

Tabelle 1 Eigenschaften von Uran- und Plutonium-Brennstoffen

| | Metall | | Oxid | | Karbid | | Nitrid | | Phosphid | | Sulfid | |
|--|--------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|--------------------|-------|----------|------|--------|-------|
| | U | Pu | UO ₂ | PuO ₂ | UC | PuC | UN | PuN | UP | PuP | US | PuS |
| Schmelzpunkt (°C) | 1132 | 640 | 2730 | 2300 | 2400 | 1650 | 2600 | 2500 | 2610 | 2600 | 2480 | 2350 |
| 100 % theoretische Dichte ^{+) (g/cm³)} | 19,05 | 19,86 | 10,96 | 11,46 | 13,63 | 13,62 | 14,32 | 14,22 | 10,23 | 9,87 | 10,87 | 10,60 |
| Schwermetallldichte ^{+) (g/cm³)} | 19,05 | 19,86 | 9,66 | 10,11 | 12,97 | 12,96 | 13,51 | 13,43 | 9,07 | 8,74 | 9,58 | 9,36 |
| Metalloidanteil (Gew-%) | 0 | | 11,8 | | 4,8 | | 5,6 | | 11,5 | | 11,8 | |
| Wärmeleitfähigkeit bei 500°C (W/cm °C) 1500°C | 0,3 | | 0,047 0,025 | | 0,16 0,17 | | 0,12 0,16 | | ~0,17 | | ~0,14 | |
| Dampfdruck (Torr) bei 2000°C | | | ~ 10 ⁻³ | ~ 10 ⁻³ | ~ 10 ⁻⁴ | ~ 50 | ~ 10 ⁻⁴ | ~ 100 | | | | |

^{+) bei Zimmertemperatur}

Tabelle 2 Neutronenabsorption der Metalloidelemente in Brennstoffen

| | Absorptionsquerschnitte σ | | | |
|---|----------------------------------|--|---------|---------|
| | für thermische Neutronen (barn) | für schnelle Neutronen (mb) 100 keV | 500 keV | 1 MeV |
| C | 0,0034 | $\ll 1$ | $\ll 1$ | $\ll 1$ |
| N | 1,85 | 1,6 | 45 | 90 |
| O | 0,0002 | $\ll 1$ | $\ll 1$ | $\ll 1$ |
| P | 0,19 | | | |
| S | 0,52 | | | |

Tabelle 3 Auslegung eines 1000 MWe-Reaktorkernes

| | | für Oxidbrennstoff mit 85 % th.D. | für Karbidbrennstoff mit 85 % th.D. |
|--|------------------------|--------------------------------------|--|
| Kernvolumen | (m ³) | 6 | 4 |
| Kritische Masse | (kg Pu _{Sp}) | 2200 | 1700 |
| Kühlmittelanteil | (Vol-%) | 50 | 55 |
| Brennstoffanteil | (Vol-%) | 30 | 30 |
| Strukturmaterial | (Vol-%) | 20 | 15 |
| Brennstoffvolumen | (m ³) | 1,8 | 1,2 |
| Spaltstoffdichte | (g/cm ³) | 1,2 | 1,4 |
| Theor. (U+Pu)-Dichte | (g/cm ³) | 9,7 | 13,0 |
| 85 % * (U+Pu)-Dichte | (g/cm ³) | 8,3 | 11,0 |
| Brutstoff-Dichte | (g/cm ³) | 7,1 | 9,6 |
| Brutstoff/Spaltstoff-Verhältnis γ | | 5,9 | 6,9 |

Tabelle 4 Stableistungsbereiche für U-Pu-Brennstoffe in vollzylindrischer Geometrie

| | Temperaturbereich | | Mittlere Wärmeleitfähigkeit λ (W/cm °C) | Maximale Stableistung χ_{\max} (W/cm) |
|------------------------------------|---------------------|---------------------|---|--|
| | außen T_a (°C) | innen T_i (°C) | | |
| U - Pu | 500 | 850 | 0,32 | 1400 |
| UO ₂ - PuO ₂ | 900 | 2700 | 0,025 | 570 |
| UN - PuN | 900 | 2700 | 0,16 | 3600 |
| | 1000 | 1800 | 0,16 | 1600 |
| UC - PuC | 900 | 2400 | 0,17 | 3200 |
| | 1000 | 1800 | 0,17 | 1700 |

Tabelle 5 Optimale spezifische Leistung

| | | 1000 MWe-Reaktor | |
|---|----------------------|--------------------|----------------------|
| | | mit Oxidbrennstoff | mit Karbidbrennstoff |
| Stableistung χ | (W/cm) | 500 | 1300 |
| $p_1 = \frac{Pu_{\text{gesamt}}}{U + Pu_{\text{gesamt}}}$ | (At-%) | 18,7 | 16,4 |
| $p_2 = \frac{Pu_{\text{spaltbar}}}{U + Pu_{\text{gesamt}}}$ | (At-%) | 14,5 | 12,7 |
| $y = \frac{1}{p_2} - 1$ | | 5,9 | 6,9 |
| $b_{\text{opt}} = 20 \sqrt{\chi(1+y)}$ | (W/g _{Sp}) | 1170 | 2030 |

Tabelle 6 Neutronengewinn bei Härtung des Energiespektrums

| | Neutronenenergie | |
|---|------------------|---------|
| | 200 keV | 300 keV |
| Spaltneutronen pro Spaltung ν | 2,91 | 2,93 |
| Neutroneneinfang pro Spaltung α | 0,130 | 0,098 |
| Spaltneutronen pro Einfang + Spaltung $\eta = \frac{\nu}{1+\alpha}$ | 2,58 | 2,67 |

Tabelle 7 Brutrate und Brutgewinn

| Brennstoffdichte 85 % th.D. | 1000 MWe-Reaktor | |
|---|-----------------------|-------------------------|
| | mit Oxidbrennstoff | mit Karbidbrennstoff |
| Schwermetallldichte ρ_H (g/cm ³) | 8,3 | 11,0 |
| Spaltstoffdichte ρ_{Sp} (g/cm ³) | 1,2 | 1,4 |
| Brutstoffdichte ρ_{Br} (g/cm ³) | 7,1 | 9,6 |
| Interne Brutrate BR_{int} | 0,54 | 0,66 |
| Externe Brutrate BR_{ext} | 0,70 | 0,74 |
| Gesamtbrutrate BR | 1,24 | 1,40 |
| Brutgewinn BR-1 | 0,24 | 0,40 |

Tabelle 8 Strategisches Potential

| | 1000 MWe-Reaktor | |
|---|-----------------------|-------------------------|
| | mit Oxidbrennstoff | mit Karbidbrennstoff |
| Kritische Masse M_{Kr} (kg Pu _{Sp}) | 2200 | 1700 |
| Pu _{Sp} -Erstausrüstung M (kg Pu _{Sp}) | 2930 | 2270 |
| Pu-Gesamtmenge (kg Pu) | 3780 | 2920 |
| Brutgewinn BR-1 | 0,24 | 0,40 |
| Spezifische Leistung b (W/g _{Sp}) | 1200 | 2000 |
| Verdopplungszeit t_V (Jahre) | 8,2 | 3,0 |

Tabelle 9 Ökonomisches Potential

| | | 1000 MWe-Reaktor | |
|--|-------------------------|-----------------------|--------------------------|
| | | mit Oxidbrennstoff | mit Karbiddbrennstoff |
| Spezifische Leistung b | (W/g _{Sp}) | 1200 | 2000 |
| Stableistung χ | (W/cm) | 500 | 1300 |
| Brennstoffdurchmesser 2R | (mm) | 6 | 8 |
| Spaltstoff/Brutstoff-Verhältnis y | | 5,9 | 6,9 |
| Brutgewinn BR-1 | | 0,24 | 0,40 |
| Abbrand a _m | (MWd/t) | 100 000 | 100 000 |
| Brennstoffkreislaufkosten (Dpf/kWh) | K _{Zins} | 0,16 | 0,10 |
| | K _{Repro} | 0,06 | 0,06 |
| | K _{Fabr} | 0,12 | 0,10 |
| | K _{Pu} | - 0,04 | - 0,06 |
| | K _{Brennstoff} | 0,30 | 0,20 |
| Investitions- und Betriebskosten (Dpf/kWh) | | 1,40 | 1,40 |
| Energieerzeugungskosten (Dpf/kWh) | | 1,70 | 1,60 |

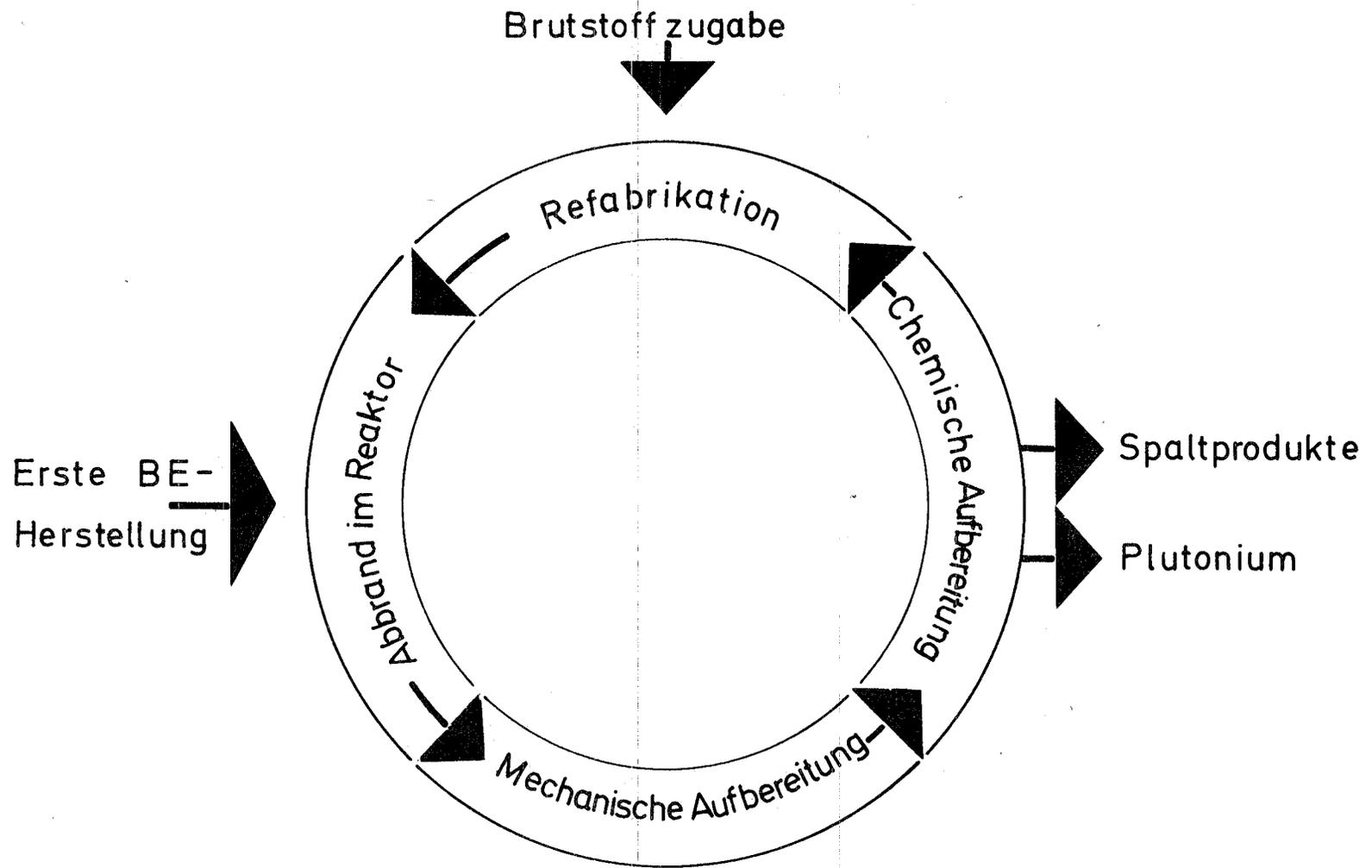


Fig. 1 Der Brennstoffkreislauf

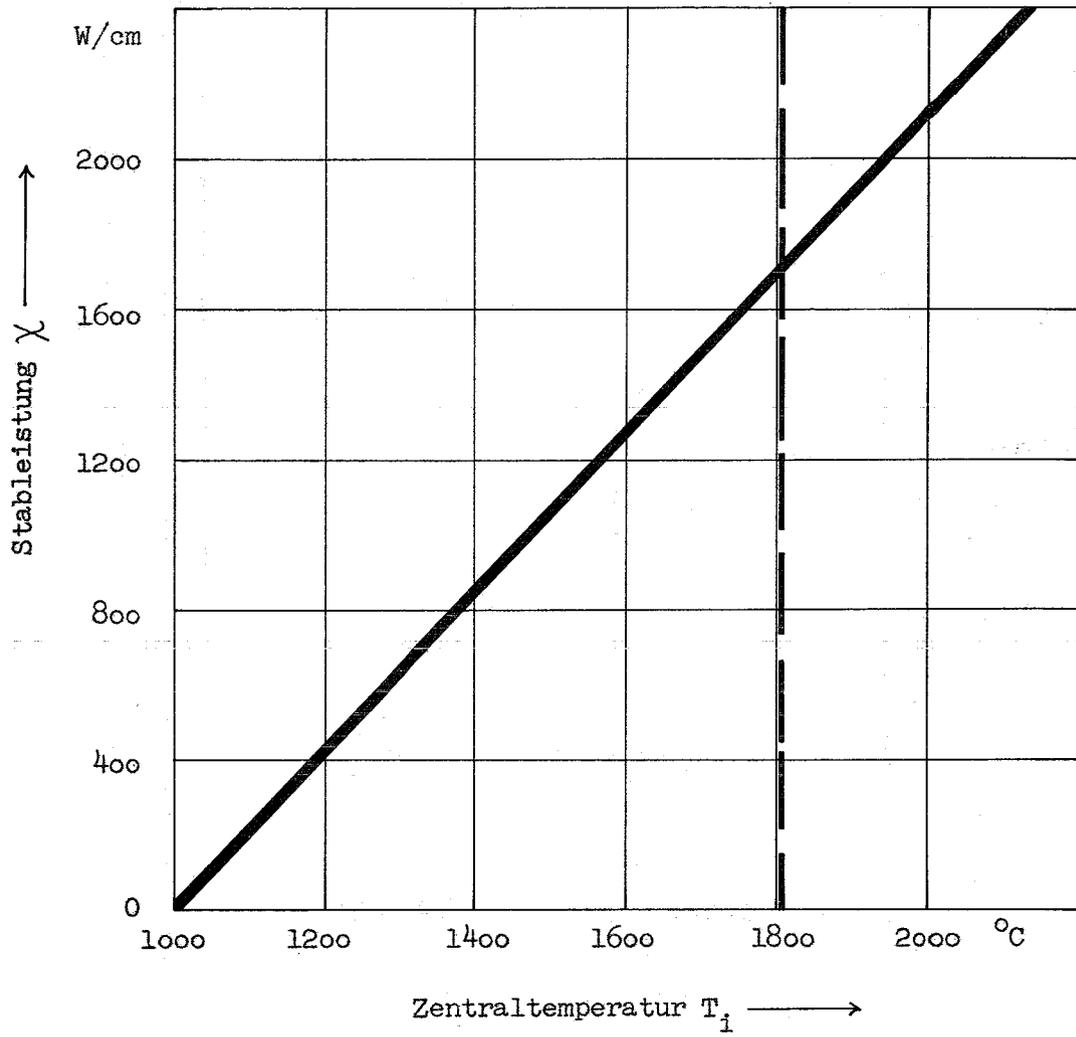


Fig.2 Möglicher Stableistungsbereich bei Karbidbrennstoff
 $T_a = 1000^\circ\text{C}$, $T_i \leq 1800^\circ\text{C}$

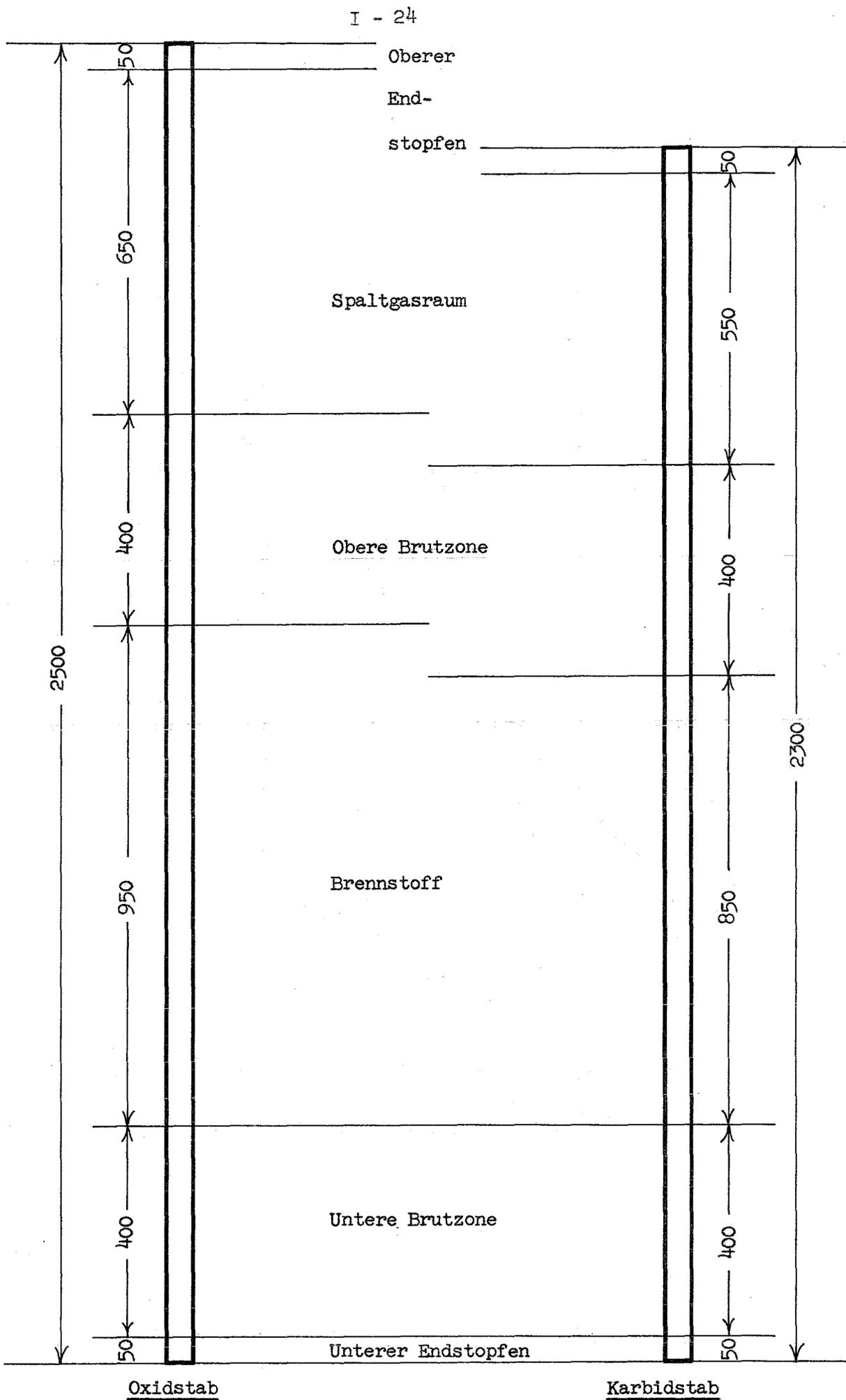


Fig.3 Schematischer Aufbau von Brennstäben (Längen in mm)

Diskussion

1. Äußeres Inventar

Es wird darauf hingewiesen, daß das äußere Inventar im Brennstoffkreislauf von Karbidreaktoren anteilmäßig spürbar höher ist als bei Oxidreaktoren. Bei der Betrachtung von Einzelreaktoren wird daher die Pu-Erstausrüstung des Kreislaufes nicht wesentlich günstiger. Bei einer Reaktorpopulation allerdings ist dieser Umstand nicht so gravierend, da hierbei der Anteil des äußeren Inventars - pro Reaktor gerechnet - sowieso viel kleiner ist.

2. Strategische und ökonomische Vorteile

Karbidreaktoren haben einen wesentlichen strategischen Vorteil hinsichtlich der Pu-Erstausrüstung des Kreislaufes. Beispielsweise können mit derselben verfügbaren Pu-Menge 3 Reaktoreinheiten mit Karbid anstelle von 2 Oxidreaktoren gleicher Leistung gebaut werden. Trotzdem liegt aber die wesentliche Begründung für die Einführung der Karbidreaktoren in ihrem ökonomischen Vorteil, d.h. in den erniedrigten Brennstoffkreislaufkosten.

3. Wärmeleitfähigkeit und Schwermetалldichte

Es erhebt sich die Frage, worin die Vorteile der erhöhten Wärmeleitfähigkeit und der erhöhten Schwermetалldichte des Karbids im einzelnen liegen. Da es sich um einen komplexen Sachverhalt handelt, wird empfohlen, einen Pseudobrennstoff durchzurechnen, bei dem man z.B. die Schwermetалldichte des Karbids beibehält und die Wärmeleitfähigkeit des Oxids einsetzt.

4. Kühlmittelanteil

Der Kühlmittelanteil muß in einem Karbidreaktor um ca. 10 % (relativ) höher sein. Dies ist wegen der höheren Leistungsdichte nötig.

5. Na-Bindung

Die Vorteile einer Na-Bindung zwischen Brennstoff und Hülle lägen in der wesentlich abgesenkten Randtemperatur des Brennstoffes. Damit wäre dann eine spürbar höhere Stabileistung möglich. Es wird aber darauf hingewiesen, daß die Herstellung derartiger Brennstäbe wesentlich teurer sein dürfte.

6. Stabkosten

Die Herstellungskosten eines Brennstabes sind etwa proportional dem Brennstoffradius. Diese Proportionalität gilt sicher im Durchmesserbereich von 5 - 10 mm.

II. DAS SYSTEM U-PU-C UND SEINE ÄNDERUNGEN DURCH SAUERSTOFF UND STICKSTOFF

von

H. Blank

Inhalt:

1. Einleitung
2. Die binären Randsysteme
3. Das System U-Pu-C und seine Änderungen durch O und N
 - 3.1 Das ternäre System U-Pu-C
 - 3.1.1 Pu-Seigerungen
 - 3.1.2 Solidusfläche
 - 3.1.3 Herstellung von UC und von Mischkarbiden
 - 3.2 Das quaternäre System U-Pu-C-O
 - 3.3 Das quaternäre System U-Pu-C-N
 - 3.4 Das quaternäre System U-C-O-N
 - 3.5 Das quinäre System U-Pu-C-O-N
4. Dampfdrucke
 - 4.1 Dampfdruck metallhaltiger Moleküle
 - 4.2 Zersetzungsdrucke von CO und N₂
5. Zusammenfassung

Literatur

Tabellen 1 bis 4

Figuren 1 bis 17

Diskussion

1. Einleitung

Für die Entwicklung eines Kernbrennstoffes ist eine hinreichend genaue Kenntnis des Phasendiagramms der beteiligten Stoffkomponenten eine wesentliche Voraussetzung, da der Kernbrennstoff unter Arbeitsbedingungen nur thermodynamisch stabile Phasen enthalten darf, sich aber seine Zusammensetzung während des Betriebes langsam ändert.

Um die Probleme beim Schritt von den relativ gut bekannten oxidischen Kernbrennstoffen mit CaF_2 -Struktur, $(\text{U,Pu})\text{O}_{2+x}$, zu den weniger gut bekannten Kernbrennstoffen vom Typ MX^x mit NaCl-Struktur besser zu erkennen, sind in Tabelle 1 einige wichtige Eigenschaften von Oxiden und MX-Verbindungen grob gegenübergestellt. Man sieht, die gewünschte höhere Spaltstoffdichte und höhere Wärmeleitfähigkeit der Karbide und Nitride müssen mit den Nachteilen einer geringeren chemischen Stabilität, siehe Tabelle 2, eines derzeit noch nicht überblickbaren Bestrahlungsverhaltens und großen Herstellungsproblemen erkauft werden. Der letzte Punkt trifft zu, wenn man von den gleichen Reinheitsforderungen ausgeht, wie sie bei den Oxidbrennstoffen des Systems U-Pu-O üblich sind.

Die Schwierigkeiten bei der Herstellung reiner einphasiger Karbide sind der Schlüssel zu den hier betrachteten Problemen der Karbide. Zum Vergleich betrachten wir zunächst die Oxide. Das Phasendiagramm U-Pu-O, siehe Fig.1, zeigt schon bei Raumtemperatur einen relativ großen einphasigen Existenzbereich der kubischen CaF_2 -Struktur. Wegen der (im Diagramm nicht gezeigten) starken Variation des Gleichgewichtsdruckes des Sauerstoffes über diesem Einphasengebiet ist es zudem relativ leicht möglich, nahezu stöchiometrisches Mischoxid, oder auch gewisse Abweichungen von der Stöchiometrie, in industriellem Maßstab herzustellen. Dabei treten praktisch keine Verunreinigungen an Kohlenstoff und Stickstoff auf, da beide Elemente in der CaF_2 -Struktur praktisch nicht löslich sind. Der Grund läßt sich aus den Tabellen 2 und 3 unschwer erkennen: C und N bilden mit U und Pu keine Verbindungen, die bei den Herstellungstemperaturen von ähnlicher Stabilität und gleicher Struktur sind wie UO_2 und PuO_2 .

^x) $\text{M} = \text{U}_{1-y} \text{Pu}_y$ bzw. U oder Pu

$\text{X} = \text{C}_{1-x_1-x_2} \text{O}_{x_1} \text{N}_{x_2}$

Ganz anders dagegen liegen die Dinge bei den MX-Verbindungen in Tabelle 3. Sie sind viel zahlreicher, haben durchweg die NaCl-Struktur, und aus Tabelle 4 erkennt man, daß die Gitterkonstanten insgesamt sehr nahe beieinander liegen. Dadurch sind alle MX-Verbindungen mehr oder weniger ineinander löslich, und es ist nur unter sehr hohem Aufwand möglich, z.B. ein Karbid MC ohne Verunreinigungen an Sauerstoff und Stickstoff herzustellen.

Will man diesen hohen Fabrikationsaufwand vermeiden, so muß man von dem primär interessanten ternären Karbidsystem U-Pu-C zu einem Fünfstoffsystem übergehen, in dem als weitere Komponenten O und N auftreten. Dieses 5-Stoffsystem U-Pu-C-O-N ist schließlich Ziel unserer Betrachtungen.

Ehe die Phasenbeziehungen in diesem zunächst recht kompliziert erscheinenden System genauer diskutiert werden noch eine Bemerkung zur Frage der einphasigen Struktur eines Kernbrennstoffes:

Von den Oxiden, siehe Fig.1, ist man es als selbstverständlich gewöhnt, daß der Kernbrennstoff, der in den Reaktor eingesetzt wird, eine einphasige Struktur besitzt. Diese Tatsache wird meist als erstrebenswertes Kriterium für einen guten Kernbrennstoff auch auf die Karbide übertragen. Betrachtet man aber einen Oxidbrennstoff nach dem (für einen schnellen Brüter relativ geringen) Abbrand von etwa 8000 MWd/t, so zeigt sich, daß er inzwischen infolge der Spaltprodukte a) stark verunreinigt und b) nicht mehr einphasig ist; d.h. es haben sich schon metallische und zusätzliche Oxidphasen ausgeschieden. In Anbetracht dieser Tatsache erscheint es bei den Fabrikationsproblemen der MX-Kernbrennstoffe logisch, von vornherein auf einen reinen und einphasigen Anfangszustand zu verzichten, wenn nur die vorhandenen mehreren Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht sind und keine besonderen Probleme bezüglich Schwellen und Kompatibilität verursachen.

Zu den in diesem Bericht aufgeführten ternären und quaternären Phasendiagrammen ist zu bemerken, daß sie keinen Anspruch auf exakte Darstellung nach dem letzten Stand der Literatur erheben können und sollen. Zum Teil sind die Systeme, vor allem in den kohlenstoffreichen Gebieten bei hohen Temperaturen, zu wenig untersucht, als daß man schon ein richtiges Diagramm aufstellen könnte. Die Diagramme

können lediglich die Phasenverhältnisse in der unmittelbaren Umgebung der MX-Phasen skizzieren, was aber für den hier verfolgten Zweck völlig ausreicht.

Die hier zitierte Literatur ist nicht vollständig. Sie umfaßt lediglich die für die Konstruktion der Phasendiagramme wichtigsten Arbeiten. Hinsichtlich der für die folgenden Betrachtungen interessanten Druck- und Temperaturverhältnisse sei daran erinnert, daß im allgemeinen die Herstellung keramischer Materialien in der Pulvertechnologie zwischen etwa 1400° und 1700°C erfolgt. Die Arbeitstemperaturen eines karbidischen Kernbrennstoffes gehen von Raumtemperatur aus (Anfahren des Reaktors bzw. Abschalten) und liegen dann zwischen 1000°C und maximal 1800°C . Vielleicht erreichen sie auch 2000°C während des Betriebes des Reaktors, siehe Beitrag I.

Die Phasendiagramme der hier behandelten Systeme enthalten mit Ausnahme des Systemes U-Pu-C mit Sauerstoff und Stickstoff zwei flüchtige Komponenten. Diese Systeme sind nur dann im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn sie unter dem zur jeweiligen Zusammensetzung und Temperatur gehörenden Gleichgewichtsdruck der flüchtigen Komponenten (O_2 , N_2 , CO , CO_2) stehen. Daher muß die Gasphase stets in alle Betrachtungen miteinbezogen werden, auch wenn dies im Text nicht ausdrücklich erwähnt ist.

Zum Zwecke einer einheitlichen Darstellung sind in den Diagrammen alle Konzentrationen in Atomprozent a/o angegeben. In der Literatur finden sich oft Teildiagramme, in denen statt a/o das Verhältnis O/M bzw. X/M benutzt wird. Dies ist für die Darstellung ternärer und polynärer Systeme ungeeignet.

2. Die binären Randsysteme

Der Ausgangspunkt unserer Betrachtung wird das ternäre System U-Pu-C sein. Im Hinblick auf die notwendige Erweiterung zum Fünfstoffsystem und für das bessere Verständnis der Zusammenhänge sind in den Figuren 2, 3 und 4 zunächst die erforderlichen 6 binären Randsysteme M-X zusammengestellt. Fig.2 bringt die Systeme U-O und PuO, Fig.3 die Systeme U-C /1/ und Pu-C /2/ und Fig.4 schließlich die Systeme U-N /3/ und Pu-N /4/. Auf die Darstellung der Systeme von der Art N-O, C-N usw. kann hier verzichtet werden. Die in den binären Systemen vorhandenen stabilen Phasen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Der Aufbau der binären Diagramme, Fig.2-4, ist sehr ähnlich (mit gewissen Abweichungen bei den Oxiden):

- i) Eine hochschmelzende Verbindung vom Typ MX steht auf der einen Seite mit dem flüssigen bzw. festen Metall im Gleichgewicht und auf der anderen Seite mit einer höheren Verbindung, die aber z.T. nur unter besonderen Bedingungen stabil auftritt, wie z.B. U_2N_3 , PuC_2 , UC_2 .
- ii) Bis etwa $1300^\circ C$ treten die MX-Phasen praktisch nur in stöchiometrischer Zusammensetzung auf (Strichphasen), erst darüber wird der Existenzbereich breiter. Im Falle des Systems U-C (und auch Th-C) reicht er bei $T > 2100^\circ C$ bis UC_{2-x} .

Bei den Nitriden ist noch nicht geklärt, ob und wie weit UN und PuN bei hohen Temperaturen von der Zusammensetzung $\frac{N}{M} = 1$ abweichen können.

- iii) Die Oxide MO_2 , Fig.2, nehmen dadurch eine Sonderstellung ein, daß sie praktisch schon bei Raumtemperatur einen breiten Existenzbereich haben, weil bei Pu-O und U-O jeweils das nächst niedere bzw. nächst höhere Oxid ebenfalls eine nur gering modifizierte Fluoritstruktur hat und im ternären Bereich U-Pu-O, siehe Fig.1, sich zudem diese beiden Existenzbereiche addieren.

Die in den Tabellen 3 und 4 in Klammern angeführten Verbindungen UO und PuO treten rein nicht auf, sondern nur, wenn sie durch eine genügende Menge Kohlenstoff stabilisiert worden sind. Sie spielen aber in den Systemen M-C-O und M-C-O-N für die Kernbrennstoffe vom MX-Typ eine erhebliche Rolle.

3. Das System U-Pu-C und seine Änderungen durch O und N

Gibt es schon bei den binären Systemen zur Zeit noch eine Reihe von Unsicherheiten in den Phasengrenzen (sie sind durch strichlierte Linien in den Fig.2-4 angedeutet), so wird die Darstellung der ternären und polynären Systeme vergleichsweise noch unsicherer bzw. hypothetischer.

Trotzdem lassen sich in diesen Fällen die Verhältnisse ganz gut überblicken, solange man nicht Wert auf exakte Details legt und man sich auf die Phasenbeziehungen in der Nähe der als Kernbrennstoff interessanten MX-Phase beschränkt. Die Gründe dafür sind in folgenden günstigen Umständen zu suchen:

- i) Wie in Ziffer 2 erläutert, sind 4 der 6 wesentlichen binären Randsysteme für $\frac{X}{M} \lesssim 1$ praktisch gleich und haben für $\frac{X}{M} > 1$ gewisse Ähnlichkeiten.
- ii) Es gibt außer den in Tabelle 3 zusammengestellten stabilen binären Randverbindungen keine ternären, quaternären oder quinären Verbindungen.
- iii) Die binären MX-Verbindungen sind weitgehend ineinander löslich, ähnliches gilt für einige höhere binäre Randverbindungen.
- iv) U und Pu verhalten sich ähnlich gegenüber C, N und O, d.h. die jeweiligen binären, ternären und quaternären Systeme für U und für Pu sind verwandt.
- v) Die Mehrstoffsysteme (ternär, quaternär) mit U ändern sich nur wenig, wenn man 10 bis 20 % des U durch Pu ersetzt.

3.1 Das ternäre System U-Pu-C /5/

Wegen der Ähnlichkeit der Systeme U-C und Pu-C läßt sich das ternäre Diagramm bis 1600°C relativ leicht qualitativ angeben. UC und PuC sowie U_2C_3 und Pu_2C_3 haben gleiche Struktur und sind durchgehend mischbar. Dadurch wird das System bis etwa 1600°C sehr einfach, siehe Fig.5. Bei niedrigeren Temperaturen, die auch noch für den Reaktorbetrieb interessant sind, schrumpft das in Fig.5 als relativ breites Band erscheinende Einphasengebiet UC-PuC zu einer dünnen Linie zusammen. Dies bedeutet praktisch, daß der Kernbrennstoff stets zweiphasig ist, d.h. entweder Anteile an M_2C_3 oder an (U,Pu) enthält, da sich das genaue Verhältnis $\text{C/M} = 1$ bei der Herstellung nur unter großem Aufwand genau realisieren läßt.

3.1.1 Pu-Seigerungen

Eine wichtige Eigenschaft des Systemes besteht in der Möglichkeit, daß Plutoniumseigerungen auftreten, wenn man das schmale Einphasengebiet $(U_{1-y}Pu_y)C$ in Richtung $C/M \leq 1$ verläßt. Dieser Effekt ist bisher zwar noch nicht experimentell untersucht worden, aber er ist aus thermochemischen Gründen zu erwarten. Die Konoden in den 2-Phasengebieten wurden von Potter/5/ mit sehr starken Vereinfachungen und unter der Annahme idealer Lösungen berechnet. Die Löslichkeit des Kohlenstoffes in flüssigem U und Pu wurde vernachlässigt. Einige dieser berechneten Konoden sind in Fig.5 eingetragen. Sie geben die Gleichgewichtsverhältnisse qualitativ wieder, sind aber sicher nicht geeignet, quantitative Schlüsse zu ziehen. Auf jeden Fall sollte ein Mischkarbid MC mit ca. 20 % Pu auf der einen Seite (d.h. bei $C/M > 1$) mit einer M_2C_3 -Phase und auf der anderen Seite (d.h. bei $C/M < 1$) mit einer flüssigen Metallphase im Gleichgewicht sein, die beide erheblich mehr Plutonium enthalten als die MC-Phase. Ändert sich folglich im Reaktorbetrieb aus irgendwelchen Gründen für die MC-Phase das Verhältnis C/M , so wird in jedem Fall eine zweite Phase ausgeschieden, die der MC-Phase Plutonium entzieht. Ein ähnliches Phänomen tritt im System U-Pu-O auf, siehe Fig.1, wo im Zweiphasengebiet zwischen M_3O_8 und $MO_{2,25}$ im Bereich von etwa 5 bis 40 % Pu eine M_3O_8 -Phase arm an Plutonium mit einer Fluoritphase mit höherem Pu-Gehalt im Gleichgewicht ist. Jedoch ist hier im praktischen Reaktorbetrieb wegen des breiten Existenzbereiches der Fluoritphase keine Gefahr, daß derartige Uran-Seigerungen je wirklich auftreten können. Bei den Mischkarbiden mit der sehr schmalen Existenzbreite der MX-Phase unterhalb $1300^\circ C$ ist dagegen stets mit dem Auftreten einer zweiten Phase zu rechnen, wenn unter Umständen auch nur in geringer Menge.

Ob diese Eigenschaften des Systems U-Pu-C auf das Verhalten der Mischkarbide im Reaktor einen Einfluß haben, läßt sich jetzt noch nicht sicher sagen. Die Phasenverhältnisse oberhalb $1500^\circ C$ und bei $C/M > 1,5$, bei denen $\alpha-UC_2$ und PuC_2 auftreten, sind bisher offenbar experimentell noch nicht untersucht worden.

3.1.2 Solidusfläche

Die Solidusfläche in der Umgebung der Phase MC ist noch kaum untersucht, siehe Fig.6, es scheint aber, daß der Schmelzpunkt der für Kernbrennstoffe interessanten Zusammensetzungen noch in der Gegend von 2400°C liegt.

3.1.3 Herstellung von UC und von Mischkarbiden

Für die industrielle Herstellung karbidischer Kernbrennstoffe dürften alle Methoden wenig rentabel sein, die von der Reaktion zwischen dem Metall (als Metallpulver oder Hydrid) und Kohlenstoff ausgehen. Vielmehr wird man die Karboreduktion von UO_2 , U_3O_8 , MO_2 oder Pulvermischungen $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{PuO}_2$ benutzen.

Für die Reduktion von UO_2 sind die freien Reaktionsenthalpien in Fig.7 für zwei Varianten dargestellt:

- A) Das bei der Reduktion entstehende CO werde abgepumpt bis auf einen Rest-Gleichgewichtsdruck von $p_{\text{CO}} = 10^{-3}$ atm.
- B) Statt das entstehende CO laufend abzupumpen und so ein Vakuum während der Reaktion aufrecht zu erhalten, kann man es durch einen N_2 -Strom unter 1 atm dauernd abtransportieren und so ebenfalls für einen geringen CO-Partialdruck sorgen. Das Spülgas reagiert dann mit dem Uran, und man erhält unter gewissen Bedingungen das stabilere UN, siehe Tabelle 2.

Es ist hier nicht der Platz, auf Vor- oder Nachteile der einen oder anderen Methode oder auf ihre Kombination zur Herstellung von Karbonitriden einzugehen /6/. Diese Verfahren sollen nur nochmals deutlich machen, daß von den Herstellungsprozessen her mit starken Verunreinigungen des MC durch Sauerstoff und Stickstoff zu rechnen ist, da es aus kinetischen Gründen aufwendig werden kann, die Reaktionen vollständig ablaufen zu lassen.

3.2 Das quarternäre System U-Pu-C-O

Dieses System ist die natürliche Erweiterung des U-Pu-C Systems aufgrund des Karboreduktionsprozesses A. Es kann in der Zukunft eine wichtige Rolle für karbidische Kernbrennstoffe spielen und sollte daher sehr gut bekannt sein. Bis jetzt sind nur seine ternären Randsysteme teilweise untersucht.

Das System läßt sich in die folgenden vier ternären Teilsysteme zerlegen:



von denen die ersten beiden mit Fig.1 und Fig.5 bereits erörtert worden sind. Über das dritte und vierte ternäre System liegen genügend Arbeiten vor, um die Phasenverhältnisse in der Gegend der MX-Phase anzugeben.

Fig.8 zeigt das System U-C-O bei 1700°C /7/. Die Grenzen des Einphasenbereiches der MX-Phase ($X = (1-x_1)\text{C} + x_1\text{O}$) sind einigermaßen sicher bekannt. Danach kann UC maximal 35 m/o UO in Lösung nehmen. Bei tieferen Temperaturen schrumpft aber das Einphasenfeld wieder auf eine dünne Linie zusammen, die strichliert eingezeichnet ist. Die Phasenverhältnisse, die mit der $\alpha\text{-UC}_2$ -Phase zusammenhängen, müssen bislang noch als hypothetisch betrachtet werden. In Fig.8 ist angenommen, daß $\alpha\text{-UC}_2$ eine gewisse Löslichkeit für Sauerstoff besitzt, jedoch ist es noch nicht sicher, wie groß diese ist.

Für unsere Zwecke sind folgende Tatsachen wesentlich: Das Einphasengebiet MX zwischen UC und dem Punkt D grenzt nach der U-Seite an das Zweiphasengebiet $\{U\} + \langle \text{U}(\text{C},\text{O}) \rangle$, in dem flüssiges Uran auftritt, und nach der C-O-Seite hin im wesentlichen an die beiden Zweiphasengebiete $\langle \text{U}(\text{C},\text{O}) \rangle + \langle \text{U}_2\text{C}_3 \rangle$ und $\langle \text{U}(\text{C},\text{O}) \rangle + \langle \text{UO}_2 \rangle$.

Sowohl U_2C_3 als auch UO_2 sind vom Standpunkt der Kompatibilität mit dem Hüllmaterial harmlos und es erscheint lohnend, derartige zweiphasige Strukturen auf ihr Verhalten im Reaktor hin zu untersuchen.

Das System Pu-C-O /8/, siehe Fig.9, ist dem U-C-O System sehr ähnlich, wie nach Ziffer 3, Grund iv) zu erwarten ist. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß PuC erheblich mehr PuO, nämlich bis 65 m/o, lösen kann als UC. Da im System Pu-C bis 1600°C keine PuC_2 -Phase auftritt, ist die $\text{Pu}(\text{C},\text{O})$ -Phase im wesentlichen entweder im Gleichgewicht mit Pu_2C_3 oder mit Pu_2O_3 . Diese

beiden Phasen dürften nur sehr geringe gegenseitige Löslichkeit besitzen, da sie verschiedene Strukturen haben.

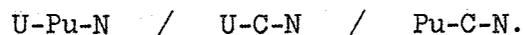
Das Einphasenfeld $\text{Pu}(\text{C},\text{O})$ zwischen PuC und dem Punkt D in Fig.9 wird wie beim U-C-O-System ebenfalls bei niedrigeren Temperaturen zu einer Strichphase.

Das quaternäre System U-Pu-C-O läßt sich nicht mehr in einer Ebene darstellen. In Fig.10 ist daher die Photographie eines Raummodelles zu sehen. Man blickt in das Innere eines Tetraeders, dessen vier Begrenzungsflächen aus den obengenannten vier ternären isothermen Schnitten entsprechend den Fig. 1, 5, 8 und 9 bestehen. Die für unsere Zwecke interessanten Phasenfelder in der direkten Umgebung der MX-Phase sind durch Schraffuren hervorgehoben. Die vom Betrachter abgewandte Ecke des Tetraeders ist die Kohlenstoffecke. Der Existenzbereich der MX-Phase (starke Schraffur) läßt sich leicht in Gedanken im Inneren des Tetraeders als dünnes keilförmiges Volumen ergänzen. Im Vordergrund grenzt an den MX-Phasenraum die flüssige Metallphase, die an Sauerstoff und Kohlenstoff gesättigt ist und im Reaktorbetrieb möglichst vermieden werden sollte. Gegen die Kohlenstoffecke zu grenzen an den MX-Phasenraum die Zwei- und Dreiphasenräume, die neben der MX-Phase M_2C_3 und MO_2 bzw. Pu_2O_3 enthalten. Die genaue Abgrenzung dieser Mehrphasenräume gegeneinander läßt sich ohne eingehendere experimentelle Untersuchungen am quaternären System kaum angeben. Da aber keine neuen Phasen auftreten können, liegen die Dinge doch verhältnismäßig einfach.

Ein weiterer wesentlicher Punkt, der durch Experimente geklärt werden muß, ist die Frage der Plutonium-Verteilung auf die verschiedenen Phasen. Denn es ist - wie beim System U-Pu-C ausführlicher dargelegt - natürlich auch im quaternären System mit Pu-Segregationen zu rechnen.

3.3 Das quaternäre System U-Pu-C-N

Neben dem schon bekannten System U-Pu-C treten hier als neue ternäre Teilsysteme auf:



Da im System Pu-N die MX-Phase PuN das höchste Nitrid ist und im System U-N höhere Nitride als UN nur bei tieferen Temperaturen bzw. relativ hohen N_2 -Partialdrücken auftreten, werden die Phasenverhältnisse auch hier wieder einfach,

wenn man sich auf die für Reaktoranwendungen interessanten Zusammensetzungen sowie Druck- und Temperatur-Bedingungen beschränkt.

UN, UC, PuN und PuC sind alle durchgehend ineinander löslich und das in Fig.11 gezeigte ternäre System U-C-N /9,10/ zeigt die MX-Phase auf der einen Seite wie üblich im Gleichgewicht mit dem flüssigen Metall und auf der anderen Seite zwischen UC und dem Punkt A im Gleichgewicht mit U_2C_3 bzw. UC_2 . Zwischen Punkt A und UN besteht Gleichgewicht mit freiem Kohlenstoff. Aus Gründen der Kompatibilität zwischen Brennstoff und Hülle wird man daher Karbonitride mit einem UN-Gehalt bevorzugen, der unterhalb 20 m/o liegt. Andernfalls besteht die Gefahr, daß freier Kohlenstoff ausgeschieden wird, wenn sich der Stickstoffgehalt in der MX-Phase aus irgendwelchen Gründen erhöht.

Das System Pu-C-N /10/ ist ähnlich der Fig.11. Bis $1600^\circ C$ fehlt die PuC_2 -Phase und der Punkt B, der in Fig.11 bei etwa 10 m/o UN liegt, ist im System Pu-C-N bis etwa 75 m/o PuN nach der PuN-Seite verschoben.

Eine räumliche Darstellung des quaternären Systems U-Pu-C-N als isothermer Schnitt bei $1600^\circ C$ ist in Fig.12 zu sehen. Die vom Betrachter entfernte Ecke des Tetraeders ist wieder wie in Fig.10 die C-Ecke. Das Volumen des Einphasendiagrammes der MX-Phase läßt sich in Fig.12 leicht in Gedanken als dünne quadratische Scheibe ergänzen, die zwischen den binären Randverbindungen UN-PuN-Pu-C-UC aufgespannt ist.

Aus Kompatibilitätsgründen dürften mögliche Kernbrennstoffe im Zweiphasenraum $MX + M_2C_3$ bei kleinen Stickstoffkonzentrationen liegen. Wie in den Systemen U-Pu-C und U-Pu-C-O treten auch hier Segregationsprobleme für die Verteilung des Pu in mehrphasigen Strukturen auf.

3.4 Das quaternäre System U-C-O-N

Bei der in Ziffer 3.1.3 kurz erwähnten Methode (B) zur Herstellung von Nitriden über die Karboreduktion von UO_2 kommen die vier Komponenten U, C, O und N ins Spiel. Dieses quaternäre System wurde deshalb schon im Hinblick auf die Reaktion B, siehe Fig.7, theoretisch und experimentell untersucht /11,6/. Kürzlich wurde eine Arbeit über die Phasenbeziehungen in diesem System im Bereich niedriger Stickstoffkonzentrationen veröffentlicht /12/. Eine detaillierte Diskussion

der dabei gefundenen Phasenbeziehungen würde den hier gegebenen Rahmen überschreiten. Die für Kernbrennstoffe wesentlichen Züge des Systems lassen sich zudem bequem an dem in Fig.13 photographierten Raummodell des Konzentrations-tetraeders überblicken.

Man blickt wieder in das Innere des Tetraeders. Diesmal ist aber im Gegensatz zu den Fig.10 und 12 die vom Betrachter entfernte Ecke des Tetraeders die Uran-Ecke. Da das ternäre System O-C-N hier bedeutungslos ist, wurde es als die offene Fläche des Tetraeders benutzt. Ein Vergleich von Fig.8 mit Fig.13 zeigt, daß das U-C-O-System seitenvertauscht als Bodenfläche des Tetraeders in Fig.12 auftritt. Die rechte Seitenfläche wird durch das ternäre System U-C-N, siehe Fig.11, gebildet. Die linke Seitenfläche wird durch das U-O-N-System gebildet, das nur insofern Bedeutung hat, als UN eine geringe Löslichkeit von ca. 6 m/o für UO aufweist.

Der schwarz gekennzeichnete Rand des Existenzbereiches der MX-Phase läßt sich wieder in Gedanken zum vollständigen keilförmigen Volumen im Inneren des Tetraeders ergänzen. Nach der U-Ecke hin ist die MX-Phase wie in allen anderen Fällen im Gleichgewicht mit flüssigem Uran, das an O, C und N gesättigt ist. Es gibt dabei einen Zweiphasenraum, in dem UX ($X = C_x + N_2 + O$) mit flüssigem Uran zusammen vorkommt und einen Dreiphasenraum, wo als weitere Phase noch UO_2 auftritt. Die Abschlußflächen dieser Mehrphasenräume am Boden des Tetraeders sind mit $\{ \} + D + UO_2$ bzw. mit $\{ \} + U (C,O)$ bezeichnet.

In Fig.14 ist nochmals der Schnitt UO-UN-UC durch das Tetraeder von Fig.13 herausgezeichnet. Er zeigt wie die Abschlußkante des UX-Einphasenbereiches an den Dreiphasenraum $\langle UX \rangle + \langle U \rangle + \langle UO_2 \rangle$ stößt. Die für Kernbrennstoffe interessanten Zusammensetzungen dieses Systems dürften im wesentlichen bei kleinen Stickstoffgehalten liegen in der Nähe der Bodenfläche des Tetraeders Fig.13 und bei Sauerstoffgehalten, die weniger als 35 m/o UO entsprechen. Der Kohlenstoffgehalt sollte so groß sein, daß die Zusammensetzungen in Fig.13 noch vor der durch Fig.14 definierten Ebene im Tetraeder liegen, so daß neben der UX-Phase noch UO_2 bzw. U_2C_3 auftritt.

Dies bedeutet, eine Verunreinigung von einigen wenigen Prozent Stickstoff im System U-C-O ändert an den Phasenbeziehungen in diesem System, die für Kernbrennstoffe interessant sind, nichts wesentliches. Dies ist recht bedeutungsvoll.

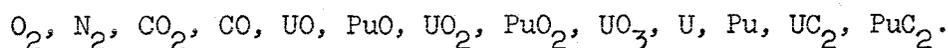
3.5 Das quinäre System U-Pu-C-O-N

Dieses System umfaßt schließlich alle bei der industriellen Herstellung von karbidischen Kernbrennstoffen für schnelle Brüter auftretenden Stoffkomponenten. Es läßt sich für unsere Zwecke am bequemsten anhand der beiden quaternären Systeme U-C-O-N, siehe oben Fig.13 und 14, und Pu-C-O-N diskutieren. Wegen der engen Verwandtschaft dieser beiden Systeme kann auf eine gesonderte Darstellung des Systems Pu-C-O-N in diesem Rahmen verzichtet werden.

Der wesentliche Unterschied zum System U-C-O-N unterhalb 1600°C besteht für Pu-C-O-N in einem ausgedehnten Einphasenraum für die PuX-Phase. In Fig.15 ist der zu Fig.14 analoge isotherme Schnitt durch das Konzentrationstetraeder von Pu-C-O-N bei etwa 1600°C schematisch dargestellt. Sowohl PuC als auch PuN können mehr PuO lösen als die entsprechenden Uran-Verbindungen in Fig.14. Im übrigen sollte es keine für die Phasenfelder in der Umgebung der MX-Phase wesentlichen Änderungen geben. Da in den Kernbrennstoffen ohnehin nicht mehr als 20 % des Uran durch Pu ersetzt wird, kann man zur ersten Orientierung für Kernbrennstoffe bequem von den Verhältnissen nach Fig.13 ausgehen. Man wird aber wiederum damit rechnen müssen, daß bei mehrphasigen Strukturen der Plutoniumgehalt in den einzelnen Phasen nicht gleich ist, wie dies schon bei den Systemen U-Pu-C und U-Pu-C-O betont wurde.

4. Dampfdrucke

Über dem quinären System U-Pu-C-O-N sind folgende Moleküle in der Dampfphase zu erwarten:



Je nach Temperatur und Zusammensetzung verschwinden die Partialdrucke eines erheblichen Teiles dieser Moleküle bzw. sind vernachlässigbar. Abgesehen von den Zusammensetzungen, die ausgesprochen reich an Plutonium sind, kommen unterhalb etwa 1400°C kaum Moleküle in der Gasphase vor, die Uran oder Plutonium enthalten. Bis zu dieser Temperatur etwa reicht der Temperaturbereich der sog. Zersetzungsdrucke, in dem vorwiegend O_2 , N_2 , CO_2 und CO in der Gasphase auftreten. Bei den reinen Nitriden reicht dieses Gebiet allerdings bis zum Schmelzpunkt, der nur unter $p_{\text{N}_2} = 2,5 \text{ atm (UN)}$ bzw. $p_{\text{N}} \sim 50 \text{ atm (PuN)}$ existiert.

Bei geringerem Druck tritt schon bei tieferen Temperaturen Zersetzung in $\{M\}$ und (N_2) auf.

Oberhalb etwa 1400°C treten dann zu den Metalloidmolekülen noch die metallhaltigen Moleküle hinzu bzw. bei den Zusammensetzungen, wo die Partialdrucke von O_2 , N_2 , CO_2 und CO vernachlässigbar sind, enthält die Dampfphase dann nur die metallhaltigen Moleküle.

Allgemein läßt sich sagen, daß mit Ausnahme der Randsysteme U-O, Pu-O, U-C, U-N, Pu-N, die Dampfdrucke und Zersetzungsdrucke selbst in den ternären und quaternären Teilsystemen des quinären Systems bis auf geringe und oft wenig verlässliche Ausnahmen noch nicht untersucht worden sind.

Prinzipiell ließen sich diese Drucke thermodynamisch berechnen. Da jedoch die Aktivitäten in den Mischphasen nicht bekannt sind, bleibt für eine erste Abschätzung nur das Modell der idealen Lösung und dies kann bei den Dampfdruckenergebnisse liefern, die um Größenordnungen falsch sein können, siehe unten.

4.1 Dampfdruck metallhaltiger Moleküle

Der U- und Pu-Dampfdruck ist nur über den binären Systemen U-C, Pu-C und Pu-O bekannt. Es fehlen Experimente vor allem für die Systeme U-Pu-C und U-Pu-C-O.

In Fig.16 sind die gemessenen Dampfdrucke von U, Pu und PuO, UC_2 verschiedener Autoren als Funktion der Temperatur für verschiedene Zusammensetzungen dargestellt. Es ist zu beachten, daß die den U-Dampfdrucken entsprechenden Pu-Dampfdrucke etwa um den Faktor 10^4 (!) höher sind. Der Möglichkeit, daß bei hohen Temperaturen aus Mischphasen (festen Lösungen) das Plutonium unter geeigneten Bedingungen bevorzugt verdampft, ist daher einige Aufmerksamkeit zu schenken.

Wie schon oben erwähnt, gibt es über ternäre Systeme noch keine verlässlichen Angaben zu den Dampfdrucken metallhaltiger Moleküle.

Im System Pu-C-O sind einige Messungen mit der Langmuir-Methode gemacht worden /8/. Es ist kennzeichnend für den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse, daß für eine Zusammensetzung $PuC_{0,5}O_{0,5}$ sich der experimentell bestimmte ($p_{Pu} \sim 10^{-5}$ Torr) und der berechnete Druck ($p_{(Pu)} \sim 10^{-7}$ Torr) um den Faktor 100 unterscheiden.

4.2 Zersetzungsdruclce von CO und N₂

Die O₂-Partialdrucke über den Systemen UO₂-U₃O₈, Pu₂O₃-PuO₂ und den Mischoxiden MO_{2+x} sind gut bekannt.

Die CO-Drucke über U-C-O und Pu-C-O sind mehrfach untersucht worden, jedoch liegen noch keine Angaben für das quaternäre System U-Pu-C-O vor. In den beiden ternären Systemen hat man bei 1600°C je nach Zusammensetzung in der Gegend der MX-Phase CO-Drucke von 0,1 Torr $\lesssim p_{(CO)} \lesssim 10$ Torr.

Die Stickstoffgleichgewichtsdrucke über den Uran-Karbonitriden sind untersucht worden /6,13/, jedoch gibt es Unterschiede in den Ergebnissen, die vielleicht mit der Verteilung von Kohlenstoff und Stickstoff in der Mischphase U (C,N) zusammenhängen können. Der Gleichgewichtsdruck $p_{(N_2)}$ über U (C,N) als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung ist in Fig.17 dargestellt. Die obere Kurvenschar gilt für das Karbonitrid im Gleichgewicht mit freiem Kohlenstoff /6/. Die untere strichlierte Kurvenschar ist mit dem Modell einer idealen Lösung zwischen UC und UN gerechnet unter Verwendung der bekannten N₂-Gleichgewichtsdrucke für reines UN und gilt für Karbonitride im Gleichgewicht mit flüssigem Uran. Die ausgezogene Kurve bei 1650°C wurde aus Ergebnissen von Leitnaker /13/ rekonstruiert und extrapoliert. Man erkennt, daß die Karbonitride über einem außerordentlich weiten Druckbereich $p_{(N_2)}$ stabil sind. Dieses Verhalten ist mit dem O₂-Druck über den Mischoxiden MO_{2+x} vergleichbar.

Für eine Verwendung als Kernbrennstoff gibt es bei den Karbonitriden möglicherweise das Problem, ein Produkt frei von freiem Kohlenstoff technisch herzustellen, wenn der Stickstoffgehalt einen Anteil von mehr als 20 m/o UN übersteigt. Stickstoffgehalte von wenigen Atomprozent in Karbiden und Oxidkarbiden sollten aber ohne weiteres möglich sein.

5. Zusammenfassung

1. Als Ausgangspunkt für die Entwicklung karbidischer Kernbrennstoffe könnte das quaternäre System U-Pu-C-O dienen. Es ist bis jetzt noch nicht genügend genau bekannt. Insbesondere sind die Phasenbeziehungen zwischen der MX-Phase und MC₂ bei höheren Temperaturen genauer zu untersuchen.

2. Verunreinigungen an Stickstoff bis zu einigen a/o im System U-Pu-C-O sollten dessen Phasenbeziehungen nicht erheblich ändern. Infolge der vielen verwandten Züge in den Randsystemen ist das quinäre System U-Pu-C-O-N in den für Kernbrennstoffe interessanten Bereichen durchaus überblickbar.
3. Aus Gründen der wirtschaftlichen Herstellung und da in einem schnellen Reaktor mit hohem gewünschtem Abbrand ein Brennstoff ohnehin nach relativ kurzer Betriebszeit verunreinigt und mehrphasig ist, erscheint es a priori zweckmäßig, von vornherein "schmutzige", d.h. nicht einphasige Karbide in den Reaktor einzusetzen.
4. Welche genauere Zusammensetzung im System U-Pu-C-O-N einen brauchbaren Kernbrennstoff ergibt, bedarf noch eingehender Untersuchungen: Phasendiagramm-Studien, Dampfdruckmessungen, Kompatibilitätsuntersuchungen, Bestrahlungsverhalten, mechanische Eigenschaften, Wärmeleitfähigkeit.
5. Die CO-Partialdrucke im System U-Pu-C-O liegen in dem interessierenden Bereich der Zusammensetzungen bei 0,1 bis 10 Torr. Die Dampfdrucke der metallhaltigen Moleküle sind praktisch noch nicht bekannt.

Literatur

- /1/ HOLLEY, C.E. jr., STORMS, E.K.: Thermodynamics p.405, Wien IAEA 1967
- /2/ STORMS, E.K.: Thermodynamics p.419, Wien IAEA 1967
- /3/ BUGL, J., BAUER, A.A.: J.Am.Ceram.Soc. 47, 425 (1967)
- /4/ SPEAR, K.E., LEITNAKER, J.M.: ORNL-TM 2106 (1968)
- /5/ POTTER, P.E.: AERE-R 5922 (1968)
- /6/ NAOUMIDIS, A.: Jül. 472-RW (1967)
- /7/ HENRY, J.L. et al.: BMRI 6968 (1967)
- /8/ POTTER, P.E.: Thermodynamics p.337, Wien IAEA 1967
- /9/ EITMEIR, P., KIEFFER, R.: persönl. Mitteilung Oktober 1968, Wien

- /10/ LORENZELLI, R.: CEA-R-3536 (1968)
- /11/ IMOTO, S., STÖCKER, H.J.: Thermodynamics II p.533, Wien IAEA 1965
- /12/ HENRY, J.L. et al.: J.Am.Ceram.Soc. 51, 617 (1968)
- /13/ LEITNAKER, J.M.: Thermodynamics p.317, Wien IAEA 1967

Tabelle 1 Vergleich wichtiger Eigenschaften von oxidischen und karbidischen Kernbrennstoffen

| | Oxide CaF ₂ | MX-Verbindungen (NaCl) Karbide, Nitride ... |
|--|---------------------------|--|
| 1 Spaltstoffdichte | - | + |
| 2 Wärmeleitfähigkeit | - | + |
| 3 kub. Struktur | + | + |
| 4 hoher Schmelzpunkt | + | + |
| 5 chemische Stabilität | + | - |
| 6 bequeme Herstellbarkeit reiner einphasiger Produkte | + | - |
| 7 Bestrahlungsverhalten Schwellen | + | ? (-) |

+ = vorteilhaft

- = von Nachteil

Tabelle 2 Standardwerte der Bildungsenthalpien einiger U- und Pu-Verbindungen

| | $-\Delta H_f 298 \text{ kcal/mol}$ | | $-\Delta H_f 298 \text{ kcal/mol}$ |
|------------------|------------------------------------|-----------------|------------------------------------|
| PuF ₄ | 425 | UF ₄ | 461 |
| PuO ₂ | 252,8 | UO ₂ | 259 |
| PuN | 73 ± 1 | UN | 72 ± 1 |
| PuC | 12 | UC | 23,2 |

Tabelle 3 Binäre Verbindungen $M_a X_b$

| | | | | | |
|--------------------|--------------------|---|----------------------|--------------------|--------------------|
| U 1116 | Pu 640 | U | Pu | U | Pu |
| - | - | - | Pu_3C_2 640 | - | - |
| (UO) | (PuO) | UC 2525 | PuC 1650 | UN 2800 | PuN ~ 2700 |
| - | Pu_2O_3 2050 | U_2C_3 1740 | Pu_2C_3 2000 | U_2N_3 | - |
| UO_2 2800 | PuO_2 2400 | αUC_2 1514-1765 βUC_2 1765-2480 | PuC_2 1650-2200 | UN_{2-x} | - |
| U_4O_9 1130 | - | - | - | - | - |
| U_3O_8 | - | - | - | - | - |
| UO_3 | - | - | - | - | - |
| $\frac{1}{2}(O_2)$ | $\frac{1}{2}(O_2)$ | C | C | $\frac{1}{2}(N_2)$ | $\frac{1}{2}(N_2)$ |

Tabelle 4 Gitterparameter von MX-Verbindungen
(Angaben in Angström)

| X \ M | Pu | U |
|-------|--------------------------------|--------|
| C | 4.984 (4.990) ^{x)} | 4.960 |
| O | (4.949) | (4.92) |
| N | 4.905 | 4.890 |

^{x)} Zahlen in Klammern sind extrapolierte Werte.

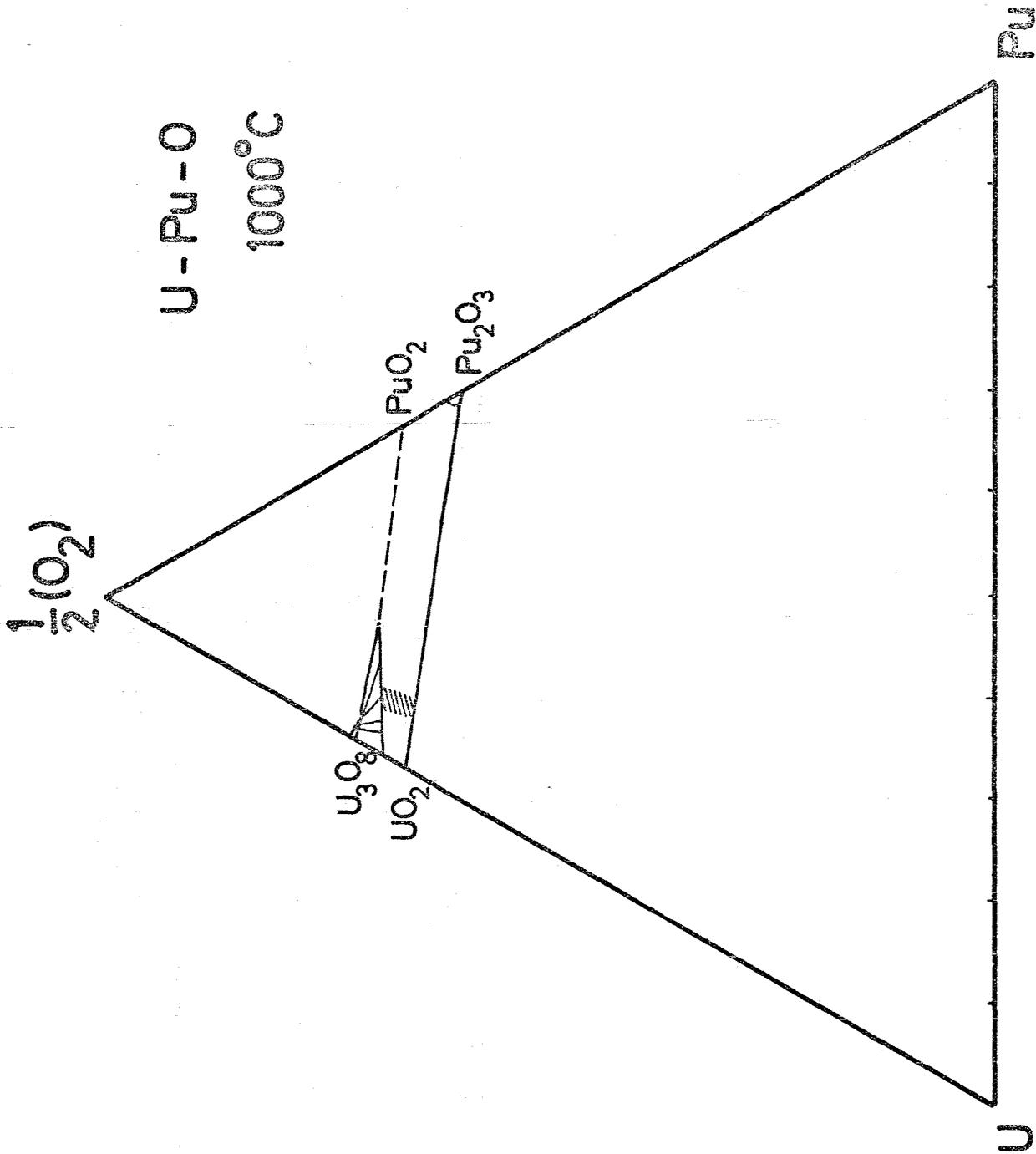


Fig.1 U-Pu-O-Diagramm bei 1000°C

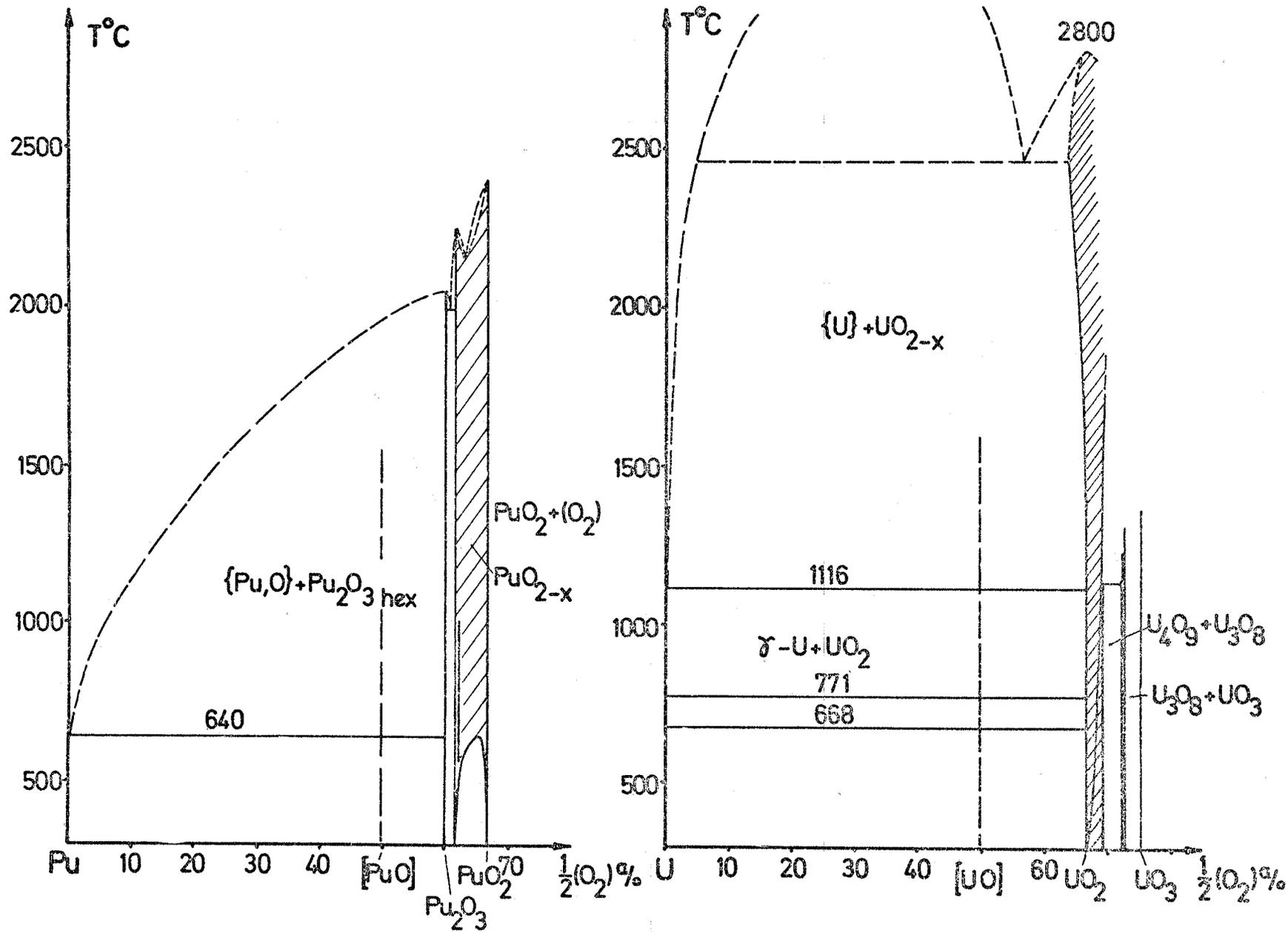


Fig.2 Binäre Randsysteme Pu-O und U-O

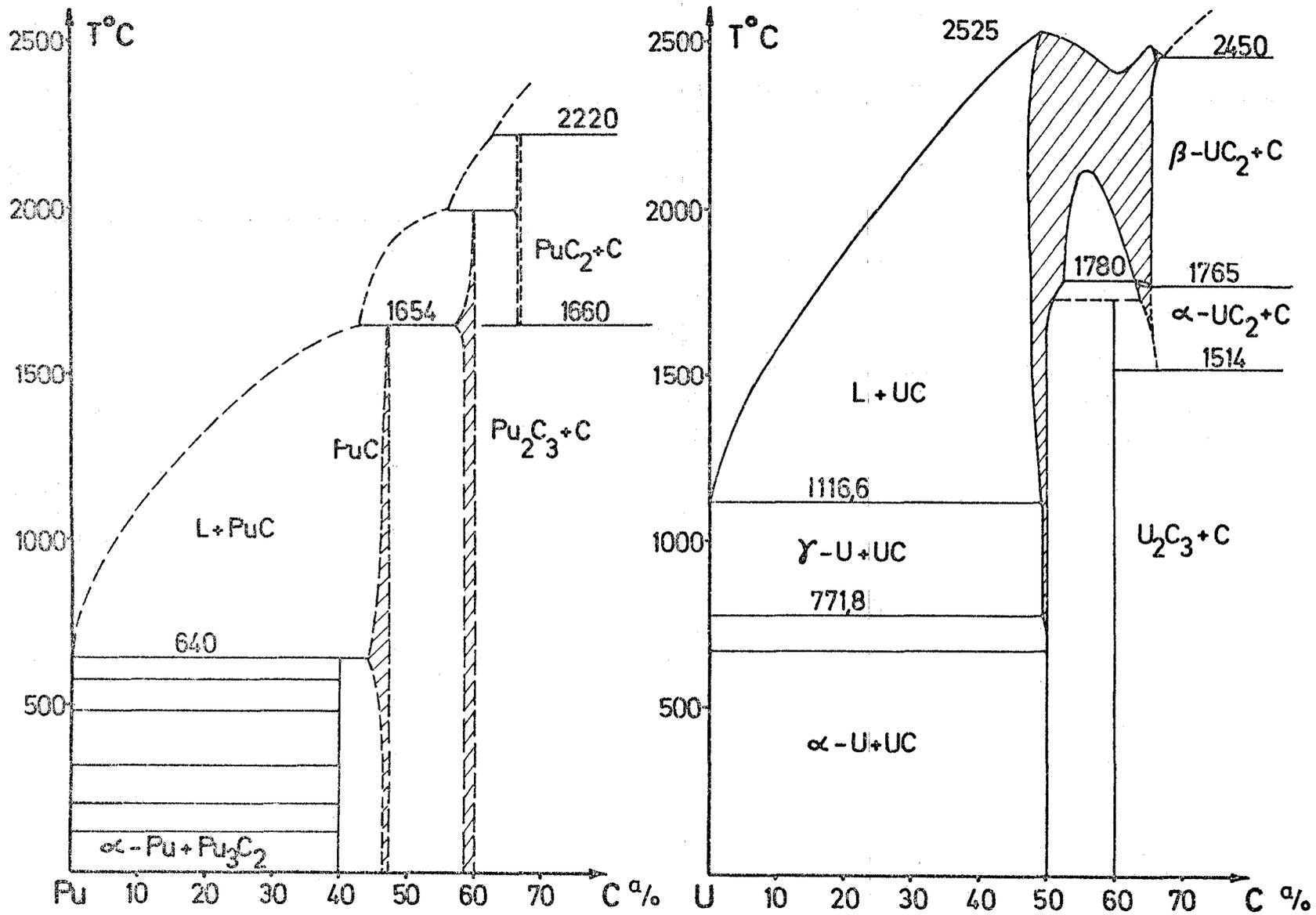


Fig. 3 Binäre Randsysteme Pu-C und U-C

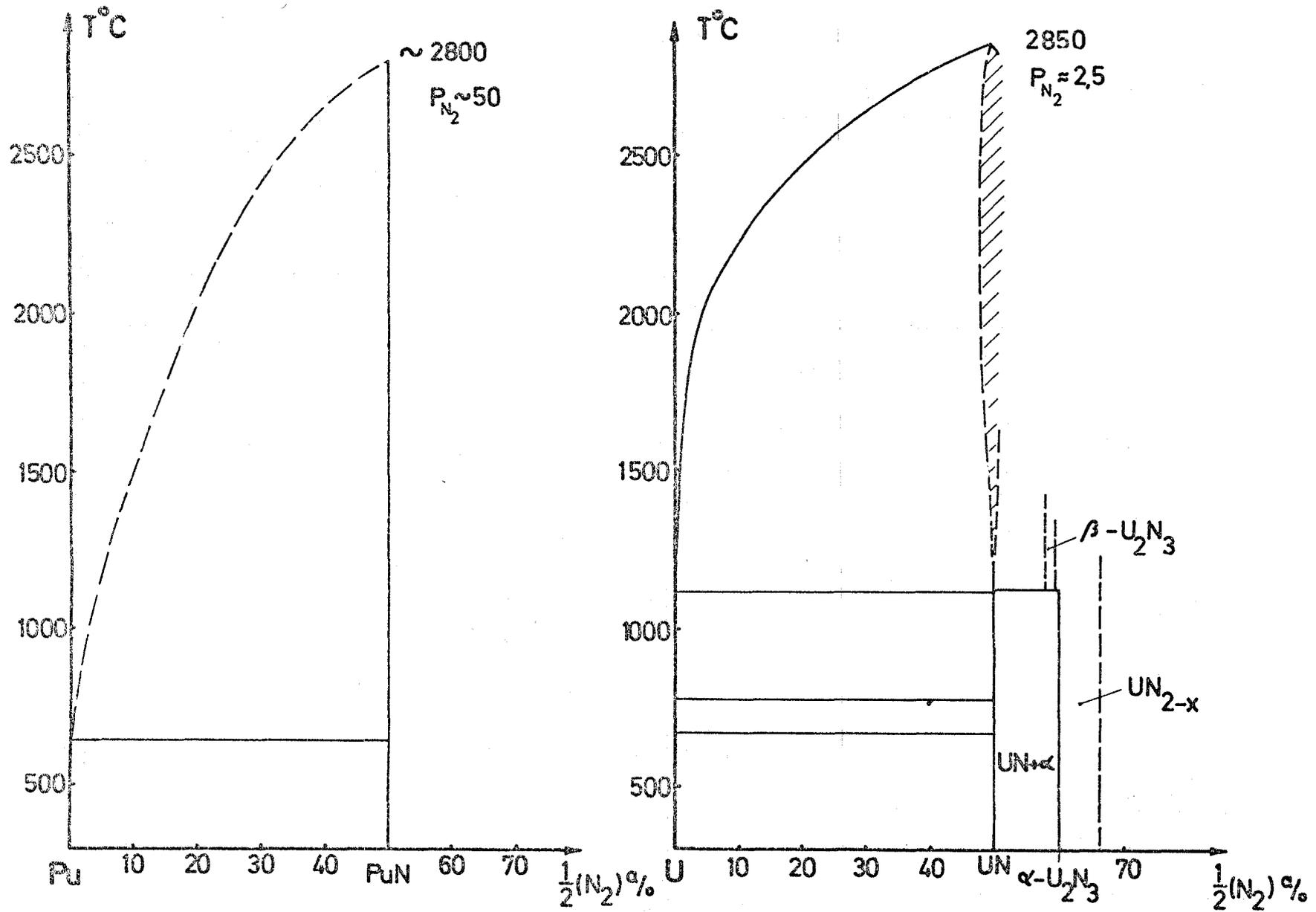


Fig.4 Binäre Randsysteme Pu-N und U-N

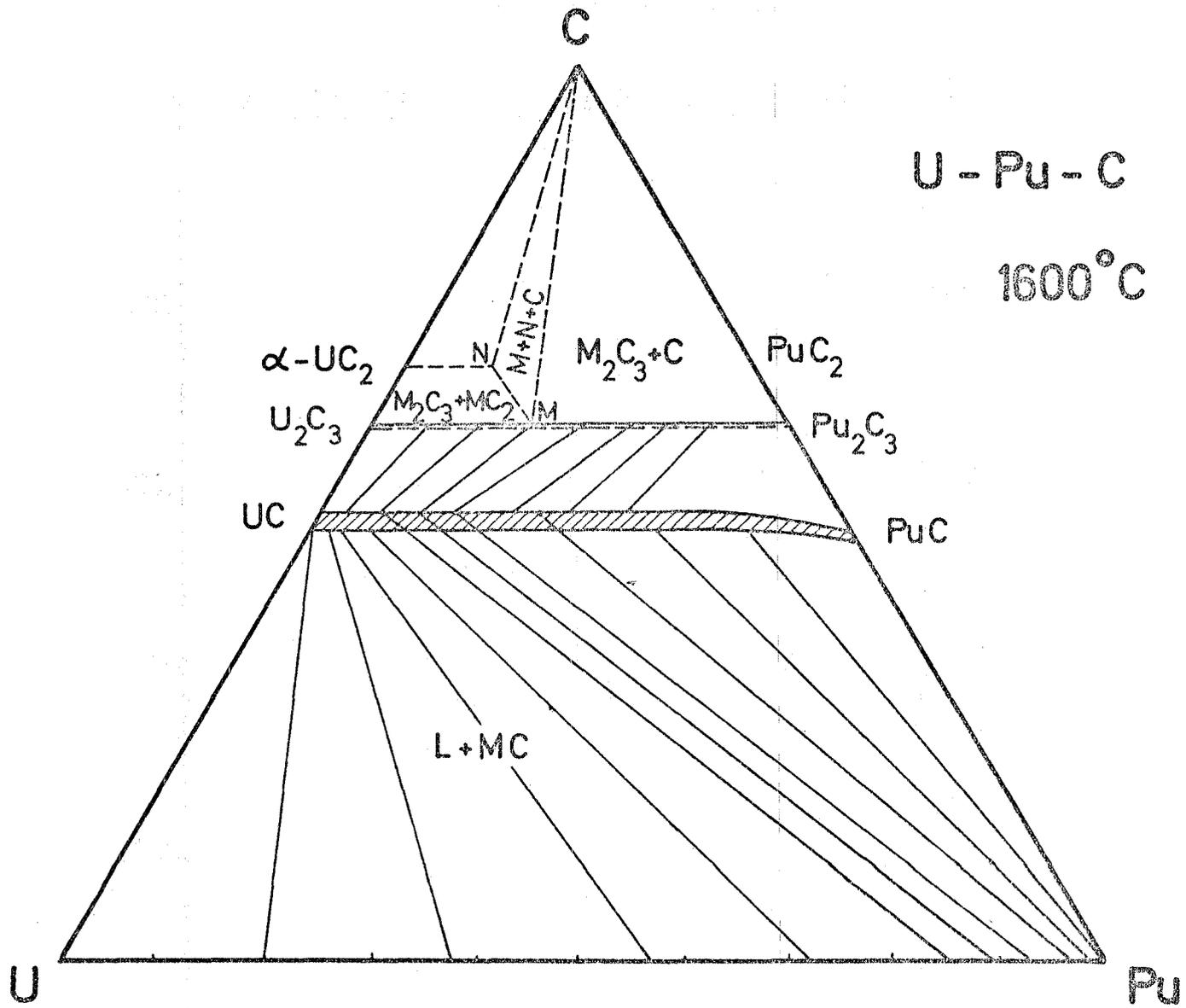


Fig.5 U-Pu-C-Diagramm bei 1600°C

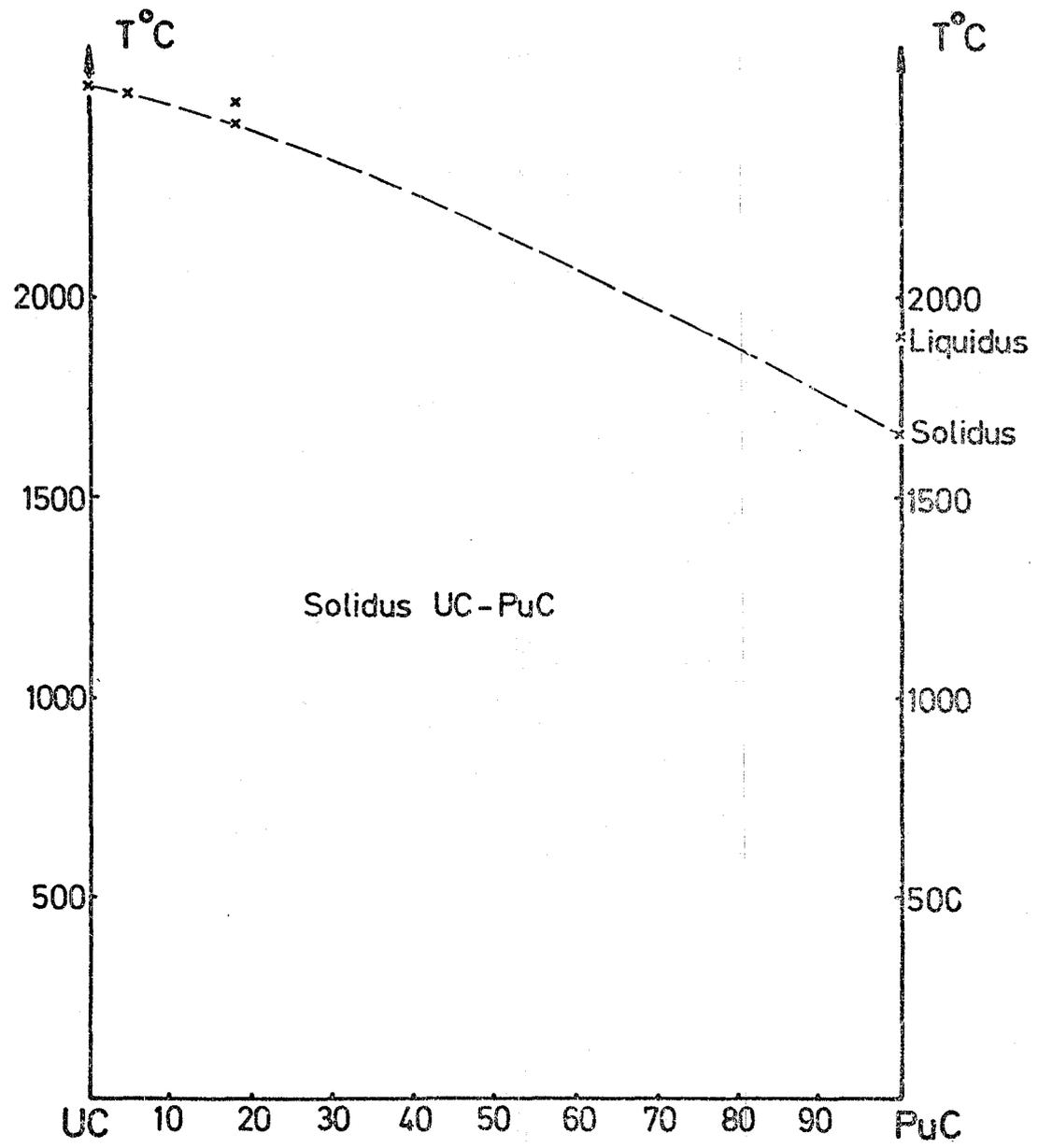


Fig.6 Solidus-Linie für Mischungen UC-PuC:

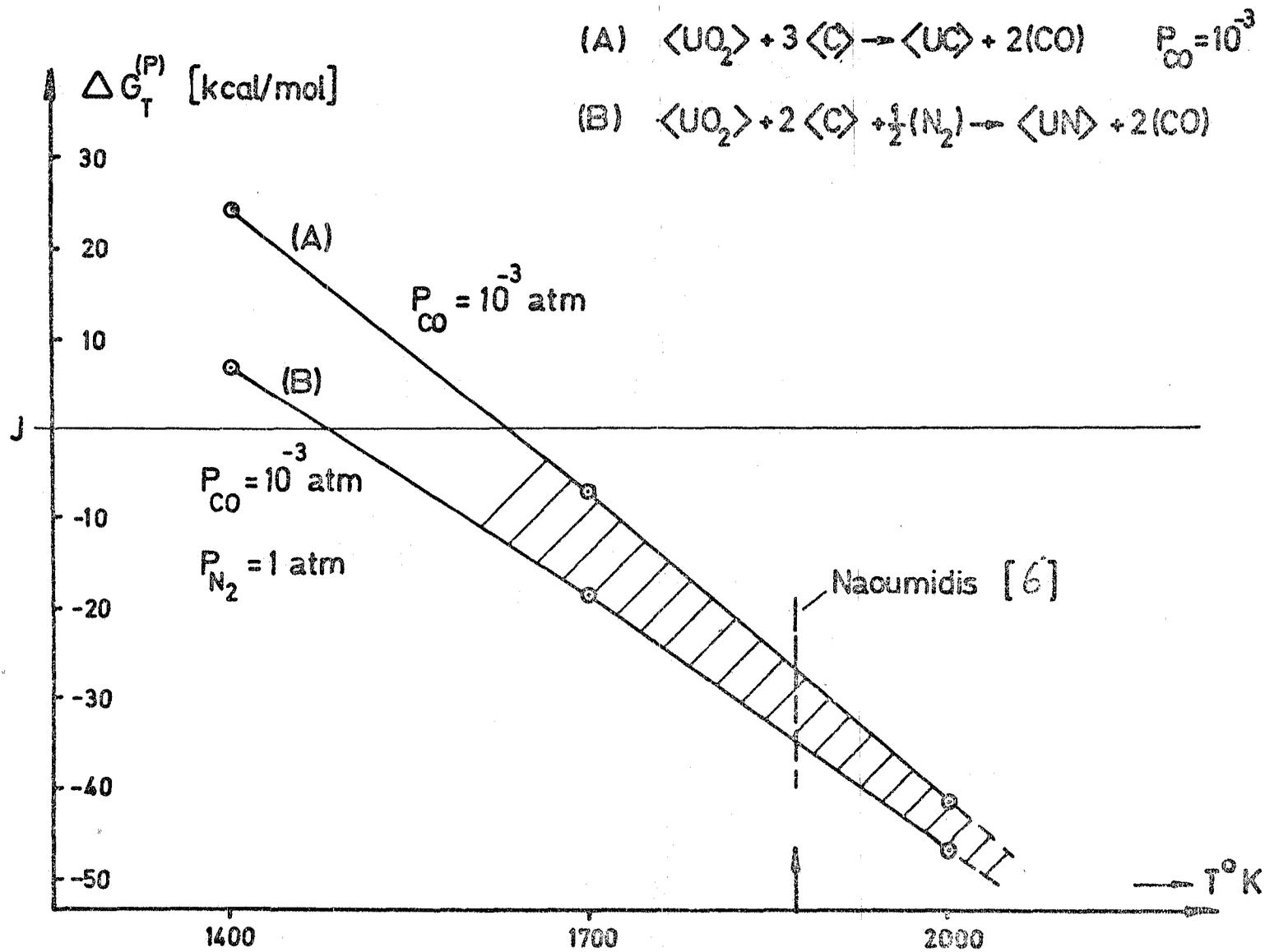


Fig.7 Karboreduktion von UO_2 für zwei verschiedene Methoden A und B (siehe Text)

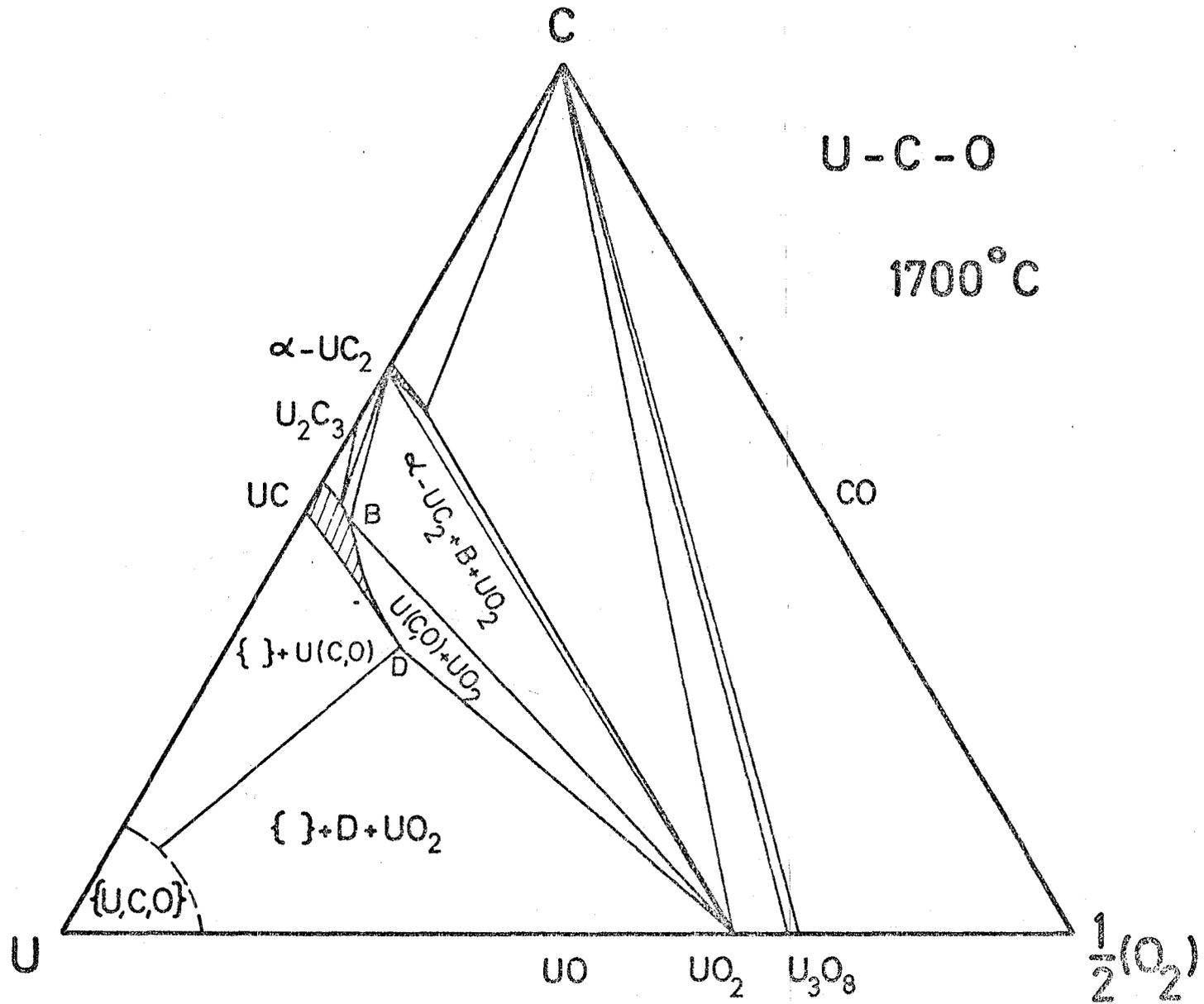


Fig.8 U-C-O-Diagramm bei 1700°C

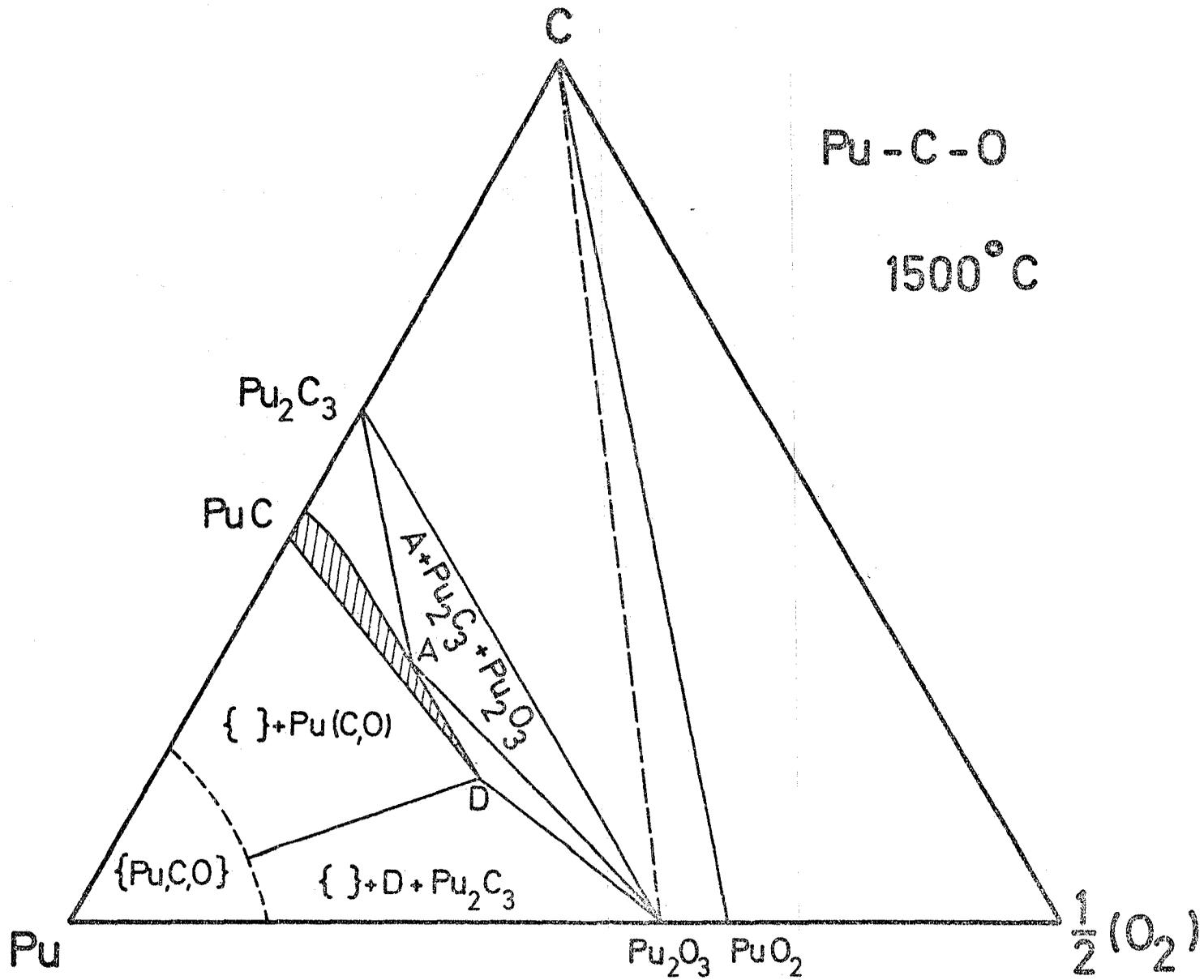


Fig.9 Pu-C-O-Diagramm bei 1500°C

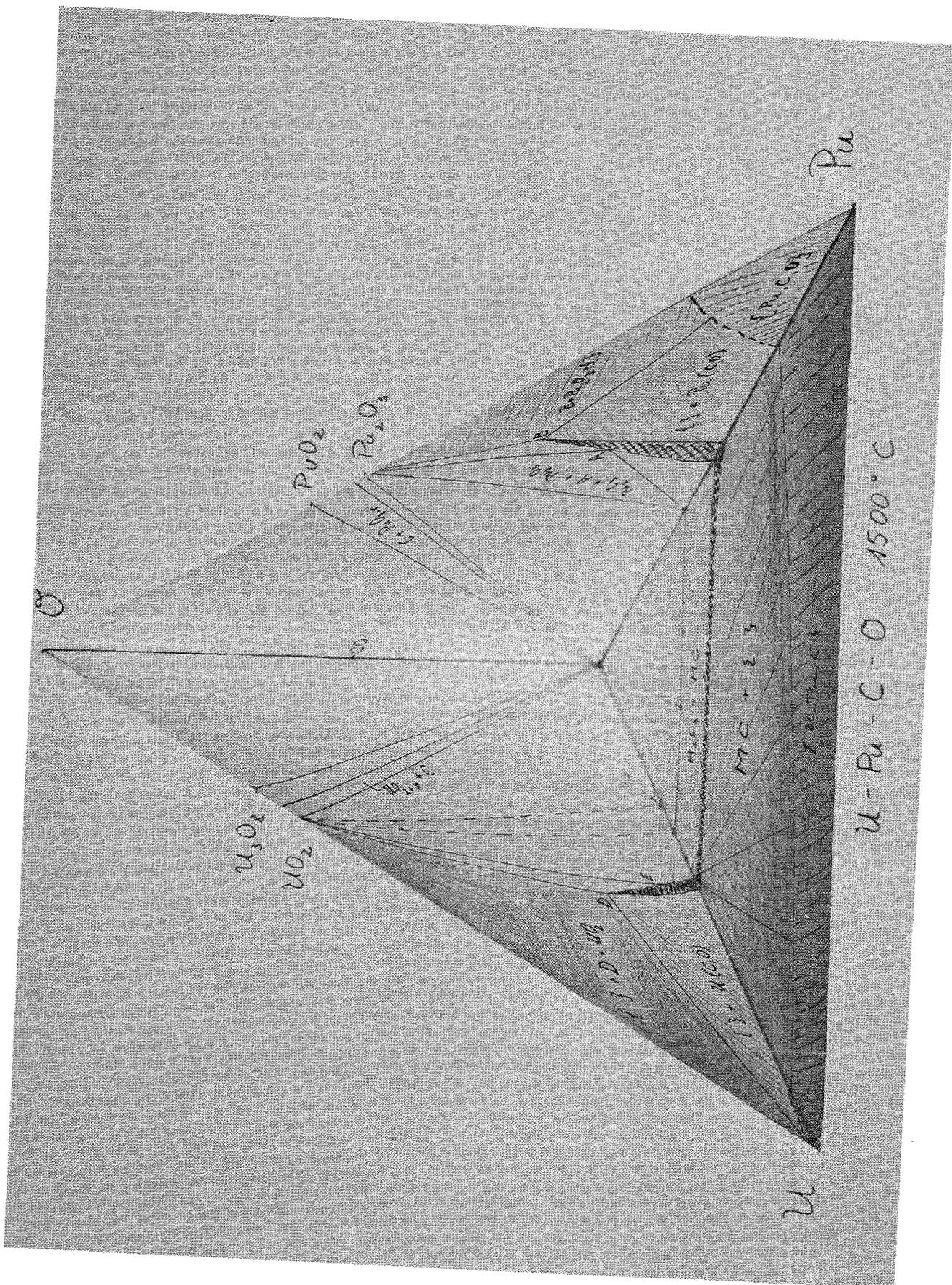


Fig.10 Quaternäres System U-Pu-C-O bei 1500°C

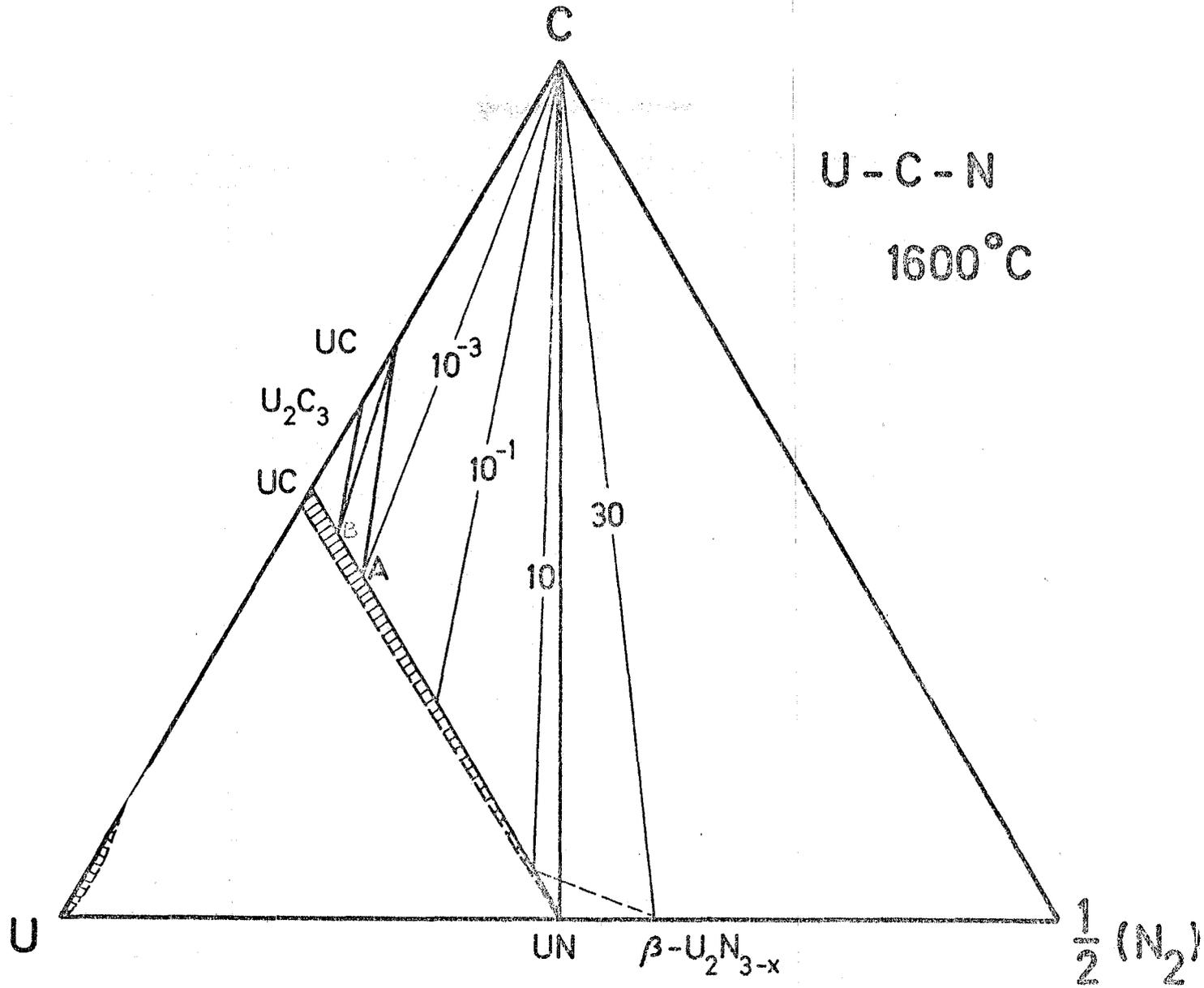


Fig.11 U-C-N-Diagramm bei 1600°C

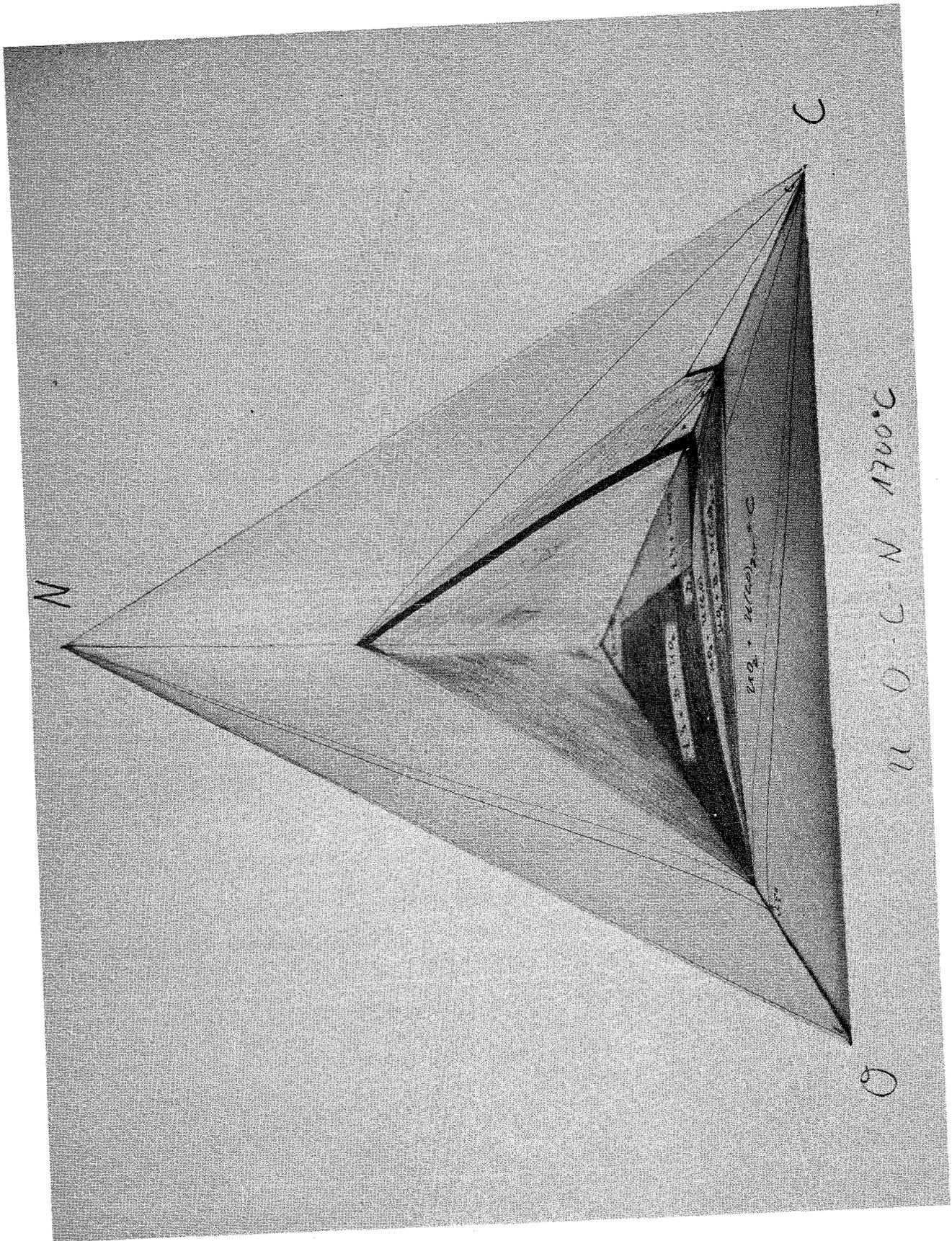


Fig. 13 Quaternäres System U-O-C-N bei 1700°C

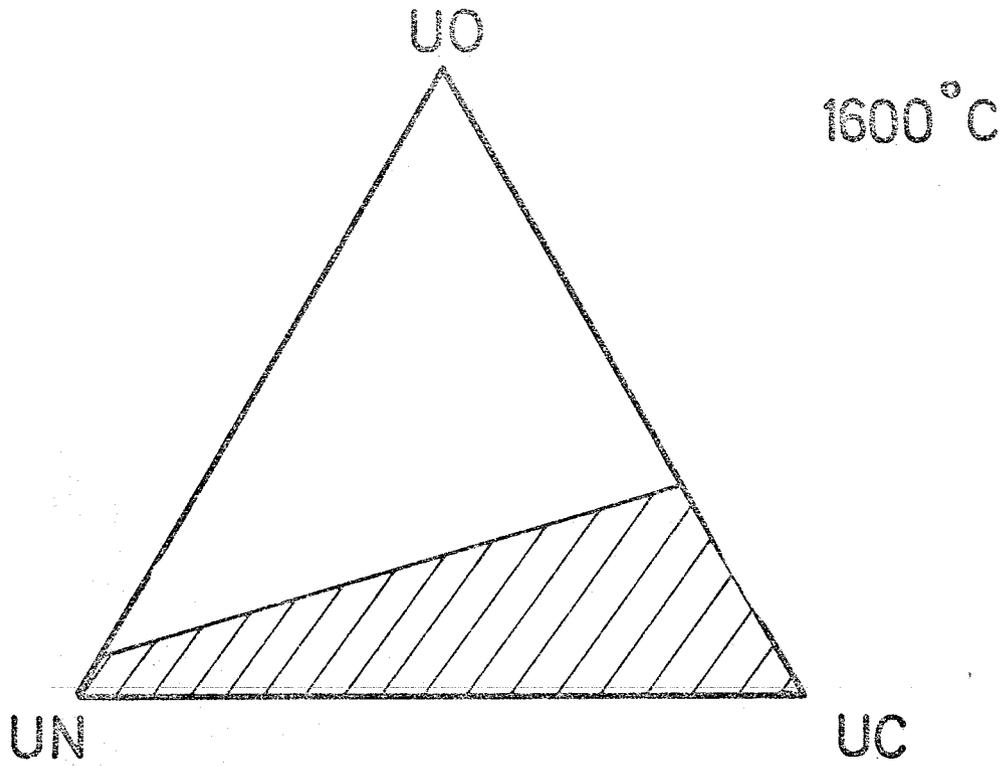


Fig.14 Schnitt UO-UN-UC durch das Tetraeder von U-O-C-N

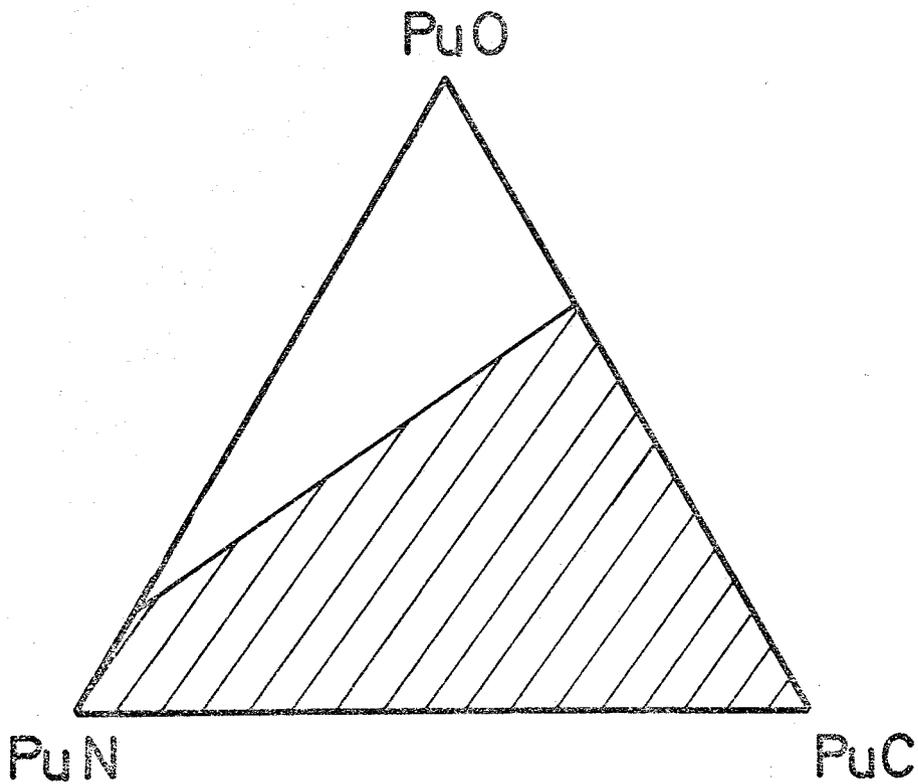


Fig.15 Schnitt PuO-PuN-PuC durch das Tetraeder von Pu-O-C-N

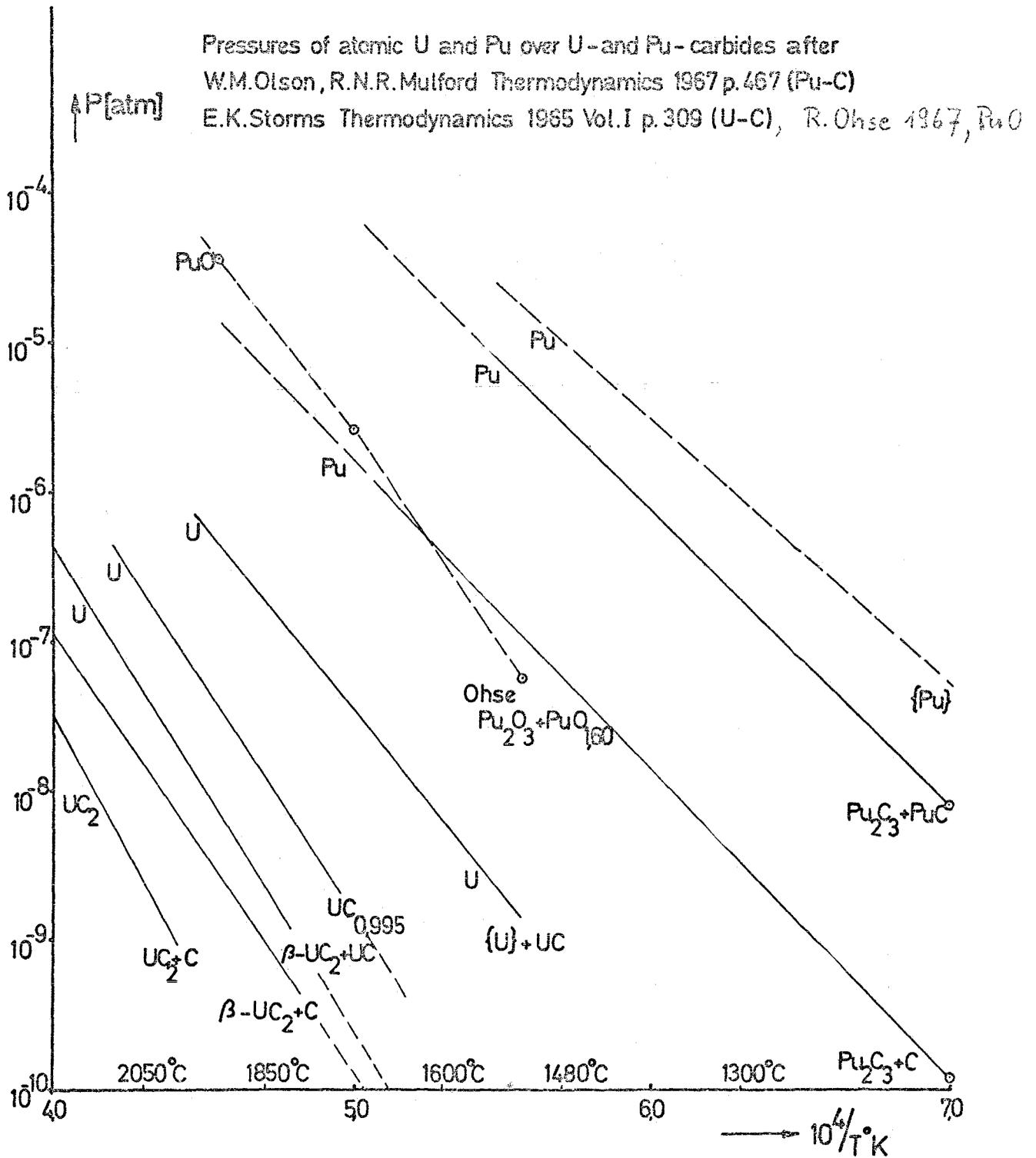


Fig.16 Dampfdrucke als Funktion der Temperatur

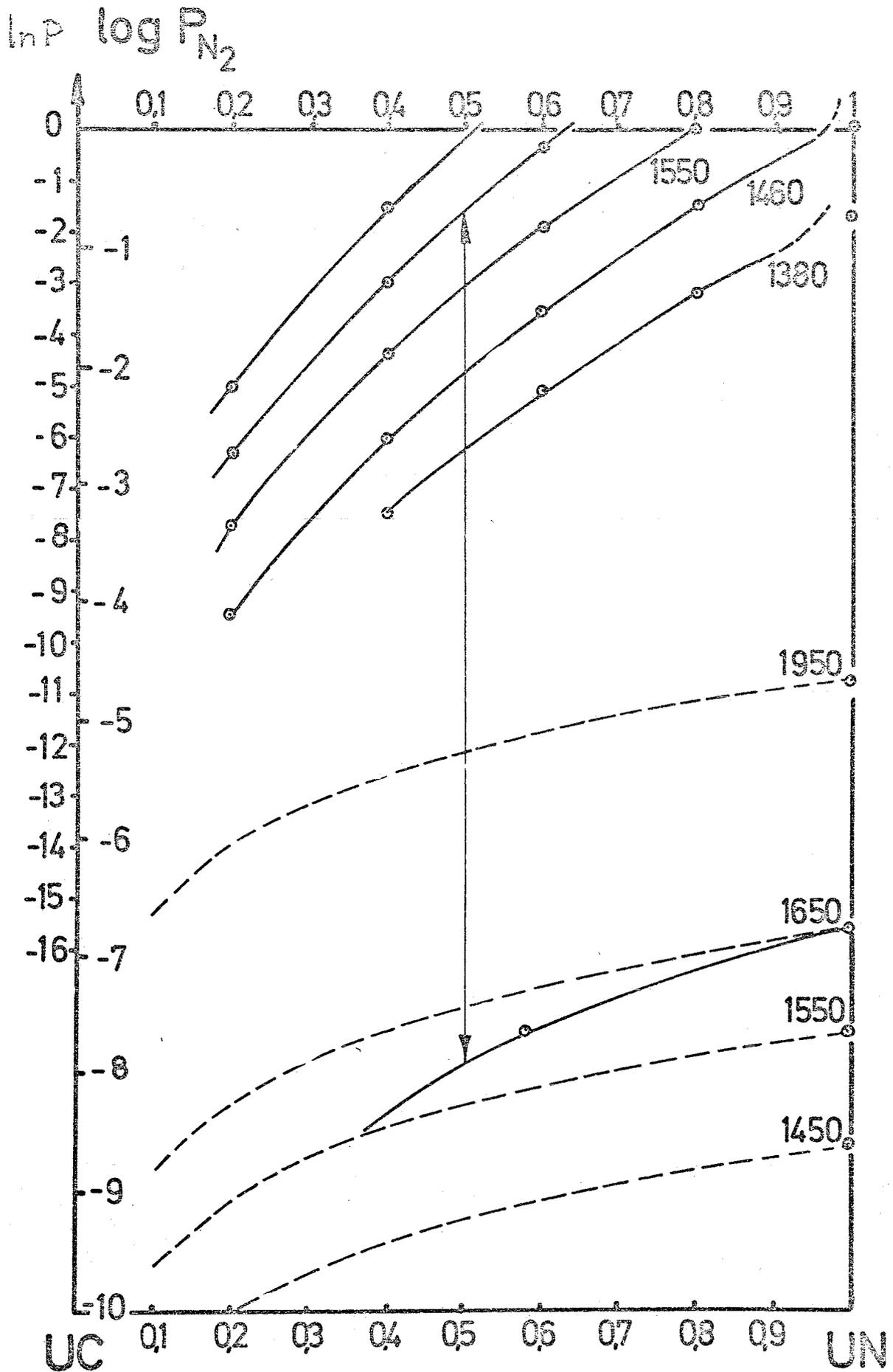


Fig.17 Gleichgewichtsdruck des N_2 über $U(C,N)$

Diskussion

1. Mögliche Verunreinigungen bzw. Zusätze von Stickstoff und Sauerstoff

Es besteht die Meinung, daß vom Materialstandpunkt aus auch größere Gehalte an Stickstoff bzw. Sauerstoff das Materialverhalten des Mischkarbids nicht störend beeinflussen. Allerdings wird darauf hingewiesen, daß bei der Herstellung nur dann ein gleichmäßiges Material erzeugt werden kann, wenn die Sauerstoff- und Stickstoffanteile im Schutzgas der Boxen minimal sind. Vom Phasendiagramm her sind keine Beschränkungen des Stickstoff- oder Sauerstoffgehaltes gegeben. Offen bleibt die Frage nach ungünstigen Effekten unter Bestrahlung, z.B. könnten bei höherem Sauerstoffgehalt unter Bestrahlung spürbare CO-Partialdrucke auftreten.

2. UC₂-Gehalt

Es erhebt sich die Frage, warum sich bei Raumtemperatur in gegossenem Karbid überhaupt UC₂ findet. Offenbar geht die Umwandlung von UC₂ in U₂C₃ und Kohlenstoff sehr träge vor sich. Auch wird möglicherweise UC₂ durch O-Verunreinigungen stabilisiert. Dieses Problem tritt nur bei Ausgangsmaterial auf, das über die Schmelze hergestellt wird. Bei anderen Prozessen, wie z.B. beim Reaktionssintern sind die Temperaturen für die UC₂-Bildung laut Phasendiagramm nicht hoch genug.

III. STOFFLICHE VERÄNDERUNGEN BEIM ABBRAND IM REAKTOR

von

H. Holleck

Inhalt:

1. Charakterisierung des Vielstoffsystems
2. Bedeutung und Möglichkeit der Ermittlung von Spaltproduktreaktionen
 - 2.1 Bedeutung
 - 2.2 Möglichkeit der Ermittlung von Spaltproduktreaktionen
3. Besondere Aspekte bei einem karbidischen Brennstoff
4. Reaktionen in Teilsystemen
5. Stabilität möglicher Phasen des Vielstoffsystems
 - 5.1 Metallische Phasen
 - 5.2 Binäre Karbidphasen
 - 5.3 Ternäre Karbidphasen
6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Literatur

Tabelle 1

Abbildungen 1 bis 18

Diskussion

Die Tatsache, daß pro Kernspaltung im U-Pu-Mischkarbid zwei neue, zum größten Teil feste Elemente entstehen, hat zur Folge, daß sich mit steigendem Abbrand die Zusammensetzung des weitgehend abgeschlossenen Karbidsystems ändert und zwar ist bei 10 % Abbrand, ein Wert der bei schnellen Brutreaktoren angestrebt wird, fast jedes 6. metallische Atom ein Fremdatom. Dadurch können wesentliche Veränderungen innerhalb des Brennstoffes auftreten. Im folgenden wird versucht, diese Problematik für das Karbid herauszustellen. Des weiteren wird über die experimentellen Untersuchungen zu dieser Fragestellung berichtet und auf die wichtigsten offenen Fragen hingewiesen. In dem allgemeinen Rahmen können einzelne Punkte teilweise nur skizziert werden. Das Hauptaugenmerk soll dabei auf die Zusammenhänge und auf wichtige Folgerungen gerichtet sein.

1. Charakterisierung des Vielstoffsystems

Man geht von dem Dreistoffsystem U-Pu-C aus. Mit steigendem Abbrand entsteht durch Pu- und U-Spaltung (vorwiegend Pu-Spaltung) ein Vielstoffsystem, bei welchem das Verhältnis Spaltstoffatome zu Spaltproduktatome vom Abbrand, die genaue Zusammensetzung der Spaltprodukte

1. von der Massenzahl des gespaltenen Isotops
2. von der Energie der Spaltneutronen
3. von der Zeit, nach welcher das System betrachtet wird,

abhängt. Der Kern zerfällt in zwei ungleiche Bruchstücke. Je kleiner die Massenzahl des zu spaltenden Isotops ist, umso kleinerer Massenzahl verschiebt sich das erste Maximum der Ausbeutekurve (Abb.1).

Je höher die Energie der Spaltneutronen ist, umso wahrscheinlicher wird eine Spaltung in Produkte mit gleicher Massenzahl. Dieser Punkt ist für nachstehende Betrachtung nicht wesentlich, da die Konzentrationen in diesem Zwischenbereich sehr gering sind (Abb.2).

Die meisten Spaltprodukte sind infolge Neutronenüberschuß sehr instabil und gehen erst durch β -Zerfall in stabile Isotope über. Die Halbwertszeiten der meisten instabilen Zwischenkerne sind so klein, daß diese bei der Zusammensetzung des Systems für eine erste Näherung keine Rolle spielen. Diese Zusammensetzung wird durch die stabilen oder langlebigen Isotope bestimmt (Abb.3).

Grenzfälle hinsichtlich Langlebigkeit sind das Ru 106, welches mit einer Halbwertszeit von einem Jahr in Pd zerfällt, und Ce 144, welches mit einer Halbwertszeit von 284 Tagen in Nd zerfällt, sowie Zr 95, welches mit einer Halbwertszeit von 65 Tagen über Nb in Mo zerfällt. Da aber Ru und Pd sowie Ce und Nd bezüglich Verbindungsbildung zur selben Gruppe gehören und Zr und Mo je ein C-Atom binden, ist hier auf eine zeitabhängige Trennung verzichtet worden. Die jeweiligen Isobarenausbeuten wurden in Abb.3 dem Ru 106, Ce 144 bzw. Mo 95 zugerechnet. Unwesentlich sind die Zwischenprodukte einer Zerfallsreihe für die Gesamtzusammensetzung. Zu beachten ist die Entstehung eines bestimmten stabilen Spaltproduktes allerdings möglicherweise im Hinblick auf die Art, wie es im Brennstoff vorliegt.

Tabelle 1 zeigt die Häufigkeiten bestimmter Spaltproduktgruppen. Diese Tabelle wird am Ende noch eingehender diskutiert.

2. Bedeutung und Möglichkeit der Ermittlung von Spaltproduktreaktionen

2.1 Bedeutung

Die Spaltprodukte werden bei den im Brennstoff herrschenden Temperaturen von etwa 1500°C im Zentrum und 1000°C in der äußersten Zone mit dem Brennstoff oder untereinander bestimmte Reaktionen eingehen, deren Kenntnis aus mehreren Gründen wesentlich ist. Vier dieser Gründe, welche besonders naheliegend sind, sollen herausgegriffen werden:

- Stöchiometrieverschiebung bzw. Bildung höherer Karbide
Mit den Spaltprodukten wird pro Spaltung ein C-Atom frei. Dieses C-Atom kann entweder von den Spaltprodukten gebunden werden oder den Brennstoff aufkarburieren und so z.B. zu Verträglichkeitsproblemen führen.
- Konstitutionsbedingte Pu-Anreicherung oder Abreicherung
Eine derartige Verschiebung im Pu-Gehalt kann Reaktivitätsänderungen zur Folge haben. Zwei Möglichkeiten sind gegeben:
 - a) Durch Aufkarburierung gelangt man in das Zweiphasenfeld: Monokarbidmischphase + Sesquikarbidmischphase. Dies hat eine Pu-Anreicherung im höheren Karbid zur Folge.

b) An Phasengrenzen von Ausscheidungen kann bei großen Stabilitätsunterschieden entsprechender U- bzw. Pu-Phasen eine Pu-Anreicherung in der einen Phase verbunden mit einer U-Anreicherung in der benachbarten Phase stattfinden.

- Wanderung der festen Spaltprodukte

Es ist naheliegend, daß der Mechanismus der Spaltproduktwanderung von der Art, in welcher die Spaltprodukte vorliegen, abhängt. Z.B. wird sich Pd anders bewegen, wenn es in metallischer Form einerseits oder in einer stabilen Mo-Pd-Verbindung andererseits auftritt.

- Wiederaufbereitung hochabgebrannter Brennelemente

Um verschiedene Verfahren zur Extraktion der Spaltprodukte beurteilen zu können, ist die Kenntnis der Form, in welcher diese vorliegen, erforderlich.

Darüber hinaus wird sich in Zukunft eine große Zahl spezieller Fragen über den Zustand der Spaltprodukte im Brennelement ergeben, da mit steigendem Anfall hochbestrahlter Proben Probleme in den Vordergrund rücken werden, welche bisher vielleicht gar nicht erkannt wurden.

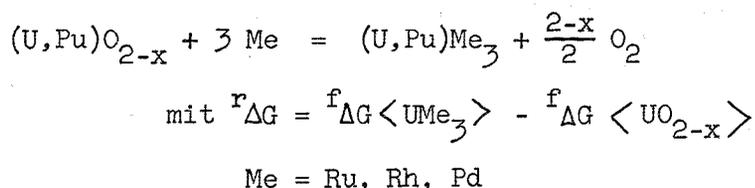
2.2 Möglichkeit der Ermittlung von Spaltproduktreaktionen

Aussagen über Reaktionsmöglichkeiten müssen an unbestrahltem Material gewonnen werden. Man kann aber ein Vielstoffsystem mit mehr als 4 Komponenten mit unserem Vorstellungsvermögen nicht mehr systematisch erfassen. Man kann darüber hinaus im allgemeinen nicht von Phasenverhältnissen in einem n-Stoffsystem auf ein (n+1)-Stoffsystem schließen oder Schnitte herausgreifen. Bestimmte Stabilitätsbetrachtungen und vor allem die Hauptfrage nach dem Einfluß der Spaltprodukte auf den Brennstoff ermöglichen allerdings für eine erste Betrachtung eine Beschränkung auf die Systeme: Spaltbares Atom - Metalloid - Spaltprodukt. Die genauen Phasendiagramme liefern für diejenigen Spaltprodukte, welche sich nicht nennenswert im Brennstoff lösen (z.B. Ruthenium, Molybdän), den Zustand im Brennstoff und die Wirkung auf den Brennstoff. Bei einem Spaltprodukt, welches stabile Karbide (Oxide, Nitride) bildet, die sich im Brennstoff lösen, z.B. aus der Reihe der Seltenen Erden, ersieht man aus dem Phasendiagramm nur, daß dieses Spaltprodukt auf jeden Fall in karbidischer (oxidischer, nitridischer) Form vorliegt. Zusätzlich muß man den Aktivitätsverlauf für Kohlenstoff (Sauerstoff, Stickstoff) im Einphasengebiet kennen.

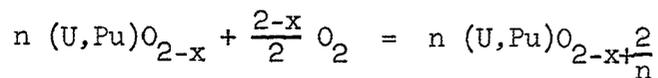
Eine Voraussetzung für die Beurteilungsmöglichkeit von Spaltproduktreaktionen ist also die Kenntnis der Dreistoffsysteme Uran - Spaltprodukte - O,N,C. Bezüglich der Konstitution verhalten sich Uran und Plutonium oft ähnlich, vor allem aber kann der Pu-Anteil wahrscheinlich in den entsprechenden Uranphasen gelöst werden. Es wird also genügen, bei Kenntnis der entsprechenden Uransysteme Stichproben mit (U,Pu) zu machen.

Die wesentliche Frage ist, inwieweit Ergebnisse an simulierten Systemen Aussagen über Reaktionen in hochabgebranntem Material erlauben. Die Beantwortung dieser Frage steht und fällt mit der Möglichkeit der Untersuchung an diesem hochabgebrannten Material. Aus einer mikroanalytischen Untersuchung der Spaltproduktverteilung in der Matrix und in Ausscheidungen können nur beschränkte Aussagen über den Zustand der Spaltprodukte im Brennstoff gemacht werden. Es müßten vielmehr einzelne Phasen herauspräpariert und röntgenographisch untersucht werden. Bisher ist nur eine Arbeit an einem oxidischen Brennstoff bekannt, wo dies getan wurde oder gelungen ist. Diese Arbeit (Bramman et al. /2/) zeigt den engen Zusammenhang zwischen den Befunden an simulierten Untersuchungen und den tatsächlich auftretenden Reaktionen. Sie zeigt übrigens weiter, wie wesentlich es zur Deutung von Befunden an bestrahlten Proben ist, den Aufbau der in Frage kommenden Systeme zu kennen. Zum Beispiel läßt sich aus dieser Kenntnis für die Befunde von Bramman eine zumindest plausible Erklärung finden. Abb. 4 zeigt schematisch einen typischen Einschluß in einem oxidischen Brennelement. Die Phasen A und B konnten identifiziert werden. Phase A entspricht sowohl einer festen Lösung von Mo und Tc in Ru (Rh) als auch der hexagonal dicht gepackten ϵ -Phase. Besonders interessant ist jedoch das Auftreten einer metallischen Phase B, welche Spaltstoff enthält und zwar mehr Pu als dem Ausgangsverhältnis des Brennstoffes entspricht. Das Auftreten einer solchen kfz-Phase läßt sich erklären unter Zugrundelegung der partiellen freien Bildungsenthalpien für die Lösung von Sauerstoff in einem unterstöchiometrischen Mischoxid und der von uns bestimmten freien Bildungsenthalpie von URu_3 /3/. Dieser $^f\Delta G^\circ$ -Wert für URu_3 soll hierbei stellvertretend für die isotype Ordnungsphase (U,Pu) (Ru,Rh,Pd) $_3$ - im folgenden mit (U,Pu)Me $_3$ abgekürzt - stehen.

Betrachtet man die Reaktionsgleichungen:



sowie



$$\text{mit } {}^r\Delta G = \Delta \bar{G}_{\text{O}_2} ; \quad \begin{array}{l} n \gg 1 \\ x \ll 1 \end{array}$$

addiert diese Gleichungen

und nimmt folgende freien Bildungsenthalpien an:

$${}^f\Delta G_{2000}^{\circ} \langle (\text{U,Pu})\text{O}_{2-x} \rangle = - 170 \text{ kcal/mol}$$

$${}^f\Delta G_{2000}^{\circ} \langle (\text{U,Pu})\text{Me}_3 \rangle = - 50 \text{ kcal/mol}$$

so folgt, daß durch Lösung des bei der Bildung der Phase $(\text{U,Pu})\text{Me}_3$ entstehenden Sauerstoffs im Brennstoff $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ mindestens 120 kcal frei werden müssen, damit die Reaktionen möglich werden. Die partielle freie Enthalpie von Sauerstoff in $\text{UO}_{1.99}$ (2000°K) beträgt ungefähr -145 kcal/mol O_2 , die in $(\text{U}_{0.85} \text{Pu}_{0.15})\text{O}_{1.99}$ (2000°K) ungefähr -110 kcal/mol O_2 .

Daraus folgt, daß die Bildung dieser stabilen metallischen, Spaltstoff enthaltenden Phase $(\text{U,Pu})\text{Me}_3$ bei unterstöchiometrischem Mischoxid möglich ist und daß eine Pu-Anreicherung in der metallischen Ausscheidungsphase bzw. Pu-Abreicherung in der angrenzenden Oxidphase erklärbar ist. (Der Gewinn an freier Energie bei Lösung von O_2 in einem Uran-reicheren Mischoxid ist größer.)

3. Besondere Aspekte bei einem karbidischen Brennstoff

Das Bisherige gilt grundsätzlich sowohl für oxidische als auch für nitridische und karbidische Brennstoffe. Drei vielleicht charakteristische Unterschiede des Karbids sind folgende:

- Es erfolgt eine Stabilitätsabnahme der Brennstoffverbindung beim Übergang vom Oxid über das Nitrid zum Karbid. Das hat zur Folge, daß das Karbid relativ leicht durch z.B. metallische Uran-Spaltprodukt-Phasen zersetzt werden kann, was zusätzlichen freien Kohlenstoff bedeutet. Es müssen also neben Spaltprodukten, welche Metalloid binden oder metallisch bleiben, hier im besonderen solche berücksichtigt werden, welche Metalloid freisetzen. Abb.5 verdeutlicht dies für den Fall des Karbids. Aus den Reaktionsgleichungen für die Aufkarburierung von UC einerseits und PuC

andererseits folgt, daß eine sich bildende intermetallische Phase UM_x bzw. PuM_x ($M =$ Spaltprodukt) mit ${}^f\Delta G_{1000}^{\circ} \langle UM_x \rangle < - 24$ kcal bzw. ${}^f\Delta G_{1000}^{\circ} \langle PuM_x \rangle < - 4$ kcal eine Aufkarburierung des jeweiligen Monokarbid zur Folge haben kann. In Abb.5 sind gleichzeitig die einzig bekannten freien Bildungsenthalpien für Uran- bzw. Plutonium-Spaltproduktphasen angegeben.

- Das konstitutionsbedingte Abbrandverhalten kann beim Karbid stark von eventuellen O_2 - oder N_2 -Verunreinigungen abhängen. Weil die Unterschiede in der Energiebilanz verschiedener möglicher Reaktionen beim Karbid besonders gering sind, können Reaktionen durch O_2 und N_2 gesteuert werden; es können Phasen stabilisiert werden, und durch unterschiedliches Verhalten von Uran und Plutonium kann es zur U- und Pu-Trennung kommen.
- Der dritte augenfällige Unterschied ist die Einstellung der Stöchiometrie der Brennstoffverbindung beim Oxid und Nitrid über die Gasphase, beim sauerstofffreien Karbid durch Reaktion fester Komponenten. Dies könnte auf kinetisch bedingte Kohlenstoffgradienten vor allem in kälteren Zonen führen. Genauere Aussagen hierzu sollten allerdings auf Untersuchungen an hochbestrahltem Material basieren.

4. Reaktionen in Teilsystemen

Eine Betrachtung der auftretenden Spaltprodukte zeigt, daß außer Alkali- und Erdalkalimetallen nur Übergangsmetalle mit großer Häufigkeit auftreten. Von all diesen Metallen bilden nur die Platinmetalle stabile metallische Verbindungen mit Uran oder Plutonium, und zwar besonders Laves-Phasen und dicht gepackte Ordnungsphasen. Bei den nachstehenden Teilsystemen 1 - 5 werden also vor allem Karbidphasen die Gleichgewichte bestimmen, während bei der 6. Gruppe die metallischen Phasen besonders berücksichtigt werden müssen.

- 1) Teilsysteme mit Rb, Cs

Die Alkalimetalle bilden Graphitverbindungen, d.h. sie lagern sich in das Graphitgitter unter Aufweitung desselben ein. Es ergeben sich Verbindungen folgender Art: C_8Cs , $C_{24}Cs$, $C_{36}Cs$. Abgesehen von der geringen Stabilität solcher Verbindungen fehlen die Voraussetzungen für die Bildung (Kohlenstoff), d.h. die Alkalimetalle werden in metallischer Form vorliegen.

- 2) Teilsysteme mit Sr, Ba

Bei den Erdalkalimetallen sind nur Dikarbide bekannt, deren Stabilität noch zu diskutieren ist. Untersuchungen über eventuelle Uran-Erdalkali-Kohlenstoffphasen liegen nicht vor. Die Konzentrationen der Erdalkalimetalle unter den Spaltprodukten der Pu-Spaltung sind allerdings gering (Tabelle 1).

- 3) Teilsysteme mit Seltenen Erden

Wesentlich ist das Verhalten der Seltenen Erden. Abb.6 und 7 zeigen Temperaturschnitte in den Systemen U-Y-C /4/ und U-Ce-C /5/. Es ist zu entnehmen, daß das Karbid mit Kohlenstoffdefekt YC_{1-x} und UC voll mischbar sind, und daß ein "CeC" durch Lösung in UC bis zu etwa 30 Mol % stabilisiert werden kann. Ähnliche Befunde wurden von uns bezüglich dieses letzteren Systems ermittelt /6/. Es muß allerdings bemerkt werden, daß der Einfluß von Temperatur und Sauerstoffgehalt auf diese Mischphasenbildung noch ungeklärt ist. Um diese Einflüsse zu übersehen, ist noch viel experimentelle Arbeit notwendig.

- 4) Teilsysteme mit Zr

UC und ZrC sind vollkommen mischbar, siehe Abb.8. Bedingt durch die höhere Stabilität von ZrC im Vergleich zu UC steht ein zirkonreicher Karbidmischkristall mit einem uranreichen Metallmischkristall im Gleichgewicht /7/.

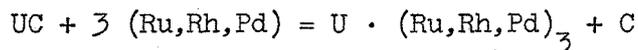
- 5) Teilsysteme mit Mo

Abb.9 zeigt einen Schnitt bei 1500°C /3/. Abb.10 verdeutlicht das Auftreten zweier getrennter, in ihrer Zusammensetzung sehr benachbarter ternärer Karbide /8/.

- 6) Teilsysteme mit Platinmetallen

Die Platinmetalle sind neben den Seltenen Erden die zweite große Gruppe in der Reihe der Spaltprodukte (Tabelle 1). Untersuchungen in diesen Systemen, über welche kaum etwas bekannt war, bildeten einen Schwerpunkt im vergangenen Jahr /9,10/. Abb.14 bis 17 zeigen Temperaturschnitte in den Systemen U-Ru-C, U-Rh-C und U-Pd-C sowie einige charakteristische Schmelzbilder. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Auf den Schnitten UC-Ru und UC-Rh bilden sich ternäre Phasen der Zusammen-

setzung U_2RuC_2 bzw. U_2RhC_2 . Diese Phasen bilden sich peritektisch (Abb.12), kristallisieren tetragonal ($a = 3.44 \text{ \AA}$, $c = 12.56 \text{ \AA}$ bzw. $a = 3.47 \text{ \AA}$, $c = 12.53 \text{ \AA}$) und stehen mit dem Sesquikarbid und Kohlenstoff im Gleichgewicht. Bei höheren Platinmetallkonzentrationen laufen nachstehende Reaktionen ab:



Diese sich bildenden Ordnungsphasen sind außerordentlich stabil (${}^f\Delta G_{1000}^o < URu_3 > \sim - 50 \text{ kcal/mol } /3/$). Bedingt durch die Möglichkeit der Kohlenstoffeinlagerung in die oktaedrischen Lücken der Phase URu_3 bis zu einer Zusammensetzung von etwa $URu_3C_{0.7}$ ($1300^\circ C$) wird diese Stabilität noch erhöht.

Nach Kenntnis dieses Reaktionsverhaltens in Teilsystemen soll eine Abschätzung vorgenommen werden, welche dieser Reaktionen für eine Stöchiometrieänderung in Betracht zu ziehen sind. Da sehr wenige und darüber hinaus teils unsichere thermodynamische Daten bezüglich der Carbide vorliegen, kann der nachfolgende Abschnitt nur Näherungscharakter haben.

5. Stabilität möglicher Phasen des Vielstoffsystems

5.1 Metallische Phasen

Die Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltenen Erden, Zr und Mo bilden weder mit Uran noch mit Plutonium stabile Phasen. Dagegen bilden die Platinmetalle sowohl mit Uran und Plutonium als auch mit den Spaltprodukten Verbindungen, von denen die Laves-Phasen UMe_2 und $PuMe_2$ bzw. $SpMe_2$ und die Ordnungsphasen UMe_3 und $PuMe_3$ bzw. $SpMe_3$ ($Sp = \text{Spaltprodukt}$) am stabilsten zu sein scheinen. Reine Spaltproduktphasen sollen hier nicht betrachtet werden. Als Repräsentanten für metallische U- bzw. Pu-Spaltproduktphasen seien nochmals die einzig bekannten Werte angegeben:

$$\text{Laves-Phase } PuRu_2 \quad {}^f\Delta G_{1000}^o = - 19.9 \text{ kcal/mol} \quad /11/$$

$$\text{Ordnungsphase } URu_3 \quad {}^f\Delta G_{1000}^o = \sim - 50 \text{ kcal/mol} \quad /3/$$

Die Stabilität dieser Phasen würde ihr Auftreten wahrscheinlich machen, d.h. die Spaltprodukte aus der Reihe der Platinmetalle würden aus der Brennstoff-

verbindung Uran bzw. Plutonium freisetzen, wenn nicht die ternären Komplexkarbide auf den Schnitten Monokarbid-Platinmetall existieren würden. Damit tragen die Platinmetalle also nicht zur Veränderung des U,Pu/C-Verhältnisses bei. Beim oxidischen Brennstoff, wo offensichtlich keine entsprechenden Komplexoxide existieren, wird dagegen O_2 aus dem Brennstoff freigesetzt, sofern bei der Folgereaktion der Lösung dieses Sauerstoffs genügend Energie entsteht, d.h. sofern der Brennstoff unterstöchiometrisch ist.

5.2 Binäre Karbidphasen

In Abb.18 sind freie Bildungsenthalpien verschiedener binärer Spaltproduktkarbide wiedergegeben. Um eine Aussage über ein Aufkarburieren des Brennstoffes mit steigendem Abbrand zu erhalten, müssen diese Werte mit der freien Bildungsenthalpie für die Reaktion



verglichen werden.

- Erdalkalialkarbide

Die freien Bildungsenthalpien von BaC_2 und SrC_2 (Abb.18) wurden nach Angaben von J.Cuthbert et al. /12/ berechnet. Die Werte machen das Vorliegen der Erdalkalimetalle als Dikarbide wahrscheinlich.

- Karbide der Seltenen Erden

Nur Sesquikarbide und Dikarbide sind bezüglich ihrer Existenz gesichert. Die in Abb.18 gegebenen ΔG -Werte für "CeC" und "PrC" /13/ entsprechen wahrscheinlich stabilisierten Phasen. Darüber hinaus sind keine Daten bekannt.

- ZrC

ZrC gehört zu den stabilsten Monokarbiden der Übergangsmetalle. Zirkon wird deshalb als Monokarbid (evt. unterstöchiometrisch) im Brennstoff gelöst sein.

- Mo_2C

Bei den in Frage kommenden Temperaturen $T < 1650^\circ C$ tritt nur das Molybdänsubkarbid auf. Dieses ist stabiler als ein höheres Brennstoffkarbid.

- Platinmetalle

Die Platinmetalle bilden keine Karbide.

5.3 Ternäre Karbidphasen

Aus dem Phasendiagramm U-Mo-C kann die freie Bildungsenthalpie für die ternäre Verbindung $UMoC_2$ abgeschätzt werden /14/. Für die Reaktion $2 UC + Mo_2C + C = 2 UMoC_2$ ergibt sich der in Abb.18 angedeutete Bereich. Danach wird Molybdän als Komplexkarbid im Brennstoff vorliegen. Die Komplexkarbide der Platinmetalle tragen zur Stöchiometrieverschiebung nichts bei. Auf eine Stabilitätsabschätzung wird deshalb hier verzichtet.

6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Es wurde schon in Abschnitt 2 betont und soll hier nochmals wiederholt werden, daß Aussagen über das Reaktionsverhalten von Spaltprodukten in einem Brennelement aus simulierten Untersuchungen sicherlich der Bestätigung an hochabgebranntem Material bedürfen. Der große Vorteil dieser Untersuchungen simulierter Systeme liegt darin, daß sie, wenn nicht überhaupt die Voraussetzung für eine Deutung, so jedenfalls die Voraussetzung für eine umfassendere Deutung der Ergebnisse an hochabgebranntem Material liefern und daß sie weiter die Zusammenhänge verschiedener Reaktionen erkennbar werden lassen sowie den Einfluß von Verunreinigungen erfaßbar machen.

Es sind bisher zwar keine Untersuchungen an bestrahlten Karbidproben bekannt, welche Hinweise auf Spaltproduktreaktionen geben könnten. Trotzdem soll zusammenfassend angegeben werden, welche Reaktionen von Spaltprodukten in einem karbidischen Brennstoff zur Zeit auf Grund von Konstitutionsuntersuchungen wahrscheinlich erscheinen:

- 1) Die Alkalimetalle werden in der kälteren Zone in metallischer Form zu finden sein.
- 2) Die Erdalkalimetalle werden als Dikarbide in Ausscheidungen vorliegen.
- 3) Die Seltenen Erden werden wahrscheinlich gelöst im Brennstoff als stabilisierte Monokarbide eventuell mit C-Defekt auftreten. Dies hätte eine Gitterparameterdehnung der Matrix zur Folge (evt. liegen sie aber auch als Sesquikarbide in Ausscheidungen vor).

- 4) Zr wird gelöst als ZrC_{1-x} im Brennstoff vorliegen (Gitterparameterkontraktion der Matrix).
- 5) Mo und Tc werden in geringen Konzentrationen im Brennstoff als stabilisierte Monokarbide gelöst. Bei höheren Konzentrationen werden sie in Ausscheidungen als U- und Pu-haltige Komplexkarbide anzutreffen sein.
- 6) Die Platinmetalle scheiden sich unterhalb der peritektischen Zerfallstemperatur ($\sim 1700^{\circ}C$) als U- und Pu-haltige Komplexkarbide aus.

Als Folge dieser Reaktionen ergibt sich für die Stöchiometriebetrachtung (Tabelle 1), daß ein etwaiges Aufkohlen des Brennstoffes hauptsächlich von den Seltenen Erden geregelt wird. Eine Unsicherheit liegt hier noch in der Unkenntnis des Einflusses der Temperatur und der Verunreinigungen auf die Stabilisierung der Monokarbide. Unter der Annahme der Stabilisierung von Monokarbid ohne C-Defekt wäre gerade kein Kohlenstoff mehr für eine Aufkarburierung des Brennstoffes vorhanden. Es scheint, daß die Defektmonokarbide bei tiefen Temperaturen leichter stabilisiert werden können. Dann dürfte die Gefahr höherer Brennstoffkarbide in den kalten Zonen unter bestimmten Voraussetzungen größer sein. Eine solche Aufkohlung würde eine Pu-Anreicherung im höheren Karbid mit sich bringen. Genaue diesbezügliche Schlussfolgerungen können allerdings erst nach Kenntnis der Systeme Uran - Seltene Erden - Kohlenstoff gemacht werden.

Wie weit man im Endeffekt in der Kenntnis des Verhaltens der Spaltprodukte während des Abbrandes gelangen wird, wird wesentlich von der Konzeption der Nachbestrahlungsuntersuchungen abhängen. Es genügt nicht, nur die Spaltproduktverteilung zu bestimmen. Es müssen vielmehr sowohl die Matrix als auch die Einschlüsse röntgenographisch analysiert werden, was erheblichen experimentellen Aufwand mit sich bringt.

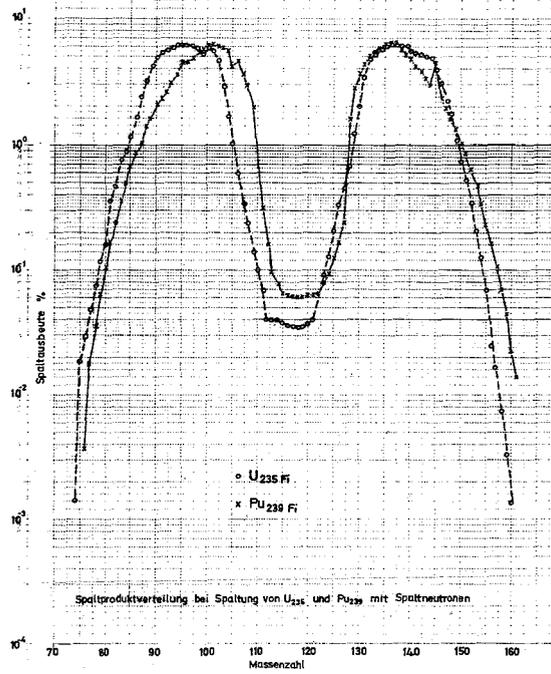
Literatur

- /1/ WEAVER, L.E., STROM, P.O., KILLEEN, P.A.: NRDL-TR-633 (1963)
- /2/ BRAMMAN, J.I., SHARPE, R.M., THOM, D., YATES, G.: J. Nucl. Mat. 25 (1968) 201
- /3/ KLEYKAMP, H.: persönliche Mitteilung
- /4/ CHUBB, W., KELLER, D.L.: BMI 1685 (1964)
- /5/ STECHER, P., NECKEL, A., BENESOVSKY, F., NOWOTNY, H.: Planseeber. Pulvermet. 12 (1964) 181
- /6/ HOLLECK, H., WAGNER, W.: KFK 643 (1967)
- /7/ BENESOVSKY, F., RUDY, E.: Planseeber. Pulvermet. 9 (1961) 65
- /8/ ANSELIN, F., BARTHELEMY, P.: Bull.Soc. Fr. Miner. Christ. 89 (1966) 132
- /9/ HOLLECK, H.: J. Nucl. Mat. 28 (1968) 339
- /10/ HOLLECK, H.: Vortrag Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde Berlin, Mai 1969, AED-Conf. sowie KFK demnächst
- /11/ CAMPBELL, G.M., MULLINS, L.J., LEARY, J.A.: Thermodynamics of Nuclear Materials, Proc. Symp. (Wien, 1967) S.75
- /12/ CUTHBERT, J., FAIRCLOTH, R.L., FLOWERS, R.H., PUMMERY, F.C.W.: Proc. British Ceramic Soc. 8 (1967) 155
- /13/ DANCY, E.A., EVERETT, L.H., McCABE, C.L.: Trans. AIME 224 (1962) 1095
- /14/ HOLLECK, H., KLEYKAMP, H.: J. Nucl. Mat. 32 (1969) 1

Tabelle 1 Zur Verteilung des bei der Spaltung von Pu 239 im Monokarbid freiwerdenden Kohlenstoffs auf die entstehenden Spaltprodukte

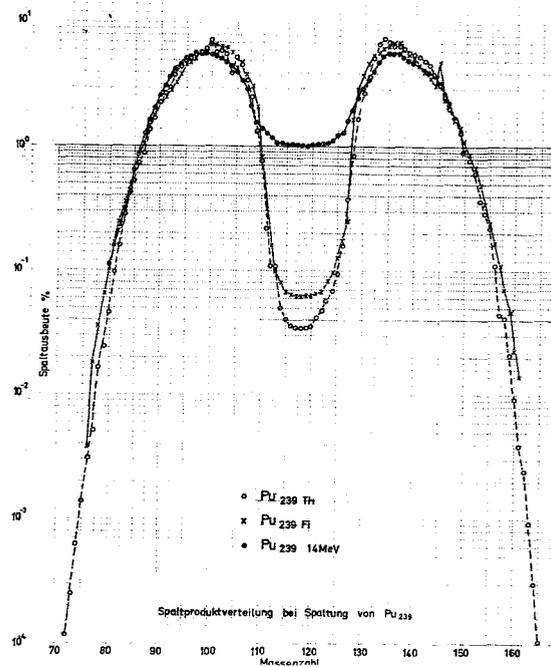
| Spaltprodukte | Anzahl der entstehenden Spaltproduktatome pro freiwerdendes C-Atom | C-Bedarf pro Atom bei Bildung von Spaltproduktkarbiden | C-Bedarf pro Ausbeute bei Bildung von Spaltproduktkarbiden |
|--|--|--|--|
| Rb, Cs | 0.20 | - | - |
| Sr, Ba | 0.10 | 2 (SrC ₂ , BaC ₂) | 0.20 |
| Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu | 0.44 | 1? ("CeC") | 0.44? |
| Zr | 0.17 | 1 (ZrC) | 0.17 |
| Mo, Tc | 0.28 | 1 (UMoC ₂ , UTcC ₂) | 0.28 |
| Ru, Rh, Pd | 0.42 | - (U ₂ RuC ₂)) | - |
| C-Bedarf der pro Spaltung, d.h. pro freiwerdendes C-Atom entstehenden Spaltprodukte bei der Bildung von Karbiden, welche stabiler sind als ein höheres Brennstoffkarbid. | | | 1.09 |

Abb. 1

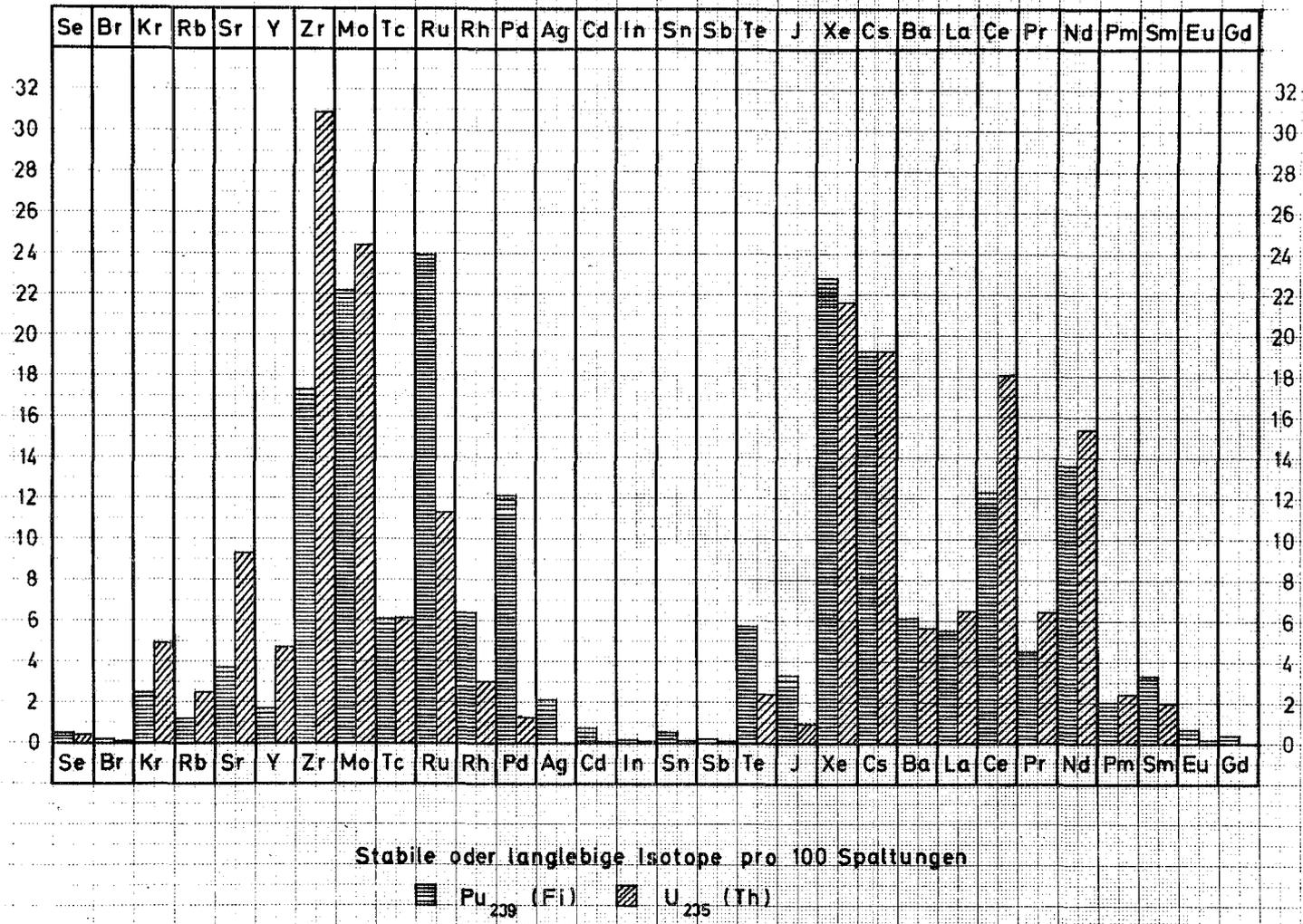


Spaltproduktverteilung bei Spaltung von U_{235} und Pu_{239} mit Neutronen des Spaltspektrums /1/

Abb. 2

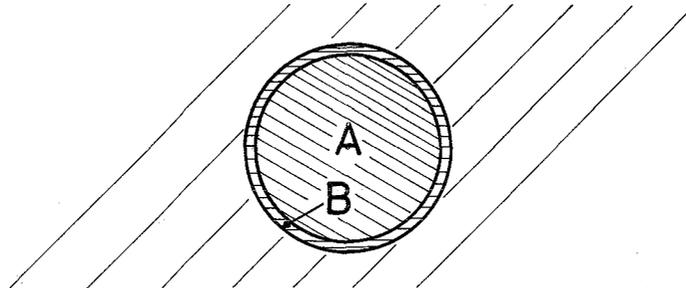


Spaltproduktverteilung bei Spaltung von Pu_{239} mit Neutronen verschiedener Energie /1/



Stabile oder langlebige Isotope pro 100 Spaltungen von Pu 239 (Spaltspektrum) bzw. U 235 (thermisch) /1/

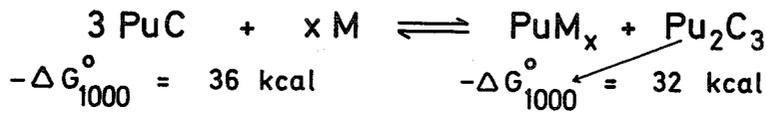
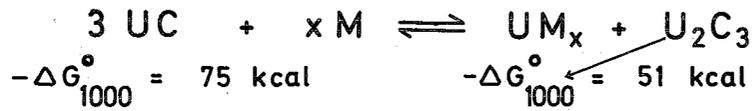
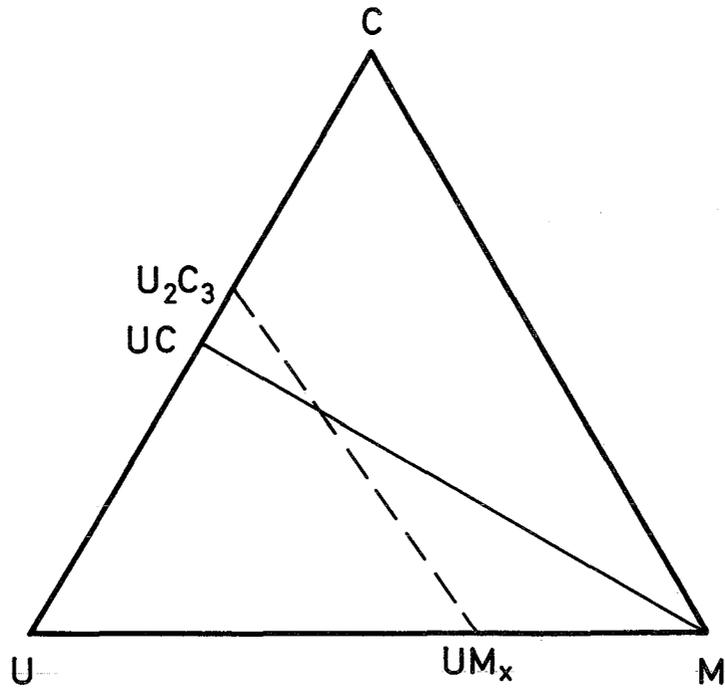
Matrix: $(U_{0.85} Pu_{0.15})O_2 + S.E.$ und Zr als Oxide gelöst.



| | A | B |
|----------------------------------|---|--|
| <u>Konzentration</u> (Gew%) | Mo 41.0 Ru 31.9 Tc 14.9 Rh 7.1 Pd 2.0 | U 25.5 Pu 13.5 Ru 2.5 Rh 11.9 Pd 38.4 |
| <u>Struktur</u> | hex. $a = 2.73 \text{ \AA}$ $c = 4.45 \text{ \AA}$ | kfz. $a = 4.127 \text{ \AA}$ |
| <u>Atomverhältnis</u> | $Mo_{0.42} Tc_{0.16} Ru_{0.33} Rh_{0.07} Pd_{0.02}$ | $U_{0.24} Pu_{0.13} Ru_{0.03} Rh_{0.14} Pd_{0.46}$ |
| <u>Mögliche Phasen</u> | $Mo_{0.5} Ru_{0.5}$ $a = 2.756 \text{ \AA}$ $c = 4.405 \text{ \AA}$ $Mo_{0.6} Rh_{0.4}$ $a = 2.757 \text{ \AA}$ $c = 4.426 \text{ \AA}$ (ξ -Phase) | $(U, Pu)(Ru, Rh, Pd)_3$ $a = 3.99 - 4.12 \text{ \AA}$ |

Zur Konstitution eines metallischen Einschlusses
in einem oxidischen Brennelement

Abb. 4



Laves - Phase



$$\Delta G_T^0 = -26.8 + 0.0069 T \text{ kcal / mol}$$

$$\Delta G_{1000}^0 = -19.9 \text{ kcal / mol}$$

kfz. Ordnungsphase



$$\Delta G_{1000}^0 = \sim -50 \text{ kcal / mol}$$

Zur Kohlenstofffreisetzung durch Spaltprodukte

Abb. 5

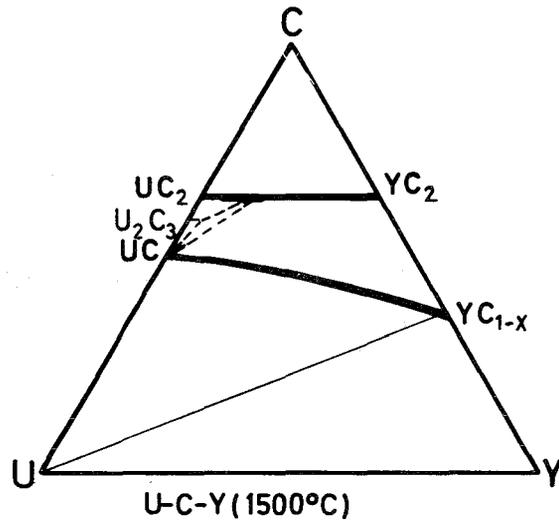


Abb: 6

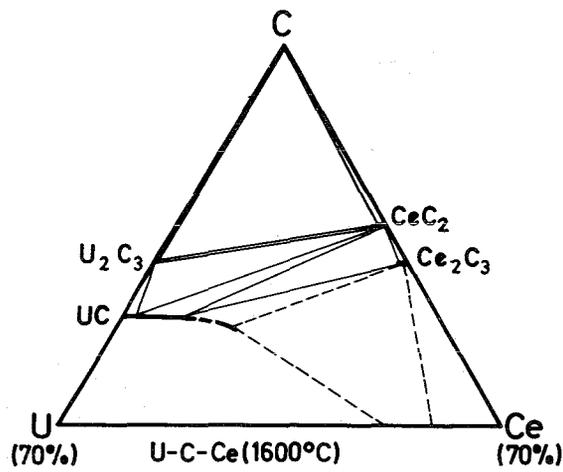


Abb. 7

Abb. 8

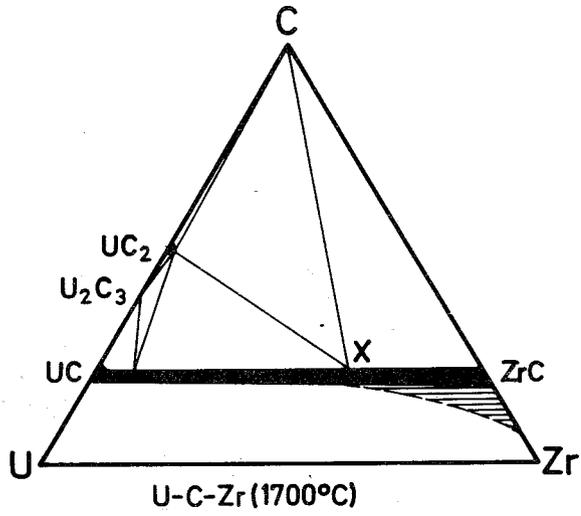


Abb. 9

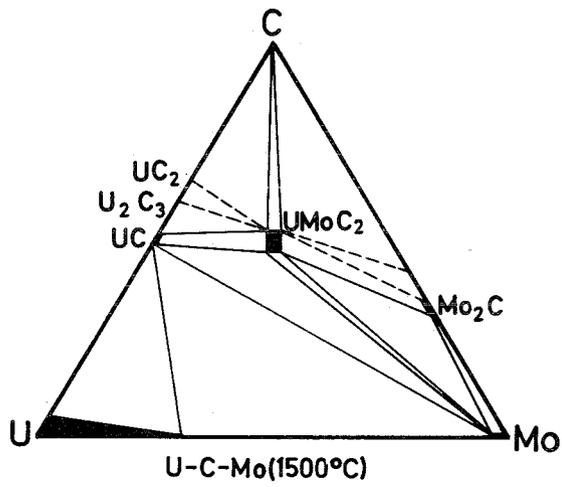
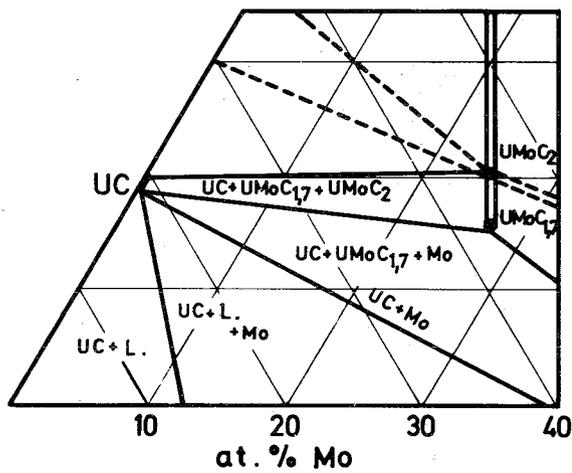


Abb.10



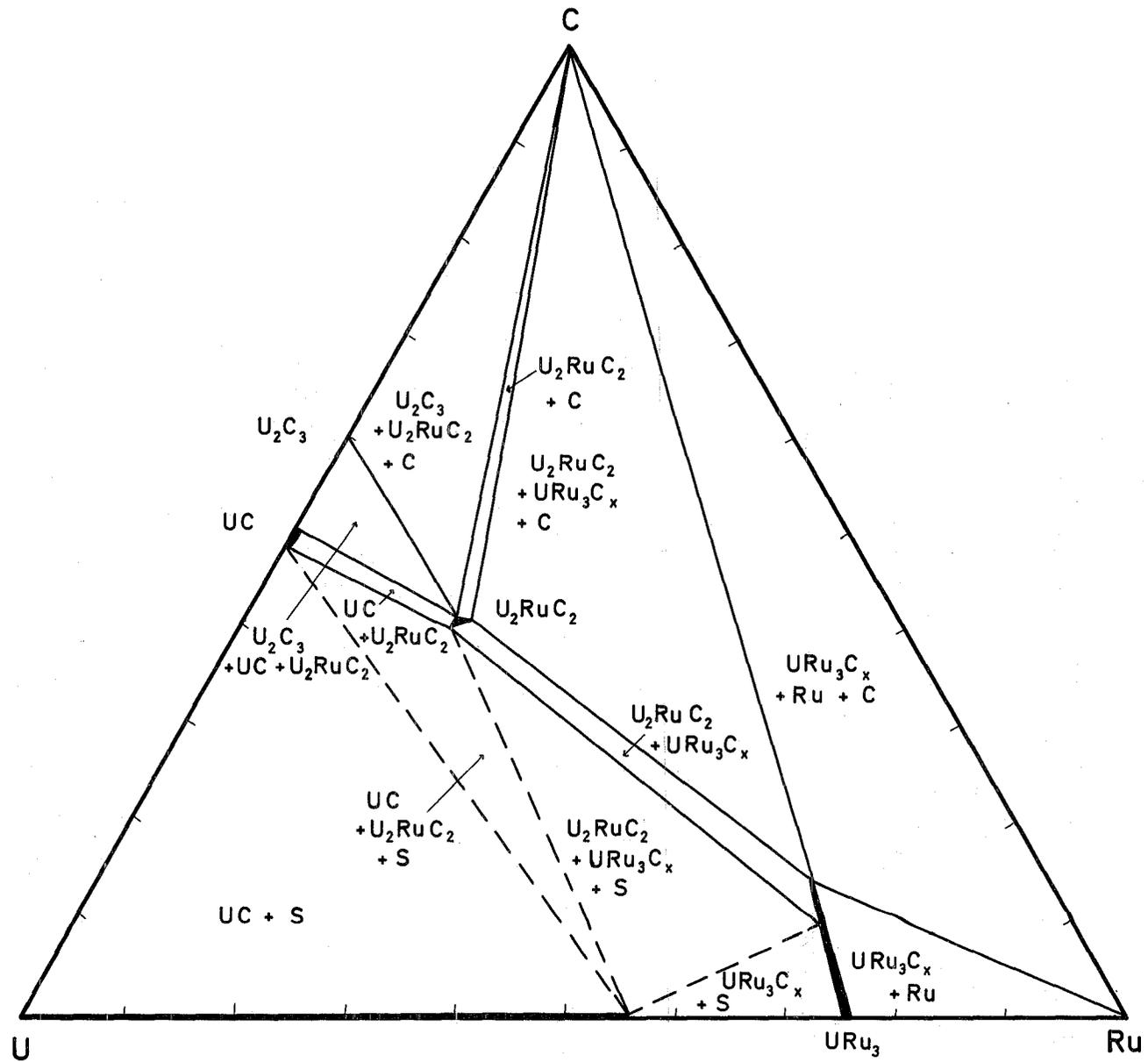
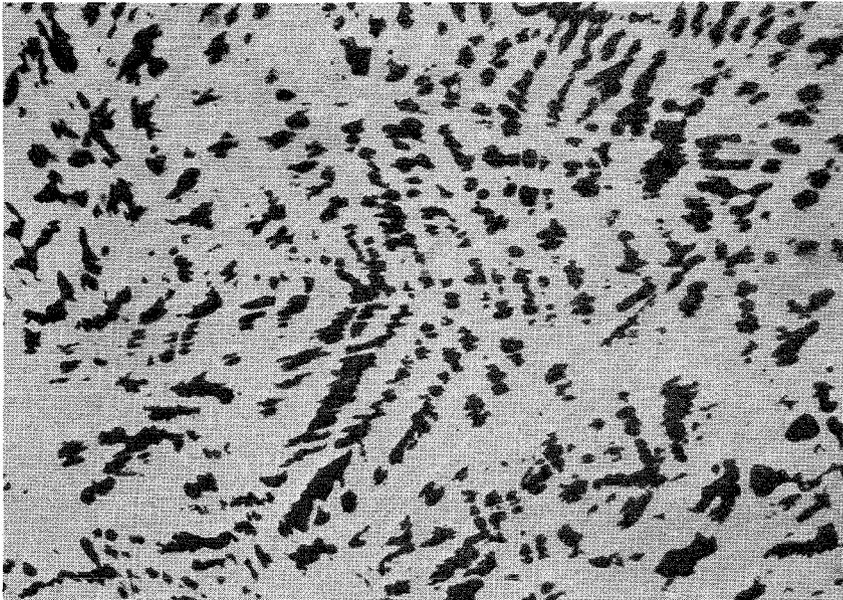


Abb.11 Schnitt bei 1300°C im Dreistoffsystem U - Ru - C

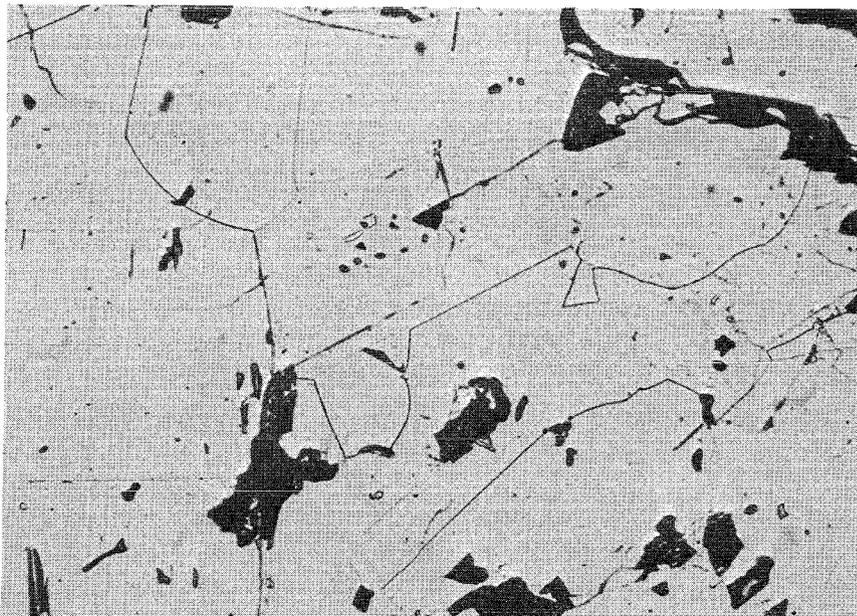


Schliffbild einer Schmelzprobe im System U-Ru-C (dunkel = primär ausgeschiedenes UC, grau = peritektisch gebildetes U_2RuC_2 , hell = URu_3)²

20 μ

U - Ru - C 40 - 20 - 40 S geätzt

Röntgenbef. $U_2RuC_2 + URu_3 + UC$



Schliffbild derselben Schmelzprobe nach einer Homogenisierungsglühung (einphasiges Gefüge des Komplexkarbides, dunkel = Poren)

20 μ

U - Ru - C 40 - 20 - 40 S + 1300°C geätzt

Röntgenbef. U_2RuC_2

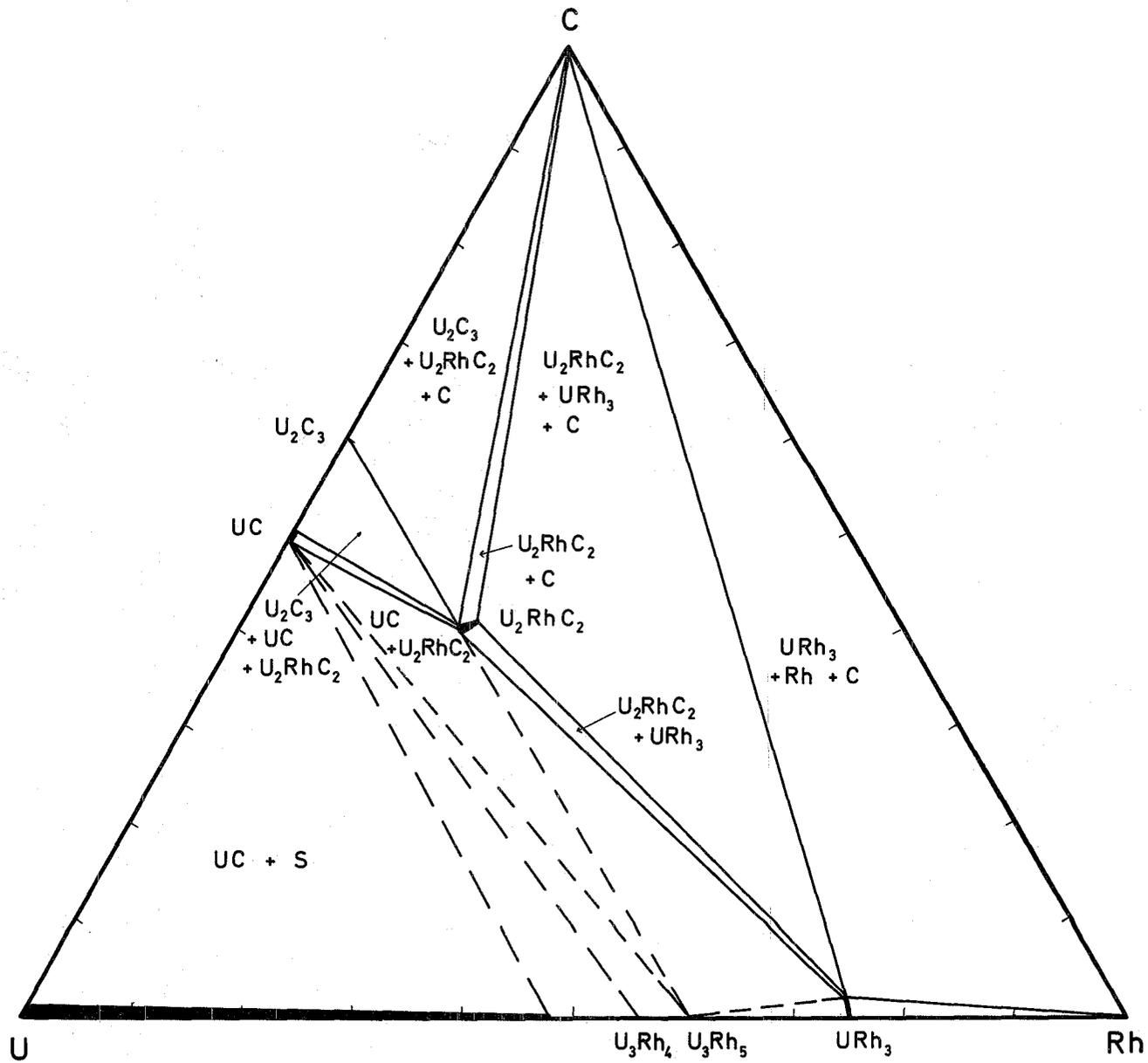
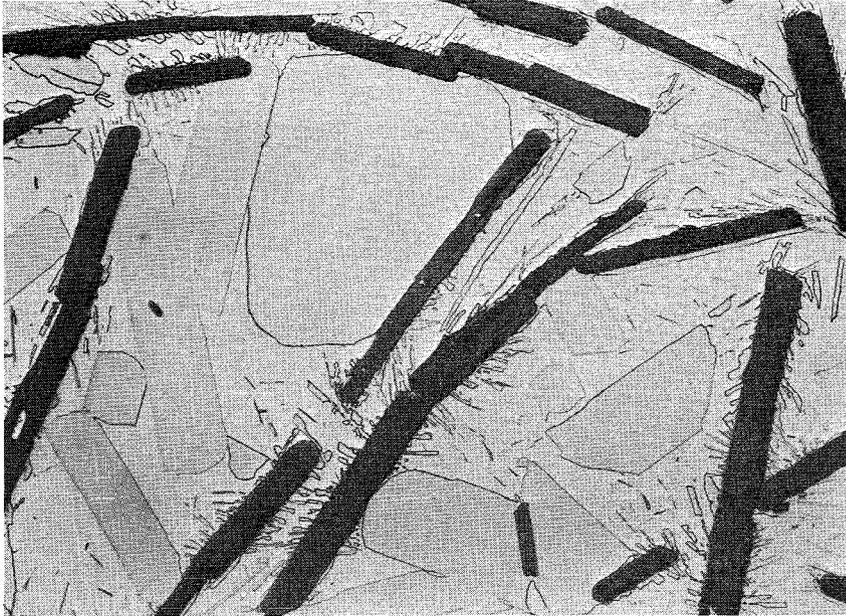


Abb.13 Schnitt bei 1300 °C im Dreistoffsystem U - Rh - C

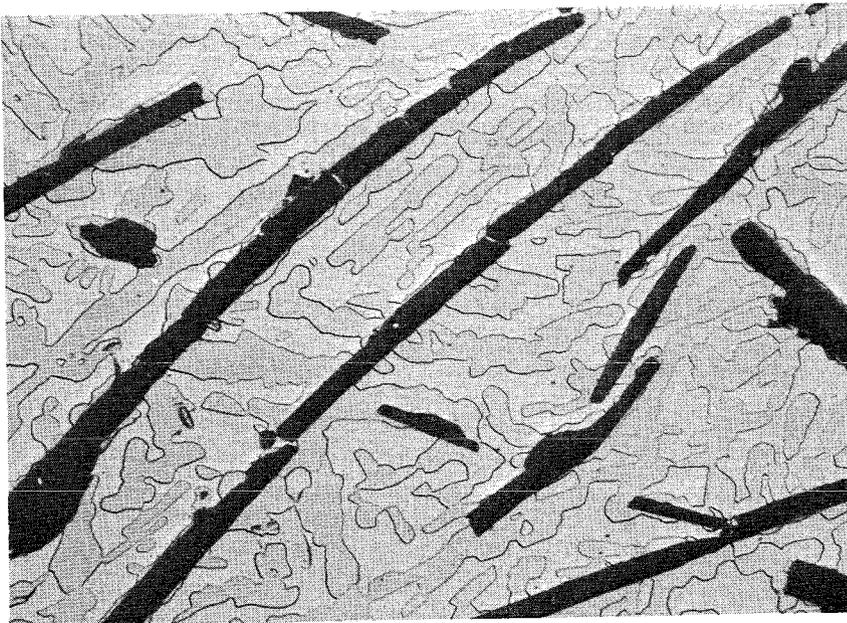


Regelmäßig gewachsene Kristallite des Komplexkarbides U_2RhC_2

50μ

U - Rh - C 25 - 30 - 45 S + 1500 °C geätzt

Röntgenbef. $U_2RhC_2 + URh_3 + URh_x$

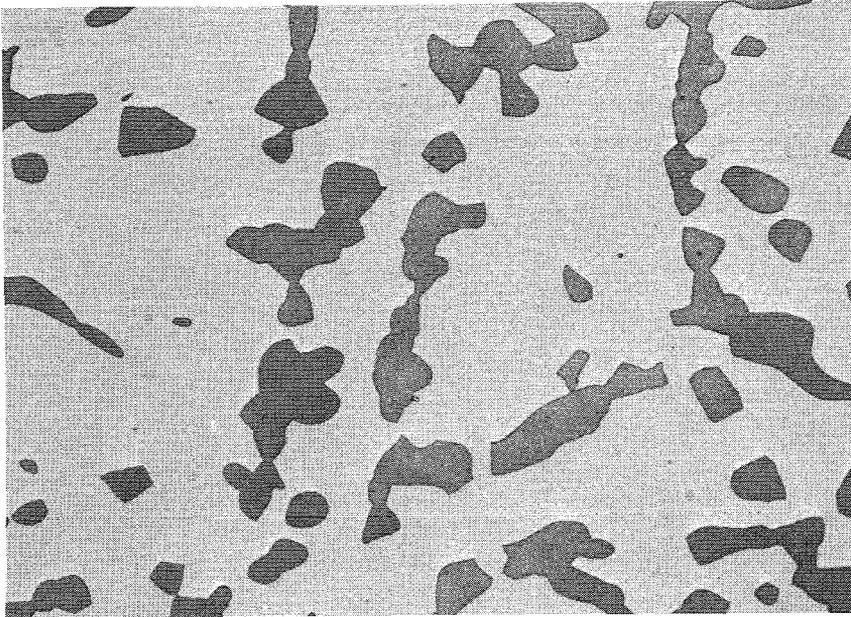


Schliffbild einer Probe aus dem Dreiphasenfeld: U_2RhC_2 (grau) + URh_3 (hell) + C

20μ

U - Rh - C 25 - 30 - 45 S + 1300 °C geätzt

Röntgenbef. $U_2RhC_2 + URh_3$

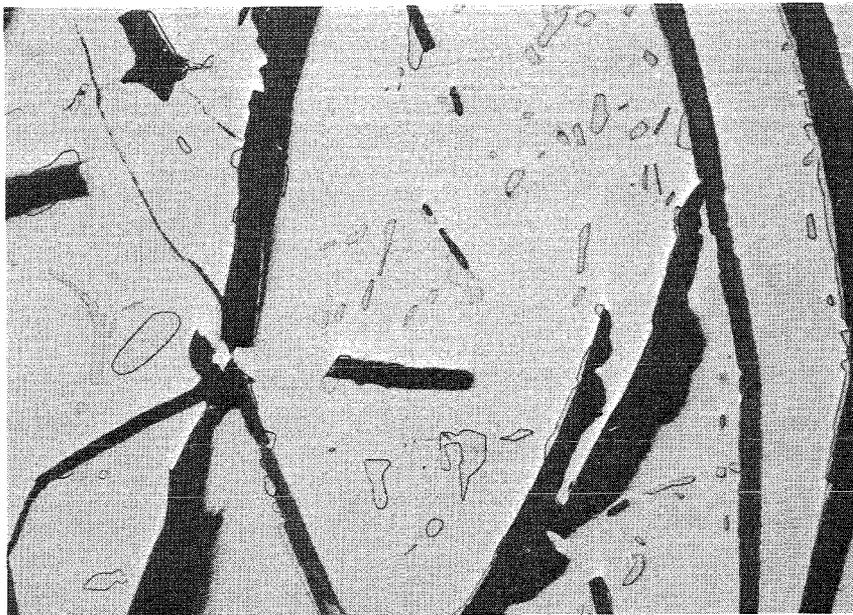


Schliffbild einer
Probe aus dem
Dreiphasenfeld
 $U_2RhC_2 + U_2C_3$
(dunkel)

20μ

U - Rh - C 40 - 10 - 50 S + 1500 °C geätzt

Röntgenbef. $U_2RhC_2 + U_2C_3$



Anschliff einer
Probe aus dem
Dreiphasenfeld
 URh_3 (hell) + Rh
(grau) + C

20μ

U - Rh - C 20 - 60 - 20 S + 1300 °C geätzt

Röntgenbef. $URh_3 + Rh$

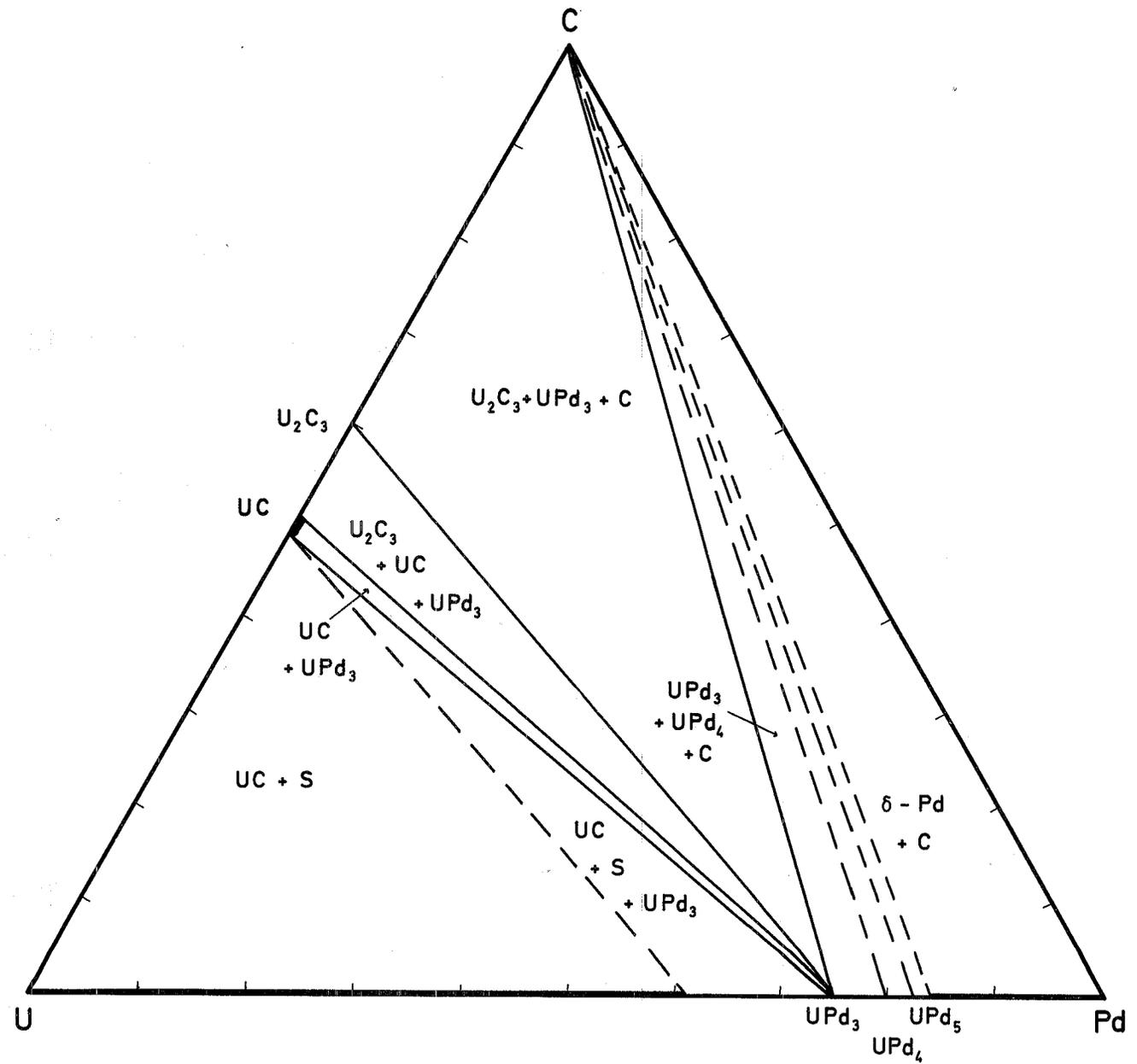
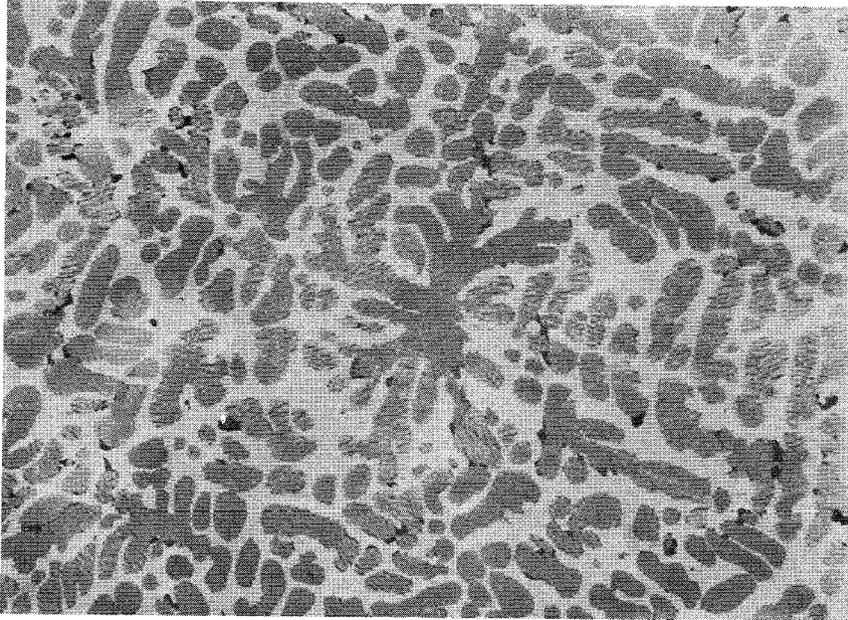


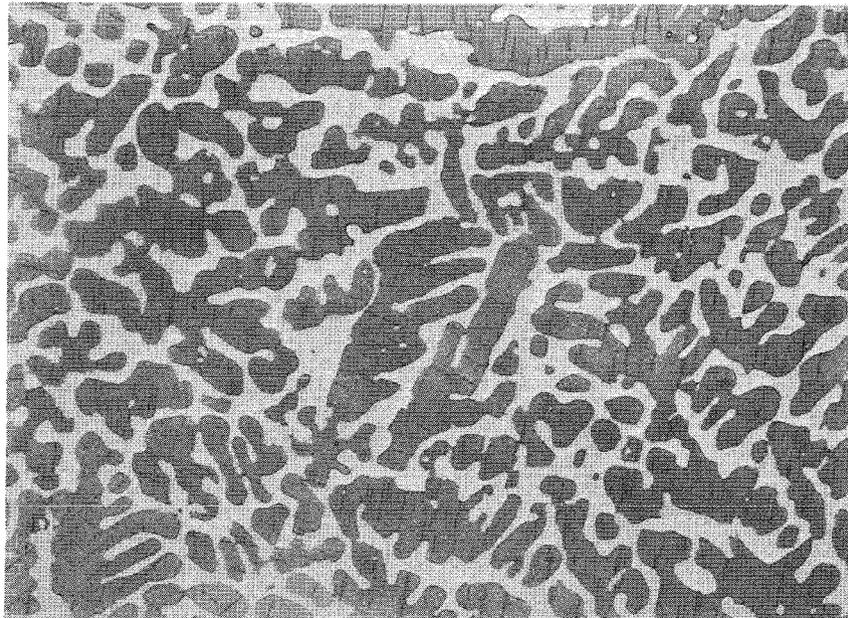
Abb.16 Schnitt bei 1300 °C im Dreistoffsystem U - Pd - C



Schliffbild einer Schmelzprobe im Dreiphasenfeld $UC_2 + UPd_3$ (hell) + C (Ungleichgewichtszustand)

20μ

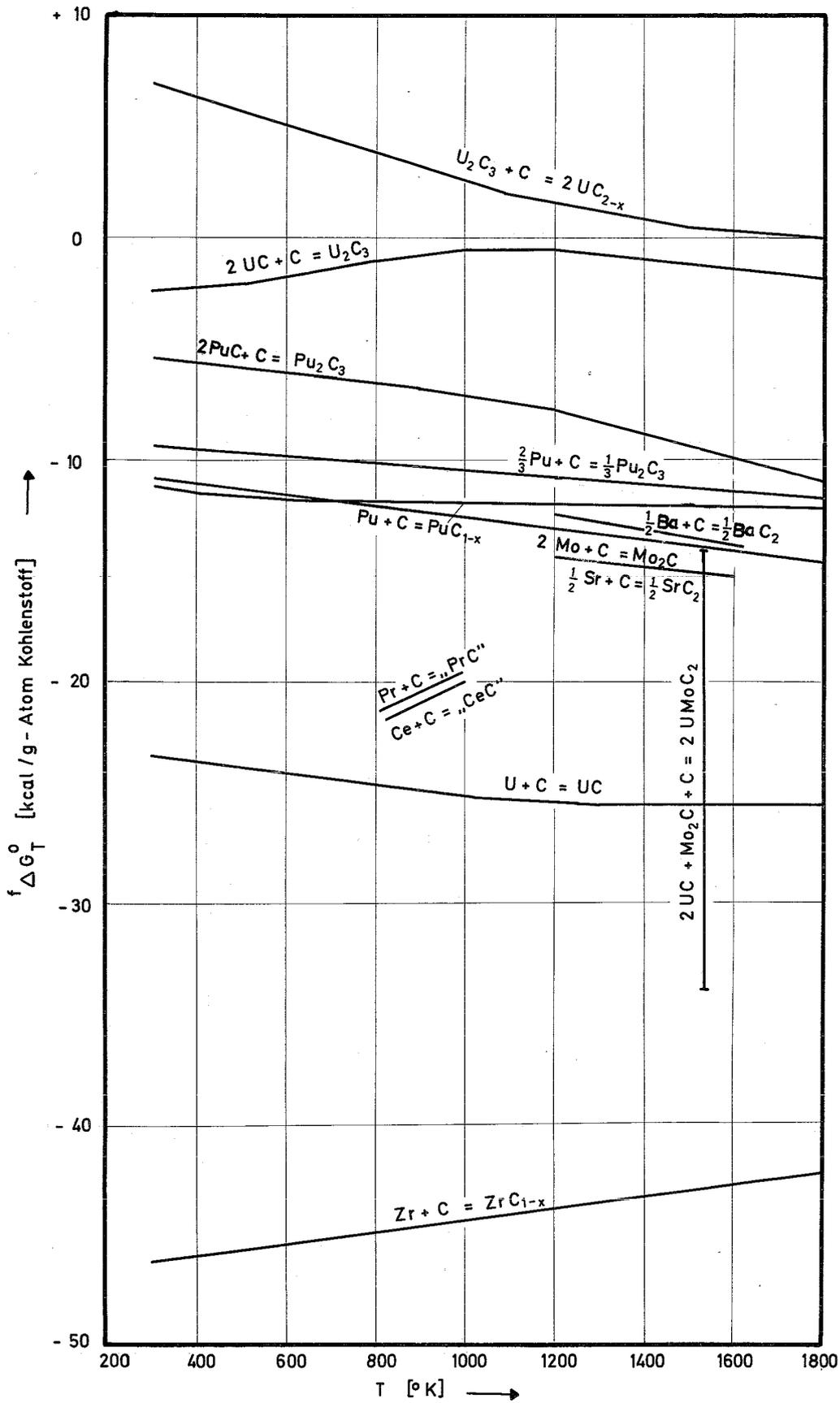
U - Pd - C 25 - 25 - 50 S geätzt
 Röntgenbef. $UC_2 + UPd_3$



Schliffbild einer Probe aus dem Dreiphasenfeld $UC + U_2C_3 + UPd_3$ (U_2C_3 als plattenförmige Ausscheidungen im UC)

20μ

U - Pd - C 40 - 20 - 40 S + 1300 °C geätzt
 Röntgenbef. $UC + U_2C_3 + UPd_3$



Freie Bildungsenthalpien von
Spaltstoff- und Spaltprodukt - Karbiden
(teilweise geschätzt)

Abb.18

Diskussion

1. Brennstoffhomogenität

Es erhebt sich die Frage, welche U-Pu-Entmischung in Karbidbrennstoff maximal zulässig sein könnte, da z.B. bei der Auswertung einzelner Bestrahlungsversuche am Oxid Pu-Anreicherungen gefunden wurden, die eine beträchtliche Ausdehnung aufwiesen (ein, allerdings uncharakteristischer Einschluß, welcher in der Randzone eine Pu-angereicherte metallische Phase enthielt, hatte 1 mm \emptyset). Es wurde festgestellt, daß schon zufolge der höheren Wärmeleitfähigkeit des Karbids größere Pu-Partikel erlaubt sind als beim Oxid, ohne den Doppler-Koeffizient über Gebühr zu beeinflussen.

2. Kohlenstoffbilanz

Der angegebene C-Bedarf aller Spaltprodukte von 1,09 stellt vorläufig eine Rechengröße dar, deren experimentelle Sicherung noch größere Lücken aufweist. Insbesondere ist der wirkliche C-Bedarf der Seltenen Erden noch recht unklar. Wenn sich z.B. vorzugsweise Verbindungen des Typus Me_2C bilden würden, sinkt der Gesamt-C-Bedarf der Spaltprodukte deutlich unter den kritischen Wert 1,0 ab. Sauerstoff-Verunreinigungen scheinen diese kohlenstoffarmen Karbide der Seltenen Erden zu stabilisieren. Auf diese Weise könnte ein Kohlenstoffüberschuß in den Brennstoffkarbiden zu einer für Fragen der Kompatibilität folgenschweren Bildung der höheren Brennstoffkarbide führen.

3. Quaternäre und höhere Verbindungen

Das Referat beschränkte sich auf ternäre Verbindungen. Selbstverständlich treten in diesen Vielstoffsystemen auch quaternäre und noch höhere Verbindungen auf. Allerdings sind sie für das grundsätzliche Verhalten wohl nicht so wesentlich, weil sie sich zum großen Teil als Mischphasen ternären Verbindungstypen ergeben werden.

4. Praktische Folgerungen für die Auslegung von Bestrahlungsversuchen

Es wurde gefragt, ob über die lokale Verteilung der Spaltprodukte aus den Simulationsversuchen schon Schlüsse gezogen werden können. Dies ist nur beschränkt der Fall. Eine endgültige diesbezügliche Schlußfolgerung soll erst gemeinsam nach Untersuchung hochabgebrannter Proben erfolgen.

5. Ausscheidungen durch Bestrahlung

Nach den wenigen vorliegenden Bestrahlungsuntersuchungen an Karbiden wurden bisher offenbar kaum Ausscheidungen von Spaltprodukten gefunden. Es ist unklar, ob diese tatsächlich nicht vorhanden sind - was den theoretischen Überlegungen widersprechen würde - oder ob die bisherigen metallographischen Untersuchungsverfahren für Karbide diesbezüglich nicht hinreichend waren.

IV. KRISTALLSTRUKTUR, GITTERFEHLER UND DIFFUSION

von

H. Blank

Inhalt:

1. Einleitung
2. Kristallchemie der Uran- und Plutoniumkarbide
 - 2.1 Strukturen und theoretische Dichten
 - 2.2 Atomradien und Gittergeometrie in MX-Strukturen
 - 2.3 Gitterparameter von Mischkarbiden und der Einfluß von O und N
3. Versetzungen und Gasatome im MX-Gitter
 - 3.1 Versetzungen und Platzbedarf von Edelgasatomen
 - 3.2 Experimenteller Nachweis von Versetzungen
4. Diffusion und Punktdefekte in UC
 - 4.1 Punktdefekte und Selbstdiffusion
 - 4.1.1 Analyse der Gittergeometrie bezüglich Punktdefekten
 - 4.1.2 Fehlordnung im C-Teilgitter und C-Selbstdiffusion
 - 4.1.3 Fehlordnung im U-Teilgitter und U-Selbstdiffusion
 - 4.2 Punktdefekte in UC durch Strahlenschäden und durch Abschrecken
 - 4.3 Spaltgasdiffusion in UC
 - 4.4 Chemische Diffusion

Literatur

Tabellen 1 bis 8

Figuren 1 bis 8

Diskussion

1. Einleitung

Die hier zusammengestellten Eigenschaften des UC können den Ausgangspunkt bilden für die Untersuchung der MX-Strukturen, bei denen im UC ein Teil des U durch Pu und ein Teil des C durch O und N ersetzt worden sind. Eine genauere Kenntnis der Eigenschaften dieser MX-Phasen ist für das Verständnis des Verhaltens derartiger Kernbrennstoffe bei der Fertigung und unter Bestrahlung nötig. Es handelt sich dabei vor allem um die plastischen Eigenschaften, um Gitterfehler durch Verformung und Bestrahlung, um das Sintern, um die Selbstdiffusion und chemische Diffusion von festen Spaltprodukten sowie um die Diffusion und Ausscheidung von Spaltgasen.

2. Kristallchemie der Uran- und Plutoniumkarbide

Die entsprechenden Karbide von Uran und Plutonium haben bis auf geringfügige Abweichungen dieselben Strukturen. Da der vom kristallchemischen Standpunkt wesentliche Metallanteil dieser Kernbrennstoffe zu ca. 80 bis 90 % aus Uran besteht, werden auch für Mischkarbide $U_{1-y}Pu_yC$ ohne N und O die wichtigsten Eigenschaften ähnlich denen des reinen UC sein.

2.1 Strukturen und theoretische Dichten

In Tabelle 1 sind die Daten der Urankarbide und in Tabelle 2 diejenigen der Plutoniumkarbide zusammengestellt. Folgende Bemerkungen sind dazu zu machen:

- a) Es gibt keine strukturelle Verwandtschaft zwischen UC (PuC) und dem nächsthöheren Karbid U_2C_3 (Pu_2C_3). Dies ist vermutlich ein Grund, warum U_2C_3 praktisch keinen Sauerstoff löst. Enthält UC_2 bei $T > 1514^\circ C$ Sauerstoff, so scheint dies beim Abkühlen die Bildung von U_2C_3 zu erschweren, d.h. der peritektische Zerfall $U_2C_3 \longrightarrow UC + UC_2$ wird von etwa $1765^\circ C$ um $140^\circ C$ auf $1625^\circ C$ herabgesetzt /1/.
- b) Der Kohlenstoff liegt außer im UC in allen höheren Karbiden als Molekül C_2 vor, und zwar im U_2C_3 mit einem Bindungstyp zwischen Doppelbindung und Dreifachbindung und im α - UC_2 mit Doppelbindung. Dies läßt sich aus den mit Neutronenbeugung bestimmten Abständen d_{CC} zwischen den C-Atomen dieser

Moleküle ersehen, siehe Tabelle 1, Spalte 8 /2,3/. Die elektrische Leitfähigkeit von U_2C_3 und $\alpha\text{-UC}_2$ scheint mit wachsender Bindungsstärke des C_2 abzunehmen. CaC_2 , bei dem C_2 in Dreifachbindung vorliegt, ist ein Isolator.

Im $\beta\text{-UC}_2$ gibt es zwei Modelle für die Anordnungen der C_2 -Moleküle, zwischen denen aus meßtechnischen Gründen kaum unterschieden werden kann:

- I) C_2 liegt als freier Rotator vor wie im KCN
- II) C_2 liegt mit seiner Achse parallel zu den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen im Gitter /3/, siehe Ziffer 4.1.

- c) Zwischen UC und $\alpha\text{-UC}_2$ besteht der in Fig.1 skizzierte strukturelle Zusammenhang /4/. Die CaC_2 -Struktur des $\alpha\text{-UC}_2$ entsteht aus dem NaCl-Gitter des UC dadurch, daß man alle C-Atome durch C_2 -Moleküle ersetzt und deren Achsen alle parallel zu einer vorgegebenen kubischen Achse ausrichtet. Diese wird dann zur tetragonalen c-Achse des $\alpha\text{-UC}_2$. Die a-Achse des $\alpha\text{-UC}_2$ entspricht dem Abstand nächster Nachbarn in der zur c-Achse senkrechten (100)-Ebene des UC.

Da das $\alpha\text{-UC}_2$ im allgemeinen als Defektstruktur, d.h. mit $C/U < 2$ auftritt, erscheint es zunächst möglich, daß ein Teil dieser Gitterlücken durch N oder O ausgefüllt werden könnte; jedoch scheint die Löslichkeit zu gering zu sein /5/. Nach Henney /1/ ist etwa 2 w/o Sauerstoff in $\alpha\text{-UC}_2$ löslich, d.h. etwa 25 a/o.

- d) Die Verwandtschaft zwischen UC und UC_2 spielt eine wichtige Rolle bei der Oxidation und Nitrierung von UC, d.h. für die Phasenbeziehungen im System U-C-O-N. Hierauf wird in Ziffer 4 im Zusammenhang mit der Diffusion eingegangen werden.
- e) Die Umwandlung des UC_2 von der tetragonalen α -Form in die kubische β -Form erfolgt im wesentlichen dadurch, daß die strenge Ausrichtung der C_2 -Moleküle entlang einer Kristallachse aufgegeben und statistisch in alle Raumrichtungen oder entlang aller möglichen $\langle 111 \rangle$ -Richtungen verteilt wird.

Da nach dem U-C-Phasendiagramm, siehe Beitrag II, $\beta\text{-UC}_2$ und UC bei $T \approx 2100^\circ\text{C}$ ein geschlossenes Einphasenfeld bilden und UC für $T \approx 1500^\circ\text{C}$ beginnt, überstöchiometrisch d.h. mit $C/U > 1$ zu existieren, muß bei $T > 1500^\circ\text{C}$ auch im UC_{1+x} der Kohlenstoff teilweise schon als C_2 -Molekül

vorliegen. Dieser Anteil ist von Hoch und Mitarbeitern /6/ aus einem statistischen Modell bestimmt worden und beträgt bei 1730°C etwa 1,4 % der C-Atome.

2.2 Atomradien und Gittergeometrie in MX-Strukturen

Zum Verständnis der Gitterdefekte (Punktdefekte und Versetzungen) sowie des Verhaltens der Edelgase Kr, Xe im UC ist die Kenntnis der Atomradien in der NaCl-Struktur notwendig. Im folgenden werden die Verhältnisse bei den Übergangsmetallen zum Vergleich herangezogen.

Bei den Oxiden mit Fluoritstruktur der Form MO_{2+x} können die bekannten Ionenradien von U^{+5} , U^{+4} , Pu^{+4} , Pu^{+3} und O^{-2} benutzt werden, da diese Oxide einen erheblichen ionischen - neben einem geringeren homöopolaren - Bindungsanteil besitzen.

Die Bindung in den MX-Kristallen der Übergangsmetalle dagegen ist in den meisten Fällen gemischt metallisch-homöopolar, wobei der letzte Anteil eher überwiegt. Beim UC deutet die Tatsache, daß das Uranmetall gegenüber dem Karbid einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzt, auf einen recht hohen homöopolaren Bindungsanteil U-C hin. Man kann diese NaCl-Strukturen aber trotzdem auch als kfz-Metalle auffassen, in deren Oktaederlücken C, N oder O als Zwischengitteratome eingelagert sind.

In einem kfz-Gitter in dichtester Kugelpackung ist das Verhältnis zwischen Radius der Oktaederlücke R_x und Atomradius R_M gegeben durch

$$\frac{R_x}{R_M} = \sqrt{2} - 1 = 0,414 \quad (1)$$

Diese Bedingung ist in einem Karbid erfüllt, wenn sowohl die Kohlenstoffatome als auch die Metallatome die höchstmögliche Koordination besitzen. In diesem Fall hat jedes Metallatom 12 nächste Metallnachbarn im Abstand $d_{MM} = a/\sqrt{2}$ und 6 nächste C-Nachbarn im Abstand $d_{MC} = a/2$. Der Kohlenstoff hat entsprechend 6 nächste Metallnachbarn im Abstand $d_{MC} = a/2$ und 12 nächste C-Nachbarn im Abstand $d_{CC} = a/\sqrt{2}$.

Die Gitterkonstante a der Struktur ist dabei

$$a = 2 (R_X + R_M) \quad (2)$$

Allgemein wird ein solches Karbid einen hohen Schmelzpunkt besitzen, da dann alle Metallatome und Kohlenstoffatome in optimaler Weise zur Bindung beitragen können. Diese Überlegungen gelten genauso für Nitride und Oxide vom Typ MX.

Tatsächlich sind die Beziehungen (1) und (2) nicht genau erfüllt, und man muß neben der Gitterkonstanten a wenigstens einen Atomradius kennen, um den anderen bestimmen zu können. Nimmt man wegen des Charakters der MX-Phasen als Einlagerungsstrukturen an, daß man als Atomradien der Metalle R_M einfach den Abstand nächster Nachbarn in den Metallphasen benutzen kann, dann ergeben sich die in Tabelle 3 zusammengestellten Verhältnisse R_X/R_M ^{x)}. Wie man sieht, ist das ideale Verhältnis $R_X/R_M = 0,414$ nur zum Teil und vorwiegend bei den Nitriden genauer erfüllt, und es kommen große Abweichungen davon vor: Oxide der Eisen-Gruppe, das Ce-Nitrid, MX-Strukturen von V, Nb und Ta sowie die in den Zeilen 12 und 13 angegebenen Werte für die MX-Strukturen von U und Pu.

Die Abweichungen $\Delta = R_X/R_M - 0,414$ sind zum Teil nicht echt, sondern werden durch eine falsche Wahl des Metallradius R_M vorgetäuscht. Der Fehler muß in jedem einzelnen Fall untersucht werden und wird dadurch verursacht, daß die Metallatome in der MX-Struktur eine andere Wertigkeit besitzen können als in der reinen Metallphase. Dieser Effekt ist lediglich für U und Pu korrigiert, siehe Zeilen 12a und 13a /7/, wo die vierwertigen homöopolaren Metallradien benutzt worden sind statt der aus den kubischen Metallphasen bestimmten 6-wertigen (Zeilen 12 und 13). Man sieht, daß dann die MX-Strukturen von U und Pu doch dem idealen Verhältnis R_X/R_M recht nahe kommen. Wenn man die Werte in Spalte 6 der Tabelle 3 mit den R_M -Werten von Spalte 3 multipliziert, erhält man die Atomradien R_X . Sie können mit den entsprechenden homöopolaren Bindungsradien dieser Atome in Tabelle 4 verglichen werden. Es ergibt sich, daß die 3 Elemente C, N und O in den MX-Strukturen von U und Pu im wesentlichen in Einfachbindung vorliegen. Die Atomradien der Zeilen 12a und 13a bilden die Grundlage für die Überlegungen in Abschnitt 3. Die Elementarzelle des UC-Gitters

x) Es wurden dazu die kubischen bzw. hexagonalen Modifikationen der Metalle benutzt.

ist mit dem richtigen Atomverhältnis in Fig.2 dargestellt:

$$R_x/R_M = 0,425 \quad (1a)$$

Von den wichtigsten Spaltprodukten tritt nur Zr als Karbid und Nitrid auf, das Monoxid existiert nicht. Die seltenen Erden treten rein nur als Nitride auf. Vermutlich kann aber UC einen Teil der seltenen Erden als Karbid in Lösung nehmen, ohne daß die MX-Struktur aufgegeben wird.

2.3 Gitterparameter von Mischkarbiden und der Einfluß von O und N

Die Messung von Gitterparametern wird oft als bequeme und schnelle Methode zur Phasenbestimmung und zur Analyse der Zusammenstellung benutzt. Leider läßt sie sich bei den Mischkarbiden, besonders wenn sie mit O und N verunreinigt sind, nur mit Vorsicht benutzen.

Wie aus dem Phasendiagramm U-C ersichtlich ist, existiert UC oberhalb von etwa 1100°C auch unterstöchiometrisch und dieser Zustand läßt sich selbst von $t \approx 1600^\circ\text{C}$ aus abschrecken. Dies führt auf kleinere Gitterparameter, siehe Tabelle 1. Im Falle von PuC ist nur die unterstöchiometrische Zusammensetzung thermodynamisch stabil. Da es außerdem schwierig ist, saubere homogene Mischkarbide (U,Pu)C herzustellen, zeigen die bisher veröffentlichten Gitterparameter des Systems UC-PuC eine ziemlich große Streuung. Fig.3 ist einer Zusammenstellung von Potter /38/ entnommen.

Die Gitterparameter der Karbonitride werden auf der C-reichen Seite vom Verhalten des UC geprägt, siehe linke Seite von Fig.4. Mit wachsendem N-Gehalt erkennt man eine positive Abweichung von der Vegard-Geraden bei den meisten Messungen. Nur in einem Fall wurden für Karbonitride, die durch Karboreduktion von UO_2 hergestellt worden waren, Gitterparameter auf der Vegard-Geraden gefunden. Leitnaker /39/ hat für die positive Abweichung der Gitterparameter der Karbonitride von der Vegard-Geraden eine analytische Form angegeben, die den Zusammenhang zwischen Gitterparameter und N-Gehalt liefert:

$$\frac{N}{N+C} = 1 - 12,6057(a - a_0) + 55,8264(a - a_0)^2 + 338,174(a - a_0)^3 - 10443,2(a - a_0)^4$$

wobei $a_0 = 3,8892 \text{ \AA}$.

Bei den Oxikarbidern liegen die Verhältnisse besonders ungünstig. Hier lassen sich Gitterparameter allein nur bei großen O-Gehalten zur Analyse der Zusammensetzung des Oxikarbides benutzen, wie man aus Fig.5 erkennt /8/. Die obere Kurve in Fig.5 entspricht dem Verhältnis $(O+C)/U = 1$, die untere Kurve etwa dem Verhältnis $(O+C)/U < 1$ bei einer Zusammensetzung, bei der das Oxikarbid im Gleichgewicht mit flüssigem Uran ist. Bei $T < 1200^{\circ}\text{C}$ scheint UC keinen Sauerstoff zu lösen.

3. Versetzungen und Gasatome im MX-Gitter

3.1 Versetzungen und Platzbedarf von Edelgasatomen

Ein allgemeiner Vergleich /9/ der in MX-Kristallen festgestellten Gleitebenen ist in Tabelle 5 angestellt. Danach hat UN als Hauptgleitebene $\{110\}$, während dies im UC die $\{111\}$ - Ebene ist /10/. Aber vermutlich gibt es im UC auch sekundäre Gleitebenen /13/. Über die Gleitebenen in PuC und PuN ist noch nichts bekannt.

Wegen der engen Verwandtschaft der UX-Strukturen und PuX-Strukturen mit dem dichtgepackten kfz-Gitter ist als Burgersvektor allein möglich

$$b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle \quad (3)$$

Da in der NaCl-Struktur alle Oktaederlücken besetzt sind, kann keine Aufspaltung der Versetzungen in Halbversetzungen erfolgen, wie man sich anhand eines Gittermodelles überzeugt.

Die Stapelfolge in den $\{111\}$ - Ebenen ist

$$A\gamma B\alpha C\beta A\gamma B\alpha C\beta \dots \quad (4)$$

$$A, B, C = \text{U-Atome}$$

$$\alpha, \beta, \gamma = \text{C-Atome}$$

Auch hieraus ergibt sich, daß die Gitterlücken zwischen zwei U-Schichten die für die Aufspaltung gebraucht würden, gerade durch C-Atome besetzt sind.

Fehlende Aufspaltung von Versetzungen bedeutet, daß schon bei relativ niedrigen Temperaturen Quergleitung von Schrauben- und Stufenversetzungen auftreten kann.

Die Atomanordnung um den Kern einer Stufenversetzung in der $\{111\}$ - Gleitebene von UC ist in Fig.6 näherungsweise mit dem richtigen Verhältnis $R_x/R_M = 0,425$ dargestellt. Dabei ist angenommen, daß - analog zur Geometrie einer Stufenversetzung im UO_2 - der Versetzungskern durch die kleinere Atomart, d.h. durch C-Atome besetzt ist. Im UO_2 sind die kleineren Ionen die U^{+4} -Ionen /11/. Dadurch wird das Verzerrungsfeld, d.h. die Energie der Versetzung kleiner als wenn die größeren O^{--} -Ionen die eingeschobene Halbebene abschließen würden.

Wegen des oben erwähnten starken homöopolaren Bindungsanteiles in den UX-Strukturen (er sollte bei den Nitriden noch stärker sein als bei den Karbiden) ist vermutlich die Peierlskraft für die Versetzungen ziemlich hoch, was zu einer hohen Elastizitätsgrenze führt.

Die Geometrie des Versetzungskernes spielt weiterhin für die Wechselwirkung zwischen Spaltgasatomen und anderen Fremdatomen sowie Versetzungen eine Rolle. In Tabelle 6 sind in den Zeilen 1 bis 3 die nötigen Angaben zusammengestellt. Danach sieht man, daß Kr und Xe im UO_2 mit erheblich geringerer Gitterverzerrung $(b - 2R_{Gas})/b$ im Kern einer Stufenversetzung angelagert werden können als im UC.

Für den Diffusionsmechanismus der Spaltgasatome ist der Platzbedarf eines solchen Atoms im Kristallgitter von entscheidender Bedeutung, siehe Ziffer 4.3. Dieser Platzbedarf läßt sich durch den folgenden Vergleich näherungsweise abschätzen /37/, siehe Tabelle 6, Zeilen 4 bis 7. Man bestimmt das Volumen, das ein Molekül UC bzw. UO_2 im Kristallgitter einnimmt, bestimmt daraus einen gemittelten Radius R_m dieser Moleküllücke und vergleicht ihm mit den Radien der entsprechenden Edelgasatome. Man sieht in Zeile 6 und 7 der Tabelle 6, daß die nötigen Gitterverzerrungen mit fast 20 % für Xe in UC, aber nur 8,4 % für Xe in UO_2 für UC erheblich größer sind als für UO_2 . Das bedeutet, daß die Lösungswärme für Gas, welches in Molekülgitterlücken gelöst auftritt, für das UC merklich höher sein muß als für UO_2 , bzw. daß UC eine geringere Löslichkeit für Spaltgase im Gitter aufweist - selbst dann, wenn unter Bestrahlung dem Spaltgas genügend Molekülgitterlücken angeboten werden.

3.2 Experimenteller Nachweis von Versetzungen

Der erste experimentelle Nachweis über Versetzungen in UC stammt von Bettle et al. /10/, die Ätzgrübchen an verformten UC-Kristallen untersuchten und auch das Gleitsystem $\{111\}$ - $\langle 110 \rangle$ bestimmten. Seitdem ist UC mit Hilfe der Durchstrahlungsmikroskopie untersucht und dieses Ergebnis bestätigt worden /12,13/.

Die Tatsache, daß in UN als Hauptgleitebene nicht $\{111\}$, sondern $\{110\}$ auftritt, wurde aus geometrischen Gründen auf das Atomradienverhältnis $R_x/R_M \approx 0,414$ bei UN zurückgeführt /9/.

Wie in allen bestrahlten Kristallen führt auch im UC die Ausscheidung von Punktdefekten zur Bildung von Versetzungsringen /12/. Eyre und Sole fanden nach kurzer Reaktorbestrahlung (Fluenz $\sim 3,5 \cdot 10^{17}$ nvt bei 130°C) und anschließender Erholung ihrer Proben bei 1200°C , daß sich aus Fehlstellenagglomeraten (black dots) kleine Versetzungsringe auf $\{100\}$ - Ebene mit maximalem Durchmesser von etwa 400 \AA entwickelten. Weitere Wärmebehandlung bei 1300°C ließ diese Ringe noch etwas wachsen, verursachte aber vor allem bei einem Teil von ihnen eine Rotation der Ringebene von $\{100\}$ nach $\{110\}$. Die damit verbundene Änderung der Ringgeometrie im Gitter wurde zwar von Eyre und Sole angegeben, unklar bleibt aber, warum Keimbildung und Wachstum dieser Versetzungsringe auf den energetisch ungünstigeren $\{100\}$ - Ebenen und nicht von vornherein auf den $\{110\}$ - Ebenen erfolgten.

Im UC (NaCl-Gitter) haben im Gegensatz zum UO_2 (CaF_2 -Gitter) sowohl $\{100\}$ als auch $\{110\}$ - Ebene das stöchiometrische Atomverhältnis C/U = 1, aber aus Gründen der elastischen Gitterverzerrung ist es sicher energetisch ungünstiger, Leerstellen- oder Zwischengitter-Versetzungsringe auf $\{100\}$ - Ebenen zu erzeugen als auf $\{110\}$ - Ebenen, da der Gitterebenenabstand $d_{100} > d_{110}$ ist.

Möglicherweise hatte bei diesen Untersuchungen die Anwesenheit von Überschusskohlenstoff in Form von UC_2 -Ausscheidungen einen Einfluß auf die Keimbildung. Es dürfte aber noch eine genauere Untersuchung nötig sein, um zu entscheiden, ob die Keimbildung der Versetzungsringe grundsätzlich auf $\{100\}$ - Ebene erfolgt oder durch Überschusskohlenstoff und/oder elastische Spannungen beeinflusst werden kann.

4. Diffusion und Punktdefekte in UC

4.1 Punktdefekte und Selbstdiffusion

Eine genaue Kenntnis der Bildungs- und Wanderungsenergien von Punktdefekten im UC-Gitter ist die entscheidende Voraussetzung für das Verständnis der Diffusionsvorgänge und für die Aufstellung von Modellen für diese Vorgänge unter Reaktorbedingungen. Hierunter fällt auch das Verhalten der Spaltgase, die Keimbildung und das Wachstum der Gasblasen als Funktion von Temperatur und Spaltrate.

Der gegenwärtige Stand der Kenntnisse ist noch ungenügend und so lassen sich die Verhältnisse nur in groben Zügen darstellen. Die bisher angewendeten Methoden zur Untersuchung dieser Phänomene sind einmal die Bestimmung der Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion von U und C in UC und zum anderen die Erzeugung von Punktdefekten durch Bestrahlung und Abschreckexperimente sowie die anschließende Untersuchung der Kinetik der Ausheilvorgänge.

4.1.1 Analyse der Gittergeometrie bezüglich Punktdefekten

Eine rein geometrische Analyse des Gitters erlaubt im allgemeinen, schon wichtige Aussagen über mögliche Punktdefekte in einer Struktur zu machen und unter Umständen bei einander widersprechenden experimentellen Ergebnissen den wahrscheinlicheren Fall zu erkennen.

In der NaCl-Struktur gibt es nur eine Art von Zwischengitterplätzen, die Tetraederlücken. Ihr Radius R_t ist gegeben durch

$$R_t = a \frac{\sqrt{3}}{4} - R_M \quad (5a)$$

Beim idealen Verhältnis $R_x/R_M = 0,414$ wird dann

$$R_t/R_M = \frac{\sqrt{3}}{2} - 1 = 0,226. \quad (5b)$$

Dieser Wert trifft für UC näherungsweise zu und man sieht daraus, daß die Tetraederlücke im UC nur wenig mehr als die Hälfte des nötigen Radius besitzt, um ein C-Atom aufzunehmen. Dies erklärt sofort, warum UC bis 1500°C nicht überstöchiometrisch auftritt.

Wird die Gitterkonstante aber im Gegensatz zu Gl.(2) $a > 2(R_x + R_M)$, so wächst nach (5a) auch R_t und man erhält z.B. für $\beta\text{-UC}_{1,9}$ bei 1900°C

$$R_t = 0,635 \text{ \AA}. \quad (5c)$$

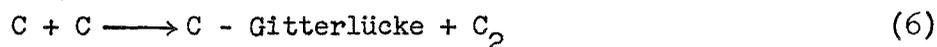
Dieser Wert entspricht fast dem kovalenten Bindungsradius $R_C = 0,66 \text{ \AA}$ des Kohlenstoffs im C_2 -Molekül mit Doppelbindung.

In Fig.7 sind die Tetraederlücken im $\text{UC}_{1,00}$ und im $\beta\text{-UC}_{1,9}$ im Schnitt der $\{110\}$ - Ebene dargestellt und der Platzbedarf von C_2 -Molekülen in Doppelbindung ist angedeutet.

4.1.2 Fehlordnung im C-Teilgitter und C-Selbstdiffusion

Im UC ist es wegen des hohen homöopolaren Bindungsanteiles und wegen des Atomradienverhältnisses R_x/R_M äußerst unwahrscheinlich, daß ein C-Atom seinen Gitterplatz mit einem U-Atom tauscht, wenn keine U-Gitterlücke benachbart ist. Die einzige Möglichkeit für ein C-Gitteratom, seinen Platz zu ändern, ist daher der Sprung in eine der 8 benachbarten Tetraederlücken, auch wenn dies mit einer starken lokalen Gitterverzerrung verbunden ist.

Wegen der hohen Bindungsenergie ($\sim 100 \text{ kcal/mol}$) für ein C_2 -Molekül in Doppelbindung (gegenüber 57 kcal/mol in C-C-Einzelbindung) dürfte aber die Mitte dieser Tetraederlücke für das gesprungene C-Atom keine stabile Lage sein, und es wird von einem der drei übrigen C-Atome, die der Tetraederlücke benachbart sind, angezogen, wenn die Temperatur hoch genug ist. Dieser Vorgang der Bildung eines Frenkelpaares läßt sich schreiben:



Die Verhältnisse sind in gewisser Weise ähnlich denen der Bildung eines Frenkelpaares im O-Teilgitter des UO_2 , wo auch das gesprungene O-Atom seine stabile Lage nicht in der Mitte der großen Oktaederlücke findet, sondern von zwei U^{+4} -Ionen angezogen wird.

Hoch et al. /6/ haben die Bildungsenergie für ein Frenkelpaar im UC aus einem statistischen Modell und aus der Messung der Kohlenstoffaktivität über UC_{1+x} bestimmt zu

$$\Delta H_F = 33,7 \pm 1,7 \text{ kcal/mol} \quad (6a)$$

Bei 1500°C ergibt sich daraus eine Konzentration der C_2 -Moleküle im $\text{UC}_{1,0}$ von etwa 0,8 % und bei 1770°C von etwa 1,4 %. Der Wert (6a) für ΔH_{F} erscheint auf den ersten Blick recht niedrig. Er läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß die erhebliche benötigte Verzerrungsenergie, siehe Fig.7a, zum größten Teil durch den Energiegewinn bei der Molekülbildung aufgebracht wird.

Für die Selbstdiffusion von Kohlenstoff im stöchiometrischen UC braucht man demnach in Analogie zum UO_2 zunächst eine Konzentration c_{F} von Frenkelpaaren mit

$$c_{\text{F}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{F}}}{2RT}} \quad (7)$$

die damit auch die Konzentration c_{V} der von C-Atomen unbesetzten Oktaederplätze angibt.

Der Sprung eines C-Gitteratoms von seinem Oktaederplatz in eine benachbarte unbesetzte Oktaederlücke kann aber, wie eine genauere Betrachtung des Gitters zeigt, nicht direkt erfolgen, sondern muß in zwei unabhängigen Schritten ausgeführt werden:

- 1. Bildung eines zweiten Frenkelpaares, bei dem das C-Atom in eine dem leeren Oktaederplatz benachbarte Tetraederlücke springt,
- 2. Sprung dieses Zwischengitteratoms in den leeren Oktaederplatz.

Der erste Schritt wird nochmals durch Gl.(7) beschrieben, der zweite Schritt durch

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{\Delta H_{\text{m}}}{RT}}, \quad (8)$$

wo ΔH_{m} die Aktivierungsenergie für den Sprung bedeutet.

Der Selbstdiffusionskoeffizient für Kohlenstoff im $\text{UC}_{1,00}$ schreibt sich dann mit (7) und (8)

$$D = f \lambda^2 c_{\text{F}}^2 \nu_0 = D_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (9)$$

$$D_0 = f \lambda^2 \nu_0; \quad \lambda = 2,15 \text{ \AA} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (9a)$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{F}} + \Delta H_{\text{m}} \quad (9b)$$

Dabei ist f ein geometrischer Faktor, der außerdem noch zwei Entropiefaktoren enthält und ungefähr die Größenordnung 1 haben sollte. Damit wird D_0 wegen $\nu_0 \sim 10^{13}$:

$$D_0 \sim 10^{-2} \text{ bis } 10^{-1} \quad (9c)$$

Vergleicht man dies mit gemessenen Diffusionskoeffizienten in stöchiometrischem UC, siehe Tabelle 7, so findet man D_0 und ΔH im Bereich

$$0,02 \lesssim D_0 \leq 1,75 \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (10a)$$

$$50 \leq \Delta H \leq 63,5 \text{ kcal/mol} \quad (10b)$$

Nach neueren Messungen /14,19,22/ ist $\Delta H \approx 62 \text{ kcal/mol}$ der wahrscheinlichere Wert, der in Verbindung mit Gl.(6) auf eine Wanderungsenergie bei der Kohlenstoffdiffusion von $\Delta H_m \sim 30 \text{ kcal/mol}$ führt. Dieser Wert von ΔH_m wird auf unabhängigem Wege näherungsweise bestätigt, siehe unten Gl.(12). Das Modell steht demnach mit neueren Messungen der C-Diffusion in UC im Einklang.

Als Ergebnis liefert die obige Analyse der Diffusionsschritte eines C-Atomes im UC-Gitter, daß der Diffusionskoeffizient nach Gl.(9)

$$D \sim c_F^2$$

sein sollte. Daraus folgt sofort, daß im überstöchiometrischen UC_{1+x} , d.h. wenn Überschußkohlenstoff im UC-Gitter gelöst vorliegt, gelten sollte

$$D \sim c_F \quad (11)$$

da dann schon C-Atome auf Zwischengitterplätzen vorhanden sind. Die Aktivierungsenergie von D in UC_{1+x} sollte daher um $\frac{1}{2} \Delta H_F \approx 16 \text{ kcal/mol}$ niedriger sein als in $UC_{1,00}$. Dies stimmt zwar qualitativ mit Ergebnissen von Lee und Barrett /14/ überein, aber die veröffentlichten experimentellen Ergebnisse dieser und anderer Autoren können nur mit Vorbehalt gewertet werden, da sie zum Teil bei zu niedrigen Temperaturen im zweiphasigen Bereich $UC+UC_2$ bzw. $UC+UC_3$ durchgeführt wurden, in dem der Überschußkohlenstoff im wesentlichen als höheres Karbid ausgeschieden vorliegt.

Die Beziehungen (7) bis (9) sollten sich auch durch Experimente prüfen lassen, in denen die Frenkelenergie ΔH_F nach Gl.(7) durch Abschrecken von verschiedenen

Temperaturen und die Wanderungsenergie ΔH_m von Gl.(8) durch Ausheilversuche bestimmt worden sind. Tatsächlich haben Schüle und Spindler kürzlich solche Versuche veröffentlicht /16/. Die Ergebnisse ihrer Abschreckexperimente sind in Fig.8 dargestellt und die Ausheilversuche ergaben

$$\Delta H_m = 33,3 \pm 7 \text{ kcal/mol} \quad (12)$$

was mit der obigen Abschätzung $\Delta H_m \approx 30 \text{ kcal/mol}$ übereinstimmt.

Aufgrund der Diskussion des UC-Gitters - hier und in Ziffer 4.1.1 - läßt sich Fig.8 folgendermaßen interpretieren: Beide Kurvenäste repräsentieren eine Frenkelenergie im UC-Gitter. Jedoch wird bei Temperaturen bis etwa 750°C nur eine metastabile Defektconfiguration gebildet, bei der das C-Zwischengitteratom die Mitte der Tetraederlücke besetzt. Erst oberhalb 750°C läuft die Reaktion Gl.(6) vollständig ab. Danach ergeben die Messungen von Schüle und Spindler nach Fig.8 und Gl.(7) für die Frenkelenergie im C-Teilgitter in dem für die C-Diffusion interessanten Temperaturgebiet $T > 1000^\circ\text{C}$:

$$\Delta H_F = 2 Q_{F2} \approx (1,2 \pm 0,2) \text{ eV} = 27,6 \pm 4,6 \text{ kcal/mol} \quad (13)$$

Dieser Wert ist zwar etwas kleiner als der auf völlig anderem Wege bestimmte Wert Gl.(6a), aber der Unterschied dürfte im Bereich der Fehlergrenzen liegen, die für den Wert (6a) tatsächlich größer sein sollten als von den Autoren angegeben.

Damit erhält man aus (12) und (13) als Aktivierungsenergie für die C-Diffusion in stöchiometrischem UC

$$\Delta H \approx 2,65 \text{ eV} = 61 \text{ kcal/mol}$$

Dies stimmt mit den oben erwähnten Diffusionsmessungen /14,19,22/ recht gut überein, falls der Wert von ΔH_m nach /12/ verlässlich ist (er hat recht große Fehlergrenzen).

Vorbehaltlich einer genaueren experimentellen Nachprüfung erlaubt es das hier vorgeschlagene Modell für die C-Diffusion in stöchiometrischem UC, vier unabhängige Informationen zu einem gemeinsamen Bild zu verbinden:

1. Analyse der Geometrie des UC-Gitters,
2. Frenkelenergie mit C_2 -Bildung aus der Defektstatistik und gemessenen Kohlenstoffaktivitäten nach Hoch et al. /6/,
3. Frenkelenergie und Wanderungsenergie von Kohlenstoff aus Abschreckexperimenten /16/,
4. Selbstdiffusionsdaten von C in $UC_{1,00}$ /14,19,22/.

Theoretisch ist noch ein Zwischengitter-Diffusionsmodell denkbar, bei dem aber im stöchiometrischen UC $D \sim \lambda_F$ gelten würde, mit einer entsprechend höheren Wanderungsenergie ΔH_m , was aber den Ergebnissen von Schüle /16/ widerspricht. In diesem Modell müßte jeweils von einem entstandenen C_2 -Molekül das C-Atom, das bei der C_2 -Bildung auf seinem Oktaederplatz geblieben war, diesen beim nächsten Diffusionsschritt in Richtung auf eine neue Tetraederlücke verlassen, während das vorher gesprungene C-Atom nun auf diesen Oktaederplatz geht. Dies bedeutet effektiv die Umorientierung des C_2 -Moleküls im Gitter als einen mit einer besonderen Aktivierungsenergie ΔH_u verbundenen Zwischenschritt bei der Diffusion. Man hätte hier als Wanderungsenergie $\Delta H'_m = \Delta H_m + \Delta H_u$. Dieser Mechanismus macht aber einen recht unwahrscheinlichen Eindruck.

Im β - UC_2 liegen die Verhältnisse anders wegen der größeren Tetraederlücken, siehe Fig.7b, und es ist wenig wahrscheinlich, daß für UC und β - UC_2 das gleiche Diffusionsmodell benutzt werden kann.

4.1.3 Fehlordnung im U-Teilgitter und U-Selbstdiffusion

Aus den Platzverhältnissen im UC-Gitter ist ersichtlich, daß die Uranselbstdiffusion nur über Urangitterlücken erfolgen kann und Uranzwischengitteratome sicher nur bei Temperaturen $T \ll T_m$ (ca. $100^\circ C$) existenzfähig sind, siehe Ziffer 4.2.

Eine Urangitterlücke im $UC_{1,0}$ hat im Abstand $d_{UC} = \frac{a}{2}$ 6 C-Atome als nächste Nachbarn. Die freien Valenzen dieser 6 C-Atome können möglicherweise zur Wechselwirkung zwischen diesen Atomen und damit zur Molekülbildung C_2 führen, was die Geometrie der U-Gitterlücke verändern würde mit der Folge, daß auch die Aktivierungsenergie für den Sprung eines U-Atomes aus einer benachbarten Gitterposition eine Änderung gegenüber der Situation ohne Molekülbildung erfährt. Derartige Details sind aber noch nicht untersucht worden.

Für überstöchiometrisches UC_{1+x} läßt sich leicht überlegen, daß die Aktivierungsenergie der Wanderung von Urangitterlücken größer sein muß als im $UC_{1,0}$. Wird eine U-Gitterlücke neben einer (unsymmetrisch) besetzten Tetraederlücke gebildet, so wird sicher eine Relaxation des stark verspannten Gitters - siehe Fig.7a - in die Urangitterlücke hinein erfolgen. Wenn diese Gitterlücke wieder durch ein benachbartes Uranatom besetzt werden soll, muß diese Relaxation rückgängig gemacht werden, d.h. die Aktivierungsenergie ΔH_m für die Wanderung des U-Atoms ist größer als in stöchiometrischem UC. Dies sollte sich aber erst bei genügend hoher Konzentration der im Gitter gelösten C-Überschußatome bemerkbar machen.

Tatsächlich ist die Aktivierungsenergie ΔH für die Uran-Selbstdiffusion in $UC_{1,1}$ *) nach Messungen von H.J. Hirsch /15/ gegenüber ΔH in $UC_{1,0}$ im Temperaturbereich 1700° bis $1950^\circ C$ um etwa 18 kcal/mol größer und im Bereich 1590° bis $2100^\circ C$ um etwa 93 kcal/mol. Die sprunghafte Änderung von ΔH bei $1950^\circ C$ dürfte mit dem Überschreiten der Löslichkeitsgrenze $UC_{1+x}/(UC_{1+x}^{+\beta}-UC_{2-y})$ zusammenhängen, siehe das U-C-Diagramm in Beitrag II.

Damit steigt die Aktivierungsenergie der Urandiffusion deutlich mit wachsendem Wert von x in UC_{1+x} , wobei x den im UC gelösten Kohlenstoff bedeutet. Dagegen scheint ΔH im unterstöchiometrischen UC kleiner zu sein als im stöchiometrischen, siehe Tabelle 7 /24/.

Die neueren Ergebnisse /14**), 15,24/ der Urandiffusion in stöchiometrischem UC stimmen bezüglich der Aktivierungsenergie im Temperaturbereich von etwa 1400° bis $1950^\circ C$ ganz gut überein:

$$80 \leq \Delta H \leq 92 \text{ kcal/mol} \quad (14a)$$

Dagegen streuen die Vorfaktoren D_0 um etwa 3 Zehnerpotenzen:

$$10^{-4} \leq D_0 \leq 0,31 \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (14b)$$

Die Ursache hierfür scheint zum Teil mit der Meßmethode zusammenzuhängen. Die mit der α -Degradationsmethode gemessenen Diffusionsprofile /24,28/ mit ihren geringeren Eindringtiefen liefern offenbar stets kleinere Werte von D_0 als die mit großen Eindringtiefen arbeitende Abschleifmethode /14,25,20/.

*) Nach den Versuchsbedingungen erscheint es möglich, daß tatsächlich $C/U > 1,1$ war.

***) siehe Fußnote 1) in Tabelle 7

Ein Teil der Streuung wird vermutlich auch durch andere kleine experimentelle Einflüsse verursacht, da Diffusionsmessungen im UC außerordentlich schwierig sind. Bei tieferen Temperaturen $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1400^{\circ}\text{C}$ tritt im UC ein neuer Diffusionsmechanismus auf mit $\Delta H \approx 30$ kcal/mol und $D_0 \sim 10^{-11}$ /24/, der auf Kurzschlusdiffusion in Korngrenzen, entlang Versetzungen und/oder Mikrorissen beruht.

4.2 Punktdefekte in UC durch Strahlenschäden und durch Abschrecken

Ebenso wie schon in Gl.(9b) für die C-Diffusion, so läßt sich auch die Aktivierungsenergie ΔH der Urandiffusion im UC in die Anteile

$$\Delta H = \Delta H_s + \Delta H_m \quad (15)$$

zerlegen, wobei ΔH_s die Bildungsenergie für eine Urangitterlücke ist (Schottkydefekt).

Bei Strahlenschäden, die im Gitter bei tiefen Temperaturen erzeugt wurden sowie in Abschreckexperimenten wird der Anteil ΔH_s zunächst unabhängig von ΔH_m aufgebracht. Bei einem anschließenden Erholungsversuch kann dann ΔH_m bestimmt werden.

In Tabelle 8 sind die bisher in UC nach geringer Bestrahlung und nach Abschrecken gefundenen Erholungsstufen zusammengestellt. Als physikalischer Nachweis der Eigenschaftsänderung durch die Punktdefekte wird meist der elektrische Widerstand, manchmal auch der Gitterparameter benutzt /16,17,18,26,27/.

Die Erholungsstufe 4 wird der Wanderung von Uran-Gitterlücken sowohl nach Bestrahlung als auch nach Abschrecken von $T > 1250^{\circ}\text{C}$ aus zugeschrieben. Schüle /16/ hat aus der Temperaturlage der Erholungsstufe der abgeschreckten UC-Proben von Griffith /17/ zwischen 600°C und 700°C eine Wanderungsenergie für U-Gitterlücken von $\Delta H_m \approx 50$ kcal/mol abgeschätzt. Dies ergibt nach (14a) und (15) etwa 30 bis 42 kcal/mol für die Bildungsenergie ΔH_s der Schottkydefekte im U-Teilgitter. Diese Abschätzung ist inzwischen durch genauere Abschreckversuche präzisiert worden.

Der Erholungsstufe 3 wird die Ausheilung eines komplizierteren Defektes unbekannter Art zugeordnet, der durch Bestrahlung entsteht.

Die Erholungsstufe 2 wurde von Schüle bei der Erholung von abgeschreckten UC-Proben (Temperaturbereich $600^{\circ} \leq T \leq 1074^{\circ}\text{C}$) gefunden /16/. Sie tritt offenbar nicht nach Bestrahlung auf und wird allein mit Defekten im Kohlenstoffteilgitter des UC in Verbindung gebracht, siehe Ziffer 4.1.2.

Die Erholungsstufe 1 wurde bis jetzt nur nach Neutronenbestrahlung gefunden. Hier wandern vermutlich Uran-Zwischengitteratome zu Urangitterlücken.

Zusammenfassend läßt sich zur Selbstdiffusion und ihrer Korrelation mit den unabhängig gemessenen Aktivierungsenergien von Defekterzeugung und Defektwanderung im UC folgendes sagen:

1. Trotz zahlreicher Untersuchungen zur Selbstdiffusion von U und C in UC mit $C/U \leq 1$ gibt es auch zwischen neueren Messungen noch erhebliche Streuungen in den Werten von ΔH und von D_0 . Bei $UC_{1,00}$ liegt die Aktivierungsenergie für die U-Selbstdiffusion zwischen 1400° und 1950°C etwa im Bereich $84 \text{ kcal/mol} \leq \Delta H \leq 90 \text{ kcal/mol}$.
2. Ein Teil mancher Messungen, siehe z.B. /14,25/ wurde in zweiphasigen Gebieten $U + UC_{1+x}$ bzw. $UC + U_2C_3$ des Phasendiagramms durchgeführt, so daß sich die gewonnenen Ergebnisse von den Grundlagen her nicht interpretieren lassen, wenn solche Versuche auch eine technische Bedeutung besitzen; siehe hierzu auch Punkt 6 unten.
3. Bezüglich der D_0 -Werte bei der U-Selbstdiffusion scheint eine echte Diskrepanz (etwa um den Faktor 10^3) zwischen den Ergebnissen, die mit der Abschleifmethode und denen, die mit der α -Degradationsmethode gewonnen wurden, vorzuliegen. Dies ist erheblich für die quantitative Interpretation der U-Selbstdiffusion aufgrund detaillierter Defektmodelle.
4. Im Gegensatz zur U-Selbstdiffusion ist die Streuung der D_0 -Werte bei der C-Diffusion im UC kleiner und beruht vermutlich im wesentlichen auf Unterschieden in den Proben.
5. Die Abhängigkeit sowohl von D_U als auch von D_C vom C/U-Verhältnis im einphasigen Bereich UC_{1+x} des Phasendiagramms müßte sorgfältiger untersucht werden, wenn man exakte experimentelle Angaben für die Defektstruktur von UC als Funktion von x erhalten will. Rein qualitativ scheint D_C im UC_{1+x}

mit wachsendem x anzusteigen, während D_U unter gleichen Bedingungen abnimmt. Weiter gilt $D_U(UC_{1-x}) > D_U(UC_{1,00}) / 14,24/$.

6. Die mehrfach gefundene Unterteilung des Temperaturgebietes für Diffusionsmessungen in UC zwischen 800°C und etwa 2200°C in verschiedene Teilbereiche, die sich durch deutlich verschiedene Aktivierungsenergien ΔH auszeichnen, sollte sich im wesentlichen auf zwei Phänomene zurückführen lassen:
- Kurzschlußdiffusion für U in UC bei $T < 1400^\circ\text{C}$
 - Überschreiten von Phasengrenzen bei $T > 1400^\circ\text{C}$ im Falle von UC_{1+x} oder Änderung der Löslichkeit von U bzw. C im UC_{1+x} mit T.

Ein Teil der bestimmten Aktivierungsenergien bei $T > 1000^\circ\text{C}$ und UC_{1+x} ist dadurch verfälscht, daß die C-Löslichkeit in der UC-Phase mit wachsender Temperatur zu- bzw. abnimmt und daher die Zusammensetzung der UC-Phase bei einigen der bestimmten D-Werte variiert, siehe z.B. /25/.

7. Die bisher veröffentlichten Untersuchungen zur Erzeugung und Ausheilung von Punktdefekten sind äußerst wertvoll für das Verständnis der Defektstruktur im UC. Jedoch stehen sie noch am Anfang und es sind weitere Experimente nötig, ehe eine quantitative Deutung der Zusammenhänge zwischen Selbstdiffusion, Punktdefekten, Einfluß von gelöstem Kohlenstoff und O, N sowie metallischen Verunreinigungen erfolgen kann. Diese Zusammenhänge müssen bekannt sein, wenn man die Ausscheidung von festen und gasförmigen Spaltprodukten unter Reaktorbedingungen verstehen und beeinflussen will.

4.3 Spaltgasdiffusion in UC

Die Mechanismen der Spaltgasdiffusion in keramischen Materialien sind jetzt in groben Zügen bekannt. Unterhalb Raumtemperatur sind Edelgasatome trotz ihrer großen Atomradien als Zwischengitteratome in keramischen Materialien wie UO_2 und UC existenzfähig und wandern bei diesen Temperaturen über Zwischengitterplätze mit sehr kleinen Aktivierungsenergien /29/, $\Delta H \leq 0,5$ eV.

Bei höheren Temperaturen ist die stabile Lage der Gasatome die Molekülgitterlücke wie in Ziffer 3.1 und Tabelle 6 näher erläutert. Diese Überlegungen sind kürzlich direkt mit der Methode des Kanaleffektes von Matzke /30/ bestätigt worden. Mit dieser Methode läßt sich sehr empfindlich nachweisen, ob ein

α -aktives Edelgasatom im UO_2 - bzw. UC-Gitter genau auf einem Gitterplatz oder in einer Gitterlücke sitzt, die bezüglich des nächstgelegenen Gitterplatzes eine niedrigere Symmetrie als das Gitter hat. Das letztere trifft für Molekül-gitterlücken nach Ziffer 3.1 zu.

Oberhalb von $1100^\circ C$ beginnen die Edelgasatome im Gitter beweglich zu werden. Für den Vorfaktor D_0 und die Aktivierungsenergie ΔH des Edelgasdiffusionskoeffizienten in UC gilt /30/:

$$D_0 \sim 1 \text{ bis } 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (16)$$

$$\Delta H \approx 84 \pm 5 \text{ kcal/mol} \quad (17a)$$

Im UO_2 tritt eine etwas höhere Aktivierungsenergie auf:

$$\Delta H \approx 85 \pm 5 \text{ kcal/mol} \quad (17b)$$

Der Unterschied in der Aktivierungsenergie der Spaltgasdiffusion zwischen UC und UO_2 ist zwar nicht groß, aber er zeigt dieselbe Tendenz, die schon in Ziffer 3.1 zutage trat, nämlich daß das Spaltgas im UC geringere Löslichkeit besitzt und daher leichter vom Gitter abgegeben wird.

Die Werte (16) und (17) treffen nur für eine echte Gitterdiffusion der Edelgasatome zu. Unter den Bedingungen der Reaktorbestrahlung kommt dieser Diffusionskoeffizient jedoch nur in mikroskopischen Bereichen im ungestörten Gitter zum Tragen. Für die scheinbaren Diffusionskoeffizienten, die bei der Spaltgasabgabe unter Bestrahlung oder in Aufheizversuchen nach der Bestrahlung bestimmt werden, ist die sehr verwickelte Wechselwirkung der Gasatome mit größeren Gitterdefekten wie Gasblasen, festen Ausscheidungen und Korngrenzen maßgebend. Hier führen nur detaillierte Modellvorstellungen weiter, die aber von einer Reihe von äußeren Parametern abhängen.

4.4 Chemische Diffusion

Die Diffusion von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff im UC muß unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten gesehen werden:

- a) Diffusion von O und N in stöchiometrischem UC bei der Bildung eines stöchiometrischen UX-Kristalles mit

$$X = x_1C + x_2O + (1-x_2-x_1)N$$

b) Diffusion von C, O und N in UX_{1+x} .

Über diese Diffusionsprobleme gibt es noch wenig verlässliche experimentelle Daten. Qualitativ ist bekannt, daß in Pulvermischungen aus UC und UN der Kohlenstoff zwar in das UN eindiffundiert, daß aber umgekehrt Stickstoff nur sehr schwer in das UC eindiffundiert /31,32/. Die Kohlenstoffdiffusion in UC_{1+x} , U_2C_3 und UC_2 ist untersucht worden /19/, siehe Tabelle 7. Dabei wurde u.a. festgestellt, daß C im Temperaturgradient nach der kälteren Seite diffundiert.

Eine weitere Gruppe von Diffusionsproblemen ist mit dem Ablauf von chemischen Reaktionen gekoppelt und hat technisch außerordentlich große Bedeutung. Hierzu gibt es einige Untersuchungen, die Mechanismus und Kinetik dieser Vorgänge zum Teil mehr qualitativ als quantitativ verfolgen:

- a) Nitrierung von UC /33/
- b) Oxidation von UC /34/, Oxidation von UN /35/
- c) Diffusion von Kohlenstoff in UO_2 und Grenzflächenreaktionen bei der Kohlenstoffreduktion von UO_2 zu UC /36/.

Besonders die Kinetik des letzten Vorgangs ist von außerordentlicher praktischer Bedeutung für eine optimale Führung des Produktionsprozesses bei der technischen Herstellung von UC aus UO_2 .

Literatur

- /1/ HENNEY, J.: AERE-R 4661 (1966)
- /2/ AUSTIN, A.E.: Acta Cryst. 12 (1959) 159
- /3/ BOWMAN, A.L. et al.: Acta Cryst. 21 (1966) 670
- /4/ EYRE, B.L., SOLE, J.J.: Carbides in Nucl. Energy, Harwell 1963
- /5/ STORMS, E.K.: The refractory carbides, Academic Press 1967
- /6/ HOCH, M., JUENKE, E.F., SJODAHL, L.H.: Thermodynamics, Wien IAEA 1967, p.497
- /7/ ZACHARIASEN, W.H.
- /8/ BONCOEUR, M., ACCARY, A.: J. Nuc. Mat. 25 (1968) 271
- /9/ VAN DER WALT, C.M., SOLE, M.J.: Acta Met. 15 (1967) 459
- /10/ BENTLE, G.G., EKSTROM, F.E., CHANG, R.: NAA-SR-8108 (1963), NAA-SR-MEMO-9015 (1963)
- /11/ BLANK, H., RONCHI, C.: J. Nuc. Mat. 31 (1969) 1
- /12/ EYRE, B.L., SOLE, M.J.: J. Nuc. Mat. 18 (1966) 314
- /13/ EYRE, B.L., BARTLETT, A.F.: Phil. Mag. 13 (1966) 641
- /14/ LEE, H.M., BARRETT, L.R.: J. Nuc. Mat. 27 (1968) 275
- /15/ HIRSCH, H.J.: Interner Bericht Hauptabteilung Chemie, Ispra, Mai 1969
- /16/ SCHÜLE, W., SPINDLER, P.: J. Nuc. Mat. 32 (1969) 20
- /17/ GRIFFITH, L.B.: Phil. Mag. 7 (1962) 827
- /18/ BLOCH, J., MUSTELIER, J.P.: J. Nuc. Mat. 17 (1965) 350
- /19/ WALLACE, T.C. et al.: Plansee Seminar Reutte, Juni 1968
- /20/ CHUBB, W., GETZ, R.W., TOWNLEY, C.W.: J. Nuc. Mat. 13 (1964) 63
- /21/ SMILEY, W.G., TURNER, W.D.: NAA-SR-7921 (1963)
- /22/ KRAKOWSKI, R.: J. Nuc. Mat. 32 (1969) 120
- /23/ ROUGH, F.A., CHUBB, W.: BMI 1488 (1960)
- /24/ LINDNER, R., RIEMER, G., SCHERFF, H.L.: J. Nuc. Mat. 23 (1967) 222
- /25/ BENTLE, G.G., ERVIN, G. jr.: USAEC-AI-12726 (1968)
- /26/ GRIFFITH, L.B.: J. Nuc. Mat. 4 (1961) 336
- /27/ CHILDS, B.G., OGILVIE, A., RUCKMAN, J.C., LITTON, J.L.: Radiation damage in reactor materials, IAEA 1963, p. 241
- /28/ VILLAINÉ, P., MARIN, J.F.: CEA-Met-12/67
- /29/ MATZKE, H.J.: Solid State Com. 7 (1969) 549
- /30/ MATZKE, H.J.: J. Nuc. Mat. 30 (1969) 110
- /31/ STREET, R.S., WATERS, T.N.: J. Less Com. Met. 5 (1963) 295
- /32/ WILLIAMS, J.W., SAMBELL, R.A.J.: J. Less Com. Met. 1 (1959) 217

- /33/ HERRMANN, F.J.: CEA-R-3398 (1968)
- /34/ ERVIN, G., MILLER, V.T.: Acta Met. 14 (1966) 222
- /35/ SOLE, M.J., VAN DER WALT, C.M.: 6. Int. Cong. Electr. Micros. Kyoto 1966, p. 321
- /36/ siehe z.B. PICKLES, S.: TRG Report 1393 (D) (1967) UK
- /37/ BLANK, H.: Beitrag VI in KFK-700 (1967)
- /38/ POTTER, P.E.: AERE-R 5922 (1968)
- /39/ LEITNAKER, J.M.: ORNL persönliche Mitteilung Nov. 1968

Tabelle 1 Kristalldaten der Urankarbide /5/

| 1 Phase | 2 Struktur | 3 Gitterkonstante (Å) | 4 Dichte (g/cm ³) | 5 Anzahl der Atome pro Elementarzelle | 6 d _{UU} (Å) | 7 d _{UC} (Å) | 8 d _{CC} ^{x)} (Å) | 9 Bemerkungen |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---|--|--|---|---|
| UC | NaCl (kfz) | 4,9605 | 13,63 | 4 x UC | 3,51 | 2,48 | | |
| U ₂ C ₃ | I43d (krz) | 8,0889 | 12,88 | 8 x U ₂ C ₃ | 3,34 ³⁾ 3,48 ⁴⁾ 3,68 ⁵⁾ | 2,50 ⁶⁾ 2,56 ⁷⁾ 2,82 ⁸⁾ | 1,295 | C als C ₂ in der Zelle |
| α-UC _{1,89-1,94} | CaC ₂ (trz) | a=3,519-3,5241 c=5,979-5,9962 | 11,68 | 2 x UC ₂ | 3,52 | 2,32 ¹⁾ 2,58 ²⁾ | 1,34 | C als C ₂ in der Zelle |
| β-UC _{2-x} | NaCl (KCN) | 5,488 (1900°C) | | | | | 1,32 bis 1,40 (1900°C) | C als C ₂ in der Zelle ^{xx)} |

Erläuterungen:

x) Die theoretischen Atomabstände
in den verschiedenen CC-Bindungen sind
- bei C - C 1,54 Å
- bei C = C 1,34 Å
- bei C ≡ C 1,20 Å

1) U - 2C (entlang tetrag. Achse)
2) U - 8C
3) U - 3U
4) U - 2U
5) U - 6U
6) U - 3C
7) U - 3C
8) U - 3C

xx) Zwei Modelle, zwischen denen
bis jetzt nicht entschieden
werden kann.
a) C₂ als freier Rotator wie KCN
b) C₂ mit Achse parallel <111>

Tabelle 2 Kristalldaten der Plutoniumkarbide /5/

| 1 Phase | 2 Struktur | 3 Gitterkonstante (Å) | 4 Dichte (g/cm ³) | Anzahl der Atome pro Elementarzelle |
|--------------------------------------|----------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--|
| PuC _{0,74} | NaCl | 4,954 | 13,5 | 4 x PuC |
| PuC _{0,94} | | 4,9730 | | |
| PuC _{1,0} (extrap.) | | 4,98 - 4,99 | | |
| Pu ₂ C ₃ + PuC | kubisch I43d | 8,1210 | 12,68 | 8 x Pu ₂ C ₃ |
| Pu ₂ C ₃ + C | | 8,1330 | | |
| PuC ₂ | tetragonal I4/mmm | a = 3,63 c = 6,094 | 10,39 | 2 x PuC ₂ |

Die Kristallstruktur von Pu₃C₂ ist noch nicht bekannt.

Tabelle 3 Analyse der Atomradien in MX-Verbindungen

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | 6 | | | | |
|--------|---------------------------------|----------------|--|------------------------------|--------------|----------|----------------------|---------|-------|-------|--------------|
| | | | | Gitterkonstante a_{MX} (Å) | | | Verhältnis R_x/R_M | | | | |
| Metall | Metallgitterkonstante a_0 (Å) | R_M (Å) | a_0 transformiert auf kfz Gitter (Å) | a_{MC} | a_{MN} | a_{MO} | MC | MN | MO | | |
| 1 | V | 3,024 | krz | 1,34 | 3,80 | (4,18) | 4,134 | 4,093 | 0,56 | 0,54 | 0,525 |
| 2 | Nb | 3,30 | krz | 1,46 | 4,13 | 4,470 | (4,4) | (4,21) | 0,53 | 0,508 | (0,441) |
| 3 | Ta | 3,303 | krz | 1,46 | 4,13 | 4,455 | - | - | 0,525 | - | - |
| 4 | Fe | 2,861 | krz | 1,27 1,24 | 3,59 3,51 | - | - | 4,34 | - | - | 0,75 0,79 |
| 5 | Co | 2,507 3,554 | hex*) kfz | 1,25 1,255 | 3,55 | - | - | 4,258 | - | - | 0,70 |
| 6 | Ni | 3,523 | kfz | 1,24 | 3,523 | - | - | 4,172 | - | - | 0,68 |
| 7 | Ce | 5,158 | kfz | 1,82 | 5,158 | - | 5,021 | - | - | 0,37 | - |
| 8 | Pr | 3,6725 | hex | 1,83 | 5,175 | - | 5,165 | - | - | 0,411 | - |
| 9 | Nd | 3,658 | hex | 1,829 | 5,17 | - | 5,151 | - | - | 0,41 | - |
| 10 | Sm | 4,07 | krz | 1,80 | 5,09 | - | 5,0481 | - | - | 0,403 | - |
| 11 | Th ³⁾ | 5,084 | kfz | 1,80 | 5,08 | 5,346 | 5,21 | - | 0,483 | 0,448 | - |
| 12 | U ²⁾ | 3,463 | krz | 1,50 | 4,24 | 4,960 | 4,890 | (4,920) | 0,65 | 0,631 | 0,64 |
| 13 | Pu ²⁾ | 3,568 | krz | 1,545 | 4,37 | 4,978 | 4,905 | (4,950) | 0,61 | 0,588 | 0,602 |
| 12a | U ¹⁾ | 3,463 | krz | 1,74 | 4,92 | 4,960 | 4,890 | (4,920) | 0,425 | 0,405 | 0,413 |
| 13a | Pu ¹⁾ | 3,568 | krz | 1,70 | 4,81 | (4,978) | 4,905 | (4,980) | 0,464 | 0,44 | 0,455 |

*) Bei den hexagonalen Gittern ist nur der Parameter a angegeben.

1) Metallradien für vierwertiges U nach Zachariasen

2) Metallradien für sechswertiges U im metallischen Uran

3) Th tritt stets nur vierwertig auf.

Tabelle 4 Kovalente Bindungsradien (\AA) von C, O, N

| Bindungstyp | C | O | N |
|-------------|------|------|------|
| — | 0,77 | 0,74 | 0,74 |
| = | 0,66 | 0,55 | 0,61 |
| ≡ | 0,60 | 0,50 | 0,56 |

Tabelle 5a Gleitsysteme in MX-Strukturen

| Kristall | Primär Gleitebene | Sekundär Gleitebene | R_x/R_M | Bemerkung |
|----------|-------------------|--------------------------|-----------|--------------|
| NaCl | 110 | | 1/0,54 | Ionenbindung |
| MgO | 110 | | | |
| PbS | 100 | | | |
| PbTe | 100 | | | |
| TiC | 111 | | 0,472 | |
| UC | 111 | wahrscheinlich vorhanden | 0,425 | |
| UN | 110 | 112 | 0,405 | |
| US | 110 | 111 | | |

Tabelle 5b Systematik der Gleitebenen in MX-Strukturen

| | |
|----------------------|--|
| Gleitebene $\{110\}$ | bei $\frac{R_x}{R_M} = 0,414$ und bei Ionenkristallen NaCl, LiF ... |
| Gleitebene $\{111\}$ | bei $0,633 > \frac{R_x}{R_M} > 0,414$ |
| Gleitebene $\{100\}$ | bei $\frac{R_x}{R_M} > 0,633$ |

Tabelle 6 Vergleich des Platzbedarfs von Kr und Xe in UC und UO₂Atomradien der Edelgase: $R_{\text{Kr}} = 1,99 \text{ \AA}$; $R_{\text{Xe}} = 2,32 \text{ \AA}$

| | | UC | UO ₂ |
|---|--|-------|-----------------|
| 1 | Burgersvektor b (Å) | 3,51 | 3,87 |
| 2 | $100 (b - 2R_{\text{Kr}}) / b$ (%) | -13,4 | -2,84 |
| 3 | $100 (b - 2R_{\text{Xe}}) / b$ (%) | -32,2 | -19,9 |
| 4 | Volumen V_m eines Kristallmoleküls (Å ³) | 30,5 | 41 |
| 5 | $R_m = \left(\frac{3 V_m}{4}\right)^{1/3}$ (Å) | 1,94 | 2,14 |
| 6 | $100 (R_m - R_{\text{Kr}}) / R_m$ (%) | -2,58 | +7,00 |
| 7 | $100 (R_m - R_{\text{Xe}}) / R_m$ (%) | -19,6 | -8,4 |

Tabelle 7 Selbstdiffusionsdaten in Urankarbid

| | D_0 (cm^2/sec) | ΔH (kcal/mol) | T ($^{\circ}\text{C}$) | C/U | Literaturangabe |
|----------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------|------------------|
| C in UC _x | 0,09 | 62 | 887 - 1453 | 1 | 22 |
| | 0,056 | 47,1 | 1630 - 2140 | 1 | 21 |
| | 0,02 | 50,0 | 1200 - 1930 | 1 | 20 |
| | 0,30 | 63,5 | 1185 - 2347 | 1 | 19 |
| | 1,75 | 63 ± 1 | 1266 - 1684 | 1 | 14 |
| | 228,0 | 98,3 | 1185 - 1780 | 1,5 | 19 |
| | 156,0 | 90,2 | 1525 - 1780 | 1,83 (α) | 19 |
| | 9,5 | 77,2 | 1830 - 2347 | 1,90 (β) | 19 |
| | | 54 ± 6 | 1100 - 1500 | } 0,96-1,00 | 25 |
| | | 90 ± 4 | 1500 - 1900 | | 25 |
| | 60 ± 5 | 1100 - 1900 | 1,022 | 25 | |
| U in UC _x | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | 64,0 | 1630 - 2130 | 1,042 | 21 |
| | 0,23 | 82 | 1600 - 2100 | 1,023 | 23 |
| | 0,31 | 92 | | | 14 ¹⁾ |
| | 8,7 | 104 ± 7 | 1500 - 1860 | 1,00 | 14 ²⁾ |
| | $6,53 \cdot 10^{-6}$ | 70 | 1600 - 2100 | 0,975 | 24 |
| | $6,55 \cdot 10^{-11}$ | 33 | 800 - 1600 | 0,975 | 24 |
| | $1,85 \cdot 10^{-4}$ | 90 | 1400 - 2000 | 1,006 | 24 |
| | $1,21 \cdot 10^{-12}$ | 28 | 1000 - 1400 | 1,006 | 24 |
| | $1,58 \cdot 10^{-4}$ | 96 | 1700 - 2000 | 1,0 | 15 |
| | $1,66 \cdot 10^{-2}$ | 114 | 1720 - 1950 | 1,1 | 15 |
| | | 189 | 1950 - 2100 | 1,1 | 15 |
| | $7 \cdot 10^{-5}$ | 80,5 | 1450 - 1980 | 1,0 | 28 |

1) Aus dem Diagramm $\ln D$ gegen $1/T$ der Autoren direkt entnommen

2) Nach Angaben der Autoren

Tabelle 8 Erholungsstufen nach Tieftemperaturbestrahlung und nach Abschrecken in UC

| Stufe | Temperaturbereich °C | Tritt auf | Interpretation |
|-------|----------------------|---|---|
| 1 | 150 - 200 | nach Neutronenbestrahlung bei 80 bis 130°C /18,26,27/ | Rekombinieren von nahen Uran-Frenkelpaaren bzw. Wandern von U-Zwischengitteratomen |
| 2 | 350 | nach Abschrecken von 600 bis 1070°C /16/ | Wanderung von Defekten im C-Teilgitter |
| 3 | 500 | nach Neutronenbestrahlung /18,27/ | Wanderung von Defektkomplexen aus C- und U-Defekten (?) |
| 4 | 700 - 800 | nach Neutronenbestrahlung /18,26/ nach Abschrecken von T > 1250°C /17/ | Wanderung von Urangitterlücken |

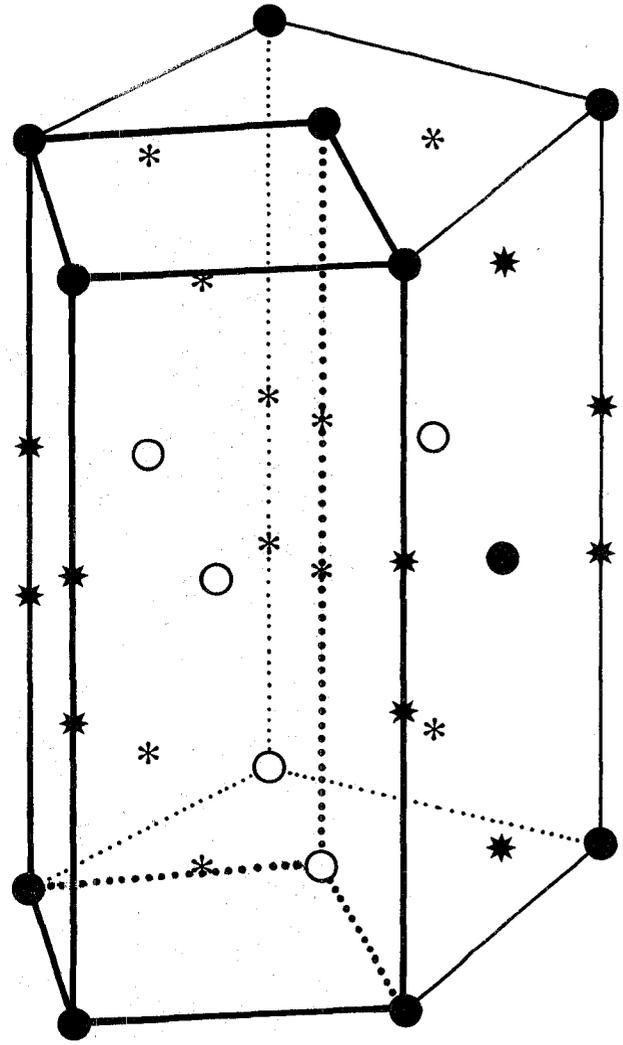
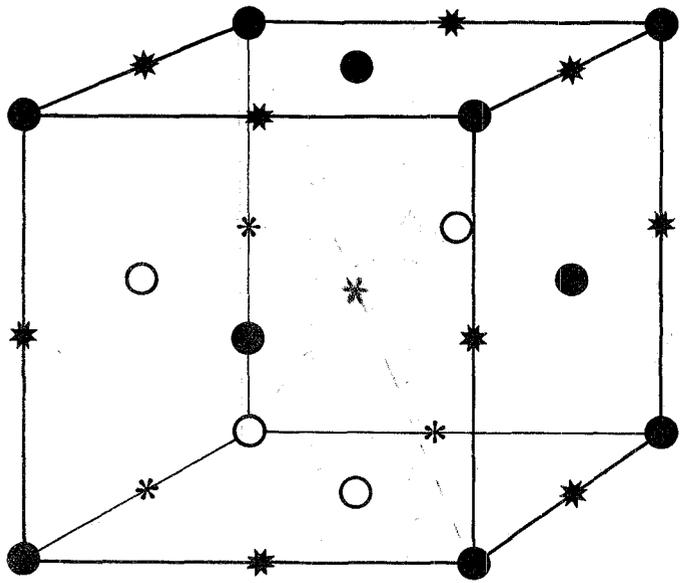


Fig. 1 Der Zusammenhang zwischen der kfz UC-Struktur und der tetragonalen α - UC_2 -Struktur
Die C-Atome des UC sind durch C_2 -Moleküle ersetzt worden.

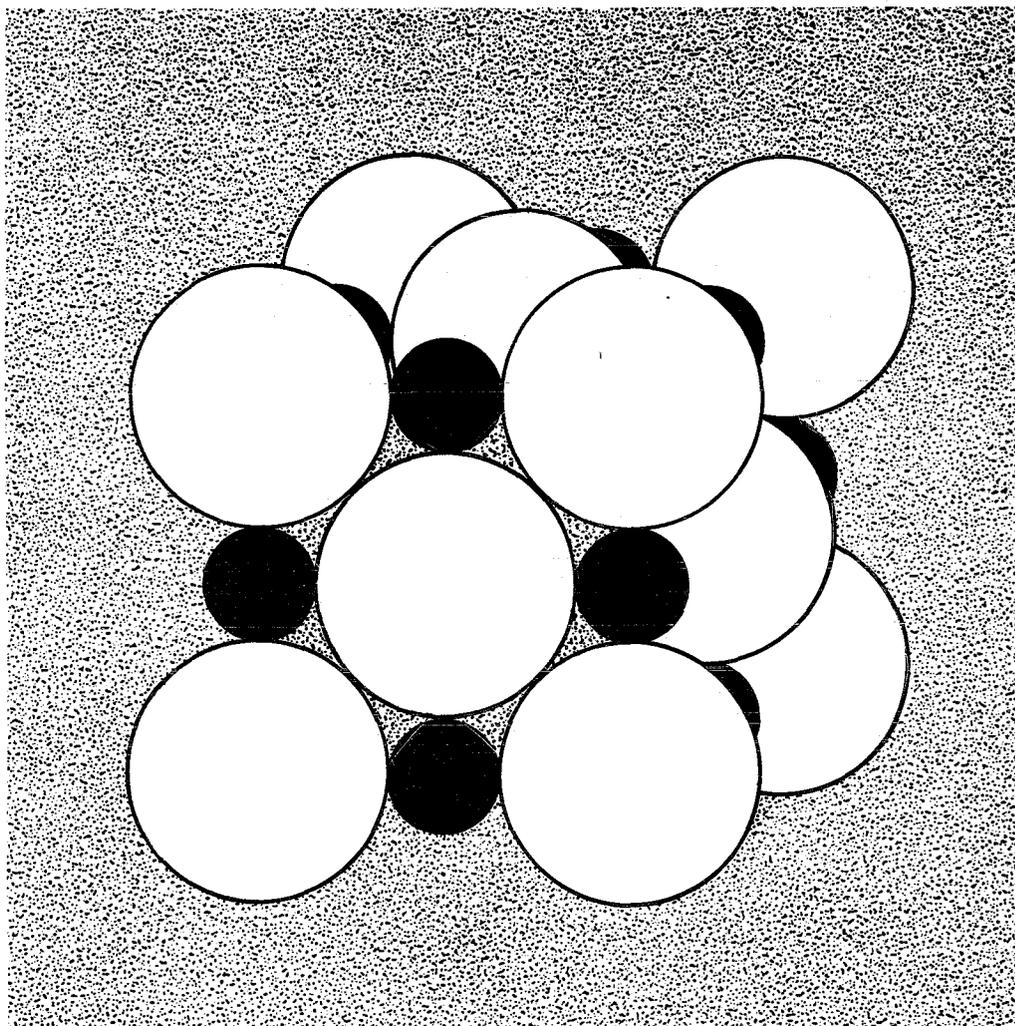


Fig. 2 Die NaCl-Struktur des UC. Das Radienverhältnis ist

$$R_x/R_M = 0,425$$

gegenüber dem idealen Wert von 0,414

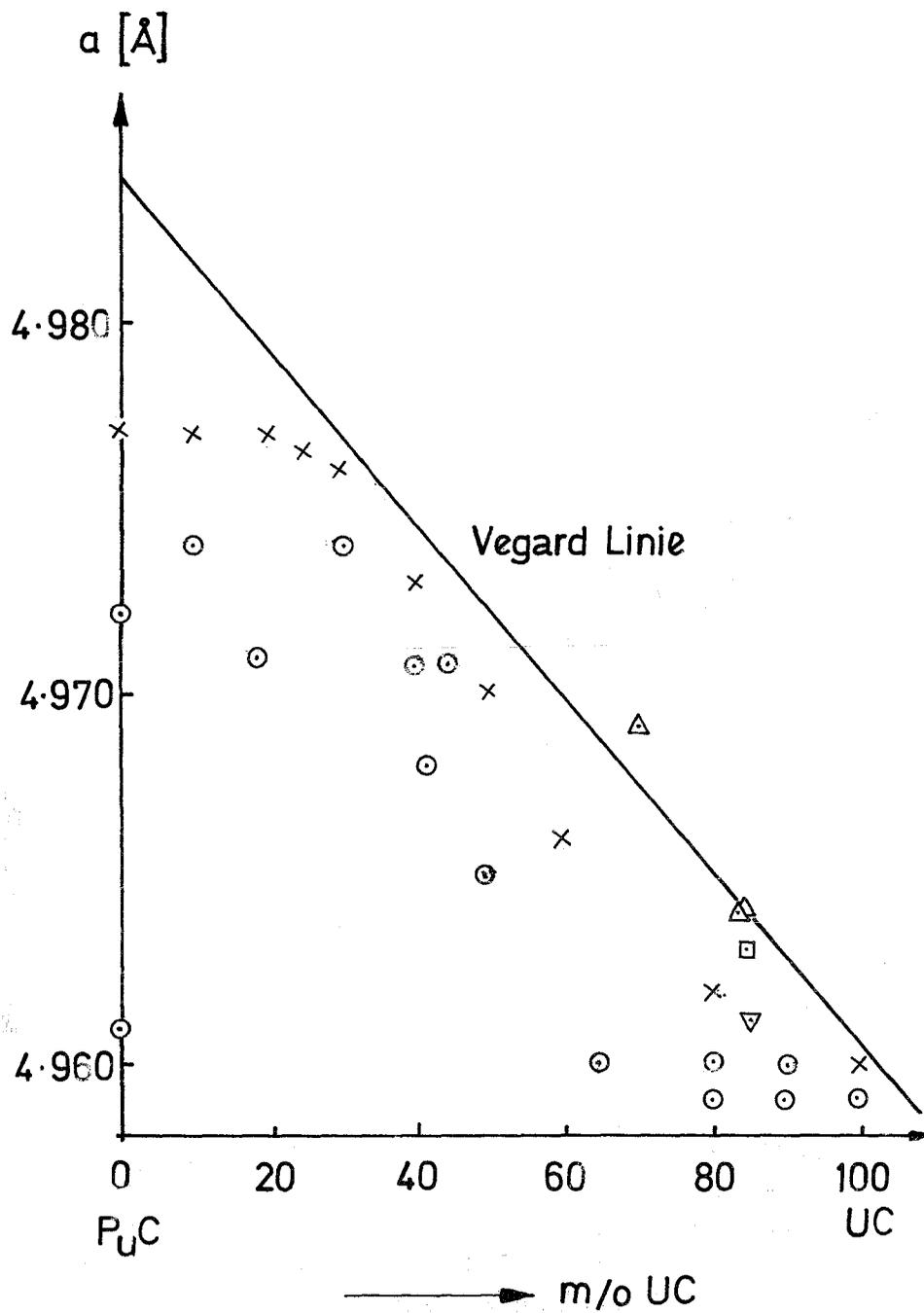


Fig. 3 Gemessene Gitterparameter im System UC-PuC nach Potter /38/

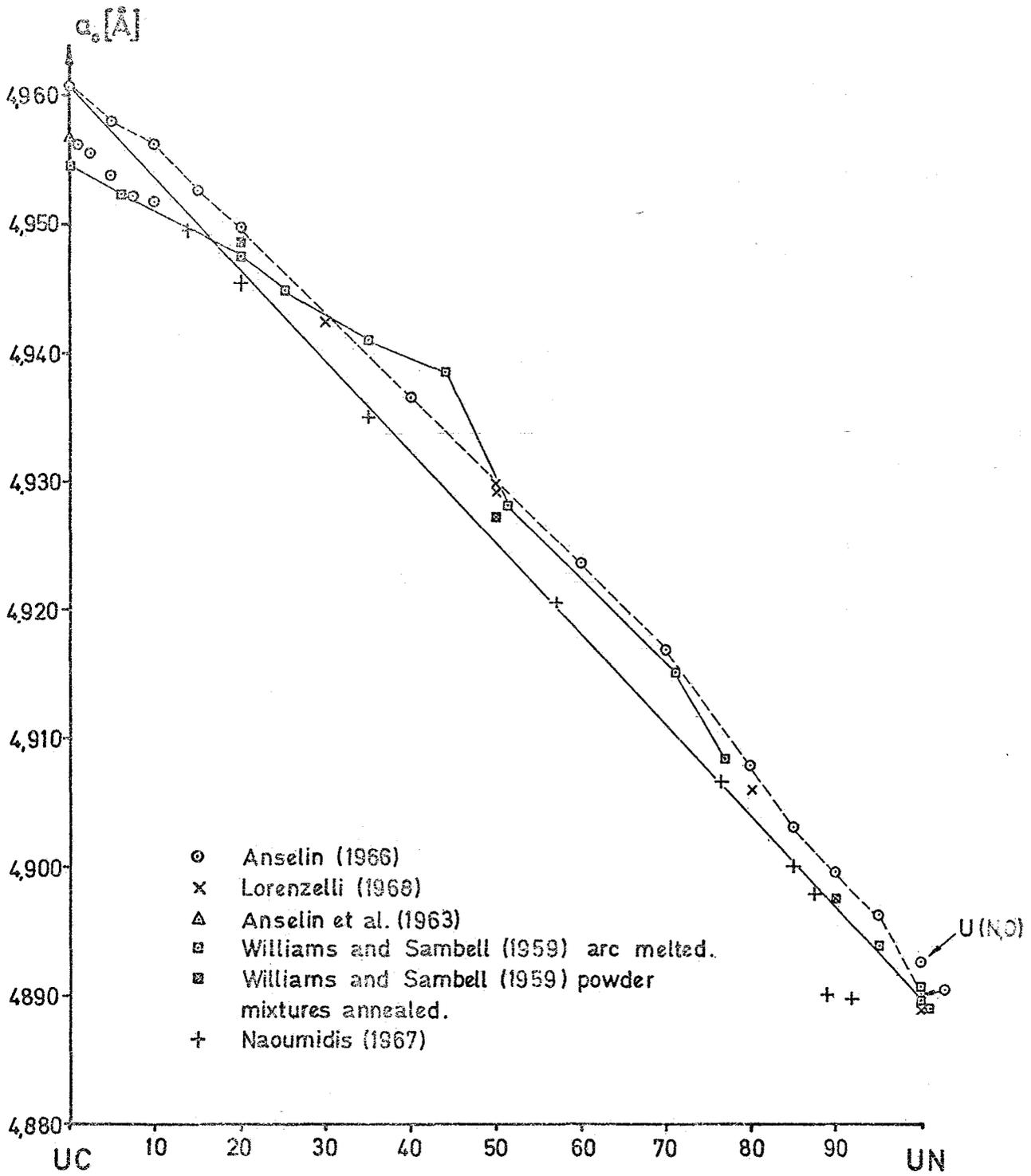


Fig. 4 Gitterparameter im System UC-UN

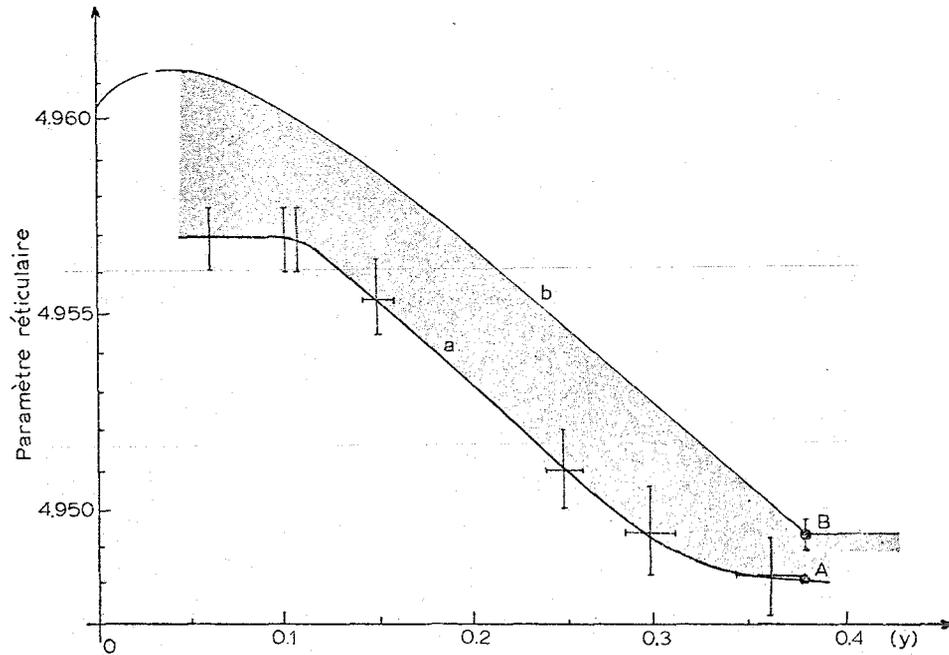


Fig.5 Gitterparameter von Oxikarbiden als Funktion des Sauerstoffgehaltes nach /8/

Kurve a): Oxikarbid mit Gitterlücken
 Kurve b): stöchiometrisches Oxikarbid

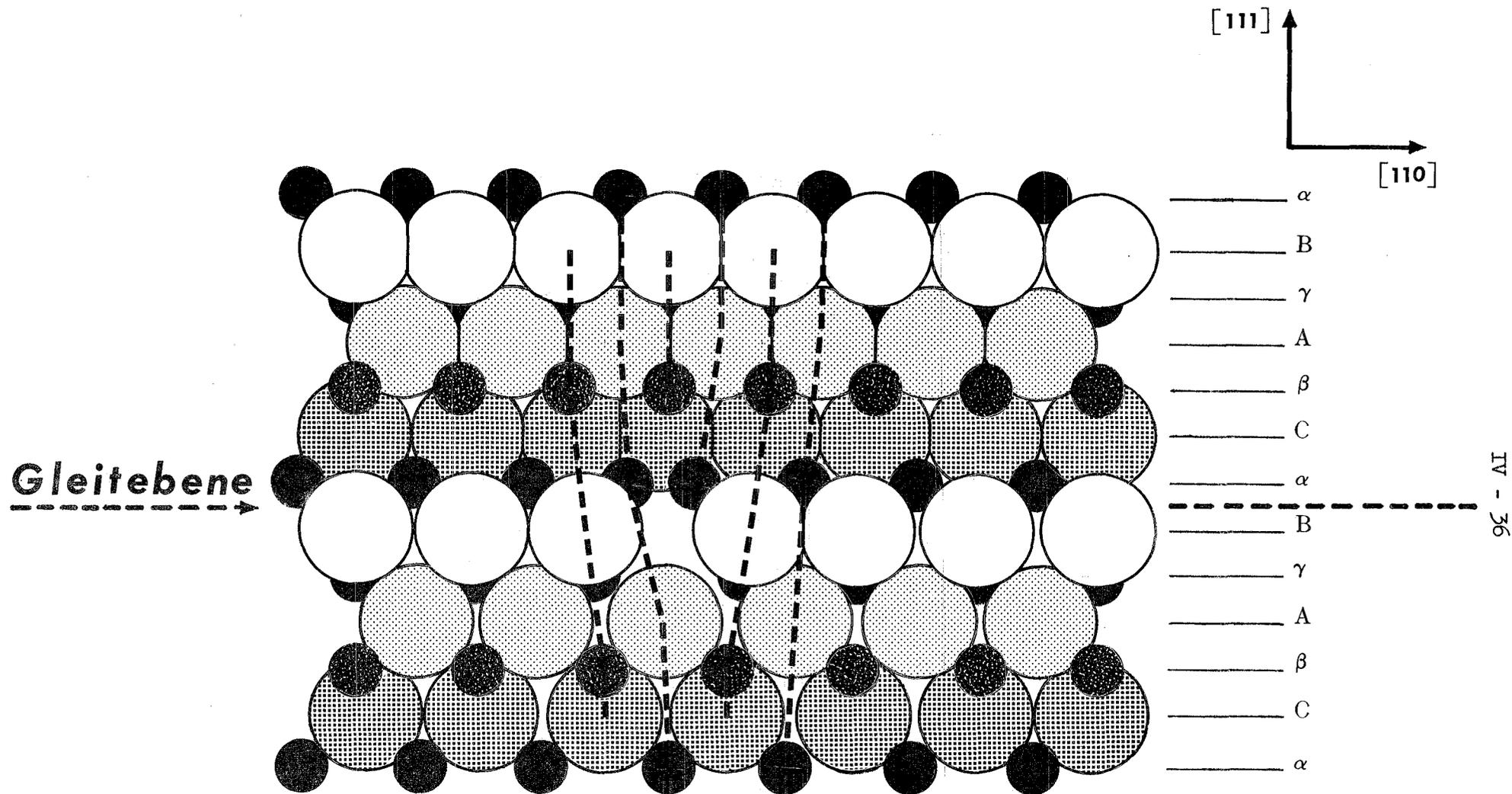


Fig. 6 Näherungsweise Darstellung der Atomanordnung einer Stufenversetzung in der (111)-Gleitebene des UC.
 Aus geometrischen Gründen dürfte der Versetzungskern durch die kleinen C-Atome gebildet werden.
 $R_x/R_M = 0,425$

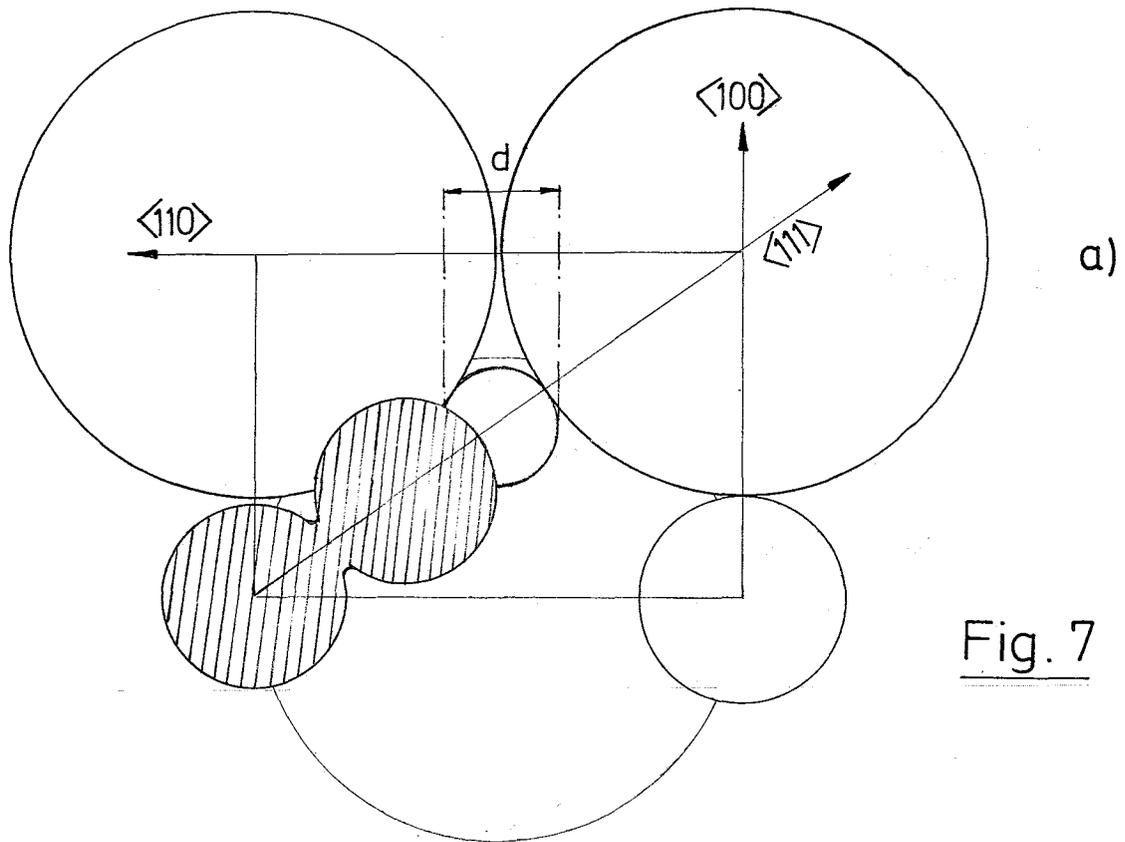
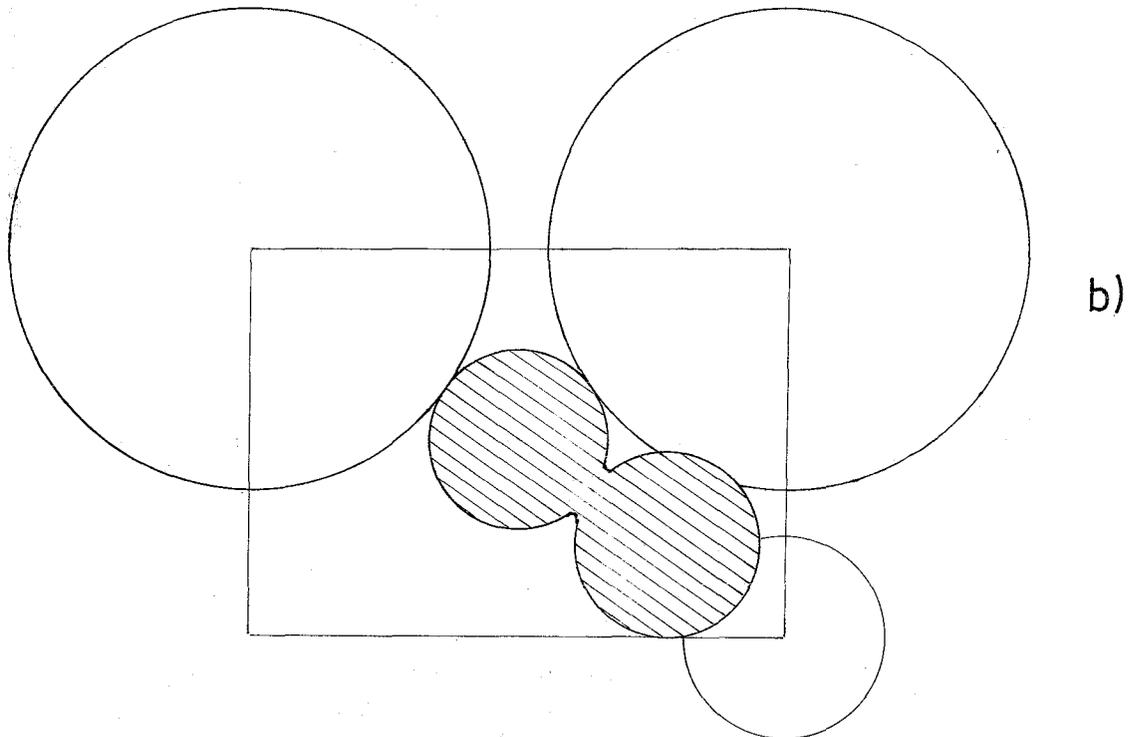
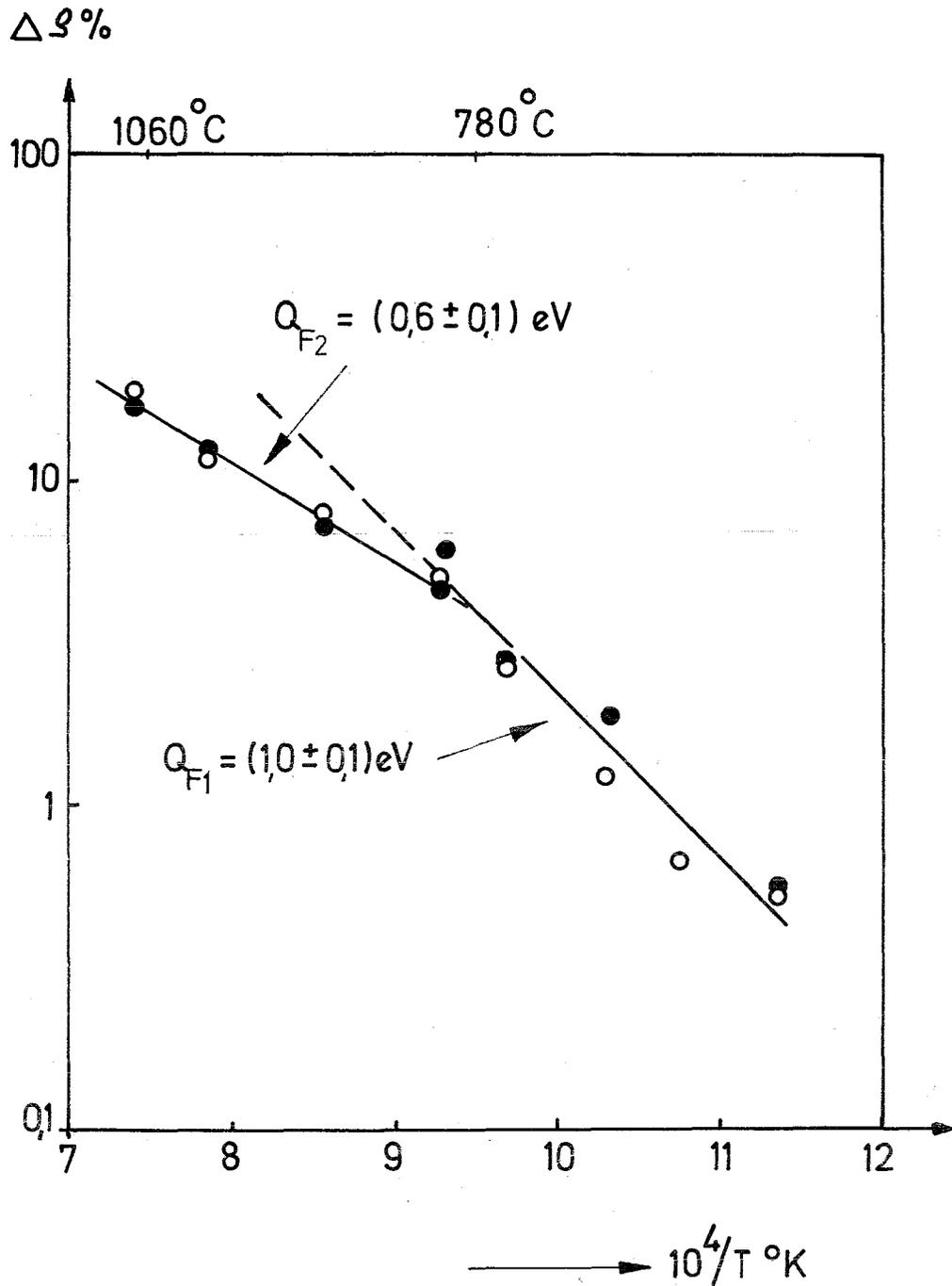


Fig. 7



- a) Schnitt durch die Mitte einer Tetraederlücke in UC bei 20°C parallel zu einer $\{110\}$ Ebene.
Große Kreise: U-Atome in normaler Gitterposition
Kleiner offener Kreis: C-Atom in normaler Gitterposition (Oktaederplatz)
d: Durchmesser der kleinen Tetraederlücke
Schraffierter Bereich: Platzbedarf eines C_2 -Moleküles. Die genaue Lage des Moleküles ist nicht bekannt.
- b) Dieselben Verhältnisse wie a) in $\beta\text{-UC}_{1,9}$ bei 1900°C.
 Das Uranteilgitter ist jetzt so stark aufgeweitet, daß die C_2 -Moleküle ohne weiteres Platz haben.



Offene Kreise: Widerstandsänderung nach Abschrecken
 Volle Kreise: Anschließende Widerstandsänderung nach Erholung bei 1000°C

Fig. 8

Widerstandsänderung in abgeschreckten UC-Proben nach Schüle und Spindler /16/. Die Abschrecktemperaturen lagen zwischen 1070°C und 600°C.

Diskussion

1. Struktur der UC₂-Ausscheidungen

Es wurde festgestellt, daß UC₂-Verunreinigungen im UC im Temperaturbereich von 1750°C als β-UC₂ vorliegen. Die Umwandlung von α-UC₂ in die β-Form findet in jedem Fall statt, weil es sich um eine schnelle martensitische Transformation handelt.

2. Gleitebenen

Im UC stellt die (111)-Ebene die Gleitebene dar. Es gibt theoretische Hinweise, wonach beim PuC die (110)-Ebene diese Funktion übernehmen könnte.

3. Ausscheidungsform der höheren Karbide

Im Gleichgewichtszustand wäre neben dem MeC eine Ausscheidung mit höherem Kohlenstoffgehalt nur in Form des Me₂C₃ möglich. Da das Gitter von MeC zu dem des Me₂C₃ keinerlei Verwandtschaft aufweist, ist der Ausscheidungsprozeß des Me₂C₃ diffusionsgesteuert und läuft dementsprechend sehr langsam ab. Daher ist es verständlich, daß vielfach MeC₂ gefunden wird, denn dessen Gitter ist dem MeC-Gitter sehr ähnlich.

4. Schwellen der Karbide

Im Karbid-Gitter ist praktisch kein Platz für die Lösung von Spalteredelgasen. Daher können diese unter Betriebsbedingungen eines Brennstoffes nur sehr wenig in Lösung gehen. Von diesem einfachen Modell her ergibt sich qualitativ schon eine deutlich höhere Schwellrate des Karbidbrennstoffes. Aus demselben Grund ist auch die Edelgasdiffusion im Karbid stark behindert, was wiederum die Tendenz zu einer höheren Schwellrate verstärkt.

V. MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

von

D. Vollath

Inhalt:

1. Einleitung
2. Elastische Eigenschaften
3. Plastische Eigenschaften
 - 3.1 Härte
 - 3.2 Fließverhalten
 - 3.3 Relaxationsphänomene
 - 3.4 Kriechen
4. Auswertung

Literatur

Tabellen 1 bis 2

Abbildungen 1 bis 11

Diskussion

1. Einleitung

Dieser Bericht soll die mechanischen Eigenschaften der Karbide des Uran, des Plutonium sowie deren Mischkarbide beschreiben. Während für das Urankarbid eine größere Anzahl von Daten vorliegt, gibt es für $(U,Pu)C$ noch fast keine Messungen der mechanischen Eigenschaften. Im einzelnen werden behandelt:

- die elastischen Eigenschaften
- die Härte
- das Fließverhalten
- die Kriech- und Relaxationsphänomene

Welche Bedeutung haben nun die mechanischen Eigenschaften für das Verhalten eines Brennelementes? Dazu muß man sich ein schematisches Bild vom Betriebsverhalten eines Brennelementes machen. Betrachten wir zunächst das Anfahren eines Brennelementes. Dabei stellt sich im Laufe des Anfahrvorganges das bekannte Temperaturprofil ein, dessen Maximum im Zentrum des Brennelementes liegt.

Damit ist auch die thermische Ausdehnung im Zentrum des Brennelementes größer als in den kälteren Randzonen. Durch diese unterschiedliche thermische Ausdehnung bekommen wir in den Randzonen tangential wirkende Zugspannungen. Diese Spannungen werden die Randzonen dehnen, wobei die entstehenden Verformungen elastisch oder plastisch sein können. Wenn die Verformungen zu groß sind, bilden sich in der Randzone radiale Risse. Will man diese Vorgänge mathematisch fassen, so benötigt man die folgenden mechanischen Größen

- 1. den E-Modul
- 2. die Fließgrenze,
um Anteile der elastischen und der plastischen Verformung abtrennen zu können sowie
- 3. die Bruchfestigkeit,
um den Beginn der Rißbildung festlegen zu können.

Im weiteren Verlauf des Betriebes wird ein Spannungsabbau erfolgen. Prinzipiell kommen dafür zwei Mechanismen in Frage:

- 1. Kriechen der zentralen Teile des Brennstoffes, der unter allseitigem Druck steht, in seinen Poren,
- 2. Abbau der Spannungen in den Randbereichen des Brennelementes durch Kriechen und Relaxation.

Ähnliche Belastungen treten bei jedem Betriebszyklus im Brennelement auf. Wenn das Brennelement stationär mit einer vorgegebenen Stabileistung belastet wird, so wird der Brennstoff nunmehr zufolge des Schwellens kriechen. Jetzt stellt sich die Frage, ob das Kriechverhalten so ist, daß der Brennstoff in seinen Poren schwillt oder ob das freie Porenvolumen nicht oder nur teilweise als Schwellraum herangezogen wird.

Die Härte ist die einzige Eigenschaft, der im Rahmen des mechanischen Verhaltens nur eine sehr geringe Bedeutung zukommt. Sie soll aber trotzdem ausführlich diskutiert werden, da die Härte die einzige Eigenschaft ist, von der auch an plutoniumhaltigem Material Meßwerte vorliegen.

Ein Vergleich mit entsprechenden Daten der mechanischen Eigenschaften der Oxide ist schwierig, da sowohl bei den Karbiden als auch bei den Oxiden zu wenig Material vorliegt, um ein wirklich umfassendes Bild zu geben. Dieser Bericht beschränkt sich darauf, Tendenzen wiederzugeben. Zahlenwerte sollten nur als grobe Richtwerte betrachtet werden, da es keine Werte gibt, die - von mehreren Autoren gemessen - im Bereich der jeweiligen Fehlergrenzen übereinstimmen.

2. Elastische Eigenschaften

Das elastische Verhalten von Urankarbideinkristallen wurde im Bereich der Raumtemperatur eingehend untersucht /1/. Mit Hilfe von Ultraschallmessungen wurden die elastischen Konstanten bestimmt. Diese elastischen Konstanten treten in dem verallgemeinerten Hooke'schen Gesetz

$$\sigma_i = C_{ij} \xi_j$$

an die Stelle des Elastizitätsmodul bzw. des Schubmodul. Die Vektoren σ_i und ξ_j und der Tensor C_{ij} haben den in Tabelle 1 gezeigten Zusammenhang.

Im vorliegenden Fall der kubischen Symmetrie läßt sich das elastische Verhalten eines Werkstoffes mit drei Konstanten beschreiben. Die Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der experimentellen Daten, die an einphasigem streng stöchiometrischem UC erhalten wurden. Es sind auch Richtung und Polarisation der zur Messung verwendeten Ultraschallwellen eingetragen. Berechnet man den Zenerschen Scheranisotropiefaktor

$$A = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

so bekommt man einen Wert von 0,55. Im Fall der Isotropie ist dieser Wert 1. Bei den meisten Metallen liegt dieser Wert zwischen 2 und 4, wobei durchaus Werte im Bereich zwischen 1 und 9 auftreten können /2/. Für UO_2 liegt dieser Wert ebenfalls bei etwa 0,5 /3/.

Die Poisson'sche Zahl für eine Verformung in der [100] Richtung ist 0,34; die für eine Verformung in der [111] Richtung ist 0,56. Dieser Wert für eine Verformung in [111] Richtung ist zu groß, da er größer als 0,5 ist.

Diese große Anisotropie des Urankarbid es wäre dann zu beachten, wenn sich - so wie beim oxidischen Brennstoff - im Laufe des Abbrandes durch Umkristallisation in bestimmten Bereichen des Brennstoffes Zonen mit einer Vorzugsorientierung einstellen sollten.

Für den Vielkristall gelten die über alle Orientierungen gemittelten Werte. Der Elastizitätsmodul für Urankarbid ist stark abhängig von der Temperatur /4/. Der Kohlenstoffgehalt hat - zumindest bei Raumtemperatur - praktisch keinen Einfluß /5/. Abb.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls für UC mit 5 % C. Der Elastizitätsmodul für UO_2 ist bei Raumtemperatur etwa 10 % höher als der für UC, sinkt aber mit steigender Temperatur relativ etwas rascher ab /6/. Bei den hier wiedergegebenen Werten für den E-Modul des UO_2 handelt es sich um Werte, die auf 100 % th.D. extrapoliert wurden /3/. Auffallend ist der starke Abfall des E-Moduls des UC bei Temperaturen über 1000° , eine Tendenz, die sich über 1500° noch wesentlich verstärkt.

3. Plastische Eigenschaften

3.1 Härte

Die Härte von UC und PuC bei Raumtemperatur dürfte etwa die gleiche sein und in der Größenordnung von 700 kg/mm^2 /7,8/ liegen. UC ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht härter als PuC. Es ist bemerkenswert, daß die verschiedenen Meßwerte beim PuC eher zu größeren Werten hin streuen als dies beim UC der Fall ist.

Für Urankarbid und Uranplutoniummischkarbid liegen einige Werte für die Warmhärte vor /9,10,11,12/, die jedoch zum Teil mit Meßverfahren ermittelt wurden, die sich kaum ineinander überführen lassen. Die Abb.2 zeigt den Verlauf der Härte für UC verschiedenen Kohlenstoffgehaltes /11/. Bemerkenswert ist bei diesem Bild die starke Zunahme der Warmhärte mit steigendem C-Gehalt. Der 4,8 % übersteigende C-Gehalt ist bei diesen Temperaturen nicht im Gitter gelöst, sondern liegt in Form von UC_2 -Ausscheidungen vor. Diese Ausscheidungen von UC_2 wirken verfestigend auf das UC. Die relative Abnahme der Härte mit steigender Temperatur ist bei den Proben, die UC_2 enthalten größer als bei den einphasigen Proben.

UC mit Metallausscheidungen ist weniger hart als einphasiges UC /13/. Jedoch streuen die Meßwerte so stark, daß es kaum möglich ist, eine eindeutige Tendenz dieses Einflusses wiederzugeben. Es muß aber festgehalten werden, daß es Autoren gibt, die im Rahmen der Meßgenauigkeit an Proben mit C-Gehalten zwischen 4,5 und 5,2 % bei Temperaturen bis 1000°C keinen Unterschied in der Härte finden /10/.

Der Verlauf der Härte im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 1000° hängt sehr stark von der Probenstruktur ab. Während die gegossenen Proben einen weitgehend gleichmäßigen Abfall der Härte mit steigender Temperatur zeigen, ist bei gesinterten Proben häufig ein steiler Abfall der Härte in einem sehr engen Temperaturbereich zu finden. Die Temperatur eines solchen starken Abfalles der Härte liegt zwischen etwa 400 und 900°C .

Abb.3 zeigt eine Gegenüberstellung der Warmhärte von gegossenen und gesinterten UC-Proben mit (U,Pu)C-Mischkarbidproben mit einem Pu-Gehalt von 13 bis

14,5 % /9/. Die Härtewerte in den beiden Beispielen sind nach der gleichen Meßmethode ermittelt worden.

Während die gegossene Pu-haltige Probe wegen ihres C-Gehaltes von etwa 4,72 % wahrscheinlich geringe Metallausscheidungen hat, liegen bei der entsprechenden UC-Probe sicher größere Mengen von UC_2 -Ausscheidungen vor (5,31 % C). Der steile Abfall der Warmhärte, der an der Mischkarbidprobe festgestellt wurde, ist - wie es auch in Abb.2 zu sehen ist - auf diese Unterschiede in der Zusammensetzung zurückzuführen.

Bei den gesinterten Proben sind - von der Streuung abgesehen - kaum Unterschiede in der Härte festzustellen. Es ist bemerkenswert, daß bei zwei gesinterten Proben, die aus der gleichen Charge stammen und die gleichen Analysenwerte aufweisen, im Bereich von Raumtemperatur bis $400^\circ C$ Härteunterschiede von über 10 % auftreten können. Daraus und aus der Tatsache, daß bis zu einer Temperatur von 600° eine UC-Probe mit 5 % C weniger hart ist als eine solche mit 4,9 % C, muß man schließen, daß die Härte gesinterteter UC-Proben, zumindest bis zu einer Temperatur von etwa 900° , fast nur von der Sinterstruktur und weniger von der Zusammensetzung abhängt.

3.2 Fließverhalten

Die Fließgrenze wurde sowohl an Urankarbidvielkristallen als auch an zonen-geschmolzenen Einkristallen bestimmt /14/. Sehr ausführlich wurde das Fließverhalten von lichtbogengeschmolzenem polykristallinem Urankarbid, das in seiner Zusammensetzung nahezu stöchiometrisch war, behandelt. Optisch war zwar metallisches Uran, aber keine UC_2 -Ausscheidungen zu beobachten. Die Fließspannungen wurden im Druckversuch ermittelt. Die Proben waren 10 mm lang und hatten einen Durchmesser von 3 mm. Die Korngröße lag bei 300 - 400 μm . Abb.4 zeigt die Abhängigkeit der Fließgrenze von der Temperatur im Bereich von $1500 - 1900^\circ C$ im Vergleich zum UO_2 /16,17/. Wie man sieht liegt beim UC die Fließspannung wesentlich niedriger als beim UO_2 ; diese beiden Kurven sind auf eine Verformungsgeschwindigkeit von $3,3 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$ bezogen.

Abb.5 zeigt Scharen von weitgehend parallelen Geraden, die die Fließgrenze als Funktion der Temperatur darstellen und die Verformungsgeschwindigkeit als Parameter haben. Die Verformungsgeschwindigkeit wurde im Bereich von $2,2 \cdot 10^{-5} sec^{-1}$ bis $2,2 \cdot 10^{-3} sec^{-1}$ variiert.

In all diesen Versuchen ist zu bemerken, daß beim UC die Fließgrenze nicht sehr deutlich ausgeprägt ist. Ersatzweise wurde eine Grenze definiert, bei der eine plastische Dehnung von 0,001 aufgetreten ist.

Die experimentell ermittelten Gesetzmäßigkeiten führen zu der Formel /14/

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

für das plastische Fließen. In dieser Formel sind

- $\dot{\epsilon}$... Verformungsgeschwindigkeit
- σ ... Spannung
- n ... Spannungsexponent ($n = 4-6$)
- Q ... Aktivierungsenergie (37,5 kcal/mol)
- R ... Gaskonstante
- T ... Temperatur

Für Einkristalle /15/, die nach der Formel

$$\dot{\epsilon} = A e^{-\frac{Q - \sigma v}{RT}} \quad (v \dots \text{Aktivierungsvolumen})$$

ausgewertet wurden, erhält man bei Verformung in der $[100]$ Richtung für die Aktivierungsenergie Q denselben Wert wie für Vielkristalle. Diese Aktivierungsenergie von 37,5 kcal/mol wurde als diejenige Energie interpretiert, die zur Bewegung eines Moles Fehlstellen benötigt wird.

Die Verformung des UC erfolgt über Gleitung in (111) Ebenen in Richtung $[\bar{1}\bar{1}0]$ /15/. Der Burgersvektor hat die Größe

$$\vec{b} = \frac{a}{2} [110]$$

Das Gleitsystem des UC ist daher ähnlich dem der flächenzentrierten Metalle. Dieses Gleitsystem ist für die NaCl-Struktur nicht zwingend und hängt gerade bei dieser Struktur sehr stark von der jeweiligen Verbindung ab. Abb.6 zeigt eine Elementarzelle, in der die Gleitebenen eingetragen sind. Daneben ist noch ein Mechanismus der Rißbildung in UC gezeichnet. Experimentell wurde festgestellt, daß bei UC die Würfebenen Spaltebenen sind. Die Rißbildung erfolgt infolge einer von Cottrell an kubisch raumzentrierten Metallen gefun-

denen Versetzungsreaktion

$$\frac{1}{2} a \begin{bmatrix} 0\bar{1}1 \\ \bar{1}00 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} a \begin{bmatrix} 0\bar{1}\bar{1} \\ \bar{1}00 \end{bmatrix} = a \begin{bmatrix} 0\bar{1}0 \\ \bar{1}00 \end{bmatrix}$$

Die sich bildende Versetzung mit dem Burgersvektor

$$a \begin{bmatrix} 0\bar{1}0 \\ \bar{1}00 \end{bmatrix}$$

ist nicht gleitfähig. Eine Anhäufung solcher Versetzungen führt - wie es Abb.6 am Beispiel eines Härteeindruckes zeigt - zur Bildung von Rissen.

An UC-Einkristallen wurde auch der Einfluß der Stöchiometrie auf die Fließgrenze studiert /15/. Abb.7 zeigt für Kristalle verschiedenen Kohlenstoffgehaltes den Logarithmus der Fließgrenze gegenüber der Temperatur aufgetragen. Dieses Bild zeigt deutlich die starke Verfestigungswirkung des im UC verteilten UC_2 . Diese UC_2 -Ausscheidungen erhöhen die Fließspannung etwa um den Faktor zwei. Die starke Variation, die das Bild für stöchiometrisches UC zeigt, ist wohl so zu erklären, daß es praktisch nicht möglich ist, völlig einphasige Proben herzustellen. Bemerkenswert ist, daß die beiden Proben, die freies Uran enthalten, sich genauso wie die einphasigen Proben verhalten. Auch hier ist festzustellen, daß die durch UC_2 -Ausscheidungen verfestigten Proben mit steigender Temperatur ihre erhöhte Fließspannung relativ schneller verlieren als einphasige Proben.

3.3 Relaxationsphänomene

Aus den Verformungsversuchen an Einkristallen wurde auch das Aktivierungsvolumen bestimmt. Die dabei ermittelten Werte stimmen - im Rahmen der Meßgenauigkeit - recht gut mit denen überein, die aus Relaxationsversuchen erhalten wurden /14/. Abb.8 zeigt einige dieser Relaxationskurven, die für größere Zeiten dem Gesetz

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{RT}{v} \ln \left(1 + \frac{v}{RT} \dot{\epsilon}_0 E t \right)$$

gehören. Das ist im Prinzip das bekannte logarithmische Relaxationsgesetz, jedoch mit der Besonderheit, daß für $t = 0$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_{t=0} = \dot{\epsilon}_0 E$$

ist.

Bestimmt man aus diesen Versuchen das Aktivierungsvolumen und trägt seinen Kehrwert gegen die zur jeweiligen Temperatur und Verformungsgeschwindigkeit gehörende Fließspannung auf (Abb. 9), so erhält man den Zusammenhang /14/

$$v \cdot \sigma_{\text{fließ}} = \text{const} = U = 36,5 \text{ kcal/Mol}$$

Diese konstante Größe wurde als Bildungsenergie für ein Mol Leerstellen interpretiert. Damit wurde für UC aus mechanischen Experimenten auf die Aktivierungsenergie für die Bildung und die Bewegung von Fehlstellen geschlossen. Addiert man diese beiden Werte

$$\begin{aligned} U_M &= 37,5 \\ U_F &= 36,5 \\ \hline U_D &= 74,0 \text{ kcal} \end{aligned}$$

so erhält man einen Wert, der die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion des U im UC darstellen sollte, aber sicher etwas zu nieder ist.

Das Aktivierungsvolumen ist proportional der Versetzungslänge l zwischen zwei Versetzungssprüngen, da eine Aufspaltung von Versetzungen nicht angenommen wird. Wir erhalten daher für das Aktivierungsvolumen

$$v = b^2 l$$

wobei b der Burgersvektor ist.

3.4 Kriechen

Auf dem Gebiet des Druckkriechens von Urankarbid liegen bereits eine größere Anzahl von Messungen vor /14,18,19,20,21,22,23,24/. Obwohl einheitlich das Druckkriechverfahren angewandt wurde, streuen die Ergebnisse sehr stark. Die Tabelle 2 gibt einige der gefundenen Kriechformeln wieder. Die in Abb.10 gezeigten Kriechwerte mögen das Kriechverhalten des UC repräsentieren /21/. Hier fällt wiederum auf, daß UC_2 -Ausscheidungen, wie sie bei überstöchiometrischem UC auftreten, wesentlich verfestigend wirken und die Kriechgeschwindigkeit um fast eine Größenordnung vermindern. Es ist bemerkenswert, daß

Fassler et al. /21/ für überstöchiometrisches UC eine kleinere Aktivierungsenergie findet als für stöchiometrisches, während Stellrecht et al. /24/ - so wie es auch von der Härte und den Fließigenschaften her zu erwarten war - eine Erhöhung der Aktivierungsenergie bei Vorliegen von UC₂-Ausscheidungen finden.

Im Temperaturbereich unter 2000°C kriecht UC immer schneller als UO₂ /25/, eine Tatsache, wie sie ja auch aus dem Temperaturverlauf der Streckgrenze zu erwarten war.

Abb.11 zeigt rein qualitativ noch einmal den Einfluß der Stöchiometrie auf das Kriechverhalten. Bemerkenswert ist der große Unterschied in den Kriechbeträgen zwischen einer einphasigen und einer überstöchiometrischen Probe mit UC₂-Ausscheidungen /19,20/. Diese beiden Kriechkurven wurden unter den gleichen Bedingungen bei 1300°C aufgenommen.

Eine starke Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit wird bei Vorliegen von metallischem Uran an den Korngrenzen gefunden /22,23/. Die Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit im unterstöchiometrischen UC ist auf das Vorhandensein von flüssigem metallischem Uran an den Korngrenzen zurückzuführen. Quantitativ haben Fassler und Mitarbeiter /21/ den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes an gesinterten UC-Proben untersucht. Die von diesen Autoren gefundenen Kriechformeln sind in Tabelle 2 zu finden. Aus diesen Kriechformeln sieht man die stark verfestigende Wirkung von UC₂-Ausscheidungen in der Matrix. Diese Verfestigung war ja auch bei der Fließgrenze und der Warmhärte deutlich zu sehen.

Bei den diese Verfestigung hervorrufenden UC₂-Ausscheidungen handelt es sich um kohärente Teilchen, deren (100) Ebene mit der (100) Ebene des UC so verwachsen ist, daß die [100] Richtung des UC-Kristalls parallel zu der [110] Richtung des ausgeschiedenen UC₂-Teilchens ist /26,27/. Die ausgeschiedenen UC₂-Teilchen sind plattenförmig und haben eine Größe von etwa 4 x 4 x 1,5 μm³.

4. Auswertung

Welchen Einfluß hat nun das unterschiedliche mechanische Verhalten des UC gegenüber dem UO_2 auf das Schwellverhalten des Brennstoffes? Um diese Frage näher zu durchleuchten, muß man sich zuerst die Temperaturverteilung in den beiden in Frage kommenden Brennstoffen ansehen. Beim UO_2 -Brennelement liegt die Zentraltemperatur bei $2500^\circ C$, beim karbidischen liegt sie bei $1500^\circ C$. UO_2 ist bei $2500^\circ C$ sicher duktiler als UC bei $1500^\circ C$. Bei einer Außentemperatur des Brennstoffes von etwa $900^\circ C$ ist aber das Karbid besser verformbar als das Oxid. Das Verhältnis der Fließspannung von innen nach außen ist beim Oxid sicher größer als 1 : 20; beim Karbid ist dieses Verhältnis etwa 1 : 2. Das analoge Verhältnis der Kriechgeschwindigkeit ist beim Oxid etwa in der Größenordnung von 10^6 , beim Karbid in der Größenordnung von 10^3 . Praktisch heißt das, daß wir beim Oxid einen sehr harten Mantel um einen sehr weichen Kern haben. Beim Karbid haben wir einen nur wenig festeren Mantel um einen relativ harten Kern. Wenn wir für das Erste annehmen, daß nur der Kern des Brennelementes schwillt, so kann beim Oxid ein sehr fester Mantel die Kräfte, die vom Schwellen des weichen Kernes kommen, leicht aufnehmen. Daher beobachten wir beim Oxid ein Schwellen in die Poren. Beim Karbid hat der Mantel eine nur wenig größere Festigkeit als der Kern. Er gibt daher früher nach. Es ist daher eher ein Schwellen des ganzen Pellets zu erwarten und weniger Kriechen in die Poren, umsomehr als die Kriechgeschwindigkeit im Zentrum eines karbidischen Brennstabes um etwa 4 Zehnerpotenzen geringer als im Zentrum des oxidischen Brennstabes ist. Für das axiale Kriechen ist zu beachten, daß die Kriechgeschwindigkeit am Rande dieses UC-Brennstabes etwa 10mal größer ist als am Rande eines UO_2 -Brennstabes.

Diese Abschätzung gibt natürlich nur einen rein qualitativen Anhaltspunkt im Vergleich wieder. Die auftretenden Unterschiede zwischen dem Oxid und dem Karbid sind aber so groß, daß auch Fehler um einige 100 % in dieser Abschätzung das Bild nicht verändern.

Literatur

- /1/ GRAHAM, L.J., NADLER, H., CHANG, R.: J. Appl. Phys. 34 (1963) 1572
- /2/ ZENER, C.: Elasticity and Unelasticity of Metals, Chicago (1960)
- /3/ ENGELHARDT, G., HOFFMANN, H.: KFK-729, EUR 3729d (1968)
- /4/ ROUGH, F.A., CHUBB, W.: BMI 1488 (1960)
- /5/ NAA-SR-3350 (1960)
- /6/ WACHTMANN, J.B., TREFFT, W.J., LAM, D.G., STINCHFIELD, R.P.:
WADC-TR-59-2781 (1959)
- /7/ ENDEBROCK, R.W.: BMI-1598 (1962)
- /8/ LITTON, F.B.: LA-3799 (1968)
- /9/ FRENCH, P.M., HODKIN, D.J.: Plutonium 1965, Proceeding of the 3rd
Conf. on Plutonium, London 1965, S.697
- /10/ BROWN, D.J., STOBO, J.J.: Powder Metallurgy in the Nuclear Age,
Plansee Proc. 1961, S.279
- /11/ DE CRESCENTE, M.A., MILLER, A.D.: Carbides in Nuclear Energy,
Proc. of a Symp. Harwell 1963, Band 1, S.942
- /12/ FITZGERALD, L.M.: J. of Less Common Metals 5 (1963) 356
- /13/ ROUGH, F.A., CHUBB, W.: BMI 1488 (1960)
- /14/ CHANG, R.: NAA-SR-6481 (1962), Journal of Appl. Phys. 33 (1962) 858
- /15/ BENTLE, G.G., EKSTROM, F.E., CHANG, R.: NAA-SR-8108 (1963)
- /16/ BYRON, J.F.: J. Nuclear Materials 27 (1968) 48
- /17/ BYRON, J.F.: J. Nuclear Materials 28 (1968) 110
- /18/ COTRELL, A.H.: Trans. Amer. Inst. Min. Engrs. 212 (1958) 192
- /19/ NORREYS, J.J.: Carbides in Nuclear Energy, Proc. of a Symp. Harwell
1963, Vol.I, S.435
- /20/ NORREYS, J.J., WHEELER, M.J.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 62 (1963) 183
- /21/ FASSLER, M.H., HUEGEL, F.J., DE CRESCENTE, M.A.: PWAC 482 (Pt.1) 1965

- /22/ ACCARY, A., MAGNIER, P., MARCHAL, M.: Rev. Hautes Temp. et Refract.
3 (1966) 59
- /23/ MAGNIER, P., MARCHAL, M., ACCARY, A.: Proc. of the Brit. Ceram. Soc.
7 (1967) 141
- /24/ STELLRECHT, D.E., FARKAS, M.S., MOAK, D.P.: J. Am. Ceram. Soc. 8 (1968)
455
- /25/ POTEAT, L.E., YUST, C.S.; ORNL 2371 (1966)
- /26/ EYRE, B.L., SOLE, M.J.: Carbides in Nuclear Energy, Proc. of a Symp.
Harwell 1963, Vol.I, S.33
- /27/ MAGNIER, P., COLLARD, C., TOURNAIRIE, M., ACCARY, A.: Carbides in
Nuclear Energy, Proc. of a Symp. Harwell 1963, Vol.I, S.41

Tabelle 1 Elastische Eigenschaften von UC

| Verallgemeinertes Hooke'sches Gesetz | | | | | | |
|--|-------|--|--|--|--|---|
| $\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix}$ | = | $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix}$ | | | |
| Elastische Konstanten | | | | | | $C_{ij} \times 10^{-12} [\text{Dyn/cm}^{-2}]$ |
| C_{11} | Long | $[110]$ | | | | 3,20 |
| C_{44} | Trans | $[100]$ | pol (010) | | | 0,646 |
| C_{44} | Trans | $[110]$ | pol (001) | | | 0,648 |
| $(C_{11} - C_{12})/2$ | Trans | $[110]$ | pol (110) | | | 1,17 |
| $(C_{11} + C_{12} + 2 C_{44})/2$ | Long | $[110]$ | | | | 2,65 |
| C_{12} | | | | | | 0,84 |
| Zener'scher Anisotropiefaktor | | | | | | |
| $A = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = 0,55$ | | | | | | |
| Poisson'sche Zahl | | | | | | |
| $\mu_{(100)} = 0,34$ | | | | | | |
| $\mu_{(111)} = 0,56$ | | | | | | |

Tabelle 2 Kriechgesetze für Urankarbid verschiedener Zusammensetzung

| Kriechgesetz | Struktur |
|--|---|
| xx) $\dot{\epsilon} = \frac{A \sigma^{2,3}}{2 \cdot 10^4} \cdot e^{-51\,700/RT}$ | einphasig |
| xx) $\dot{\epsilon} = \frac{A \cdot f(\sigma)}{2,06 \cdot 10^2} \cdot e^{-44\,000/RT}$ | UC ₂ -Ausscheidungen |
| x) $\dot{\epsilon} = 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma^3 \cdot e^{-90\,000/RT}$ | UC ₂ + U ₂ C ₃ -Ausscheidungen |
| x) Übergangskriechen Q = 80 kcal/mol | einphasig |

x) gegossenes Material

xx) gesintertes Material ca. 95 % th.D.

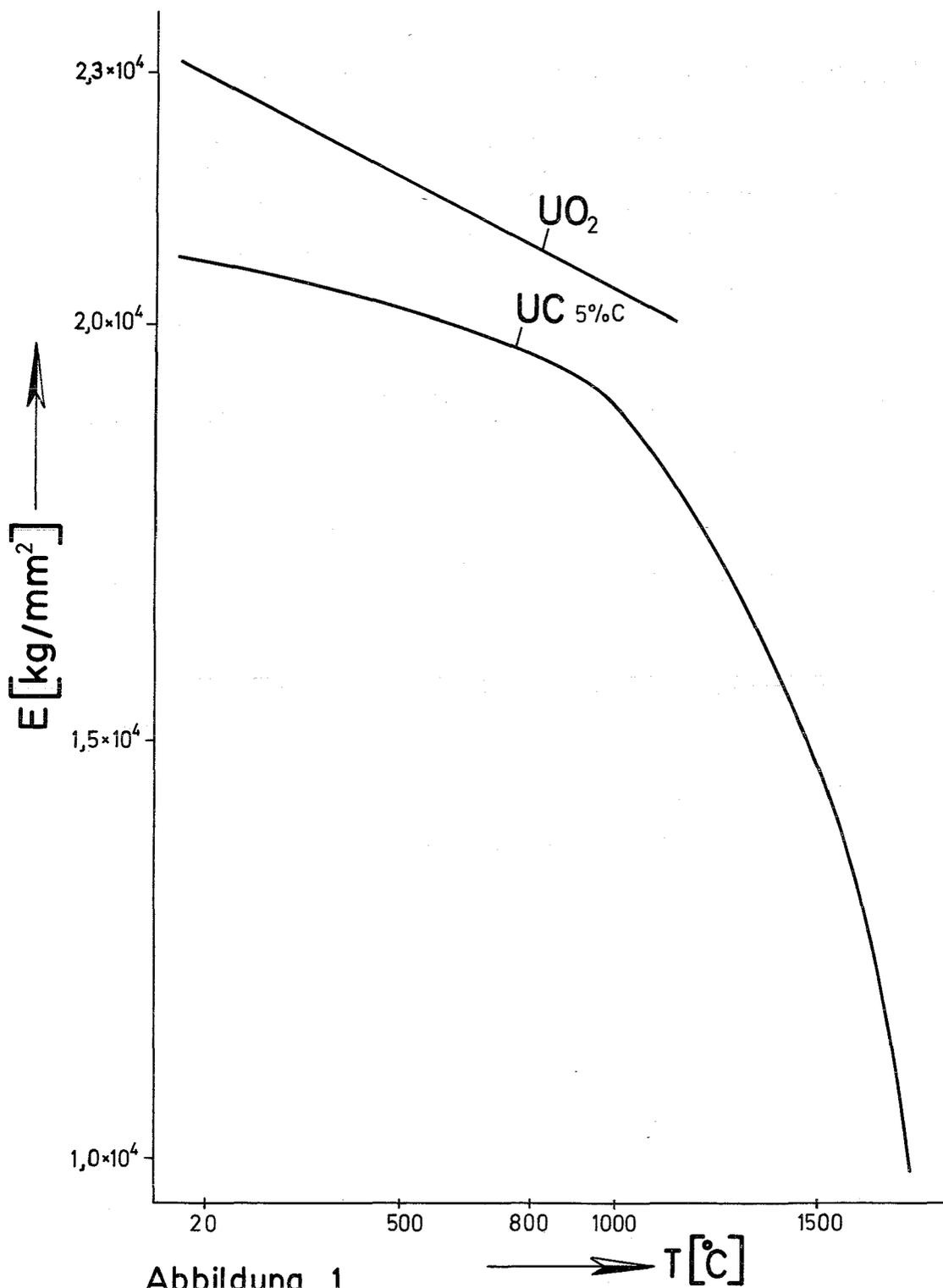


Abbildung 1

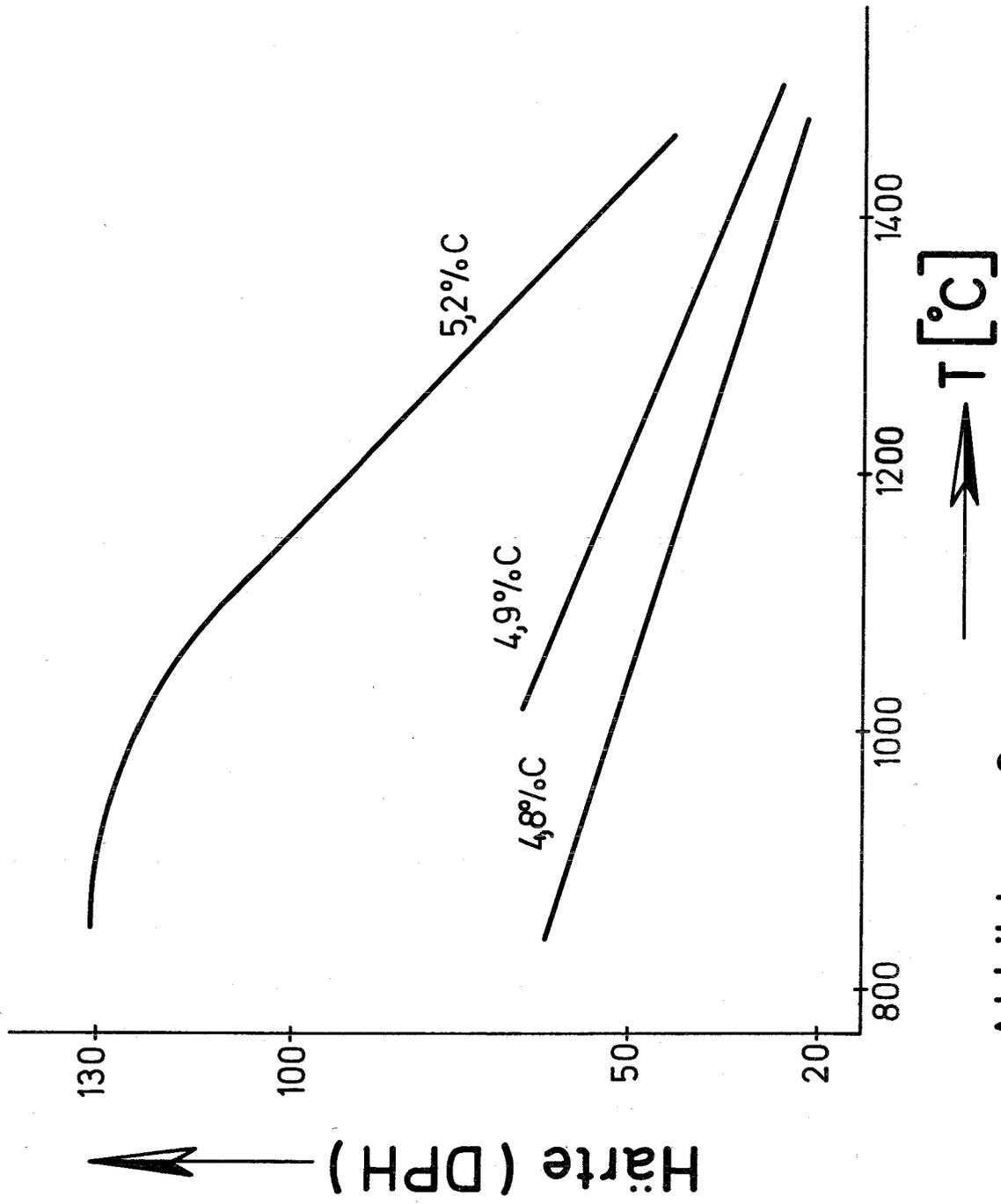


Abbildung 2

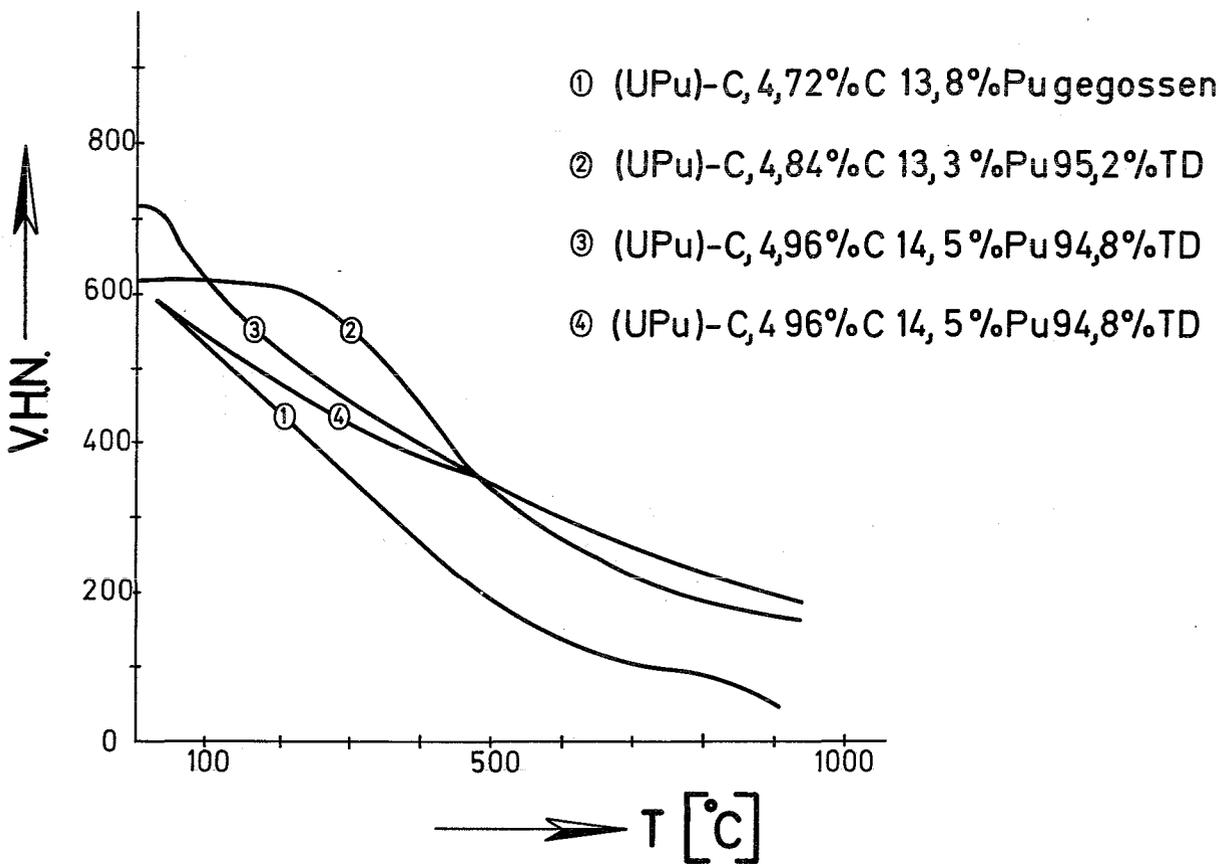
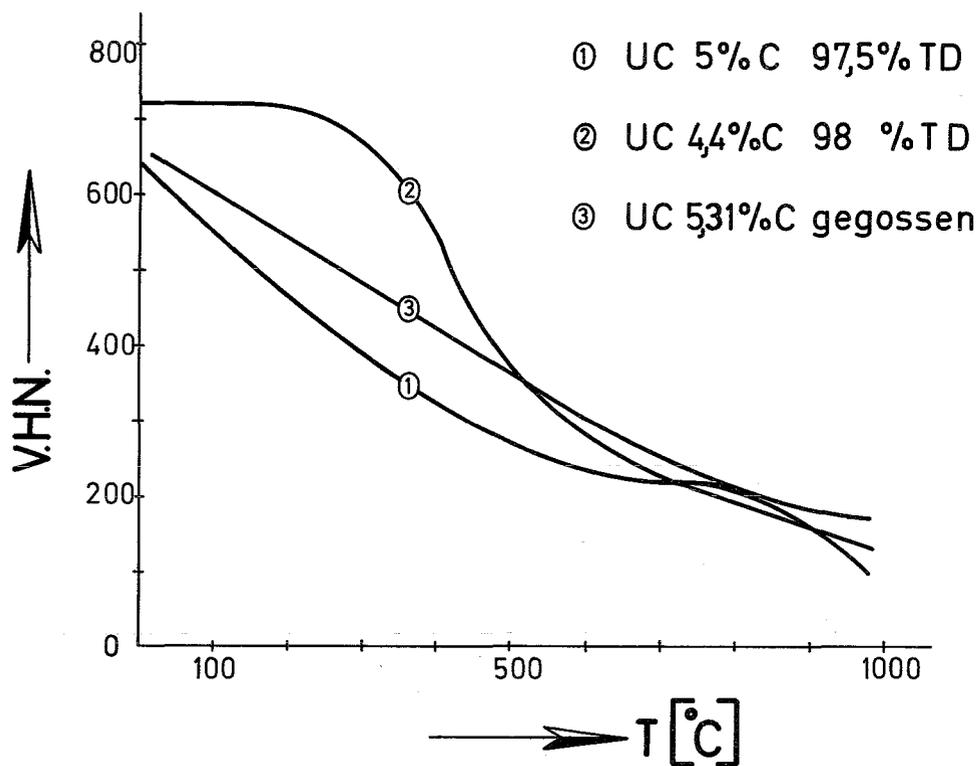


Abbildung 3

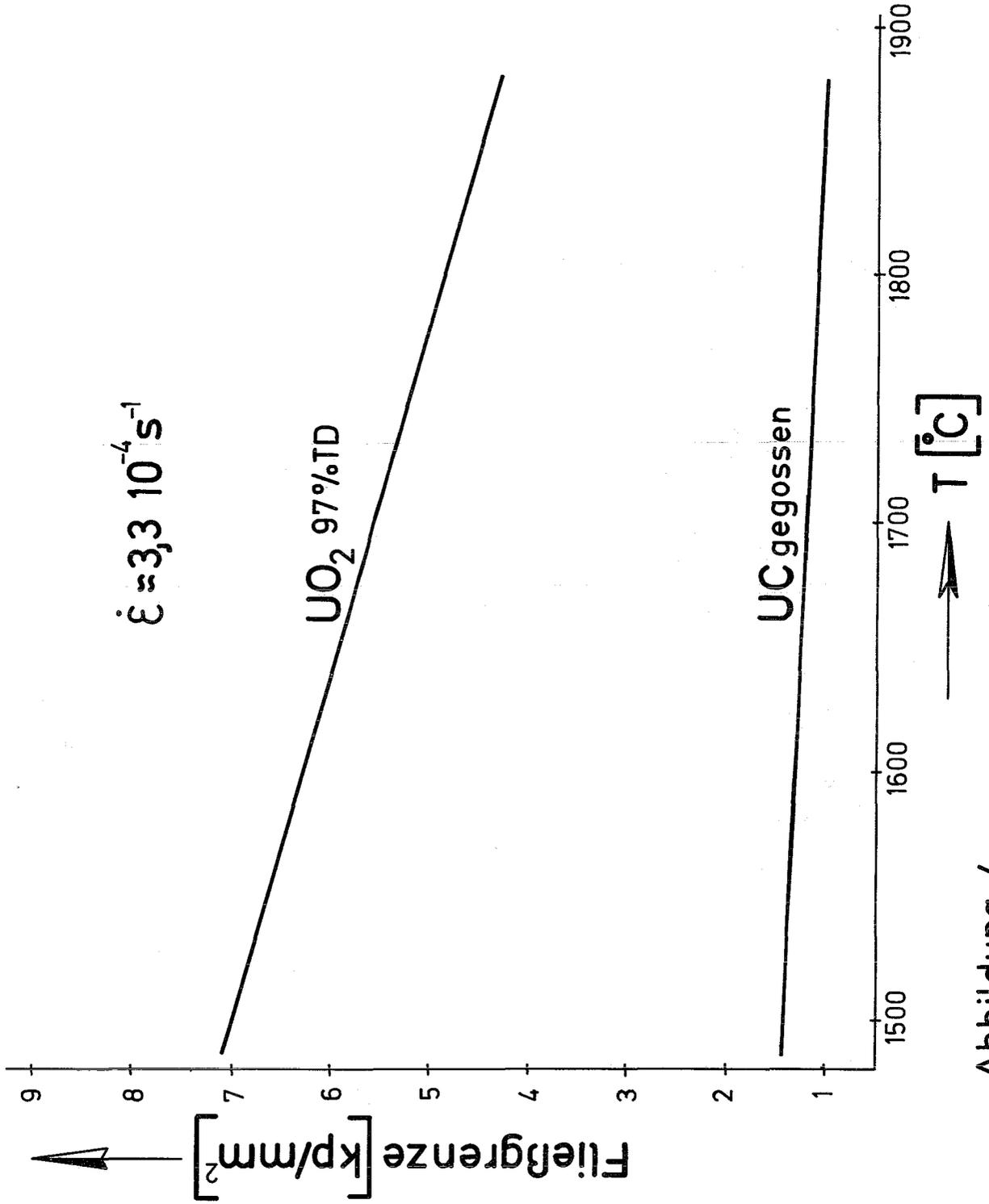


Abbildung 4

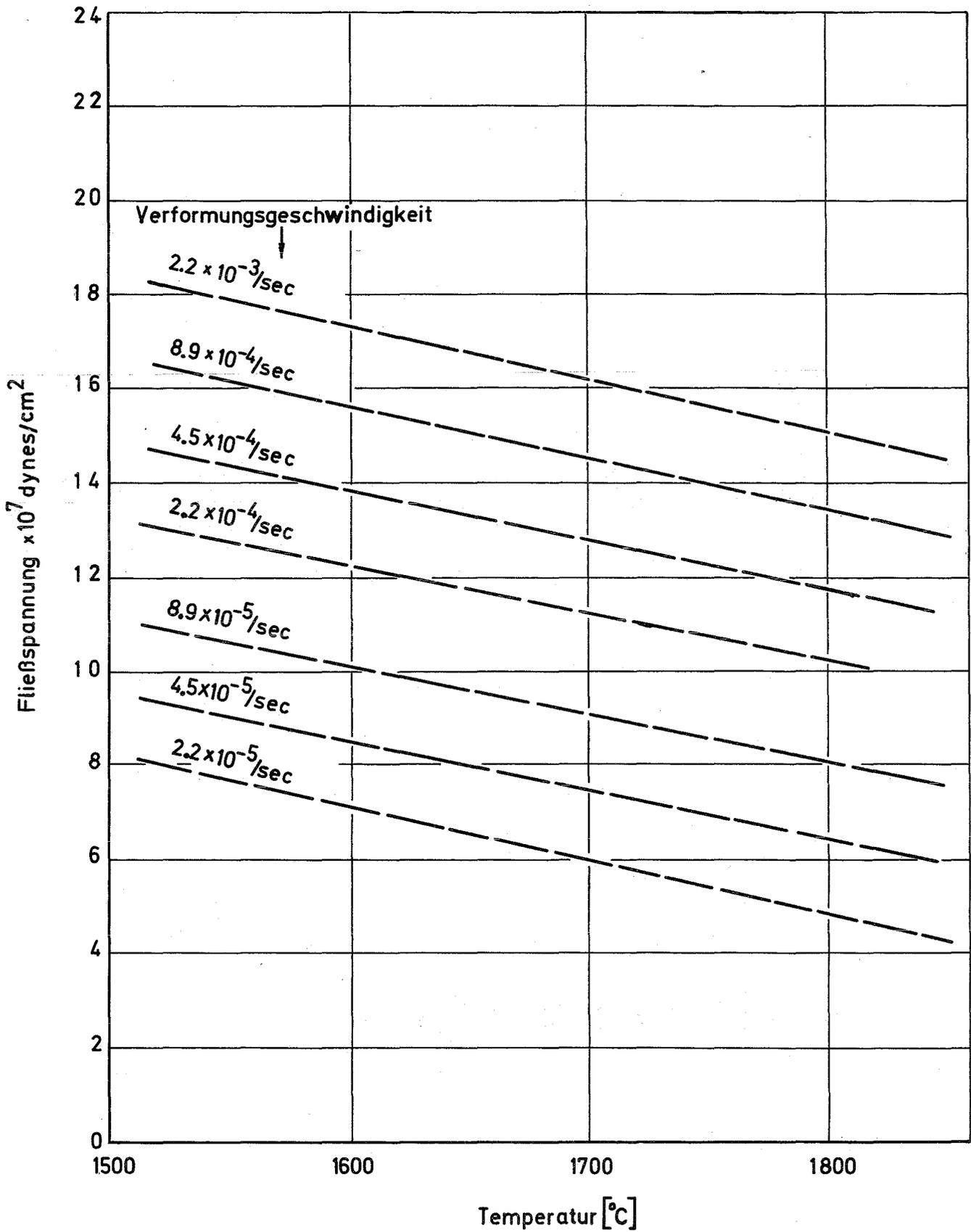
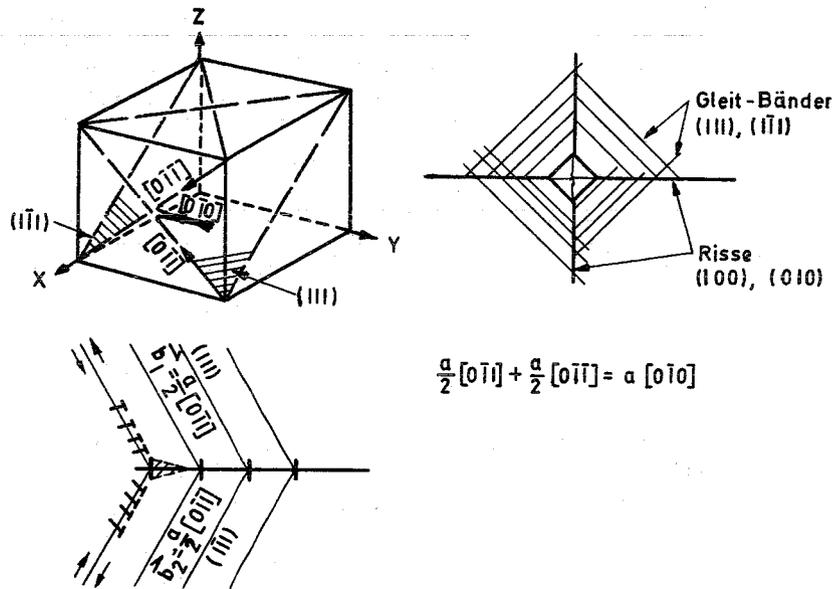


Abbildung 5



$$\frac{a}{2}[01\bar{1}] + \frac{a}{2}[0\bar{1}1] = a[010]$$

Abbildung 6

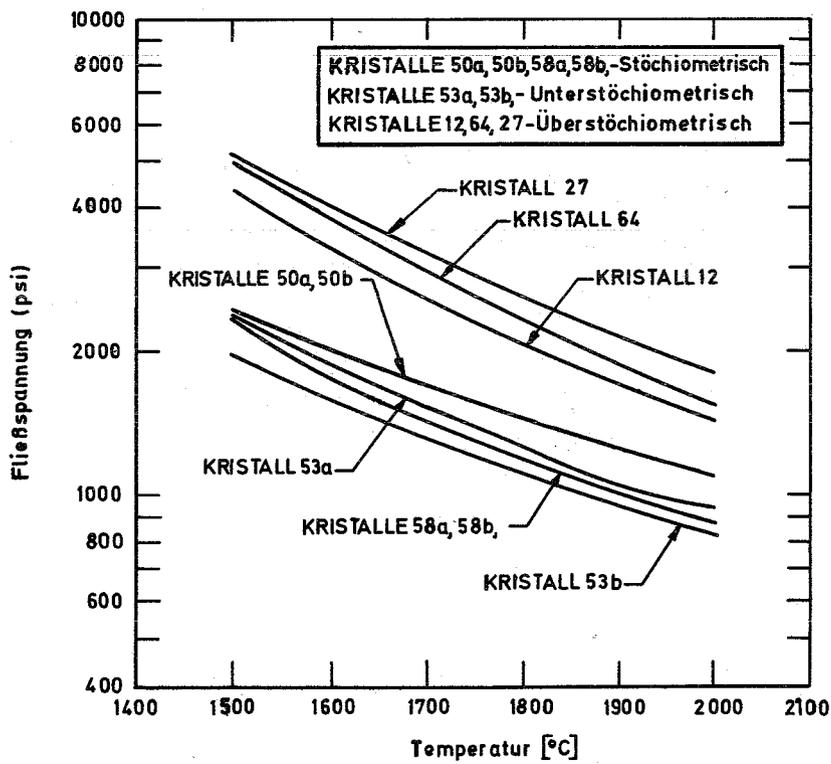


Abbildung 7

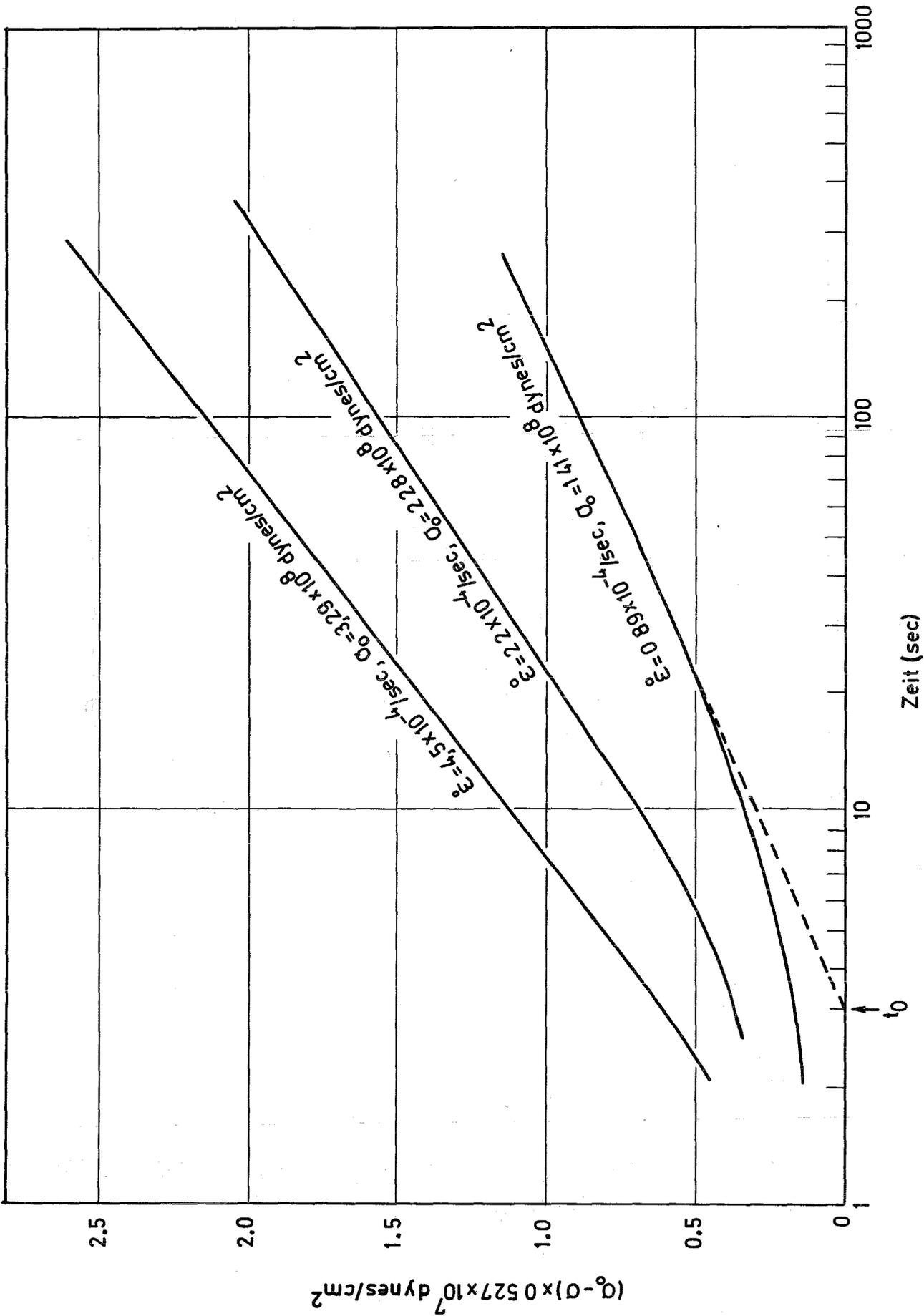


Abbildung 8

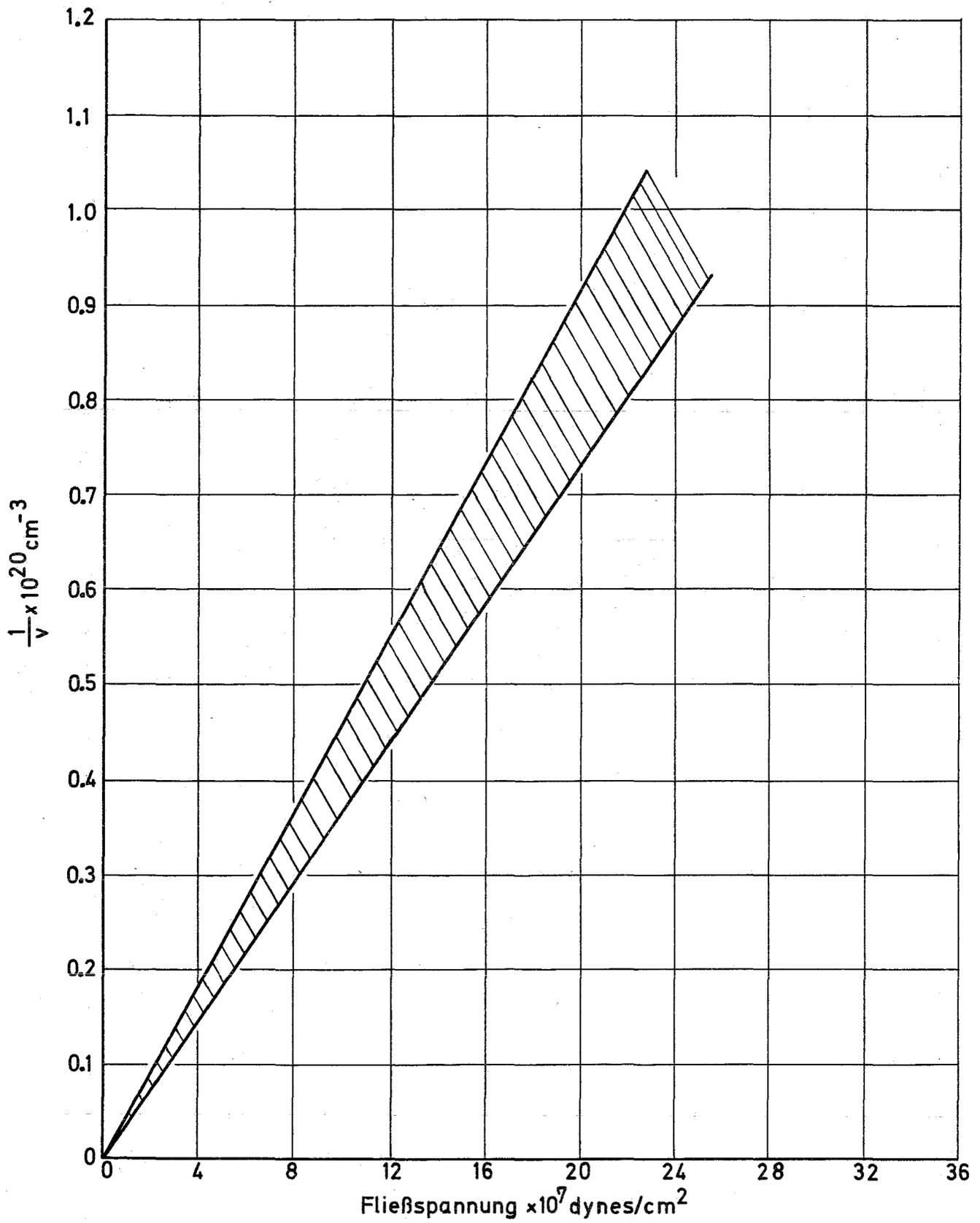


Abbildung 9

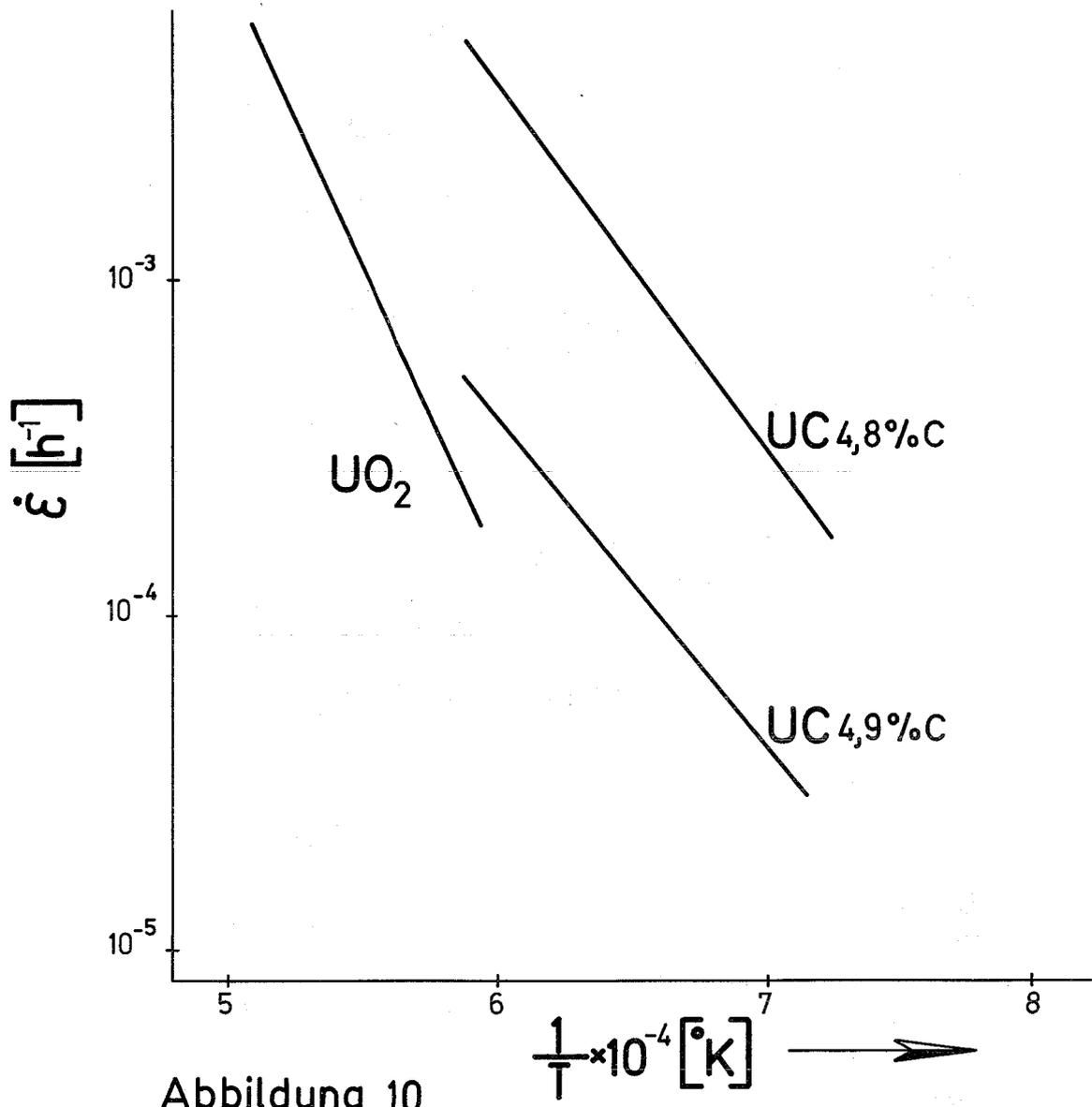
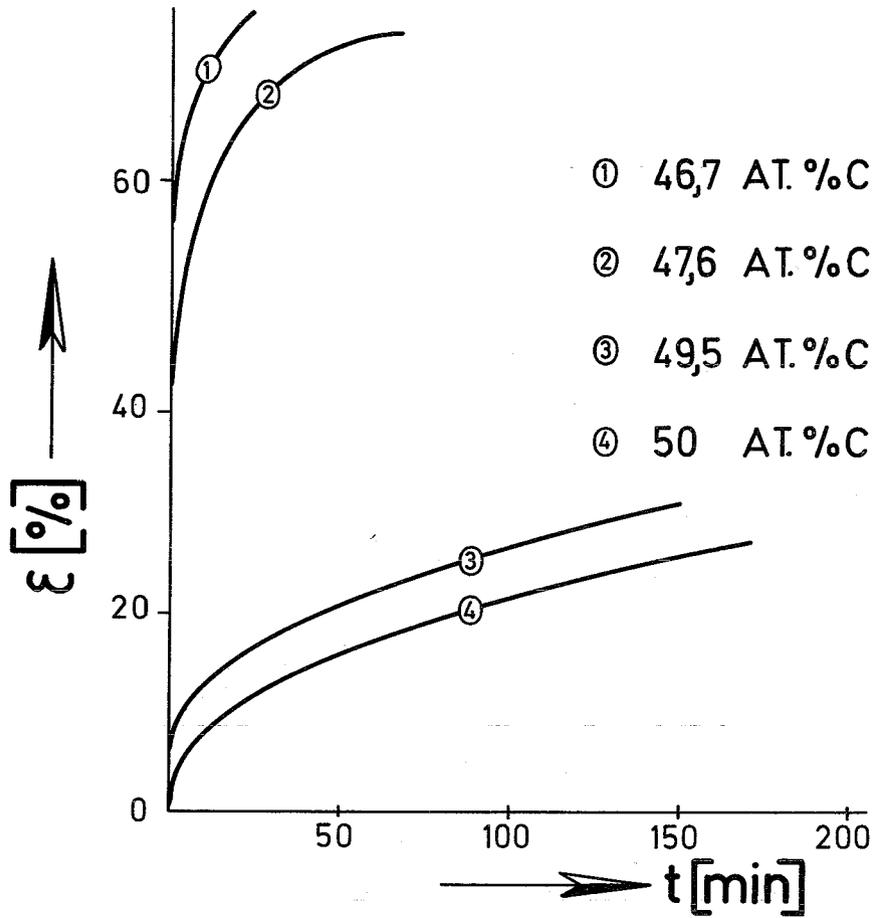
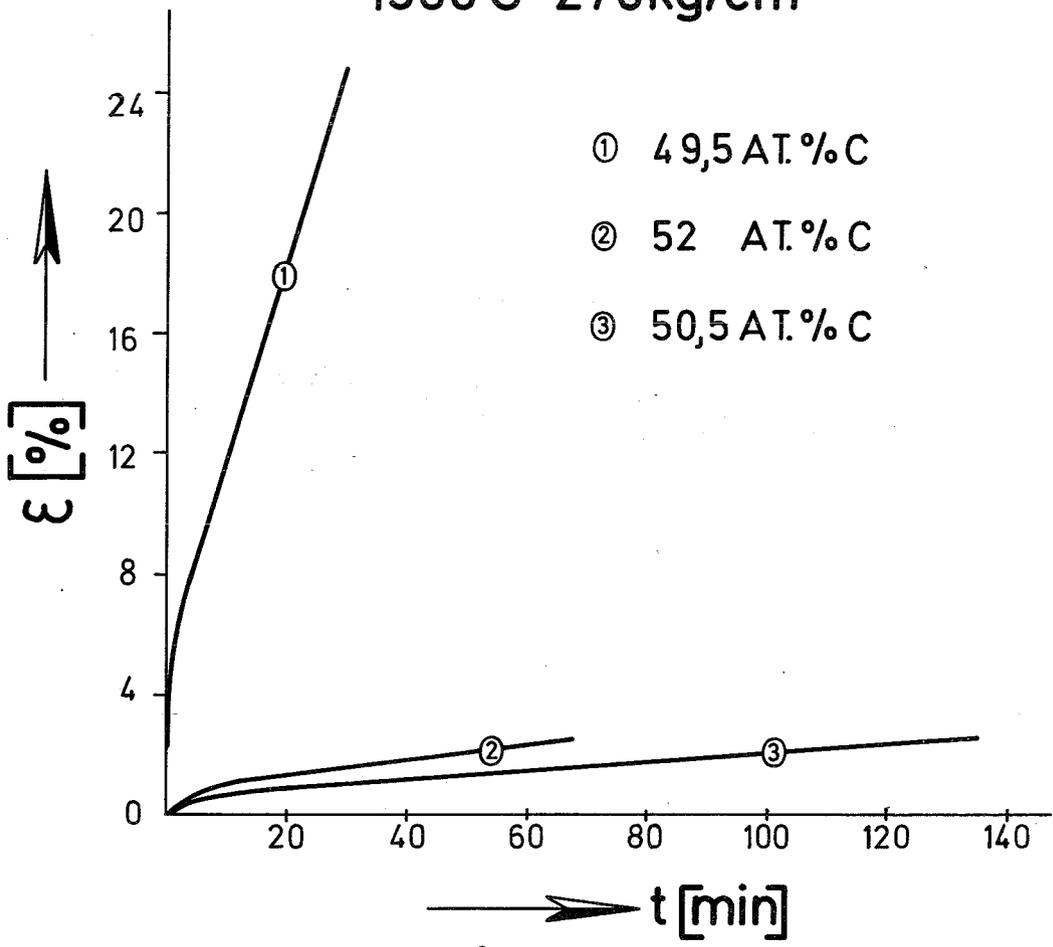


Abbildung 10



1900°C 270kg/cm²



1300°C 422kg/cm²

Abbildung 11

Diskussion

1. Festigkeit und Härte

Es ist bemerkenswert, daß die Härte von Karbiden ab Temperaturen von wenigen Hundert Grad bereits ganz wesentlich abnimmt, während die Festigkeitswerte diese Tendenz wahrscheinlich nicht aufweisen. Allerdings liegt hierüber keine genaue experimentelle Bestätigung vor.

2. Schwellverhalten

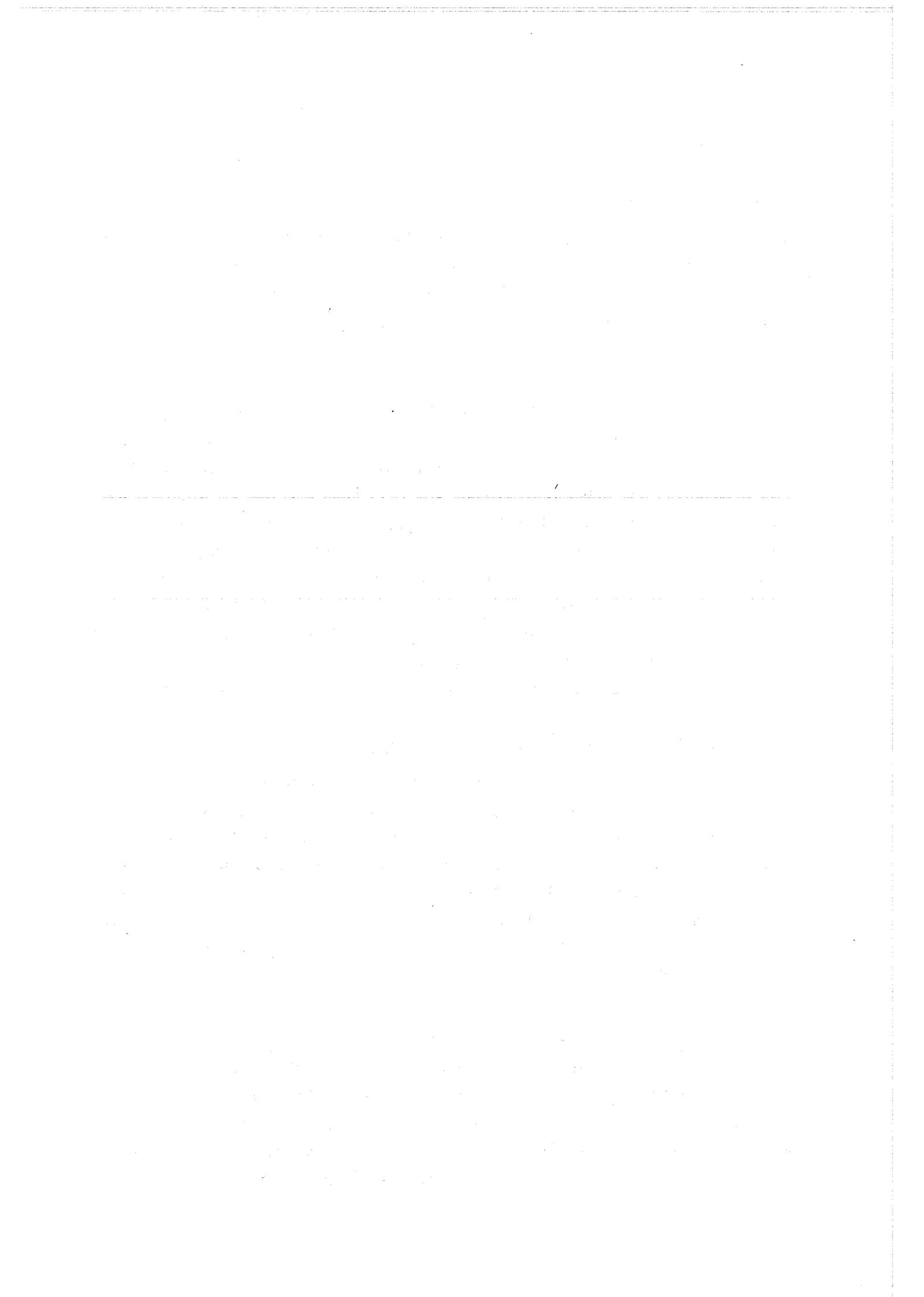
Es erhebt sich die Frage, ob das besprochene Verhältnis der Kriechgeschwindigkeiten zwischen dem Zentrum einer Brennstofftablette und seinem Rand, welches beim Oxid einen sehr hohen Wert annimmt, von praktischem Vorteil ist. Bei der Diskussion des Schwellverhaltens von Oxid kann man der vorläufigen Ansicht sein, daß die möglichen Kriechgeschwindigkeiten, die im Brennstoffzentrum größer sind als die Schwellgeschwindigkeiten, nicht ausgenützt werden. Der geringe "Kriechwiderstand" im Zentrum des Oxids bedingt aber auf jeden Fall, daß bei einer niedrigen Schwellgeschwindigkeit im Zentrum nur geringe Kräfte auf den äußeren Brennstoffring übertragen werden müssen. Beim Karbid ist diese Abschätzung ungünstiger. Zusätzlich tritt beim Karbid noch die Bildung von Spaltgasblasen auf, weil die Diffusion behindert ist.

3. Zusammenhang zwischen Diffusion und Kriechen

Bei den experimentellen Untersuchungen kann nicht erwartet werden, daß sich ein Kriechvorgang eindeutig einem Kriechmodell zuordnen läßt. Neben dem reinen diffusionsgesteuerten Hochtemperaturkriechen werden immer andere Elementarprozesse, wie Korngrenzengleiten, überlagert sein. Man kann weiterhin auch nicht erwarten, daß die Aktivierungsenergien des Diffusionsprozesses und der Kriechvorgänge genau übereinstimmen. Die praktisch bestehenden Abweichungen von bis zu 40 % halten sich im Rahmen der Genauigkeit, die bei derartigen Modellüberlegungen angebracht ist.

4. Einfluß von Sauerstoff und Stickstoff

Sehr geringe O- und N-Verunreinigungen werden wohl keinen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften haben, da sie im Karbidgitter gelöst sind. Höhere O-Verunreinigungen begünstigen eine MeC_2 -Ausscheidung und damit eine Verfestigung des Materials. Bei zunehmenden N-Verunreinigungen wird an einer bestimmten Grenze der Gleitvorgang auch auf den (110) Ebenen möglich werden.



VI. THERMISCHE AUSDEHNUNG, SPEZIFISCHE WÄRME, ZUSTANDSGLEICHUNG

von

H. Hoffmann

Inhalt:

1. Einleitung
2. Thermische Ausdehnung
 - 2.1 Thermische Ausdehnung stöchiometrischer Karbide
 - 2.2 Thermische Ausdehnung nichtstöchiometrischer Karbide
3. Spezifische Wärmen
4. Zustandsgleichung
 - 4.1 Definition und Verwendungszweck
 - 4.2 Allgemeine Herleitung
 - 4.3 Literaturüberblick und Kritik
 - 4.4 Auswertung für UC und PuC
 - 4.5 Kritische Daten
 - 4.6 Schlußfolgerung

Literatur

Tabellen 1 bis 5

Abbildungen 1 bis 16

Diskussion

1. Einleitung

Die 3 im Titel genannten Themen sind - dies ist das Ziel der Aufgabenstellung - nicht unabhängig voneinander. Zur Herleitung der Zustandsgleichung werden sowohl die spezifischen Wärmen, als auch, in beschränktem Maße, die thermische Ausdehnung benötigt. Im folgenden wird zuerst die thermische Ausdehnung für karbidische Brennstoffe behandelt und anschließend die spezifischen Wärmen. Die Ergebnisse dieser beiden Kapitel fließen dann in die Herleitung der Zustandsgleichung ein. Letztere ist Schwerpunkt der Untersuchungen in dieser Arbeit, wobei alle bisher bekannten theoretischen und praktischen Ergebnisse benützt werden.

2. Thermische Ausdehnung

Über die thermische Ausdehnung von UC und PuC liegen überaus zahlreiche Arbeiten vor. Die Ergebnisse differieren im allgemeinen, da unterschiedliche Meßmethoden, verschiedene Probenherstellungsverfahren und verschiedene Kohlenstoffgehalte der Proben benutzt wurden. Zur Bestimmung der Längenänderung wurden 3 verschiedene Meßverfahren benutzt:

- a) Das Dilatometer als das gebräuchlichste Instrumentarium,
- b) ein Teleskop, mit dem man die Abstandsänderung von Referenzpunkten beobachtet,
- c) die Röntgenbeugung, mittels welcher die Änderung der Gitterkonstanten ermittelt wurde.

2.1 Thermische Ausdehnung stöchiometrischer Karbide

Abb.1 zeigt das thermische Verhalten von stöchiometrischem PuC (45,8 At.-% C) im Verlaufe von 3 Aufheizversuchen /1/. Diese Kurven sind typisch für alle stöchiometrischen Karbide UC, PuC und (UPu)C. Die Steigungen der Kurven, die identisch mit dem thermischen Expansionskoeffizienten α sind, werden mit zunehmender Temperatur immer größer. Es gibt nur eine einzige Arbeit, die diesen Sachverhalt nicht bestätigt: Kalish /2/ ermittelt bei ca. 400°C ein

Maximum bei seinen gemittelten Expansionskoeffizienten. Für PuC wurden für den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900°C die mittleren Expansionskoeffizienten

$$\alpha = 10,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ /1/ bzw. } 11,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ /3/}$$

ermittelt, siehe Tabelle 1. Die Werte für UC sind geringfügig größer, wenn man von älteren Arbeiten absieht:

$$\alpha = 10,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ bis } 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}.$$

Die Werte für (UPu)C liegen ziemlich genau in der Mitte. Die thermische Ausdehnung läßt sich nach Ogard /1/ und Mendez-Penaloza /10/ mathematisch wie folgt darstellen

- für UC /10/

$$\Delta l_{(25-2000^\circ\text{C})} = l_{(25^\circ\text{C})} (-2,01 \cdot 10^{-4} + 1,004 \cdot 10^{-5} T + 1,17 \cdot 10^{-9} T^2)$$

- für PuC /1/

$$\Delta l_{(25-900^\circ\text{C})} = l_{(25^\circ\text{C})} (-4,0 \cdot 10^{-4} + 0,83 \cdot 10^{-5} T + 3,0 \cdot 10^{-9} T^2)$$

- für (UPu)C /1/

$$\Delta l_{(25-900^\circ\text{C})} = l_{(25^\circ\text{C})} (-3,8 \cdot 10^{-4} + 0,87 \cdot 10^{-5} T + 3,0 \cdot 10^{-9} T^2)$$

wobei T in °C einzusetzen ist.

2.2 Thermische Ausdehnung nichtstöchiometrischer Karbide

Die Dilatationskurven nichtstöchiometrischer Karbide zeigen Abweichungen vom Kurvenverlauf stöchiometrischer Karbide. Abb.2 /10/ z.B. zeigt solche Abweichungen. Aufgetragen sind die Ausdehnungskurven für UC verschiedenen Kohlenstoffgehaltes. Man sieht, daß sich ab ca. 700°C ein deutlicher Anstieg in der Ausdehnung bemerkbar macht, der allerdings mit zunehmendem C-Gehalt abklingt. Trotz Abkühlung auf RT bleibt eine bleibende Verformung. Dieses Verhalten läßt sich durch das Vorhandensein von freiem U an den Korngrenzen und in den Körnern selbst erklären. α -U geht bei 670°C in β -U und dieses bei 780°C in γ -U über. Diese Übergänge sind mit 30 % bzw. 20 % Längenänderung des Urans verbunden.

Der 1. Umwandlungspunkt geht nicht deutlich in den Kurvenverlauf ein, die Längenänderung wird teilweise vom Probenkörper aufgefangen. Der 2. Umwandlungspunkt ist ausgeprägter und wird zudem noch durch den größeren Ausdehnungskoeffizienten von γ -Uran verstärkt.

Abb. 3 zeigt die Aufheiz- und Abkühlkurve von $\text{PuC}_{0,70}$. Kurz oberhalb 500°C macht sich ein abrupter Anstieg der thermischen Ausdehnung bemerkbar, der auf die Phasenumwandlung



schließen läßt.

Mittels dieser Dilatationskurven ist man also in der Lage, Phasengrenzen genau zu bestimmen.

3. Spezifische Wärmen

Da in verschiedenen Temperaturbereichen verschiedene Wärmetransportmechanismen wie Konvektion, Wärmeleitung und Wärmestrahlung als Fehlerquellen bei der Bestimmung der spezifischen Wärmen auftreten, mußten zur Ermittlung der spezifischen Wärmen über den Temperaturbereich von 0°K bis zu beliebig hohen Temperaturen ($>2000^\circ\text{C}$) verschiedene Bestimmungsmethoden entwickelt werden. Bei den karbidischen Brennstoffen wurden 2 verschiedene Methoden herangezogen:

- a) Bei tiefen Temperaturen wird das sog. "adiabatische Kalorimeter" benutzt. Dies ist die älteste Methode, die auf Gaede (1902) zurückgeht. Bei dieser wird eine Probe, die sich in einem evakuierten Kalorimeter adiabatisch abgeschlossen befindet, mittels genauestens gemessener elektrischer Energie aufgeheizt und die dabei aufgetretene Temperaturdifferenz gemessen. Kennt man dann die Wärmekapazität des leeren Kalorimeters und das Gewicht der Probe, so kann man die Zunahme des Wärmeinhaltes der Probe mit der Temperatur bestimmen. Eine graphische Differentiation dieser Kurve liefert dann $C_p = f(T)$.
- b) Bei mittleren Temperaturen bis höchstens 700°C wird sowohl die adiabatische Kalorimetermethode als auch die sog. "Fallkalorimetermethode" benutzt. Bei noch höheren Temperaturen findet infolge zu großer Wärme-

strahlungsverluste nur noch die Fallkalorimetermethode Anwendung. Dabei wird eine in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur aufgeheizte Probe mittels eines ausgeklügelten Fallmechanismus in das darunter befindliche Kalorimeter gebracht. Aus der Temperaturänderung des Kalorimeters kann man dann ebenfalls $C_p = f(T)$ ermitteln.

Die von zahlreichen Autoren ermittelten C_p -Werte sind in Abb.4 zusammengestellt. Bei tiefen Temperaturen wurde C_p von 2 verschiedenen Autorengruppen bestimmt /15,16/. Bis ca. 200°C stimmen deren Werte ausgezeichnet überein; darüber machen sich dann kleine Abweichungen bemerkbar. Die Werte bei mittleren Temperaturen schließen sich leider nicht an die Werte bei tiefen Temperaturen an. Es läßt sich denken, daß die Diskrepanz durch eine unterschiedliche Kalibrierung der Apparaturen hervorgerufen wurde. Aus dem Verlauf bei höheren Temperaturen läßt sich auch nicht eindeutig darauf schließen, daß der Fehler auf einer der beiden Seiten liegt. Die gestrichelte Kurve ist eine von Krikorian /17/ theoretisch abgeleitete Kurve. Krikorian fand, daß die Wärmekapazitäten über einen größeren Temperaturbereich einzig und allein durch die Kenntnis der Entropie bei Raumtemperatur gegeben sind. Diese theoretische Kurve wurde später durch Messungen sehr gut bestätigt.

Für PuC existieren nur Werte von Kruger und Savage /22/; diese Werte sind bedeutend niedriger als die von UC. Zur Herleitung der Zustandsgleichung werden die Werte von Krikorian für UC und die von Kruger für PuC benützt.

4. Zustandsgleichung

Für die Kernbrennstoffe U und UO_2 liegen einige Arbeiten über die Herleitung der Zustandsgleichung vor /23,24,25,26/. Die Gleichungen für ein und denselben Stoff unterscheiden sich recht erheblich, da zum einen verschiedene Verfahren der Herleitung angewandt wurden und zum anderen von sich unterscheidenden experimentellen Ergebnissen bei niedrigen Temperaturen ausgegangen wurde. In den letzten Jahren hat man sich auf eine Herleitungsmethodik geeinigt, die sich auf das sog. "Korrespondenzprinzip" stützt, bei der nur experimentelle Daten aus dem unteren Temperaturbereich benötigt werden. Auf diese Weise gehen in die Berechnungen nur noch die Ungenauigkeiten bei den Messungen und die ver-

schieden abgeschätzten kritischen Daten ein.

Eine Erhellung der Problematik geschieht in den nächsten Kapiteln durch Klärung der folgenden 3 Fragen:

- a) Was bezeichnet man als Zustandsgleichung?
- b) Zu welchem Zwecke wird diese benötigt?
- c) Was benötigt man zu ihrer Herleitung?

4.1 Definition und Verwendungszweck

In der Thermodynamik kennt man unter anderem die sog. "thermische" Zustandsgleichung, z.B. in der Form $p \cdot V = RT$, oder auf unser Problem zurechtgeschnitten:

$$p = f(T,V)$$

und die sog. "kalorische" Zustandsgleichung $E = \int C_V dT$ oder

$$E = f(T,V)$$

Zur Berechnung hypothetischer Reaktorunfälle braucht man nun sowohl die kalorische als auch die thermische Zustandsgleichung. Ein solcher Reaktorunfall besteht z.B. im Niederschmelzen des Reaktorkernes. Die hierbei freiwerdende kinetische Energie (in der anglistischen Literatur entweder als "available work" oder "energy release" bezeichnet) kann man z.B. über die kalorische Zustandsgleichung $E = f(T,V)$ berechnen. In die Berechnung der Doppler-Rückwirkung geht ebenfalls die kalorische Zustandsgleichung ein, in die der Expansions-Rückwirkung aber die thermische $p = f(T,V)$. Da bei allen diesen Berechnungen das spezifische Volumen des Brennstoffes im Reaktorkern als konstant angenommen wird, vereinfachen sich diese Relationen zu

$$E = f(T) \tag{1}$$

$$p = f(E) \tag{2}$$

Das Ziel ist es nun, diese Relationen für die karbidischen Brennstoffe UC und PuC herzuleiten.

4.2 Allgemeine Herleitung

Da bei den hier interessierenden hohen Temperaturen und Drücken kein experimentelles Datenmaterial vorhanden ist, ist man bei der Herleitung der Zustandsgleichung auf Abschätzungen angewiesen, die dann aber keinen Anspruch auf Exaktheit erheben. Den Abschätzungen zugrunde liegen experimentelle Werte bei niedrigen Temperaturen, die 1. sehr lückenhaft und 2. noch widersprechend sind. Die Zustandsgleichung für gleiche Materialien, z.B. für UO_2 , differieren derart stark, daß nur experimentelle Untersuchungen hier Entscheidungen treffen können. Jedoch ist die Herleitung der Zustandsgleichungen schon deshalb gerechtfertigt, weil die Ermittlung der für die Exkursion ungünstigsten Auswirkung den Unfallproblemen gerecht wird. Für die Herleitung der Zustandsgleichung müssen 3 verschiedene Bereiche betrachtet werden, siehe Abb.5.

Die einfachsten Verhältnisse liegen bis zum Schmelzpunkt des Brennstoffes vor; hier ist die Energie ganz einfach durch das Integral über die spezifische Wärme des Feststoffes gegeben:

$$E = \int_{300^{\circ}\text{K}}^T C_p dT \quad (1a)$$

Als Randbedingung wird festgelegt: $E = 0$ bei $T = 300^{\circ}\text{K}$. Die eine Relation $E = f(T)$ ist somit gewonnen; $p = f(E)$ erhält man im Prinzip über die Dampfdruckkurve $p = f(T)$. Hierzu muß allerdings gesagt werden, daß der innere Druck, der identisch ist mit dem Satttdampfdruck des Brennstoffes, kleiner als 1 atm ist; das System kann also gegen den äußeren Druck keine Arbeit leisten. Daher setzen wir für diesen Bereich:

$$p = f(E)_{T < T_F} \approx 0 \quad (2a)$$

Oberhalb des Schmelzpunktes T_F herrschen sehr viel kompliziertere Verhältnisse. Dieser Bereich muß nochmals unterteilt werden, und zwar in einen Ein- und einen Zweiphasenbereich. Direkt oberhalb des Brennstoffschmelzpunktes liegt der Brennstoff sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustande vor. In diesem Bereich kann man im Reaktorkern einen Gleichgewichtszustand zwischen gasförmigem und flüssigem Brennstoff annehmen. Der innere Druck ist dann durch den Satt-

dampfdruck gegeben. Oberhalb einer bestimmten Temperatur T^* , die wenig unterhalb der kritischen Temperatur liegt (siehe Abb.5), geht das 2-Phasen- in das 1-Phasengebiet über: Der flüssige Brennstoff füllt den gesamten zur Verfügung stehenden Raum aus. In diesem Bereich steigt der Druck, da man es nun mit einer "inkompressiblen" Flüssigkeit zu tun hat, rapide an. Bei der kritischen Temperatur T_K geht der flüssige Zustand definitionsgemäß in den gasförmigen über. Oberhalb des Schmelzpunktes liegen demnach derart komplizierte Verhältnisse vor und außerdem kein experimentelles Datenmaterial, so daß die oben beschriebene Methode hier nicht zum Ziele führt. Hier muß eine andere Methode angewendet werden und als solche bietet sich das sog. "Korrespondenzprinzip" an, welches 1873 von VAN DER WAALS für reine Gase aufgestellt und 1899 von YOUNG auf reine Flüssigkeiten erweitert wurde. Dieses Prinzip besagt, daß die thermodynamischen Größen aller Stoffe im gasförmigen und flüssigen Zustand näherungsweise übereinstimmen, wenn diese Stoffe in korrespondierenden Zuständen existieren, d.h. wenn sie in den reduzierten Werten $p_r = \frac{p}{p_K}$, $T_r = \frac{T}{T_K}$ und $V_r = \frac{V}{V_K}$ übereinstimmen, wobei p_K , T_K und V_K die kritischen Größen sind.

Der Energiezuwachs oberhalb des Schmelzpunktes errechnet sich nach der Gleichung

$$E - E_F = E^{\text{ideal}} + E^{\text{Überschuß}} \quad (1b)$$

wobei

E = Gesamtenergie

$E_F = \int_0^T C_p dT + \Delta H_F =$ Energie der Flüssigkeit am Schmelzpunkt

$E^{\text{ideal}} = C_V (T - T_F) =$ innere Energie der vorliegenden Substanz als ideales Gas

$E^{\text{Überschuß}} = \Delta H - (E_1 - E_2)_D \cdot x - (E_1 - E_2)_F \cdot (1-x)$

$T_F =$ Schmelztemperatur

$\Delta H =$ Verdampfungswärme bei $T = T_F$

$x =$ Gewichtsanteil des Gases

$(E_1 - E_2)_D =$ Differenz der inneren Energie der Substanz zwischen idealem Gasverhalten und Sattedampf

$(E_1 - E_2)_F =$ Differenz der inneren Energie der Substanz zwischen idealem Gasverhalten und gesättigter Flüssigkeit

Die Beziehung $p = f(E)$ für den Bereich oberhalb des Schmelzpunktes erhält man, indem zu vorgegebenen Werten der Temperatur T_r die zugehörigen Drucke p_r ermittelt werden. Dies geschieht nach den von Hougén und Watson /27/ angegebenen, allgemein gültigen Tabellen, die wieder auf dem Prinzip der korrespondierenden Zustände basieren. Rein formal ist damit zahlenmäßig auch das Problem

$$p = f(E)_{T > T_F} \quad (2b)$$

erledigt.

Die Beziehungen (1a) und (2a) bzw. (1b) und (2b) repräsentieren also die Zustandsgleichungen in den Bereichen unterhalb bzw. oberhalb des Schmelzpunktes.

Nun kann auch die letzte Frage zu Beginn des Kapitels 4 beantwortet werden. Zur Herleitung der Zustandsgleichungen benötigt man folgende Größen:

- für $T < T_F$ $C_p = f(T)$
- für $T > T_F$ $\Delta H_F = \text{Schmelzwärme}$
 $\Delta H = \text{Verdampfungswärme}$
 C_v
 p_K, T_K, V_K
 $(E_1 - E_2)$
 x

4.3 Literaturüberblick und Kritik

Es ist nur eine einzige Arbeit bekannt, die sich mit der Zustandsgleichung karbidischen Brennstoffes beschäftigt: Kubit et al. /28/ hatten die Zustandsgleichung für PuC hergeleitet. Es muß allerdings hervorgehoben werden, daß diese Autoren von physikalisch unzutreffenden Voraussetzungen und überholten experimentellen Ergebnissen ausgingen. So benutzten sie einmal für ihre Berechnungen einen viel zu großen Wert für die Verdampfungswärme ΔH , und zwar $\Delta H = 235,4 \text{ kcal/Mol}$, ein Wert, der von Potter und Palmfreyman /29/ ermittelt

wurde. Im Vergleich hierzu sind in Tabelle 2 einige neuere Verdampfungswärmewerte angegeben /30/. Diese wurden aber über 2 verschiedene Meßmethoden (Knudsenzelle, Massenspektrometer) ermittelt und stimmen gut mit Werten anderer Autoren überein /32/. Zum zweiten gingen die Autoren davon aus, daß PuC als 2-atomige Molekel in der Gasphase vorliegt, was aber durch massenspektrometrische Untersuchungen nicht bestätigt wurde /30/. In der Gasphase wurde ausschließlich monoatomares Pu festgestellt; dieser Sachverhalt wird noch erhärtet durch die sehr niedrige Bildungswärme von 11,0 bis 12,0 kcal/Mol für PuC im Temperaturbereich von 1000 bis 1900°K /33/. In ihre Berechnungen ging somit noch ein zu großes C_V von $\frac{7}{2}R$ (3 Freiheitsgrade der Translation, 2 der Rotation und 2 der Vibration) ein.

Die Abb.6 und 7 zeigen die Ergebnisse der genannten Autoren: Aufgetragen sind die Energiewerte über der Temperatur T und dem Druck p. Der Energiebereich unterhalb des Schmelzpunktes T_F , der mit 2000°K angenommen wurde, wurde nicht berücksichtigt. Neben C_V gehen der zu große Verdampfungswärmewert von 235,4 kcal/Mol und die hiermit zu niedrig abgeschätzte kritische Temperatur T_K von 3100°K sowie der ebenfalls zu niedrig abgeschätzte kritische Druck p_K von 1036 atm außerordentlich stark in die Berechnungen ein.

In den beiden folgenden Kapiteln wird versucht, eine Zustandsgleichung für karbidischen Brennstoff herzuleiten, welche den physikalischen Tatsachen eher entspricht.

4.4 Auswertung für UC und PuC

Bei 2000°K tritt in der Gasphase über PuC nach Olson und Mulford /30/ nur monoatomares Pu auf. Ähnliche Verhältnisse liegen beim UC vor. Für eine näherungsweise Berechnung der Zustandsgleichung wird nun angenommen, daß in den Bereichen oberhalb des Schmelzpunktes nur U und Pu vorliegen. Der vernachlässigte Beitrag des Kohlenstoffs ist mangels experimenteller Daten nicht exakt berechenbar. Eine Abschätzung dieses Beitrages wurde hier nicht vorgenommen und bleibt nachfolgenden Arbeiten vorbehalten.

Die Daten, die in die Berechnungen eingehen, sind in Tabelle 3 zusammengestellt:

- Die Verdampfungswärme wird aus der Steigung der Dampfdruckkurve gemäß der Formel

$$\Delta H = 2,303 \cdot R \cdot \frac{\ln p_1/p_2}{1/T_1 - 1/T_2}$$

ermittelt. Aus den Dampfdruckkurven für U und Pu /36,37/ erhält man die Werte 106,0 bzw. 79,7 kcal/Mol. Aus den Partialdampfdruckkurven der Karbide ergeben sich fast die gleichen Werte. Für die Berechnung der Zustandsgleichung wurden die Mittelwerte aus den beiden Quellen, nämlich

- für U: $\Delta H = 108,0$ kcal/Mol
- für Pu: $\Delta H = 81,9$ kcal/Mol

herangezogen.

- Die Schmelzwärmen (bei PuC muß es genauer Schmelz- und Umwandlungswärme heißen, da PuC sich peritektisch in Pu_2C_3 und Schmelze umwandelt) werden einmal nach der Annahme /34/

$$\Delta H_F(3) = n \cdot R \cdot T_F$$

abgeschätzt, wobei n die Anzahl der Atome im Molekül bedeutet. Zum anderen wird zu ihrer Ermittlung eine Energiebilanz bei der Schmelztemperatur aufgestellt. Tabelle 4 zeigt die Herleitung dieser Größe $\Delta H_F(4)$ für PuC. Eine entsprechende Herleitung wird auch für UC vorgenommen.

Die Berechnung der in Tabelle 4 auftretenden Integrale $E = \int C_p dT$ wurde an Hand der Abb.8 und 9 ausgeführt. Die ausgezogenen Kurven sind die experimentell ermittelten spez. Wärmen /38,39,40,41,42/; stufenweise Änderungen zeigen Phasenumwandlungen /42,43/ an. Die gestrichelten Kurven überbrücken fehlendes Datenmaterial: Graphische Integration der so vervollständigten Kurven liefert die entsprechenden Energiewerte.

In die Energiebilanz gehen außer den unbekanntenen Größen, wie Schmelz- und Bildungswärme des entsprechenden Karbides, nur experimentell bestimmte Größen ein. Die Bildungswärme ΔH_F wurde in 1. Näherung als von der Temperatur unabhängig angesehen: Für diese Größe wurden die Werte 11000 cal/Mol für PuC und 23100 cal/Mol für UC angenommen /33/. $E_{\text{Korresp.}}$ gibt die über das Korrespondenzprinzip abgeschätzte Energie der reinen Metalle für den Bereich $T_F^{\text{Metall}} \leq T \leq T_F^{\text{Karbid}}$ an.

Für UC, welches einen definierten Schmelzpunkt besitzt, stimmen beide Werte sehr gut miteinander überein. Eine solche Übereinstimmung ist bei PuC nicht zu erwarten, da sich PuC peritektisch umwandelt. In beiden Fällen wird die über die Energiebilanz bestimmte Schmelzwärme verwendet.

- Für C_V wird, da monoatomares Pu bzw. U in der Gasphase vorliegt, $C_V = 3/2 R$ angenommen (3 Freiheitsgrade der Translation). $V_r = 0,8$ wird gewählt, um eine Vergleichsmöglichkeit mit anderen Autoren zu haben. Dieser Zahlenwert an sich ist willkürlich. Durch diese Wahl liegt T_r^* , das ist die Temperatur, bei der das System einphasig wird und der flüssige Brennstoff den gesamten zur Verfügung stehenden Raum ausfüllt, fest /44,45/. Die kritischen Daten p_K , T_K und V_K werden in Kapitel 4.5 hergeleitet.

Abb.10, 11, 12, 13 zeigen nun die unter den besprochenen Bedingungen ausgewerteten Zustandsgleichungen $E = f(T)$ und $p = f(E)$ in graphischer Darstellung. Aufgetragen sind die Energiewerte in Ws/g über der reziproken Temperatur bzw. über dem Druck. Der Kurvenast UC bzw. PuC in Abb.10 bzw. 11 beschreibt den Zustand des Karbids bis zum Schmelzpunkt. Der Ast U + C bzw. Pu + C gibt die Energiewerte der Komponenten an; diese gestrichelte Kurve zeigt Unstetigkeitsstellen, hervorgerufen durch Phasenumwandlung und Schmelzen des Metalls. Beide Kurvenäste schneiden sich bei der Schmelztemperatur des Karbides und legen hiermit die Schmelzwärme des Karbides fest. Der Kurvenast des reinen Metalls wird im Schnittpunkt der beiden anderen Äste angesetzt; er beschreibt bis $T_r = 0,99$ den zweiphasigen und darüber den einphasigen Bereich.

Aus den Abb.12 und 13 gehen die Unterschiede zu den früheren Berechnungen in Abb.6 deutlich hervor.

4.5 Kritische Daten

Zur Herleitung der kritischen Daten werden zahlreiche, mehr oder minder genaue Methoden benützt. Folgende **sind besonders bedeutsam:**

- A. Recht gut ist die empirische Relation für V_K , wie man sie bei Hirschfelder /46/ findet, erfüllt:

$$V_K = 3,11 \cdot V_F^{\text{fest}},$$

wobei V_F^{fest} das spezifische Volumen des Festkörpers am Schmelzpunkt bedeutet.

Hingegen sind die Relationen zur Bestimmung der kritischen Temperatur, z.B.

$$T_K = 5/2 \cdot T_F$$

zu ungenau.

- B. Eine genaue Methode ist die nach Grosse /47/ unter Zuhilfenahme des Korrespondenzprinzips: Die Verdampfungsentropien aller Flüssigkeiten sind bei gleichen reduzierten Temperaturen gleich. Abb.14 zeigt die gemessenen Verdampfungsentropien für **zwei Metalle** und mehrere nicht-metallische Verbindungen. Zwischen den Metall- und Nichtmetallwerten zeigen sich beachtliche Abweichungen, die auf Schwächen der Gesetzmäßigkeit schließen lassen. Es wird jedoch angenommen, daß die Verdampfungsentropien von U und Pu mit denen des metallischen Hg übereinstimmen.

Die Verdampfungswärmen wurden der Tabelle 3 entnommen. Eine Extrapolation der Dampfdruckkurven bis $p = 1 \text{ atm}$ liefert die jeweilige Siedetemperatur von 3700°K bzw. 4100°K für Pu und U. Mit den abgeschätzten Entropiewerten von $25 \text{ cal}/^\circ\text{K Mol}$ und $22 \text{ cal}/^\circ\text{K Mol}$ für U und Pu ergeben sich nach Abb.14 die in Tabelle 5 eingetragenen kritischen Temperaturen, nämlich

$$\text{für U: } T_K = 12\,400^\circ\text{K}$$

$$\text{für Pu: } T_K = 10\,300^\circ\text{K}$$

- C. Die dritte Methode stützt sich auf das empirische Gesetz von Cailletet und Mathias /48/, bekannt auch unter dem Namen "the law of the rectilinear diameter", welches besagt, daß das arithmetische Mittel aus Flüssigkeitsdichte und zugehöriger Sattdampfdichte eine mit zunehmender

Temperatur linear abfallende Größe ist. Die maximal mögliche kritische Temperatur ergibt sich aus dem Schnittpunkt der idealen Sattedampfdichte mit diesem arithmetischen Mittel. Da die wirkliche Dampfdichte größer als die ideale ist, ist die wirkliche kritische Temperatur kleiner und ergibt sich aus dem Schnittpunkt der realen Gasdichte mit dem arithmetischen Mittel. Nach dieser Methode wurden in den Abb. 15 und 16 die kritischen Daten für U und Pu graphisch ermittelt. Die verstärkt wiedergegebenen Kurventeile sind experimentell gesichert: Die Konstruktion beginnt man durch Auftragung der Flüssigkeitsdichtewerte ρ_{Fl} /49,50/; in diesem Bereich sind die zugehörigen Sattedampfdichtewerte ρ_D vernachlässigbar klein, so daß sich das arithmetische Mittel dieser beiden Dichten nur zu $1/2 \cdot \rho_{Fl}$ ergibt; hiermit liegt der lineare Verlauf fest. Ab ca. 700°K macht sich dann der Beitrag der Sattedampfdichten bemerkbar, die unter der Voraussetzung eines idealen Gasverhaltens (bis zu $T \leq 0,8 T_K$), aus den entsprechenden Dampfdruckkurven /35,36/ errechnet wurden. Aus diesen Dampfdichtewerten und dem arithmetischen Mittel kann man die Flüssigkeitsdichtewerte in diesem Bereich ermitteln und somit die Kurve qualitativ zu Ende konstruieren. Der Schnittpunkt mit dem linearen arithmetischen Mittel ergibt die kritische Temperatur T_K . Gleichzeitig kann man ρ_K den Zeichnungen entnehmen und daraus ergibt sich V_K . p_K errechnet sich aus T_K und der Dampfdruckkurve.

Den kritischen Daten, die für U nach dieser Methode hergeleitet werden, kann man einen bestimmten Grad an Genauigkeit nicht absprechen, da die experimentellen Ergebnisse über einen "verhältnismäßig" weiten Bereich festliegen. Bei Pu ist diese Methode allerdings viel ungenauer, weniger hinsichtlich T_K , vielmehr hinsichtlich ρ_K , was durch die gestrichelten arithmetischen Mittel angedeutet ist.

- D. Nach der vierten Methode, die auf Elrod /51,52/ zurückgeht, benötigt man zur Herleitung von T_K und p_K die Siedetemperatur, die Größe $\left(\frac{d \ln p}{d \ln T}\right)$ gesättigt, das spez. Volumen des Sattedampfes und das spez. Volumen der Flüssigkeit am Siedepunkt. Alle diese unbekanntenen Eingangsdaten lassen sich aus den Dampfdruckkurven

$$\text{für U: } \log p = (8,583 \pm 0,011) - \frac{23330 \pm 21}{T^{\circ\text{K}}} \quad /36/$$

$$\text{für Pu: } \log p = 7,895 - \frac{17580}{T^{\circ\text{K}}} \quad /53/$$

und der volumetrischen Expansionsgleichung /54/

$$\text{für U: } V_t = V_{27^{\circ\text{C}}} (1 + 45 \cdot 10^{-6} t - 3,4 \cdot 10^{-9} t^2 + 5,0 \cdot 10^{-2} t^3) \\ 27^{\circ\text{C}} \leq t \leq 650^{\circ\text{C}}$$

bzw. dem Verlauf der Flüssigkeitsdichte /50/

$$\text{für Pu: } \rho = (17,63 - 1,52 \cdot 10^{-3} T) \pm 0,04 \quad T \text{ in } ^{\circ}\text{C} \\ \rho \text{ in } \text{g/cm}^3$$

errechnen bzw. extrapolieren.

E. Die Methode nach Brout unterscheidet sich von der nach Elrod durch die Herleitung von V_K über die empirische Relation nach Hirschfelder.

F. In dieser Arbeit wurde T_K nach Grosse und V_K nach Hirschfelder errechnet.

Die nach den verschiedenen Methoden ermittelten Werte sind in Tabelle 5 eingeraht. Nur nach der Methode von Mathias und Cailletet lassen sich alle kritischen Daten ermitteln. Bei den anderen Methoden müssen die noch fehlenden kritischen Daten über eine weitere Größe errechnet werden, die kritische Kompressibilität

$$Z_K = \frac{p_K \cdot V_K}{R \cdot T_K}$$

Diese Größe soll nach den Theorien der korrespondierenden Zustände für alle Substanzen gleich sein; in Wirklichkeit treten aber Werte von 0,20 bis 0,30 auf. Die noch fehlenden kritischen Daten wurden unter der Annahme $Z_K = 0,3$ errechnet.

Für U stimmen die V_K -Werte nach Cailletet (unter Verwendung von $Z_K = 0,3$) und Hirschfelder annähernd, die T_K -Werte nach Grosse und Cailletet sehr gut überein; der T_K -Wert nach Elrod liegt etwas höher, für Pu zu hoch; auch bei Pu stimmen

die T_K -Werte nach Grosse und Cailletet sehr gut überein; jedoch fehlt die Übereinstimmung bei den V_K -Werten nach Cailletet (unter Verwendung von $Z_K = 0,3$) und Hirschfelder, was, wie schon gesagt, auf das Fehlen experimenteller Dichtwerte und die dadurch bedingte ungenaue Extrapolation in Abb.16 zurückzuführen ist.

4.6 Schlußfolgerung

Kubit et al. schlossen aus ihren Ergebnissen, daß unter ähnlichen Bedingungen PuC ein sichererer Brennstoff sei als UO_2 . Bei Brennstoffenergien oberhalb 4000 Ws/g erhalten Kubit et al. einen mittleren Druckanstieg für PuC von

$$\overline{\left(\frac{\Delta p}{\Delta E}\right)_{UC}} \approx 26 \frac{\text{atm}}{\text{Ws/g}}$$

gegenüber entsprechenden UO_2 -Werten von Meyer und Wolfe /26/ von

$$\overline{\left(\frac{\Delta p}{\Delta E}\right)_{UC}} \approx 12 \frac{\text{atm}}{\text{Ws/g}} \quad (\text{gültig für } V_r = 0,865)$$

Diese Arbeit bestätigt trotz aller Abweichungen diesen Schluß, da die hier errechneten Druckgradienten nicht nur größer sind:

$$\overline{\left(\frac{\Delta p}{\Delta E}\right)_{UC}} \approx 91 \frac{\text{atm}}{\text{Ws/g}} \quad \text{für E } 1500 \text{ Ws/g}$$

$$\overline{\left(\frac{\Delta p}{\Delta E}\right)_{PuC}} \approx 77 \frac{\text{atm}}{\text{Ws/g}} \quad \text{für E } 1500 \text{ Ws/g}$$

sondern auch bei wesentlich niedrigeren Brennstoffenergien einsetzen und somit ein früheres und schnelleres Abschalten eventueller Leistungsexkursionen ermöglichen.

Eine weitere Erhöhung der Sicherheit gegenüber $(UPu)O_2$ -Brennstoff liegt darin, daß, da die Wärmekapazität der Karbide niedriger ist als die der Oxide, bei zunehmender Energie die Karbid-Temperatur schneller zunimmt und somit die Doppler-Rückwirkung verstärkt.

Literatur

- /1/ OGARD, A.E., LAND, C.C., LEARY, J.A.: IA-2768
- /2/ KALISH, H.S., CRANE, J.: UNC-5033, Quarterly progress report, 1962
- /3/ PALLMER, P.G.: HW-72 245
- /4/ TAYLOR, K., MURTY, M.: ORO-400
- /5/ CRANE, J., GORDON, E.: UNC-5080
- /6/ STAHL, D., STRASSER, A.: Carbides in Nuclear Energy, Vol.II, 1964, MacMillan, London
- /7/ SECREST, A.C., Jr., FOSTER, E.L.: BMI-1309
- /8/ TRIPLER, A.B., Jr., SNYDER, M.J., DUCKWORTH, W.H.: BMI-1313
- /9/ ROUGH, E.A., CHUBB, W.: BMI-1554
- /10/ MENDEZ-PEÑALOZA, R.: NAA-SR-8538
- /11/ MEERSON, G.A. et al.: Atomnaya Energiya 9 (5), 1960, 387
- /12/ CHUBB, W., DICKERSON, R.F.: Ceramic Bull. 41 (9), 564 (1962)
- /13/ RUSSEL, L.: III. Geneva Conf. 1964
- /14/ STAHL, D., STRASSER, A., TAYLOR, A., ANDERSON, J.: UNC-5074
- /15/ WESTRUM, E.F.: Thermodynamic Properties of Actinide Carbides with Special Reference to the Entropies of Uranium Mono- and Dicarbide, Department of Chemistry, University of Michigan, 1962
- /16/ ANDON, R.J.L, CONNSELL, J.F., MARTIN, J.F., HEDGES, J.H.: Trans. Faraday. Soc. 60, 1030 (1964)
- /17/ KRIKORIAN, O.H.: UCRL-6785 (1962)
- /18/ BOETTCHER, A., SCHNEIDER, G.: Proc. Geneva Conf. 6, 561 (1958)
- /19/ MUKAIBO, T., NAITO, K., SATO, K., UCHIJIMA, T.: Thermodynamic. Nucl. Mater., Proc. Symp. Vienna 1962
- /20/ HARRINGTON, L.C., ROWE, G.H.: PWAC-426 (1963)
- /21/ LEVINSON, L.S.: Carbides in Nucl. Energy, Proc. Symp. Harwell, 1963, Vol.I
- /22/ KRUGER, O.L., SAVAGE, H.J.: J. Chem. Phys. 40, 3324, 1964

- /23/ BROUT, R.H.: APDA-118
- /24/ MEYER, R., WOLFE, B.: Trans. Am. Nucl. Soc. 7 (1), 111 (1964)
- /25/ MILLER, D.: A critical review of the properties of materials at the high temperatures and pressures significant for fast reactor safety, Reprint 1965
- /26/ MEYER, R.A., WOLFE, B., FRIEDMAN, N.F., SEIFERT, R.: GEAP-4809, 1967
- /27/ HOUGEN, O.A., WATSON, K.M., RAGATZ, R.A.: Chemical Process Principles, Part II, Thermodynamics, John Wiley and Sons, Inc., New York
- /28/ KUBIT, C.J., PALM, R.G., GUNSON, W.: Trans. Amer. Nucl. Soc. 8, 29 (1965)
- /29/ PALMFREYMAN, M., POTTER, P.E.: Carbides in Nuclear Energy, Vol. I, 1964, MacMillan, London
- /30/ OLSON, W.M., MULFORD, R.N.R.: Thermodynamics of Nucl. Materials, Proc. Symp., Vienna, 1967
- /31/ MULFORD, R.N.R., FORD, J.O., HOFFMAN, J.G.: Thermodynamics of Nuclear Materials, Proc. Conf. Vienna 1962, IAEA Vienna, 1962, 517
- /32/ HARRIS, P.S., PHILLIPS, B.A., RAND, M.H., TETENBAUM, M.: AERE-R 5353
- /33/ HOLLEY, C.E., STORMS, E.K.: Thermodynamics of Nucl. Materials, 1967, Proc. Symp., Vienna, 1967
- /34/ CHIKALLA, T.D.: HW-69832
- /35/ STORMS, E.K.: Thermodynamics, Vol. I, IAEA, Vienna, 1966
- /36/ RAUH, E.G., THORN, R.J.: J. Chem. Phys. 22, 1414 (1954)
- /37/ MULFORD, R.N.R.: Thermodynamics Vol. I, IAEA Vienna, 1966
- /38/ KUBASCHEWSKI, D., EVANS, E.L., ALCOCK, C.B.: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press
- /39/ AFFORTIT, C.: CEA-R 3287
- /40/ SANDENAW, T.A.: Phys. Chem. Solids, 23 (1962) 1245
- /41/ KAY, A.E., LOASEBY, R.G.: Phil. Mag. 9, 43 (1964)
- /42/ WICK, O.J. (Editor): Plutonium Handbook, A Guide to the Technology, Vol. I, p. 37

- /43/ ANL-6702; 6387
- /44/ GUGGENHEIM, E.A.: J. Chem. Phys. 13, 7 (1945) 253
- /45/ PITZER, K.: J. Chem. Phys. 7 (1939) 583
- /46/ HIRSCHFELDER, J.O., CURTISS, Ch.F.: Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, Inc., p.238
- /47/ GROSSE, A.V.: J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 22, 23 (1961)
- /48/ GROSSE, A.V., KIRSCHENBAUM, A.D.: J. Inorg. Nucl. Chem., Vol.24, 739
- /49/ KIRSCHENBAUM, A.D., GROSSE, A.V., CAHILL, J.A.: J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 4665
- /50/ SERPAN, C.Z., WITTENBERG, L.J.: Trans. Met. Soc. AIME 221 (1961) 1017
- /51/ ELROD, H.: NDA 14-122
- /52/ ELROD, H.: NDA 14-121
- /53/ Reactor Handbook - General Prop. of Materials, USAEC, Vol.3, 1, p.388
- /54/ PHIPPS, T.E., SEARS, G.W., SEIFERT, R.L., SIMPSON, O.C.: Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1955, Vol.7, p.382

Tabelle 1 Thermischer Ausdehnungskoeffizient von UC und PuC

| Material | Temperaturbereich (°C) | Therm. Ausdehnungskoeffizient ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | Autor |
|---|---------------------------|---|------------------------|
| UC gesintert | 25 - 950 | 11,2 | Taylor /4/ |
| UC gesintert | - 950 | 11,4 | Crane /5/ |
| UC gesintert | - 1000 | 10,8 | Stahl, Strasser /6/ |
| UC geschmolzen | - 1000 | 12,2 | Stahl, Strasser /6/ |
| UC geschmolzen | - 950 | 11,6 | Crane /5/ |
| UC geschmolzen | - 950 | 11,4 | Secrest /7/ |
| UC geschmolzen | - 982 | 13,2 | Arch, Tripler /8/ |
| UC geschmolzen | - 1650 | 11,3 | Rough /9/ |
| UC geschmolzen | - 900 | 10,8 | Mendez /10/ |
| UC geschmolzen | - 1000 | 10,0 | Meerson /11/ |
| UC geschmolzen | - 870 | 11,5 | Chubb /12/ |
| PuC geschmolzen | - 900 | 11,0 | Ogard /1/ |
| PuC Pulver | - 800 | 10,8 | Pallmer /3/ |
| $(\text{U}_{0,87}\text{Pu}_{0,13})\text{C}$ geschmolzen | - 900 | 11,1 | Ogard /1/ |
| $(\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15})\text{C}$ geschmolzen | - 1000 | 11,1 - 11,8 | Russel /13/ |
| $(\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15})\text{C}$ gesintert | - 1000 | 10,8 | Russel /13/ |
| $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{C}$ gesintert | - 1000 | 11,6 | Stahl /14/ |
| $(\text{U}_{0,95}\text{Pu}_{0,05})\text{C}$ gesintert | - 1000 | 12,0 | Stahl /14/ |
| $(\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15})\text{C}$ heißgepreßt | - 1000 | 10,8 | Russel /13/ |

Tabelle 2 Verdampfungswärmen verschiedener Plutoniumkarbide nach Mulford et al.

| Karbid | Verdampfungswärme $\Delta H \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right)$ | |
|--------------------------------------|--|-------------------|
| $\text{PuC}_2 + \text{C}$ | 83 | /31/ |
| $\text{PuC} + \text{Pu}_2\text{C}_3$ | 87,5 | /30/ 83,5 /30/ |
| $\text{Pu}_2\text{C}_3 + \text{C}$ | 92,6 | /30/ 94,6 /30/ |

Tabelle 3 Ausgangsdaten für die Berechnung der Zustandsgleichung

| | U | Pu |
|---|-----------------|-----------------|
| $\Delta H (1) \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right)$ | 106,0 /36/ | 79,7 /37/ |
| $\Delta H (2) \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right)$ | 110,0 /35/ | 83,5 /30/ |
| $\Delta H_F (3) \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right)$ | 11,1 | 10,0 |
| $\Delta H_F (4) \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right)$ | 11,1 | 3,2 |
| $C_V \left(\frac{\text{cal}}{\text{Mol} \cdot ^\circ\text{K}} \right)$ | $\frac{3}{2} R$ | $\frac{3}{2} R$ |
| V_r | 0,8 | 0,8 |
| T_r^* | 0,99 | 0,99 |
| $V_K \left(\text{cm}^3/\text{g-Atom} \right)$ | 40 | 46 |
| $p_K \left(\text{atm} \right)$ | 7680 | 5350 |
| $T_K \left(^\circ\text{K} \right)$ | 12500 | 10000 |

Anmerkungen:

- (1) aus den Dampfdruckkurven der Metalle
- (2) aus den Partialdampfdruckkurven der Karbide
- (3) abgeschätzt nach $\Delta H = n \cdot R \cdot T_F$
- (4) aus der Energiebilanz (Tabelle 4)

Tabelle 4 Energiebilanz für PuC zur Berechnung der Schmelzwärme

| PuC | Pu | C |
|---|--|---|
| $E_1 = \int_{0^{\circ}\text{K}}^{2170^{\circ}\text{K}} C_p \, dT$ $E_2 = E_{\text{Schmelze}} = ?$ | $E'_1 = \int_{0^{\circ}\text{K}}^{913^{\circ}\text{K}} C_p \, dT$ $E'_2 = E_{\text{Phasenumwandlung}}$ \vdots $E'_6 = E_{\text{Phasenumwandlung}}$ $E'_7 = E_{\text{Schmelze}}$ $E'_8 = E(913 - 2170^{\circ}\text{K})$ <p style="text-align: center;">Korrespond</p> | $E''_1 = \int_{0^{\circ}\text{K}}^{2170^{\circ}\text{K}}$ |
| $E_{\text{Ges.}}^1 = \sum_{i=1}^2 E_i$ | $E_{\text{Ges.}}^2 = \sum_{i=1}^8 E'_i$ | $E_{\text{Ges.}}^3 = \sum_{i=1}^1 E''_i$ |

Bilanz:
$$E_{\text{Ges.}}^1 = E_{\text{Ges.}}^2 + E_{\text{Ges.}}^3 - \Delta H_f$$

mit ΔH_f = Bildungswärme bei 0°K

Tabelle 5 Übersicht über die nach den verschiedenen Methoden hergeleiteten kritischen Daten

| | Methode | T_K ($^{\circ}\text{K}$) | p_K (atm) | V_K ($\frac{\text{cm}^3}{\text{g-Atom}}$) | ρ_K ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) | $Z_K = \frac{p_K V_K}{RT_K}$ |
|-----|--------------|------------------------------|-------------|---|---|------------------------------|
| U: | Cailletet | 12 500 | 6 850 | 64,5 | 3,70 | 0,432 |
| | Elrod | 14 200 | 5 130 | 68 | 3,5 | 0,3 |
| | Brout | 14 000 | 8 650 | 40 | 6,1 | 0,3 |
| | Grosse | 12 400 | - | - | - | - |
| | diese Arbeit | 12 500 | 7 680 | 40 | 5,95 | 0,3 |
| Pu: | Cailletet | 10 000 | 1 800 | 184 | 1,3 | 0,404 |
| | Elrod | 30 000 | 7 130 | 103 | 2,3 | 0,3 |
| | Grosse | 10 300 | - | - | - | - |
| | diese Arbeit | 10 000 | 5 350 | 46 | 5,2 | 0,3 |

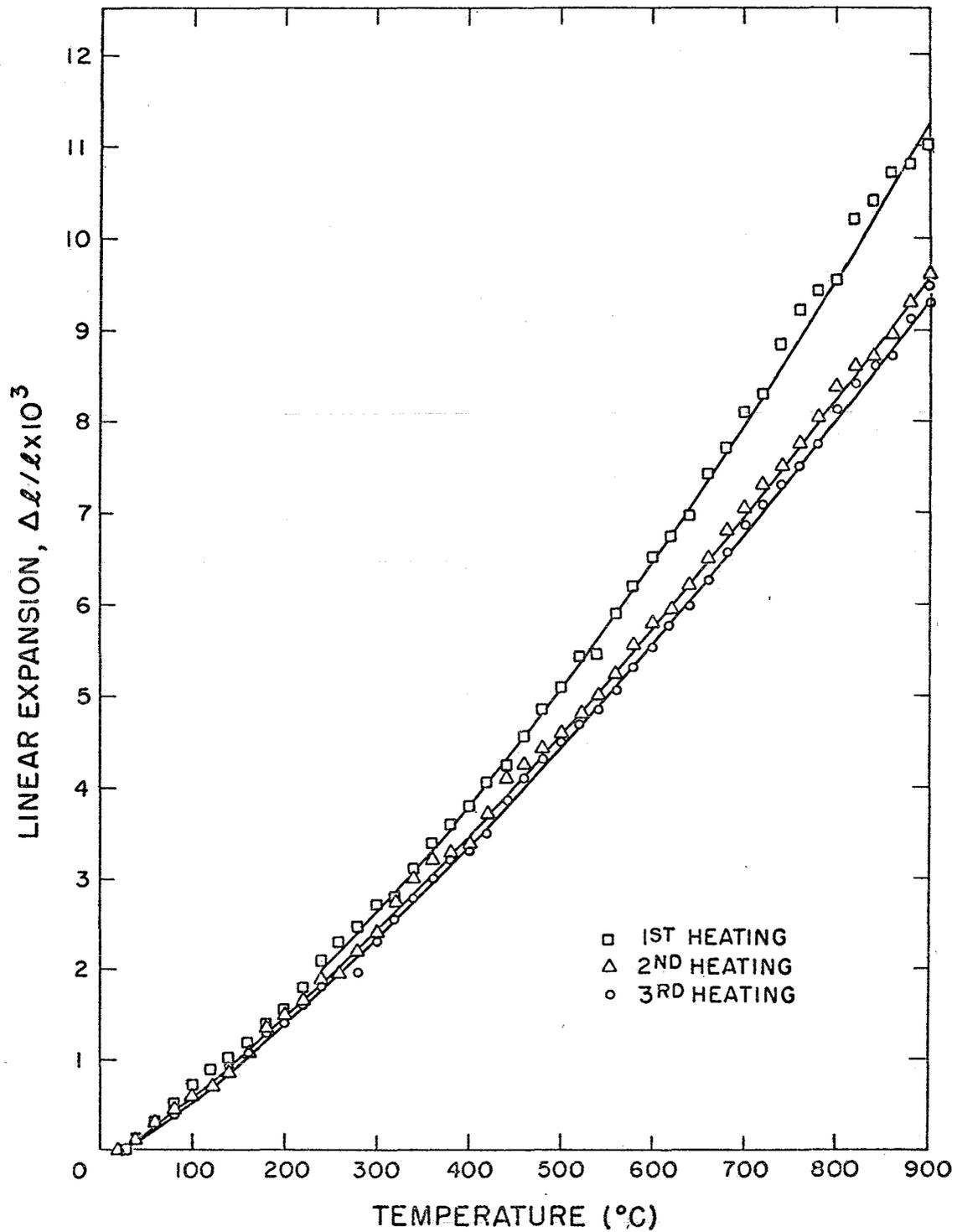
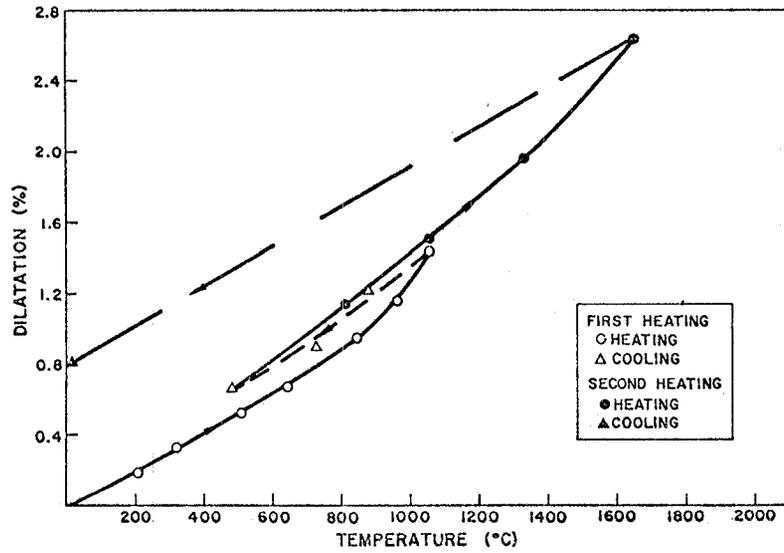
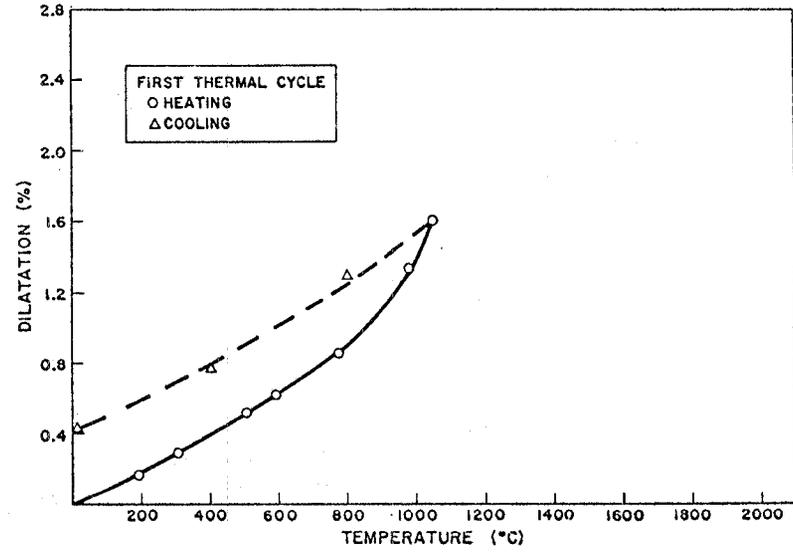


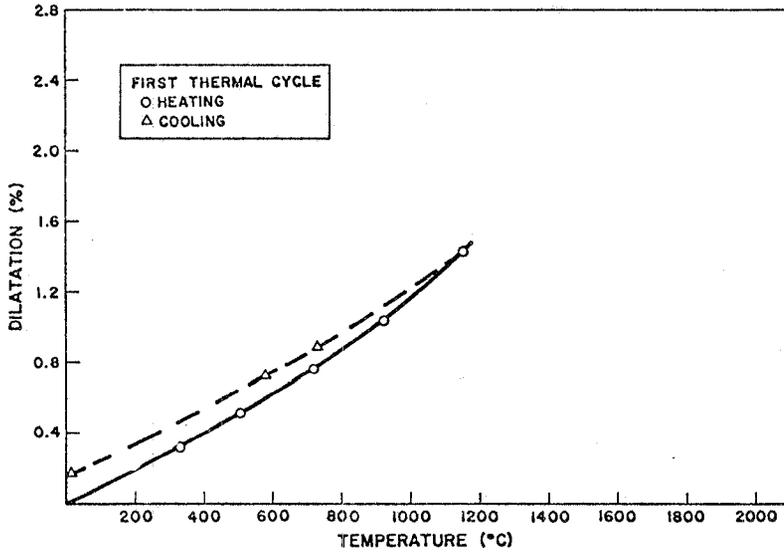
Abb.1 Thermische Ausdehnung von $\text{PuC}_{0,85}$ (45,8 At.-% C) nach Ogard et al. /1/



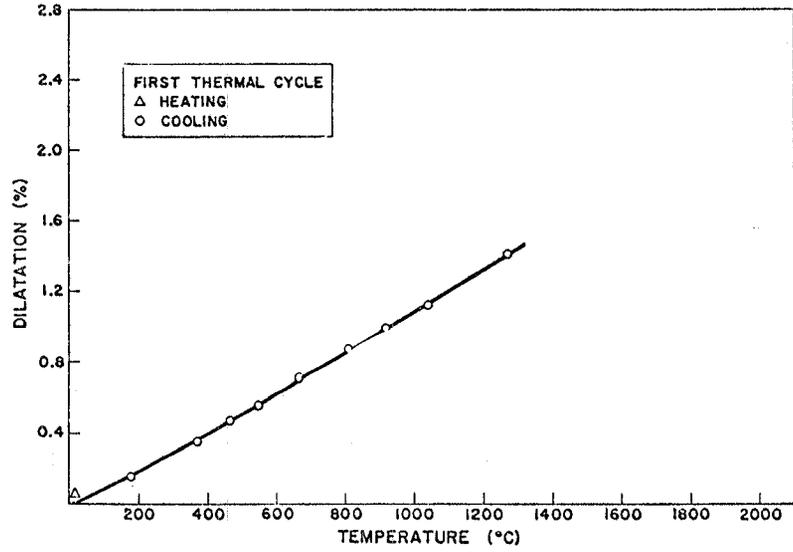
a. 4,35 Gew.-% C



b. 4,43 Gew.-% C



c. 4,59 Gew.-% C



d. 4,71 Gew.-% C

Abb.2 Thermische Ausdehnung von UC nach Mendez-Peñaloza /10/

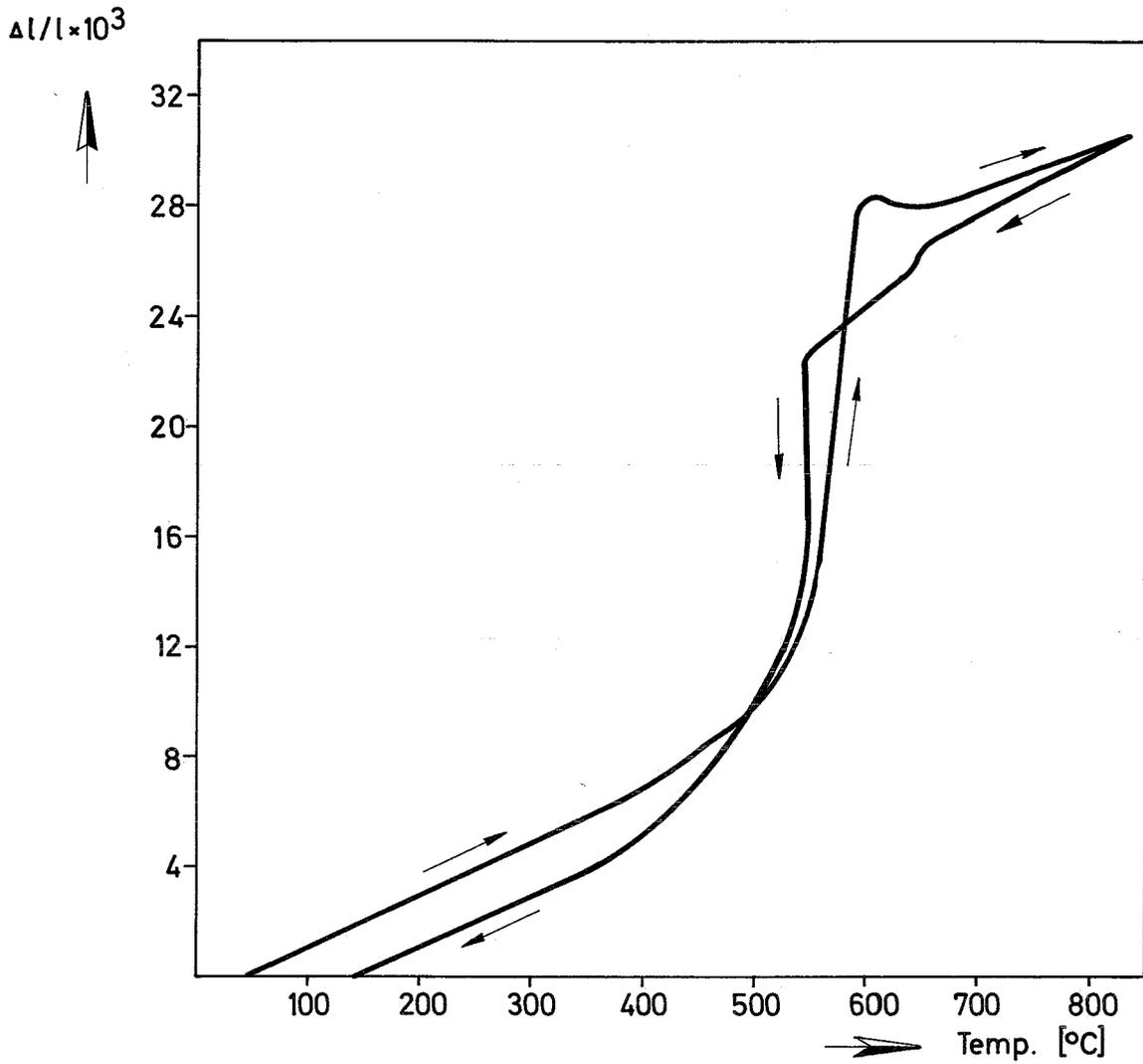


Abb. 3 : Thermische Ausdehnung von $\text{PuC}_{0.70}$ (41,1 At-%C) nach Ogard et al. [1]

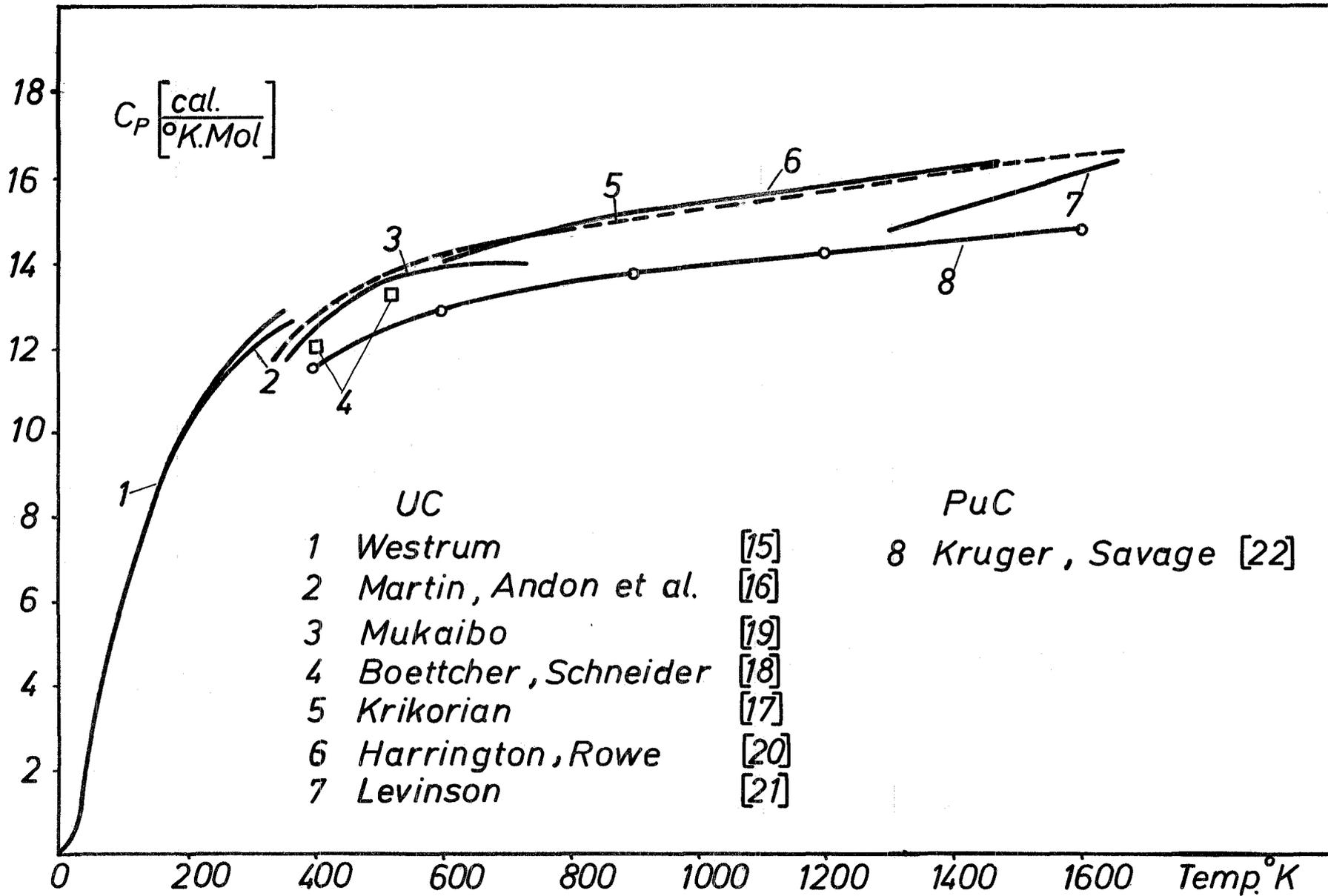


Abb.4: Spezifische Wärmen von UC und PuC

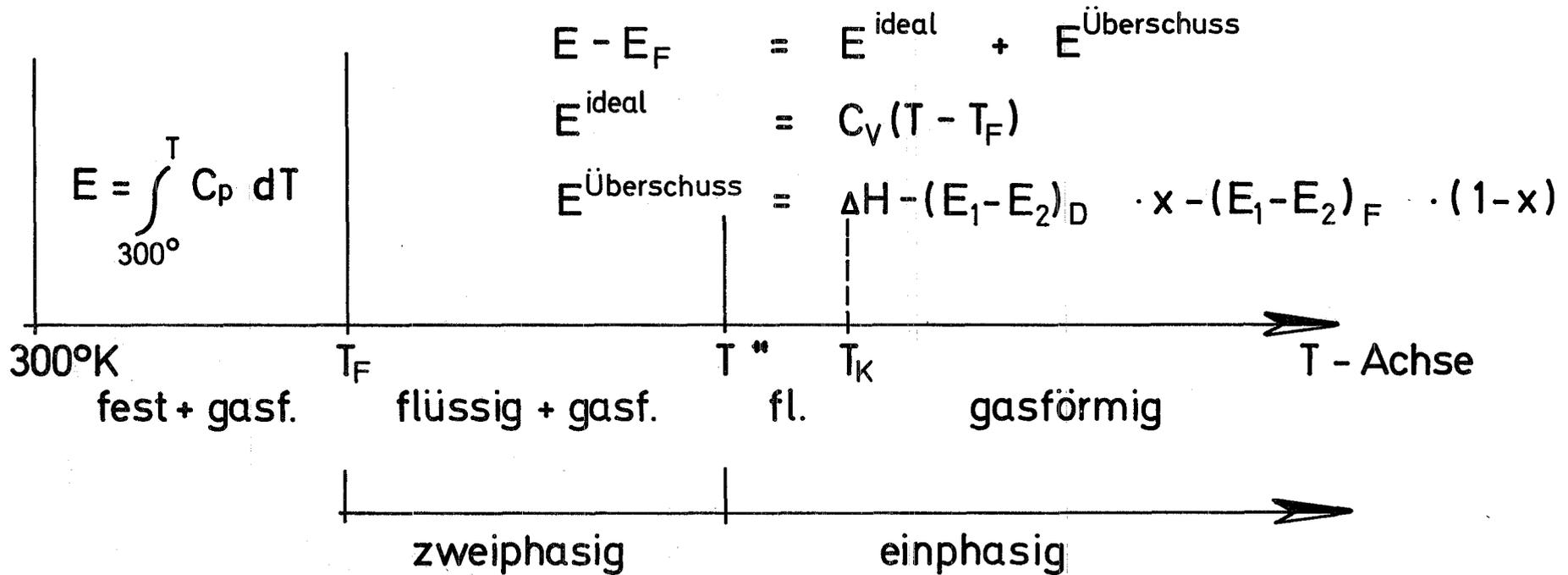


Abb.5: Zustandsgleichung für die verschiedenen Brennstoffphasen

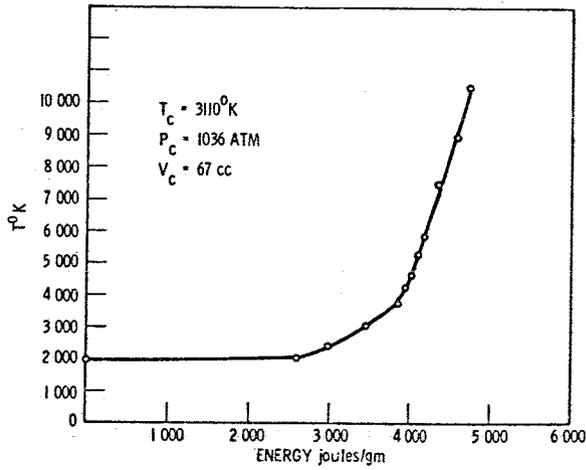


Abb. 6

Energieinhalt von PuC als Funktion der Temperatur oberhalb des "Schmelzpunktes" nach Kubit et al. /28/

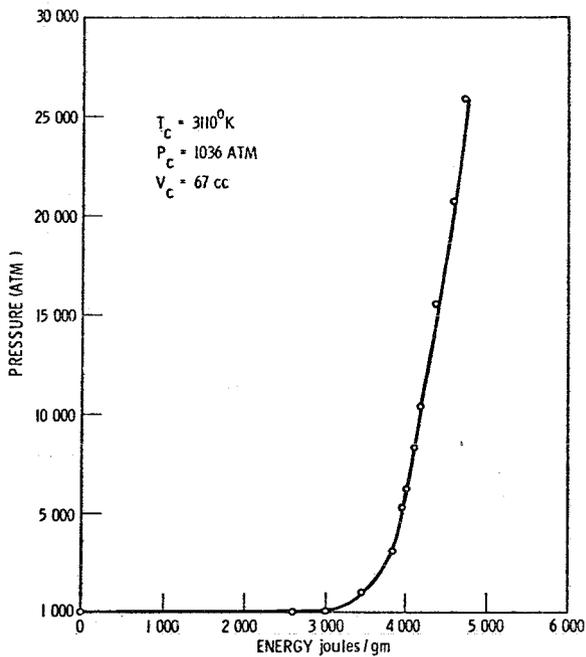


Abb. 7

Energieinhalt von PuC als Funktion des Druckes oberhalb des "Schmelzpunktes" nach Kubit et al. /28/

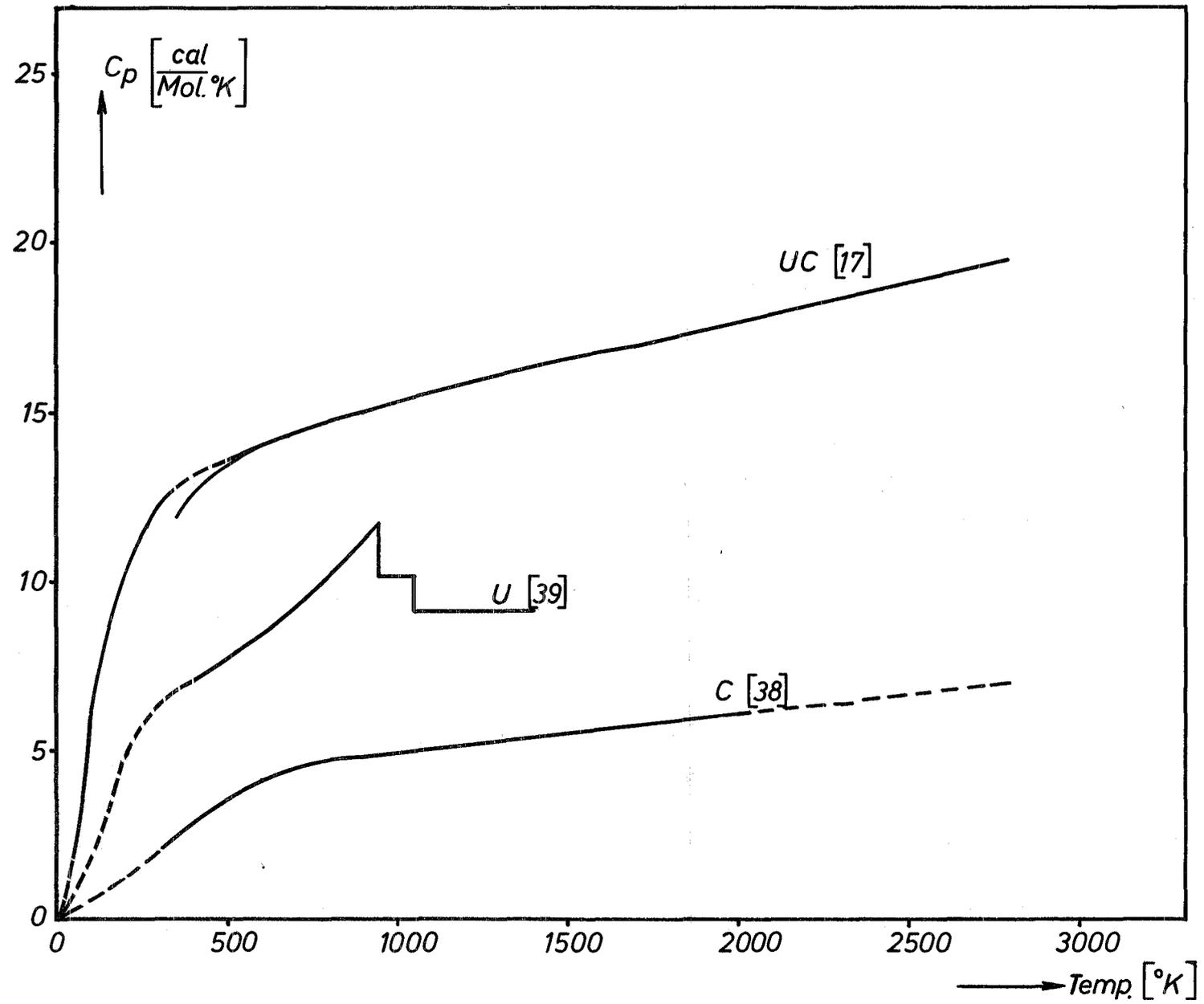


Abb8: Spezifische Wärmen von U, C und UC

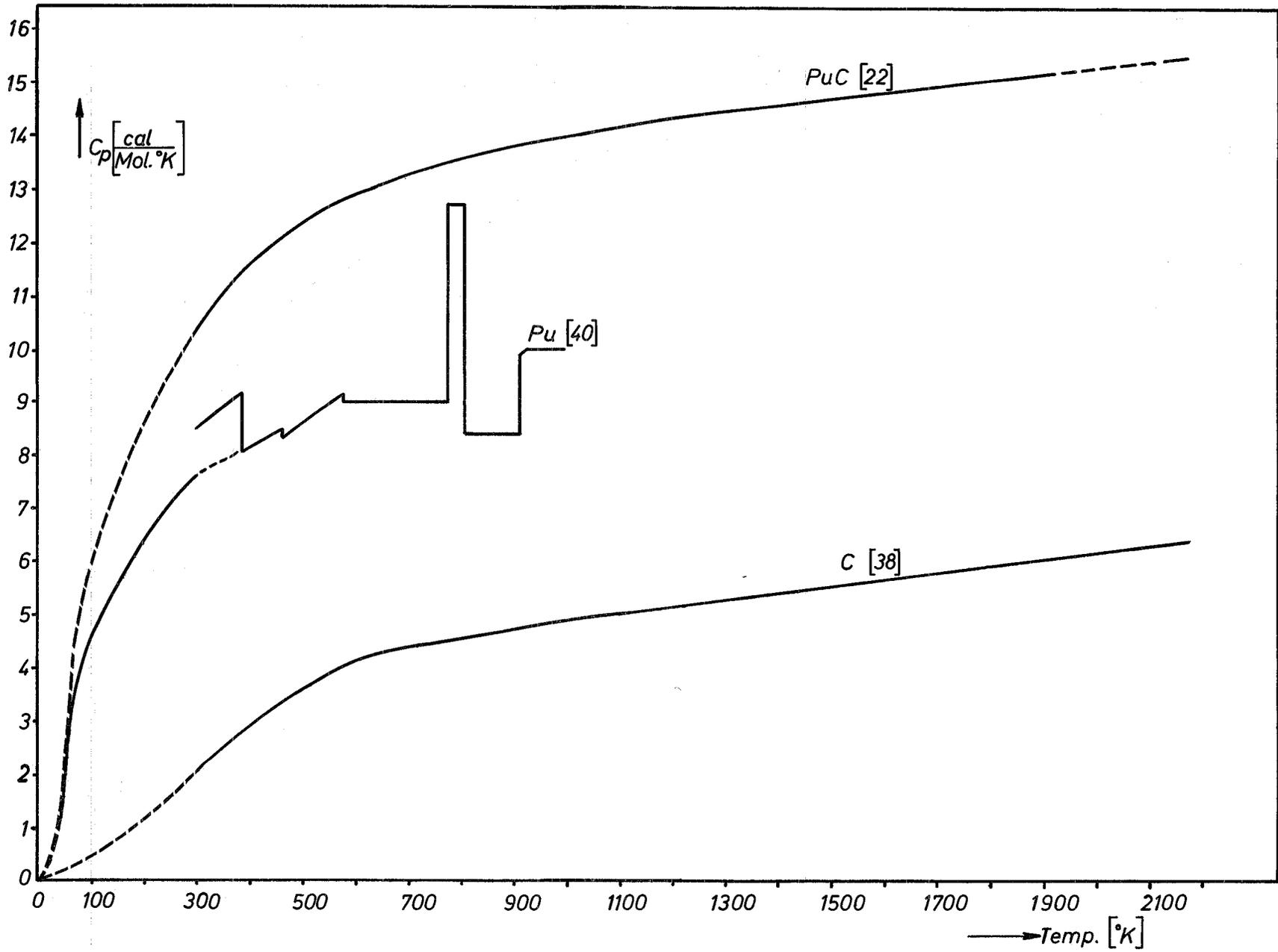


Abb.9: Spezifische Warmen von Pu, C und PuC

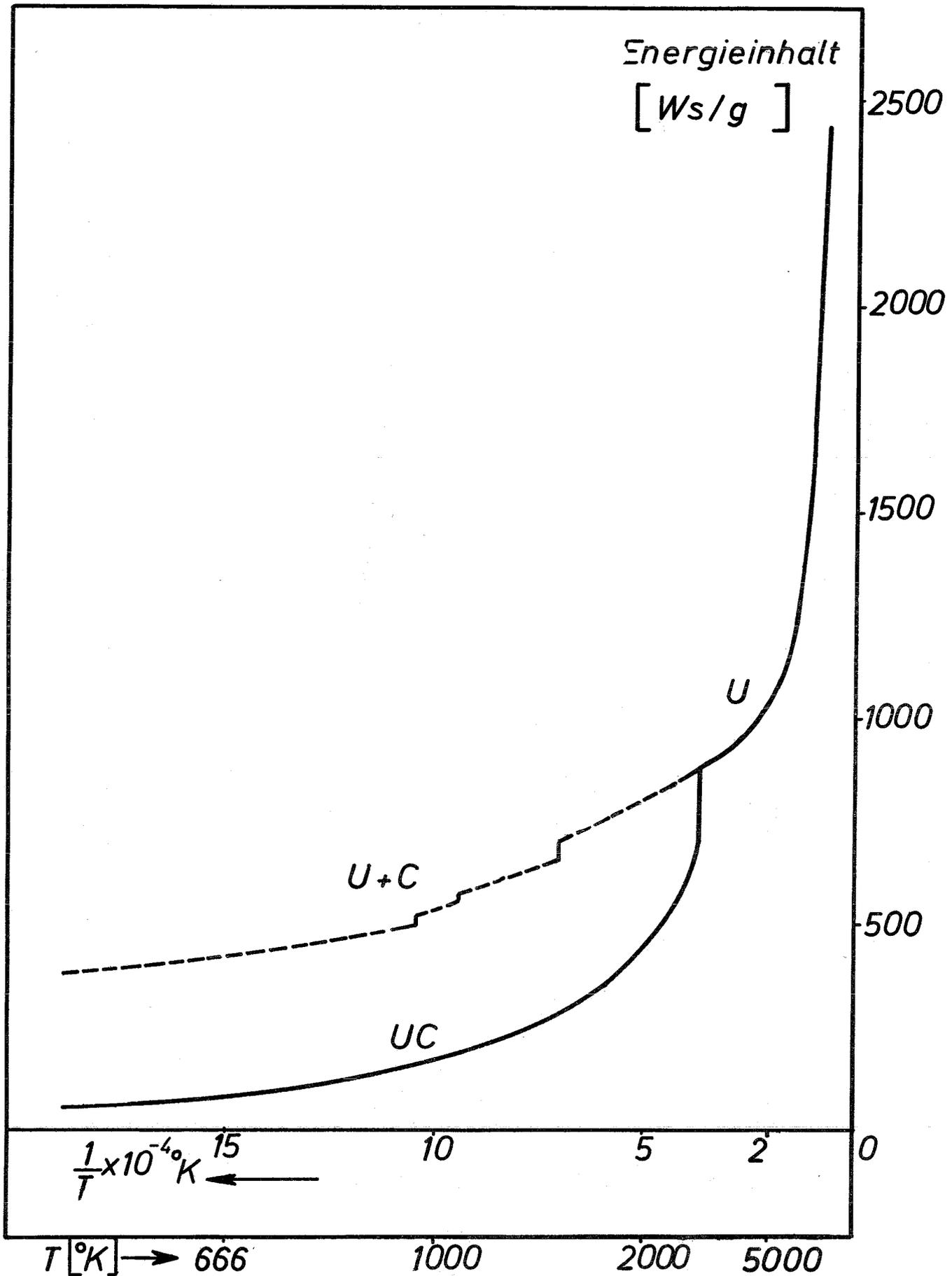


Abb.10: Energieinhalt von UC als Funktion der reziproken Temperatur

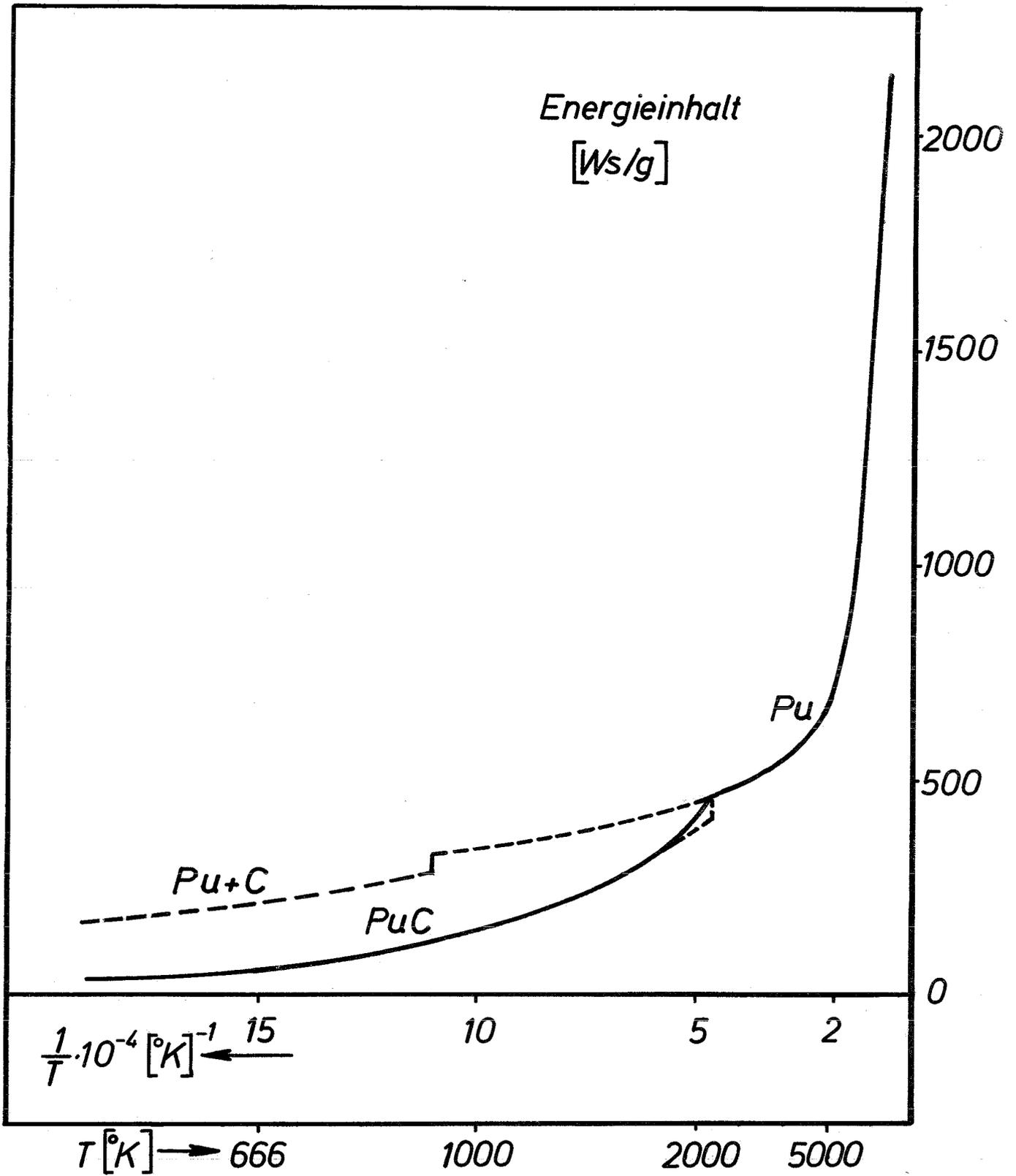


Abb.11: Energieinhalt von PuC als Funktion der reziproken Temperatur

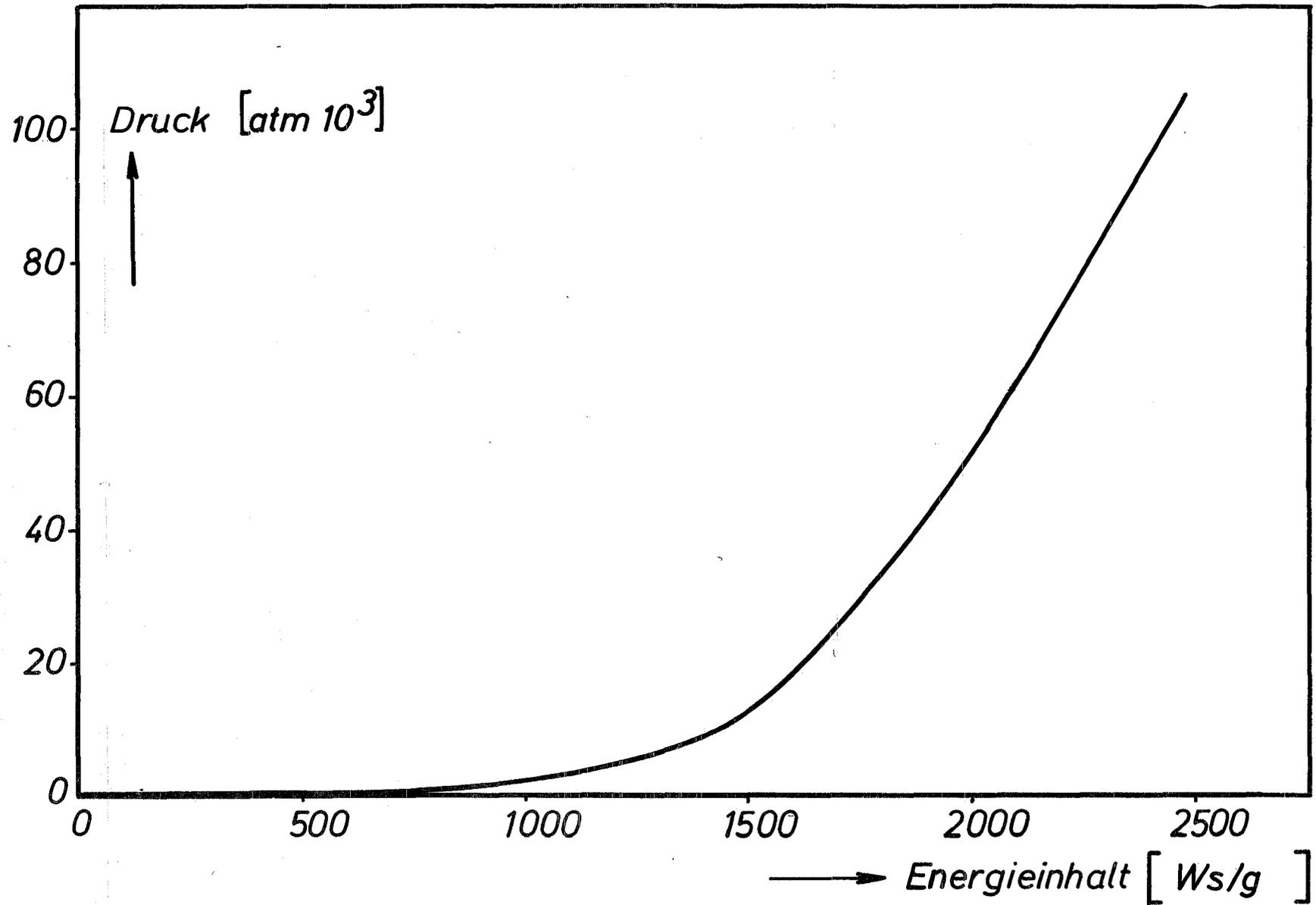


Abb.12: Druck von UC als Funktion des Energieinhaltes oberhalb des Schmelzpunktes

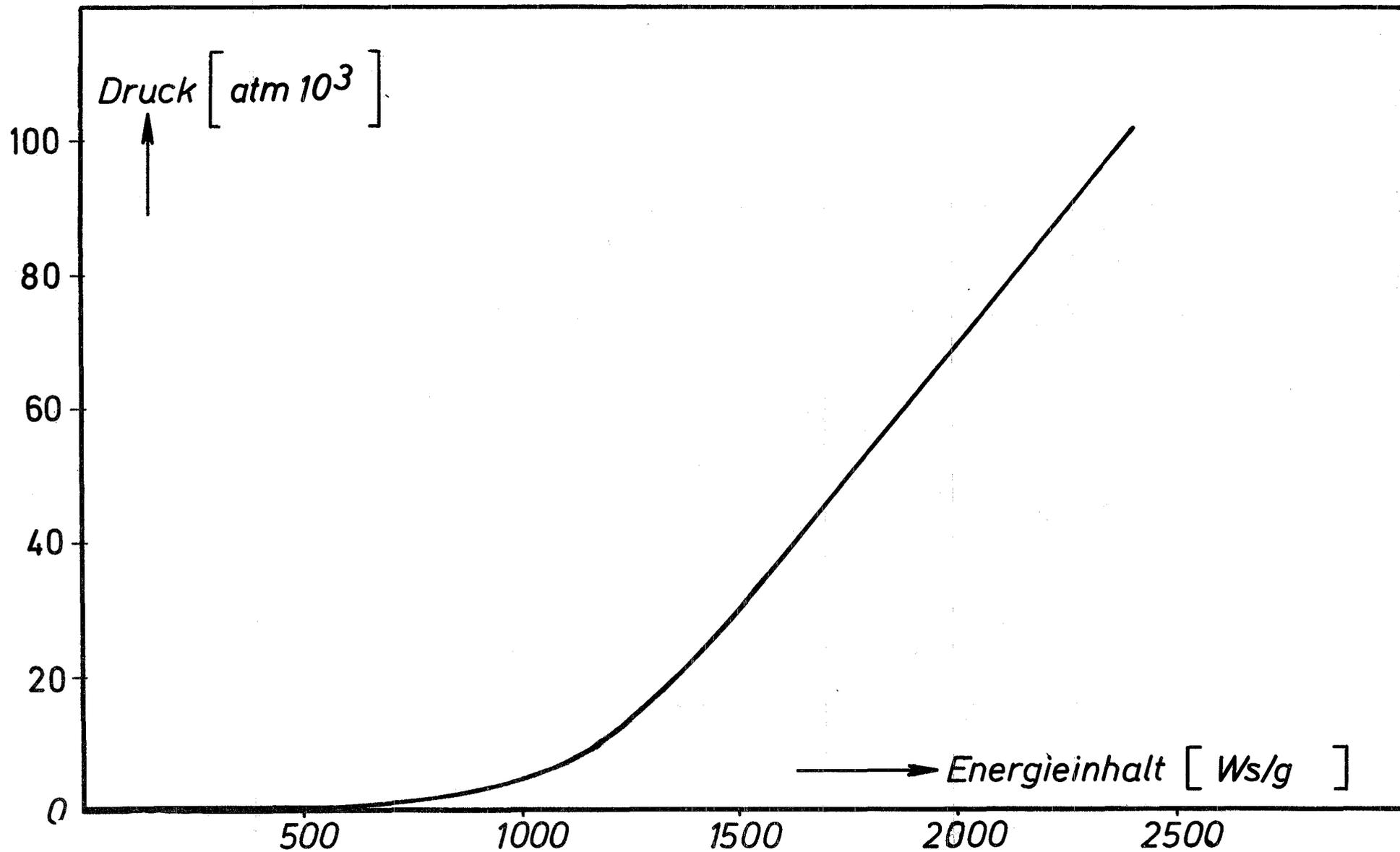


Abb.13 : Druck von PuC als Funktion des Energieinhaltes oberhalb des "Schmelzpunktes"

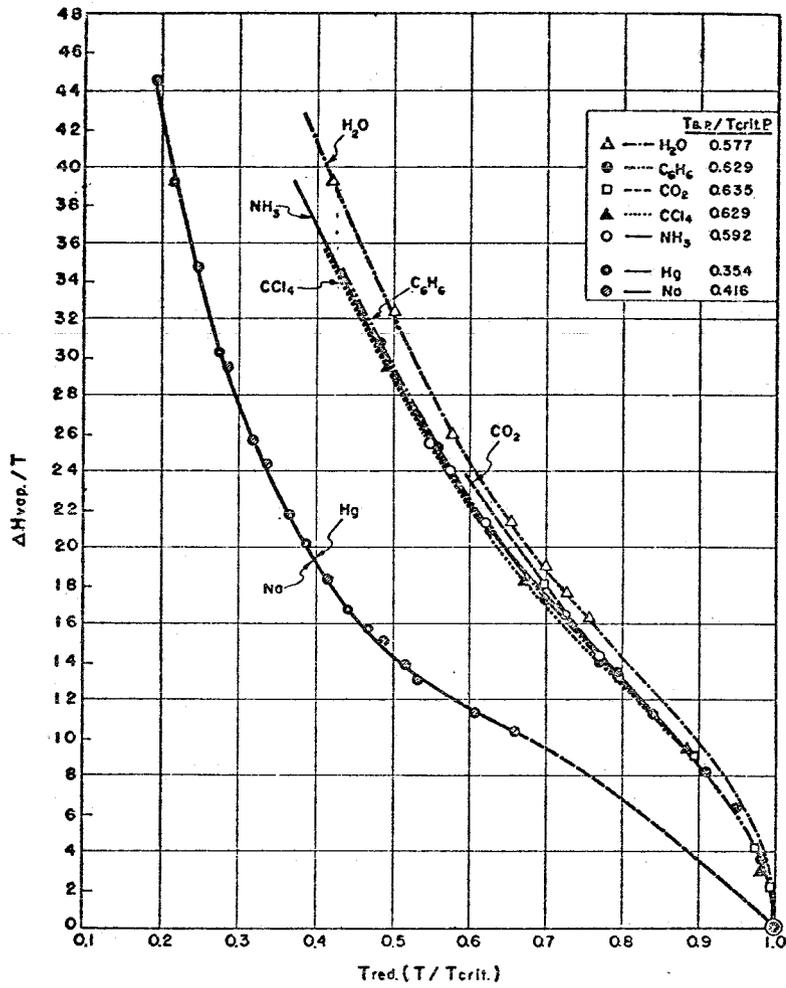


Abb.14 Verdampfungsentropien verschiedener Substanzen nach Grosse /47/

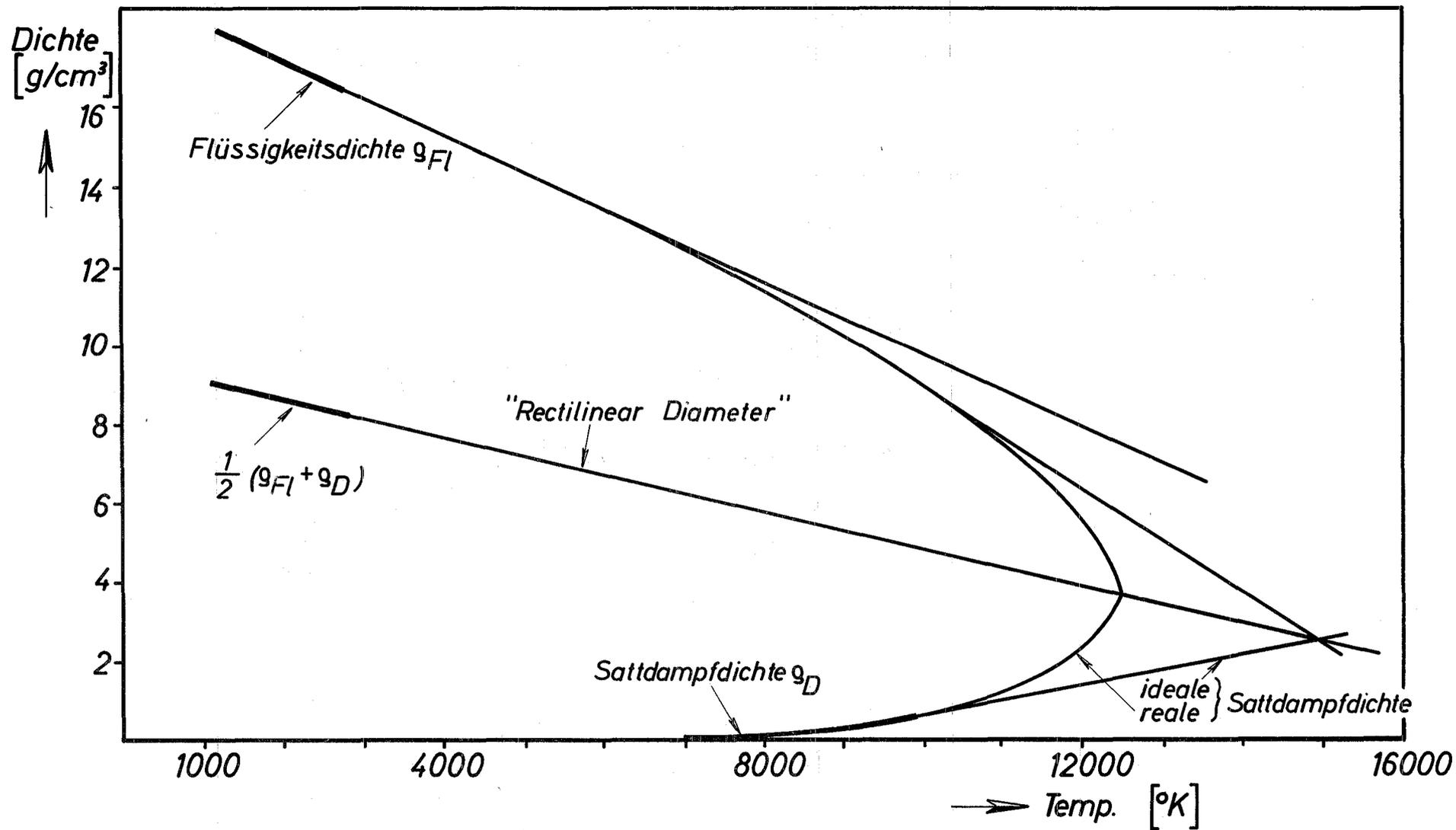


Abb.15: Bestimmung der kritischen Daten von U nach der Methode von Mathias und Cailletet

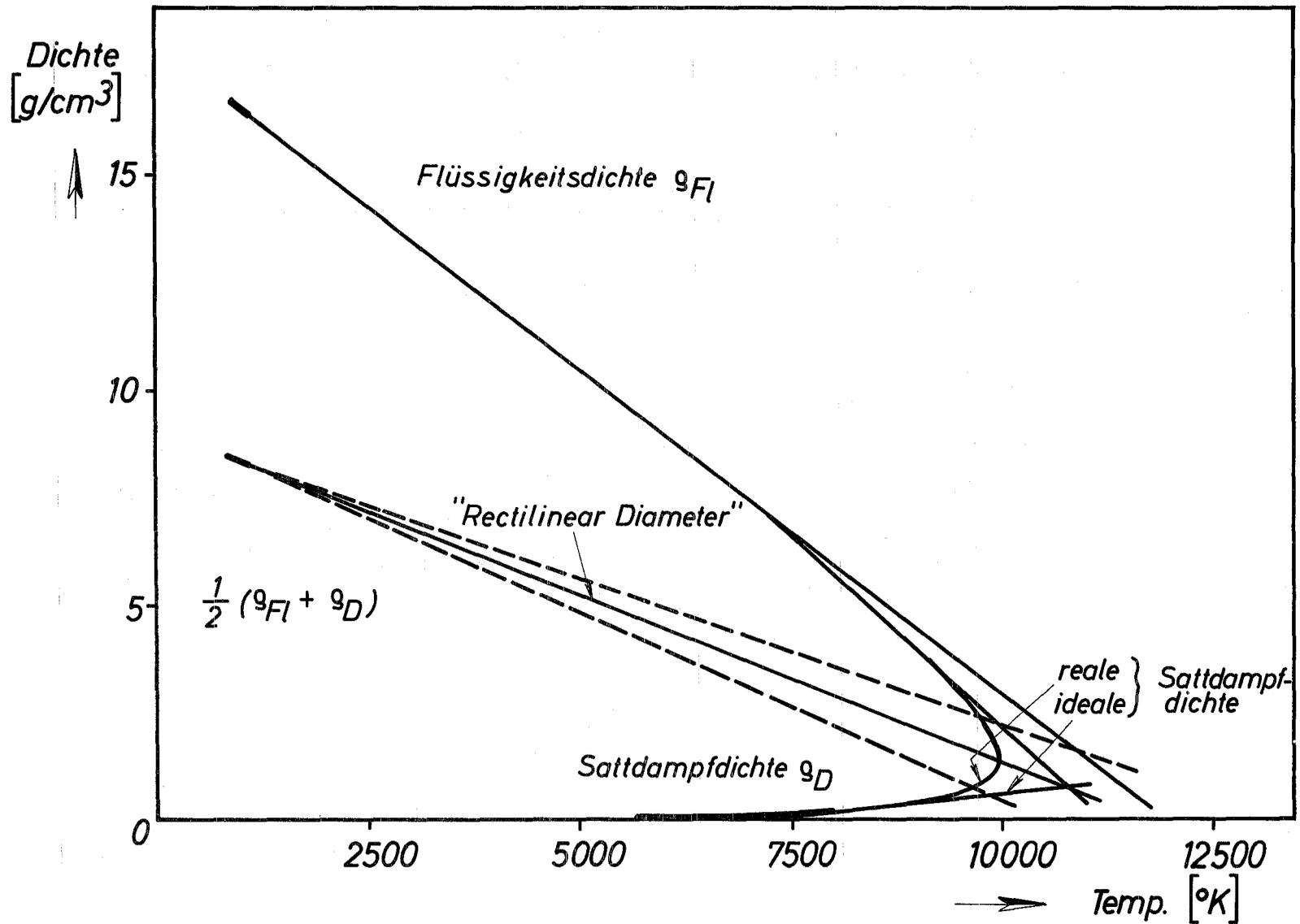


Abb.16: Bestimmung der kritischen Daten von Pu nach der Methode von Mathias und Cailletet

Diskussion

1. Wärmeausdehnung bei höheren Temperaturen

Die Zusammenstellung aller brauchbaren Werte zeigt, daß sowohl für UC als auch für Mischkarbide die Wärmeausdehnung im Temperaturbereich bis zu 1000°C recht gut bekannt ist. Bei höheren Temperaturen sind die experimentellen Werte sehr spärlich. Es wird daher angeraten, im Bereich über 1000°C experimentelle Untersuchungen anzusetzen.

2. Technische Bedeutung der Zustandsgleichung

Die technische Bedeutung der Zustandsgleichung wird durch die Frage deutlich, welcher Druck bzw. welche Temperatur bei einer Reaktorexkursion auftreten. Dabei wird kurzzeitig eine große Energiemenge im Brennstoff frei. Der Energiebetrag ist dadurch gegeben, daß eine zunehmende Spaltrate bei einer Exkursion erst durch das Sicherungssystem abgefangen werden muß. Dieses Sicherungssystem wird z.B. erst nach einigen Millisekunden wirksam.

3. Kritische Temperatur

Bereits unterhalb der kritischen Temperatur kann ein einphasiger Bereich auftreten, wenn das zur Verfügung stehende Volumen kleiner als das kritische Volumen ist.

4. Meßwerte für spezifische Wärme

Außer den in den Bericht aufgenommenen Werten gibt es noch einzelne weitere Meßwerte. Diese sind aber offenbar in der frei verfügbaren Literatur noch nicht publiziert.

VII. WÄRMELEITFÄHIGKEIT

von

H.E. Schmidt

Inhalt:

1. Einleitung

2. Grundlagen

3. Ergebnisse

3.1 Stöchiometrisches Urkarbid

3.2 Der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes

3.3 Der Einfluß des Sauerstoffgehaltes

3.4 Der Einfluß der Dichte

3.5 Mischkarbide

4. Schluß

Literatur

Abbildungen 1 bis 5

Diskussion

1. Einleitung

Seitdem die Möglichkeit erkannt wurde, die Karbide des Urans und des Plutoniums als Reaktorbrennstoff einzusetzen, hat man in einer Reihe von Laboratorien die Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien in technisch interessierenden Temperaturbereichen - zwischen Raumtemperatur und etwa 2000°C - gemessen /1/ bis /28/. Die wichtigsten Untersuchungen hierzu wurden in Amerika durchgeführt bei Battelle, Columbus, sowie in den CANEL Laboratorien der Pratt and Whitney Aircraft Corporation, Middletown, Conn., von der United Nuclear Corporation in New Haven, Conn., von General Electric in Vallecitos, Atomics International in Canoga Park, dem Argonne National Laboratory, von Battelle Northwest in Richland und in dem französischen Kernforschungszentrum in Fontenay-aux-Roses.

Die mitgeteilten Daten differieren, besonders im Bereich unterhalb 400°C, erheblich. So wurden für die Wärmeleitfähigkeit von stöchiometrischen UC-Proben bei 100°C von verschiedenen Autoren die folgenden Werte gefunden:

- 0,165 W/cm°C von Van Craeynest et al. /27/ bei 90 % Dichte
- 0,175 W/cm°C von Crane und Gordon /14/ bei 90 % Dichte
- 0,305 W/cm°C von Böttcher und Schneider /1/ und von A. Noe et al. /4/
bei 99 % Dichte
- 0,335 W/cm°C von Dumas und Mansard /13/ und
- 0,380 W/cm°C (extrapoliert) von Wittenberg und Grove /18/.

Über den Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit von UC in vergleichbaren Temperaturbereichen besteht selbst hinsichtlich des Vorzeichens Uneinigkeit zwischen verschiedenen Beobachtern.

Die Differenzen können offenbar nicht allein auf die unterschiedliche Proben-dichte zurückgeführt werden. Sie zeigen, daß bei der Bewertung der Zuverlässigkeit der verwandten Meßverfahren und der Probencharakterisierung äußerste Vorsicht geboten ist.

Im folgenden wird das Ergebnis einer kritischen Analyse der im Literaturverzeichnis aufgeführten Arbeiten /1/ bis /28/ mitgeteilt. Sowohl für stöchiometrisches Urankarbid als auch für Uran-Plutonium-Mischkarbid werden - mit aller gebotenen Vorsicht - "wahrscheinlichste" Werte der Wärmeleitfähigkeit

zwischen Raumtemperatur und $\sim 2000^{\circ}\text{C}$ vorgeschlagen. Es wird dargestellt, in welcher Weise die Wärmeleitfähigkeit von UC variiert, wenn der Kohlenstoffgehalt verändert und wenn Sauerstoff oder Plutonium zugesetzt werden. Der Einfluß der Porosität der Meßproben auf die Wärmeleitfähigkeit von Karbiden wird diskutiert.

2. Grundlagen

Die Wärmeleitfähigkeit λ eines Werkstoffs bestimmt den in einem Temperaturgradienten $\text{grad } T$ eine Einheitsfläche durchströmenden Wärmefluß q gemäß dem Fourierschen Gesetz $q = -\lambda \cdot \text{grad } T$. Der Wärmetransport wird im Fall der Karbide im hier interessierenden Temperaturbereich durch Phononen (λ_p) und Elektronen (λ_e) besorgt. Bei tiefen Temperaturen überwiegt der Gitteranteil λ_p , während bei hohen Temperaturen der elektronische Anteil dominiert. Beide Mechanismen werden durch Gitterstörungen beeinflusst, wobei das Einbringen von strukturellen Defekten und Fremdatomen im allgemeinen eine Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit des ungestörten Kristalls bewirkt.

Die Wärmeleitfähigkeit eines Kernbrennstoffes ist ein technisch wichtiger Parameter, weil sie den Zusammenhang zwischen Stableistung χ , Randtemperatur T_r und Zentraltemperatur T_z eines Brennstabes gemäß

$$\chi = 4\pi \int_{T_r}^{T_z} \lambda \, dT \quad (1)$$

bestimmt.

Die Mehrzahl der vorliegenden Arbeiten betrifft Wärmeleitungsmessungen an unbestrahltem Material. Während des Abbrennens werden lokale und zeitliche Änderungen der Zusammensetzung eines Brennstabes auch seine Wärmeleitfähigkeit und den Integralwert, Gl.(1), beeinflussen. Nach dem Gesagten ist zu erwarten - und dies wurde durch einzelne Experimente bestätigt /21/ - daß die Wärmeleitfähigkeit einer Karbidprobe durch Bestrahlung herabgesetzt wird.

Es gibt noch keine systematischen Untersuchungen, die quantitative Aussagen über den Einfluß des Abbrandes auf die lokale Wärmeleitfähigkeit im Brennstab

und das Wärmeleitintegral Gl.(1) von UC und (UPu)C zuließen. Ohne Zweifel sind Untersuchungen hierüber von höchster Dringlichkeit.

Proben für Wärmeleitungsversuche müssen so beschaffen sein, daß die für die Durchführung der Messungen erforderlichen Eingriffe in die Probengeometrie die Wärmeflußverteilung nicht in unkontrollierbarer Weise stören. Diese Forderung führt auf Probendimensionen, die groß sind gegen die Abmessungen von Nuten und Bohrungen für Heizer und Temperaturmeßstellen, also auf Zylinder und Platten mit Höhen und Durchmessern in der Größenordnung von Zentimetern.

Nun ist es im Fall von nuklearen Brennstoffen, zumal wenn sie Plutonium enthalten, nicht immer möglich, derartig große Probenmaße für Zwecke der Wärmeleitungs-messung zur Verfügung zu haben, besonders wenn ganze Proben-serien gebraucht werden, wie zum Studium der Wirkung von Herstellungspara-metern. Man muß dann mit zu kleinen Proben arbeiten, und das ist wohl eine der Ursachen, warum eine Anzahl der veröffentlichten Meßergebnisse recht ungenau ist.

Die meisten Wärmeleitungs-messungen an Uran- und Plutoniumkarbiden wurden mit dem einen oder anderen der folgenden drei Verfahren durchgeführt

- a) durch Vergleichsmessungen im longitudinalen Fluß,
- b) nach der absoluten Radialflußmethode,
- c) über die Temperaturleitfähigkeit, die im Pulsverfahren nach Parker et al. /29/ oder durch periodische Variation einer Proben-randtemperatur nach Cowan /30/ bestimmt wurde.

Bei der komparativen Methode a) sind ein zylindrischer Prüfkörper und eine Standardprobe von bekannter Wärmeleitfähigkeit hintereinandergeschaltet. Aus dem Verhältnis der resultierenden Temperaturgradienten läßt sich die Wärmeleitfähigkeit des Prüflings berechnen. Schwer zu kontrollierende radiale Abstrahlverluste und Unsicherheiten bezüglich der Eigenschaften der Standardprobe beeinträchtigen die Genauigkeit dieses Verfahrens.

Die Radialflußmethode b) ist auch für hohe Temperaturen geeignet, die sonst sehr problematische Wärmeflußbestimmung geschieht relativ einfach über eine elektrische Leistungsmessung. Allerdings werden gerade hier die Meßergebnisse stark verfälscht, wenn die Probenabmessungen zu klein sind.

Dagegen benötigt man nur kleine Proben (etwa 1 mm dick und einige mm im Durchmesser), um die Temperaturleitfähigkeit nach einem der unter c) genannten Verfahren zu messen. Die Temperaturleitfähigkeit a ist über die Dichte ρ und die spezifische Wärmen C_p mit der Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials verknüpft ($\lambda = a \rho C_p$). Die den Temperaturleitfähigkeitsmessungen zugrunde liegende Theorie ist recht kompliziert, und die Einhaltung der rechnerisch geforderten Randbedingungen bereitet einige experimentelle Schwierigkeiten, die, wegen der scheinbaren Einfachheit des Verfahrens, oft übersehen werden. Außerdem stellen Unsicherheiten hinsichtlich der Kenntnis von C_p für die aus Temperaturleitungswerten errechneten Wärmeleitungsdaten eine zusätzliche Fehlerquelle dar.

3. Ergebnisse

3.1 Stöchiometrisches Urankarbid

Mit Ausnahme der von Leary et al. /7,25/ und Pearlman und Dickerson /20/ angegebenen Werte fallen alle an UC und (UPu)C gemessenen Wärmeleitungskurven zwischen Raumtemperatur und $\sim 300^\circ\text{C}$ mit steigender Temperatur ab, siehe Abb.1. Dies ist nach den klassischen Vorstellungen zu erwarten, die in diesem Temperaturbereich eine hyperbolische Abnahme der Gitterleitfähigkeit (die ja hier überwiegt) voraussagen. Allerdings vermuten Kruger und Moser /31/, daß in den Aktinidenverbindungen mit C, N, P und S Umklapp-Prozesse, die auf das $1/T$ -Gesetz führen, bei der Phononenstreuung nur eine untergeordnete Rolle spielen. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von J.P. Moore et al. /32/ wichtig, daß die Wärmeleitfähigkeit von Urannitrid im fraglichen Temperaturbereich eindeutig ansteigt.

Wir wollen jedoch im Fall des Urankarbids den Abfall bis $\sim 300^\circ\text{C}$ als reell ansehen, da er auch bei den sehr sorgfältig durchgeführten Messungen der Argonne-Gruppe (/17,23/) gefunden wurde. Allerdings scheinen die von den BMI-Forschern /3/, von Böttcher et al. /1/ und Dumas et al. /13/ gemessenen Werte sowie die Kurve von Wittenberg und Grove /18/ in diesem Temperaturbereich entschieden zu hoch zu liegen. Die BMI-Messungen wurden nach der Vergleichsmethode a) gemacht; die Autoren geben nicht an, welche Eichwerte ihnen für die Vergleichsprobe aus Armco-Eisen zur Verfügung standen. Das von Wittenberg

und Grove benutzte Verfahren (Messung von radialen Temperaturdifferenzen an einer zylindrischen Probe, die mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt wird) scheint besonders bei tiefen Temperaturen nicht sehr zuverlässig zu sein. Böttcher und Schneider /1/ und Dumas und Mansard /13/ machen keine Angaben über das verwandte Meßverfahren.

Secrest, Forster und Dickerson /3/ und Crane und Gordon /14/ fanden, im Gegensatz zu allen anderen Beobachtern, einen starken Wiederanstieg der Wärmeleitfähigkeit von UC mit der Temperatur oberhalb 400°C . Dickerson hat diesen Wiederanstieg in einer späteren Arbeit /20/ allerdings nicht mehr erwähnt, so daß Crane und Gordon mit ihrer Beobachtung allein stehen.

Bei hohen Temperaturen (oberhalb 1000°C) maßen die meisten Autoren ein allmähliches Wiederansteigen der Wärmeleitfähigkeit der U- und Pu-Karbide mit der Temperatur. Nur die CANEL-Forscher fanden nahezu konstante Werte oder gar einen schwach negativen Temperaturkoeffizienten für λ /16/. Auch Mustacchi und Giuliani /12/ und Wheeler /6/, die die Temperaturleitfähigkeit (siehe Abb.2) von UC bei höheren Temperaturen nach einem Modulationsverfahren bestimmten, gaben ursprünglich an, daß die Wärmeleitfähigkeit ihrer stöchiometrischen Proben oberhalb etwa 1300°C konstant blieb. Benutzt man jedoch für die Umrechnung von a auf λ neuere C_p -Daten /33/, so findet man in beiden Fällen deutlich einen positiven Temperaturkoeffizienten für die Wärmeleitfähigkeit.

3.2 Der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes

Mehrere Autoren (/4,6,8,11,14,16,28/) haben Wärmeleitungsmessungen an Proben mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt gemacht, Abb.3. Auch hier sind die Beobachtungen nicht einheitlich, nicht einmal in den Tendenzen. Das mag daran liegen, daß es außerordentlich schwierig ist, bei der Probenherstellung nur einen einzigen Parameter, die Kohlenstoffkonzentration, zu variieren. Carniglia /8/, Russel /11/ und Sobon et al. /16/ fanden bei Temperaturen unterhalb 1000°C , daß die Wärmeleitfähigkeit von hypostöchiometrischen Urkarbidproben mit steigendem Kohlenstoffgehalt ansteigt. Crane und Gordon /14/ beobachteten dagegen einen Abfall, doch hatten bei deren Messungen Proben verschiedenen Kohlenstoffgehalts auch stark verschiedene Dichten. Im überstöchiometrischen

Bereich wurde unterhalb und um 1000°C sowohl von Russel /11/ als auch von den UNC-Forschern /14/, von der Battelle-Gruppe /4/ und von Bates /28/ eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt gefunden.

Im Temperaturbereich oberhalb 1400°C , in dem der elektronische Wärmetransportmechanismus überwiegt, stellte Wheeler /6/ dagegen fest, daß die Wärmeleitfähigkeit seiner überstöchiometrischen Urankarbidproben durch Kohlenstoffzugaben erniedrigt wurde. Dies ist mit den Ergebnissen der elektrischen Messungen von Bates /28/ in Einklang, der mit steigendem Kohlenstoffgehalt eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit von Urankarbid feststellte; denn nach dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz sind bei fester Temperatur elektrische und thermische Leitfähigkeit einander proportional. Unterhalb 1400°C scheinen sich auch die Wheelerschen Kurven zu überschneiden, womit der von anderen Autoren bei tieferen Temperaturen gefundene Gang der Wärmeleitfähigkeit mit der Kohlenstoffkonzentration bestätigt wird.

3.3 Der Einfluß des Sauerstoffgehaltes

Systematische Untersuchungen über den Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Wärmeleitfähigkeit von Urankarbiden stammen von Hayes und DeCrescente /19/ und von Bates /28/. In beiden Untersuchungen wird von einem Abfall der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Sauerstoffkonzentration berichtet, und zwar erniedrigt nach Bates eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes von 0.1 auf 1 % die Wärmeleitfähigkeit bei 200°C um 40 %. Oberhalb 1000°C ist der Effekt schwächer ($\sim 15\%$). Die CANEL-Forscher /19/ fanden bei hohen Temperaturen ähnliche Werte (vgl. Abb. 4). Sie berichten auch, daß in schwachen Konzentrationen Sauerstoff und Stickstoff in ihrer Wirkung auf die Wärmeleitfähigkeit von Karbiden äquivalent seien.

3.4 Der Einfluß der Dichte

Wegen der schwer erfaßbaren Wirkung von Kohlenstoffgehalt und Verunreinigungsgrad ist es sehr schwierig, den Einfluß der Dichte auf die Wärmeleitfähigkeit der Uran- und Plutoniumkarbide systematisch zu untersuchen. Ein Vergleich der Werte, die verschiedene Autoren an Proben unterschiedlicher Dichte gemessen

haben, erlaubt es deshalb nicht - mit der unten zitierten Ausnahme /25,26/ - eine Gesetzmäßigkeit zu erkennen. Moser und Kruger /23/ und Crane und Gordon /5/ haben Messungen an Proben verschiedener Porosität gemacht, die jeweils unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt worden waren. Im Fall der ANL-Daten /23/ gelang es, unterschiedliche Wärmeleitungswerte von Proben verschiedener Dichte mit der vereinfachten Loeb'schen Korrekturgleichung $\lambda = \lambda_0(1-\alpha P)$ ineinander überzuführen^{*)}, wobei sich $\alpha = 1,65$ als guter Mittelwert über einen weiten Temperaturbereich ergab. Bei den UNC-Messungen /5/ gelang die Porositätskorrektur mit $\alpha = 1,67$. Wärmeleitungsmessungen an Urankarbid-Proben mit 20 % Plutoniumgehalt von Moser und Kruger /26/ und von Leary und Johnson /25/ ließen sich über die Loeb-Korrektur mit $\alpha = 2,05$ miteinander vergleichen.

3.5 Mischkarbide

Die Wärmeleitfähigkeit der U,Pu-Mischkarbide wurde von Pascard /24/ und Van Craeynest et al. /27/ untersucht, ebenso von Leary et al. /7,25/, von Moser und Kruger /23/ und von Wittenberg und Grove /18/. Die Los-Alamos-Forscher /7,25/ machten Wärmeleitungsmessungen nach der komparativen Methode, während in Argonne /23/ und Fontenay-aux-Roses /24,27/ sowie im Mound Laboratory /18/ die Temperaturleitfähigkeit bestimmt wurde. Alle Autorengruppen berichten übereinstimmend, daß Plutoniumzugaben die Wärmeleitfähigkeit von Urankarbid erniedrigen. Auch dieser Effekt ist unterhalb 1000°C stärker ausgeprägt als bei hohen Temperaturen. Die von Leary et al. /25/ beschriebene Variation der Wärmeleitfähigkeit mit dem Pu-Gehalt wird von den anderen Autoren im wesentlichen bestätigt (Abb.5).

In diesem Zusammenhang ist die zuerst von Leary et al. /7/ mitgeteilte und später von Moser et al. /26/ bestätigte Beobachtung interessant, daß der spezifische elektrische Widerstand von Plutoniumkarbid zwischen Raumtemperatur und etwa 1000°C nahezu konstant bleibt (bei $\rho_e = 260$ bis $280 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), während der Widerstand von Urankarbid im gleichen Intervall von 50 bis $150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ansteigt, also ein völlig anderes Verhalten zeigt. Widerstandswerte für U,Pu-Mischkarbide liegen dazwischen. Der Ersatz des Urans durch Plutonium wird also im Urankarbid den Anteil der Elektronen an der Wärmeleitfähigkeit vermindern.

*) P = Volumenanteil der Poren, λ_0 = Wärmeleitfähigkeit des dichten Materials

4. Schluß

Eine Analyse der vorliegenden Arbeiten über die Wärmeleitfähigkeit von Uran- und Plutoniumkarbiden führt zu folgenden Schlüssen:

- Die Wärmeleitfähigkeit von stöchiometrischem Urankarbid nimmt oberhalb Raumtemperatur mit steigender Temperatur zunächst ab, sie durchläuft zwischen 300°C und 600°C ein Minimum und steigt dann schwach wieder an. Die "wahrscheinlichsten" Werte für λ liegen
 - bei 200°C zwischen $0,18$ und $0,24 \text{ W/cm}^{\circ}\text{C}$
 - bei 900°C zwischen $0,15$ und $0,19 \text{ W/cm}^{\circ}\text{C}$
 - bei 1800°C zwischen $0,18$ und $0,21 \text{ W/cm}^{\circ}\text{C}$.
- Unterhalb 1200°C nimmt die Wärmeleitfähigkeit von Urankarbiden zwischen $\text{UC}_{0.92}$ und $\text{UC}_{1.05}$ mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu. Bei höheren Temperaturen bewirkt eine Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration, zumindest im überstöchiometrischen Bereich, eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit. Quantitative Aussagen über die Größe dieser Effekte lassen sich anhand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse nicht machen.
- Sauerstoffzugaben setzen die Wärmeleitfähigkeit von Urankarbiden in der in Abb.4 dargestellten Weise herab. Der erniedrigende Effekt des Sauerstoffs ist stärker bei niederen als bei höheren Temperaturen.
- Allgemeine Aussagen über den quantitativen Einfluß der Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit der Uran- und Plutoniumkarbide lassen sich nicht machen. Es gelang in einigen Fällen, die an sonst vergleichbaren Proben unterschiedlicher Dichte gemessenen Wärmeleitfähigkeiten durch eine einheitliche Korrekturformel, die vereinfachte Loeb-Beziehung, mit α -Werten zwischen $1,65$ und $2,00$ ineinander zu überführen.
- Wird im UC Uran durch Plutonium ersetzt, dann sinkt die Wärmeleitfähigkeit des Materials. "Wahrscheinliche" Werte der Wärmeleitfähigkeit von $\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}\text{C}$ liegen
 - bei 200°C zwischen $0,13$ und $0,18 \text{ W/cm}^{\circ}\text{C}$
 - bei 900°C zwischen $0,14$ und $0,17 \text{ W/cm}^{\circ}\text{C}$
 - bei 1800°C zwischen $0,17$ und $0,20 \text{ W/cm}^{\circ}\text{C}$.

Literatur

- /1/ BÖTTCHER, A. und SCHNEIDER, G.: Proc. of the Second United Nations Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 6, Geneva, 1958
- /2/ GEWISS, C. in ACCARY, A. und CAILLAT, R.: Nuclear Fuel Elements, Ed. H.H. Hausner und J.F. Schuman, New York, 1959
- /3/ SECREST, A.C., FORSTER, E.L. und DICKERSON, R.F.: BMI-1309, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, 1959
- /4/ NOE, A., ELRIDGE, E.A. und DEEM, H.W.: in BMI-1377, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, 1959
- /5/ CHUBB, W. und DICKERSON, R.F.: Am. Cer. Soc. Bull. 41 (1962) 564
- /6/ WHEELER, M.J.: in Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1, London 1964
- /7/ LEARY, J.A., THOMAS, R.L., OGARD, A.E. und WONN, G.C.: in Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1, London 1964
- /8/ CARNIGLIA, S.C. (TAYLOR, R.E.): in Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1, London 1964
- /9/ DeCRESCENTE, M.A. und MILLER, A.D.: in Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1, London 1964
- /10/ GROSSMAN, L.N.: Am. Cer. Soc. Bull. 42 (4), 1963, 265
- /11/ RUSSEL, L.E.: Proc. of the Conf. on Nuclear Materials, Including Non-Metallic Fuel Elements, Prag 1963
- /12/ MUSTACCHI, C. und GIULIANI, S.: EUR 337.e, 1963
- /13/ DUMAS, J.P. und MANSARD, B.: EURAEC 1173, 1963
- /14/ CRANE, J. und GORDON, E.: UNC-5080, 1964, s.a. Transactions of the ANS 7 (1), 1964, 100
- /15/ KUBOTA, T., SEKI, Y. und TAKAHASHI, S.: J. Nucl. Sci. Tech. 1, 1964, 93
- /16/ SOBON, J.T., MILLER, A.D. und DeCRESCENTE, M.A.: CNLM-5621, CANEL, Middletown, Conn., 1964
- /17/ MOSER, J.B. und KRUGER, O.L.: J. Nucl. Mat. 17, 1965, 153
- /18/ WITTENBERG, L.J. und GROVE, G.R.: MLM-1220 und MLM-1244, Mound Laboratory, Miamisburg, Ohio, 1965

- /19/ HAYES, B.A. und DECRESCENTE, M.A.: PWAC-480, CANEL, Middletown, Conn., 1965
- /20/ PEARLIMAN, H. und DICKERSON, R.F.: Proc. of the Third Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 11, Geneva 1965
- /21/ TACHIS, A.M., MATHERS, W.G. und MAY, J.E.: AECL-2521, 1966
- /22/ MOSER, J.B. und KRUGER, O.L.: J. Appl. Phys. 38, 1967, 3215
- /23/ MOSER, J.B. und KRUGER, O.L.: Proc. of the Seventh Thermal Conductivity Conference, Washington, D.C., 1967, s.a. ANL-7419, 1968
- /24/ PASCARD, R.: Proc. of the Nuclear Metallurgy Symposium, Plutonium Fuels Technology, Phoenix, Ar., 1967
- /25/ LEARY, J.A. und JOHNSON, K.W.R.: Proc. of the Nuclear Metallurgy Symposium, Plutonium Fuels Technology, Phoenix, Ar., 1967
- /26/ MOSER, J.B., KRUGER, O.L. und HANDWERK, J.H.: Proc. Brit. Ceram. Soc. 10, 129, 1968
- /27/ VAN CRAEYNEST, J.C., WEILBACHER, J.C. und SALBREUX, J.C.: Eighth Thermal Conductivity Conference, Purdue University, West Lafayette, Ind., 1968
- /28/ BATES, J.L.: BNWL-989 (1969), Battelle Northwest Laboratories, Richland, Wash., 1969
- /29/ PARKER, W.J., JENKINS, R.J., BUTLER, C.P. und ABBOTT, G.L.: J. Appl. Phys. 32, 1961, 1679
- /30/ COWAN, R.D.: J. Appl. Phys. 32, 1961, 1363
- /31/ KRUGER, O.L. und MOSER, J.B.: Chemical Engineering Progress, 63 (80), 1, 1967
- /32/ MOORE, J.P., FULKERSON, W. und McELROY, D.L.: persönliche Mitteilung
- /33/ LETTNAKER, J.M. und GODFREY, T.G.: J. Nucl. Mat. 21, 1967, 175

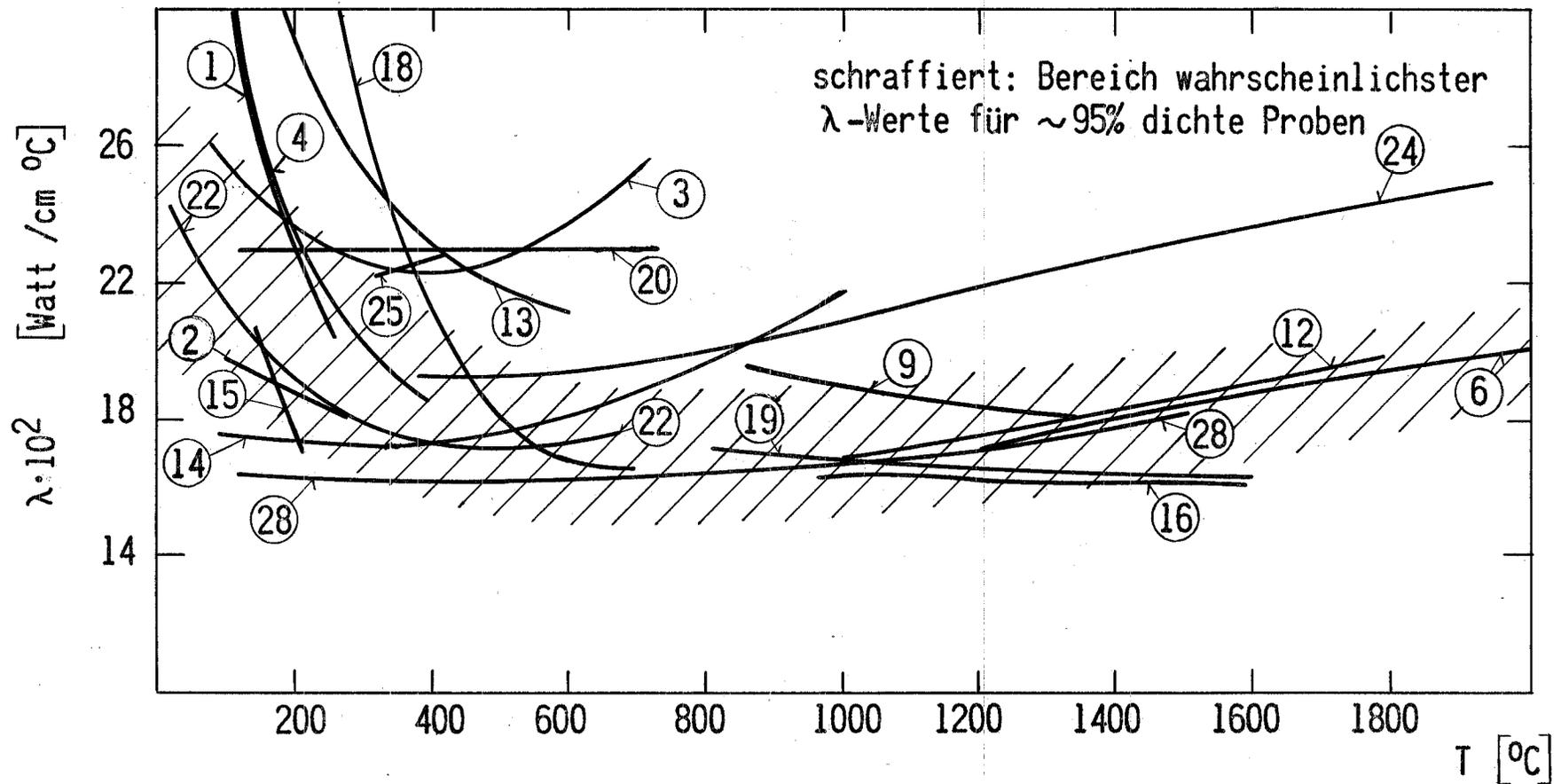


Abb. 1 Die Wärmeleitfähigkeit von Urankarbid nach Messungen verschiedener Autoren. (Referenzen s. Literaturverzeichnis)

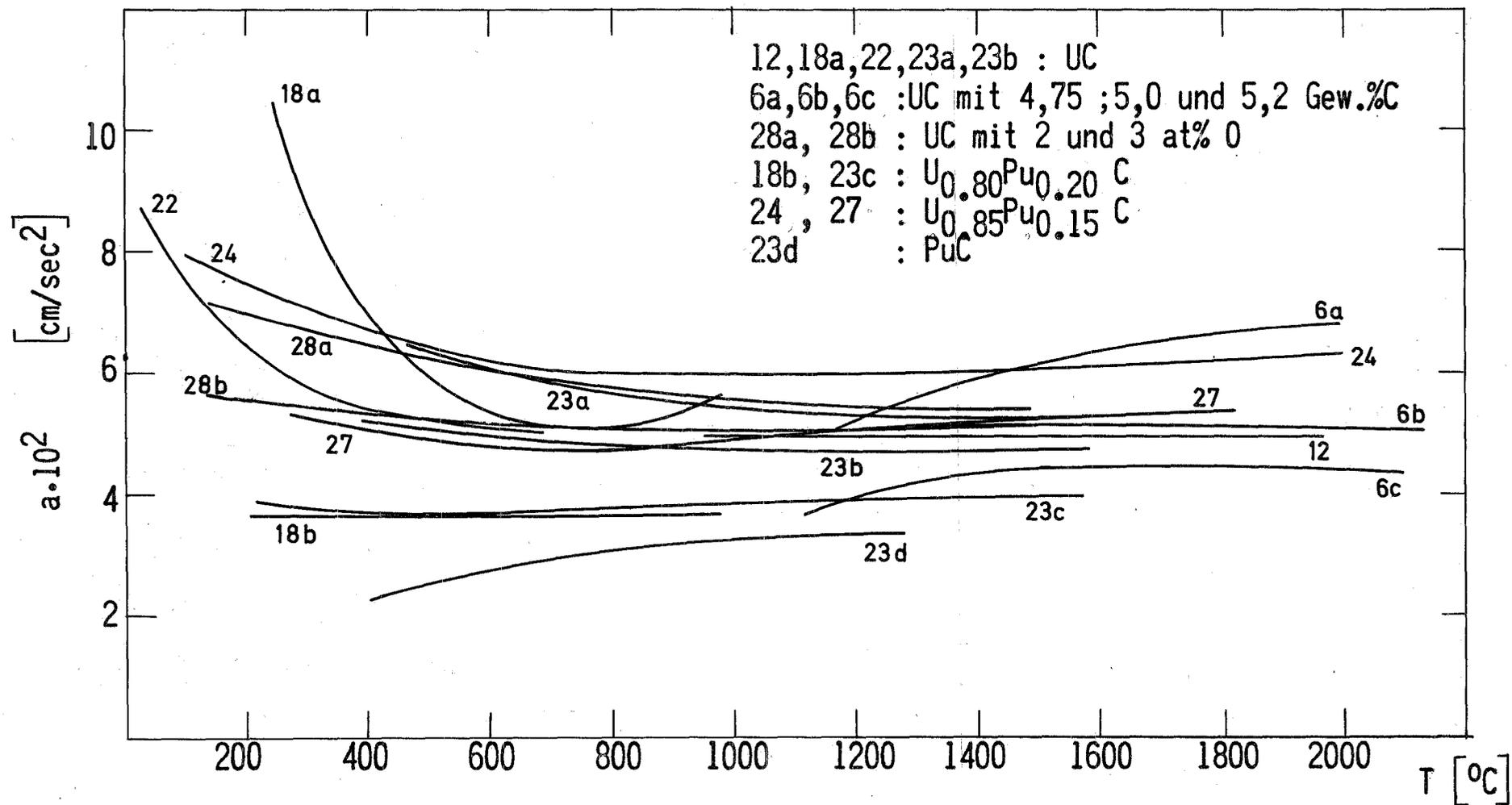
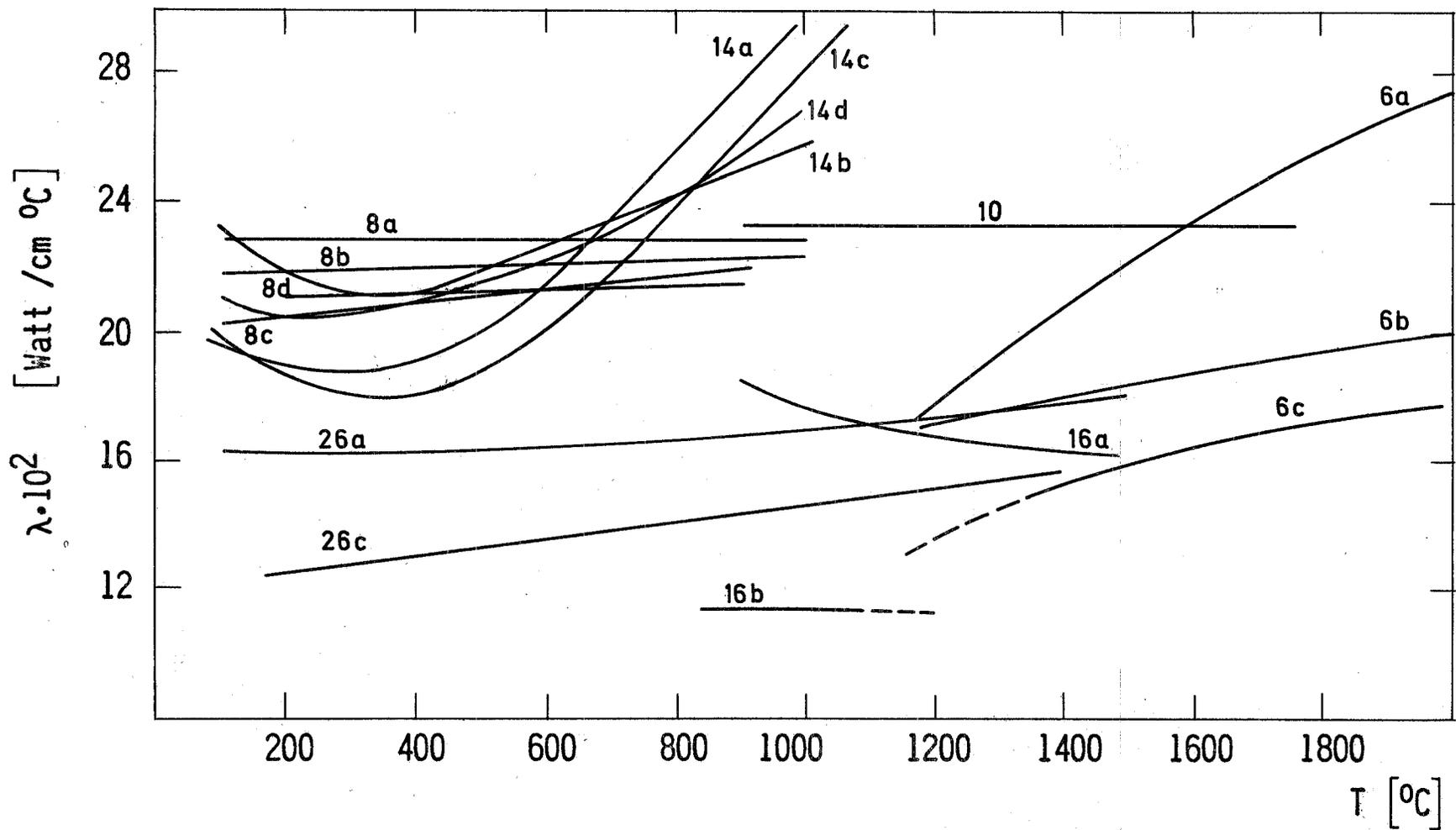


Abb. 2 Die Temperaturleitfähigkeit von Uran- und Uran-Plutoniumkarbiden



| Ref. | Gew. %C |
|------|---------|
| 6a | 4,70 |
| 6b | 5,00 |
| 6c | 5,20 |
| 8a | 4,58 |
| 8b | 4,33 |
| 8c | 4,24 |
| 8d | 4,04 |
| 10 | 5,30 |
| 14a | 4,40 |
| 14b | 4,35 |
| 14c | 4,80 |
| 14d | 5,20 |
| 16a | 4,75 |
| 16b | 4,63 |
| 26a | 5,20 |
| 26b | 3,60 |

Abb. 3 Die Wärmeleitfähigkeit von Urankarbid mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt

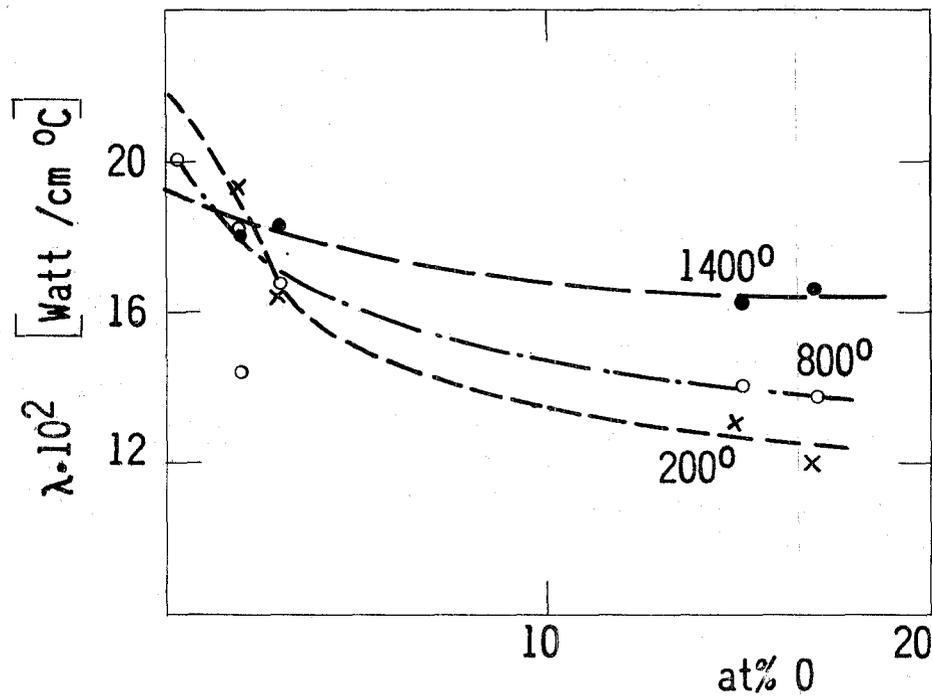


Abb. 4 Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Wärmeleitfähigkeit von UC nach Hayes und DeCrescente (19) und Bates (28)

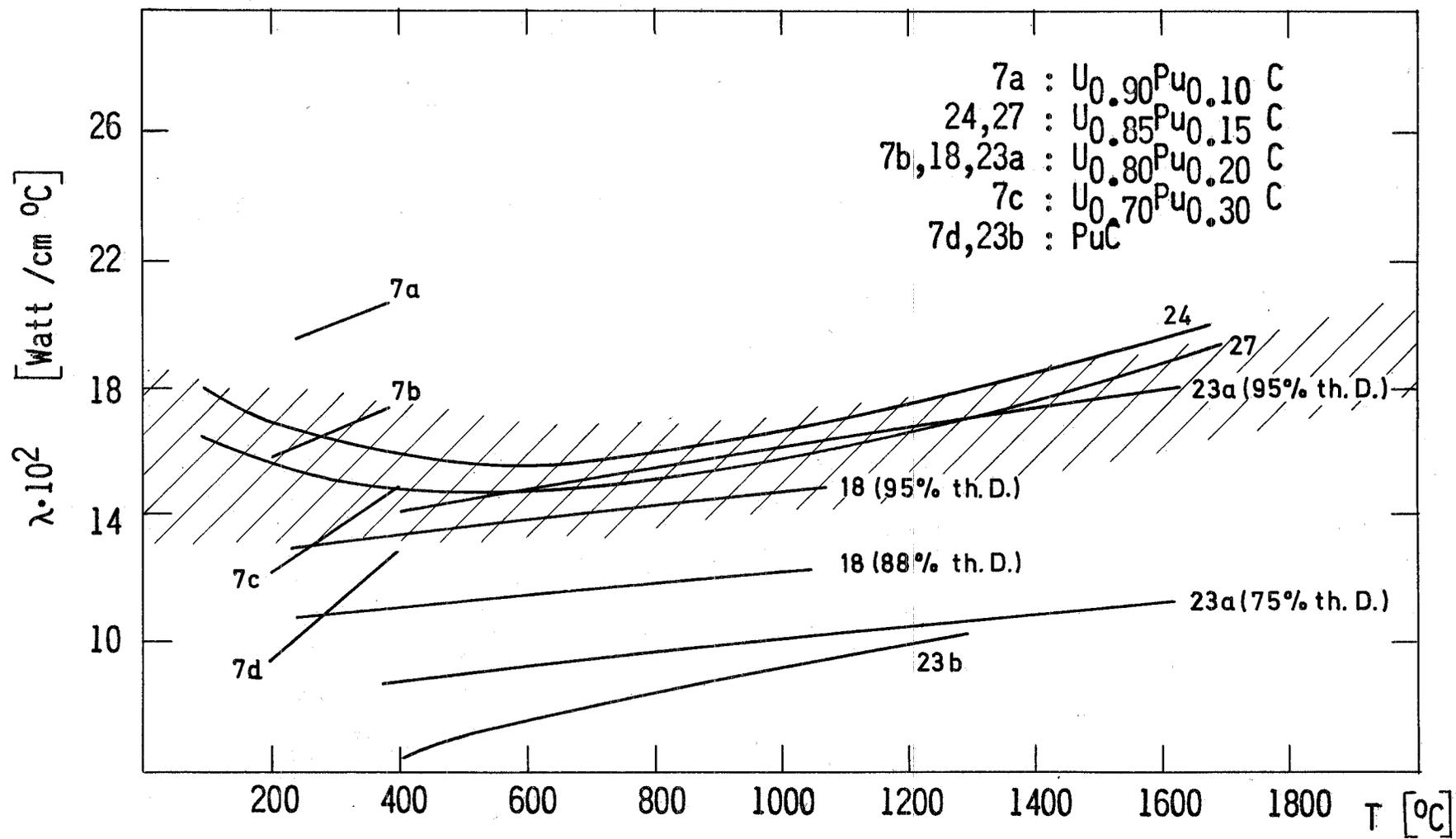


Abb. 5 Die Wärmeleitfähigkeit von PuC und U,Pu-Mischkarbiden
 (Dichtekorrektur nach Loeb mit $\alpha = 2$)

Diskussion

1. Bestrahlungseinfluß

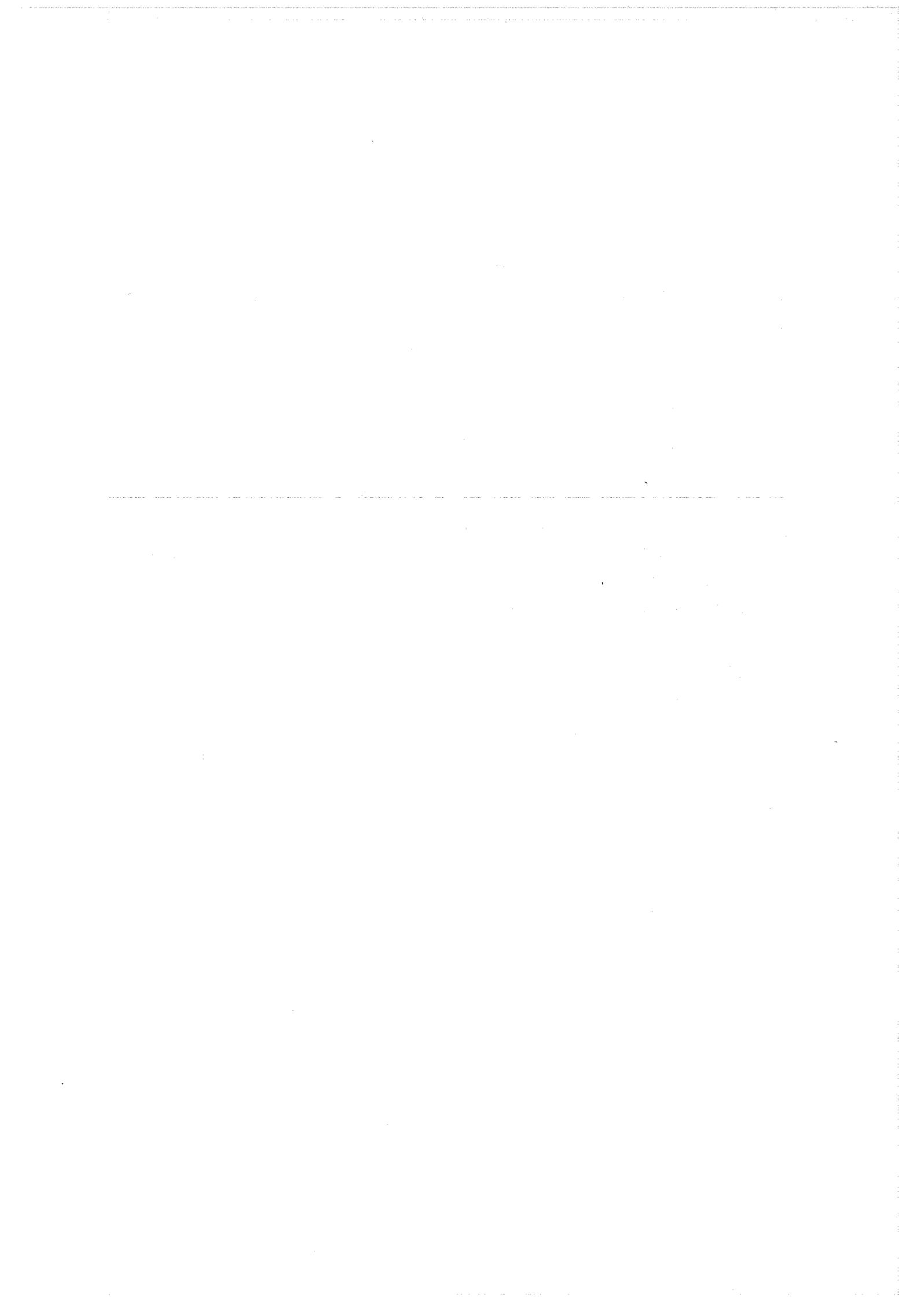
Bei höheren Temperaturen, wobei als Grenze etwa 1000°C angenommen wird, heilen Strahlenschäden aus, weswegen die Wärmeleitfähigkeit bei kurzzeitiger Bestrahlung nicht beeinflusst wird. Der negative Einfluß der Spaltprodukte, die zusätzliche Streuzentren für die Phononen bilden, wird bei zunehmendem Abbrand selbstverständlich spürbar größer.

2. Einfluß der Porosität

Es sind bis jetzt keine allgemeinen analytisch ausgewerteten Beziehungen für den Einfluß der Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit bekannt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Oxiden, wo es brauchbare empirische Ansätze gibt, sind die Verhältnisse bei den Karbiden bis jetzt noch völlig unübersichtlich. Bei höheren Temperaturen wird allerdings dieser noch recht ungewisse Einfluß der Porosität relativ zurückgehen, da der Strahlungsanteil in der Wärmeleitfähigkeit relativ zunimmt.

3. Elektronen- bzw. Phononen-Leitungsanteil

Es ist verwunderlich, daß bei niedrigen Temperaturen der Anteil der Phononenleitfähigkeit die Wärmeleitfähigkeit praktisch allein bestimmen soll. Nach den jetzt vorliegenden Meßergebnissen der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich, daß bei Temperaturen etwa unterhalb 600°C die Phononenleitfähigkeit größer ist als der elektronische Anteil.



VIII. DIE VERTRÄGLICHKEIT MIT METALLISCHEN HÜLLWERKSTOFFEN

von

O. Götzmann

Inhalt:

1. Begriff und Bedeutung der Verträglichkeit
2. Allgemeine Bemerkungen zur Karbidverträglichkeit
 - 2.1 Eigenschaften des U-C-Systems
 - 2.2 Möglichkeiten der Stabilisierung
3. Theoretische Grundlagen zur Bestimmung des Verträglichkeitsverhaltens
 - 3.1 Thermodynamische Daten
 - 3.2 Kinetische Daten
4. Ergebnisse von Verträglichkeitsuntersuchungen
5. Einflüsse auf das Verträglichkeitsverhalten
 - 5.1 Einfluß von Sauerstoff
 - 5.2 Einfluß der Bestrahlung
 - 5.2.1 Wechselwirkung von Spaltprodukten mit dem Brennstoff
 - 5.2.2 Wechselwirkungen der Spaltprodukte mit der Hülle
 - 5.2.3 Einfluß des Temperaturgradienten
6. Ergebnisse der Bestrahlungsuntersuchungen
7. Ergebnisse eigener Untersuchungen

Literatur

Tabellen 1 bis 3

Abbildungen 1 bis 15

Diskussionsbeitrag von H.U. Borgstedt:

Oxidation von karbidischem Kernbrennstoff in Natrium mit Oxid-Verunreinigungen

Diskussionsbeitrag von H. Holleck:

Zum Einfluß des Sauerstoffs auf die Kohlenstoffbilanz

Allgemeine Diskussion

1. Begriff und Bedeutung der Verträglichkeit

Anders als bei den oxidischen Brennstoffen, dem UO_2 und dem $(U,Pu)O_2$, die relativ stabile Verbindungen sind und mit den meisten Metallen auch bei Temperaturen um und auch über $1000^\circ C$ nicht reagieren, stellt das Verträglichkeitsverhalten der karbidischen Brennstoffe mit den möglichen Hüllmaterialien ein ernst zu nehmendes Problem bei der Auslegung eines Brennelementes dar.

Dieser Beitrag soll ein Bild des Verträglichkeitsverhaltens der karbidischen Brennstoffe mit metallischen Hüllwerkstoffen vermitteln, wobei ich mich in der Hauptsache auf die Ergebnisse und die Betrachtungen in der Literatur stützen muß. Unsere eigenen Verträglichkeitsuntersuchungen befinden sich noch im Anfangsstadium. Nur in kleinerem Umfang haben wir schon Ergebnisse an Vanadinlegierungen, auf die ich am Schluß meines Beitrages zu sprechen kommen werde.

Die Verträglichkeit ist noch nicht ein derart definierter Begriff wie z.B. die Wärmeleitfähigkeit. Deshalb sei zuerst erläutert, was man unter der Verträglichkeit versteht. Die Verträglichkeit beschreibt das Verhalten zweier oder mehrerer Komponenten eines Systems unter Betriebsbedingungen, soweit sich dieses Verhalten auf eine gegenseitige Beeinflussung zurückführen läßt. Auf ein System Brennstoff/Hüllmaterial angewendet, umschließt das alle chemischen Wechselwirkungen zwischen Brennstoff und Hülle einschließlich deren eventueller mechanischer "Folgereaktionen", wobei Reaktorbedingungen nicht allein durch Temperatur und Zeit, wie sie in out-of-pile-Untersuchungen simuliert werden, bestimmt sind. Im Reaktor kommt der Einfluß der Strahlung und der Spaltprodukte dazu. Insofern liefern die Glühuntersuchungen nur Ergebnisse mit Vorbehalt, die aber trotzdem eine qualifizierte Bewertung des Verhaltens ermöglichen.

Mit dieser Definition ist dargelegt, daß die Verträglichkeit oder Unverträglichkeit nicht nur eine Eigenschaft des Systems ist, sondern im wesentlichen von den zu stellenden Anforderungen, d.h. den Betriebsbedingungen abhängt. Auch gut verträgliche Systeme, wie Eisen-Nickellegierungen und UO_2 werden einmal unverträglich, nämlich dann, wenn das System schmilzt, was bei den genannten Systemen bei Temperaturen über $1300^\circ C$ der Fall ist. Auf der anderen

Seite können auch solche Systeme, die auf Grund von thermodynamischen Überlegungen schlecht verträglich sein sollten, gut verträglich sein, und zwar dann, wenn die Temperaturen so niedrig sind, daß die möglichen Reaktionen zu langsam ablaufen oder die Reaktionshemmungen zu groß sind, um Wechselwirkungen im kritischen Ausmaß zu ermöglichen. Aus diesem Grund werden Temperatur- und Zeitgrenzen der Verträglichkeit bestimmt.

2. Allgemeine Bemerkungen zur Karbidverträglichkeit

2.1 Eigenschaften des U-C-Systems

Die meisten Ergebnisse über das Verträglichkeitsverhalten von karbidischen Brennstoffen liegen für UC vor /1/. Da jedoch vor allem die Verträglichkeit des Mischkarbids (U,Pu)C interessiert, werden in letzter Zeit hauptsächlich Untersuchungen von Legierungen und Mischungen aus UC und PuC durchgeführt, wobei mit Legierung das homogene Mischkarbid (U,Pu)C und mit Mischung eine heterogene Zusammensetzung UC + PuC gemeint ist. Der Pu-Anteil des bei den Untersuchungen verwendeten Mischkarbids bewegt sich immer zwischen 5 und 30 Mol-% PuC. Soweit man anhand der Ergebnisse Vergleiche vornehmen kann, ist kein bemerkenswerter Unterschied im Verträglichkeitsverhalten vom Mischkarbid gegenüber dem von UC festzustellen /2/.

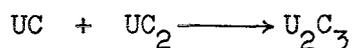
Anhand der bisher gewonnenen Ergebnisse und der bekannten Eigenschaften der Uran- und Plutoniumkarbide lassen sich einige grundsätzliche Bemerkungen zur Karbidverträglichkeit machen (Abb.1). UC hat unter 1000°C ein sehr enges Homogenitätsgebiet. Bei 600°C erstreckt es sich von 49,2 - 49,7 At.-% Kohlenstoff (entspricht $UC_{0,984}$ - $UC_{0,994}$). Bei Abweichungen von diesem Bereich, der bei 4,8 Gew.-% Kohlenstoff liegt, hat man es grundsätzlich mit einem zweiphasigen Produkt zu tun /3/. Bei unterstöchiometrischer Zusammensetzung ist die zweite Phase, die neben dem Monokarbid auftritt, freies Uran, bei überstöchiometrischer Zusammensetzung U_2C_3 oder UC_2 . Plutoniumkarbid hat zwar einen breiteren Existenzbereich, er reicht bei 630°C von 40 bis 47 At.-% Kohlenstoff. Eine ternäre U-Pu-C-Legierung mit weniger als 70 Mol-% PuC ist jedoch auch nur in engen Grenzen beim stöchiometrischen Kohlenstoffgehalt von 4,8 Gew.-% einphasig existent /4/. Weder Sauerstoff noch Stickstoff verbreitern das Existenzgebiet der Monokarbidphase. Nach französischen Unter-

suchungen /3/ soll durch den Einbau von Sauerstoff und Stickstoff der Homogenitätsbereich sogar noch mehr eingeengt und zur Zusammensetzung von 50 At-% hin verschoben werden (d.h. Sauerstoff und Stickstoff füllen Leerstellen auf). Sonst wirken Sauerstoff und Stickstoff als Kohlenstoffäquivalente, Stickstoff unbegrenzt und Sauerstoff bis zu einem maximalen Anteil von ~ 35 Mol-% UO, das sind etwa 2,2 Gew.-% Sauerstoff. Die Sauerstofflöslichkeit hängt stark von der Kohlenstoffaktivität in der Monokarbidphase ab. Die maximale Löslichkeit wird an der Phasengrenze UC/U erreicht, sie nimmt bis zur Phasengrenze UC/U₂C₃ auf 5 Mol-% UO ab (das sind ~ 3000 ppm O) /3,5/.

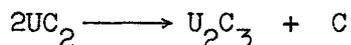
Das zweiphasige Produkt, ob nun unter- oder überstöchiometrisch, hat gegenüber dem einphasigen Monokarbid in Bezug auf die Verträglichkeit mit Hüllmaterialien grundsätzliche Nachteile. Unterstöchiometrisches UC wird als besonders kritisch mit Eisen- und Nickelbasislegierungen betrachtet, das sowohl im Uran-Eisen- wie auch im Uran-Nickel-System und auch in den entsprechenden Pu-Systemen Eutektika mit relativ niederen Schmelzpunkten auftreten (Tabelle 1). Die Gefahr dieser Schmelzreaktionen (720°C bei Eisen, 740°C bei Nickel) sollte jedoch nicht überbewertet werden. Die niedrigschmelzenden Eutektika liegen in allen Systemen auf der uran- bzw. plutoniumreichen Seite. Da sich nun im unterstöchiometrischen UC oder (U,Pu)C immer nur begrenzte Mengen an freiem Metall befinden, ist es kaum wahrscheinlich, daß die uran- bzw. plutoniumreichen Phasen sich bilden, die zum Entstehen der Eutektika notwendig sind. Bei Verträglichkeitsuntersuchungen über kürzere und längere Zeiten von unterstöchiometrischem UC oder (U,Pu)C mit Stählen und Nickellegierungen sind unter 1000°C auch keine flüssigen Phasen festgestellt worden /6,7,8/. Erst bei Temperaturen um 1100°C wurden Schmelzreaktionen beobachtet, die aber anderen Eutektika zuschreiben sind /9/. Was jedoch die Verträglichkeit des unterstöchiometrischen Karbids mit den Eisenbasislegierungen ungünstig macht, ist die mögliche Reaktion zu UFe₂, die mit stöchiometrischem UC thermodynamisch nicht wahrscheinlich ist. Bei Nickelbasislegierungen ist die Reaktion zu UNi₅ mit unterstöchiometrischem UC merklich schneller als mit dem stöchiometrischen bzw. überstöchiometrischen Produkt.

Überstöchiometrisches UC und (U,Pu)C enthält als zweite Phase das Sesquikarbid oder das Dikarbid und hat daher eine wesentlich höhere Kohlenstoffaktivität als einphasiges UC und (U,Pu)C (Abb.2). Alle karbidbildenden Metalle oder solche,

die in merklichem Umfang Kohlenstoff lösen, reagieren daher leichter mit dem überstöchiometrischen UC. Wie man anhand der ΔG -Werte (Abb.2) sieht, ist es für das Verträglichkeitsverhalten von Bedeutung, ob der überschüssige Kohlenstoff als UC_2 oder als U_2C_3 vorliegt. UC_2 hat bei Temperaturen unter etwa $1700^\circ C$ sogar eine höhere Kohlenstoffaktivität als Graphit. Reaktionen mit UC_2 gehen daher viel schneller vonstatten als mit U_2C_3 . Im gegossenen Zustand hat man es bei überstöchiometrischem UC und (U,Pu)C durchweg mit einem Gemisch aus Monokarbid und Dikarbid zu tun. Die Umwandlungsreaktion



die immer abläuft, wenn weniger als 50 Mol-% UC_2 vorliegen, geht auch bei $1200^\circ C$ noch sehr rasch vor sich /10/. Die Zersetzungsreaktion



dagegen läuft wegen Keimbildungsschwierigkeiten bzw. wegen geringer Triebkraft sehr langsam ab. In gesintertem überstöchiometrischem UC liegt als zweite Phase immer U_2C_3 vor.

2.2 Möglichkeiten der Stabilisierung

Dem schädlichen Einfluß von überschüssigem Kohlenstoff oder von freiem Uran im Brennstoff kann dadurch begegnet werden, daß man dem Urankarbid oder dem U,Pu-Mischkarbid gewisse Stoffe als Stabilisatoren zusetzt, die die überhöhte Aktivität herabsetzen. Das Problem der Stabilisierung von karbidischen Brennstoffen nimmt in der Literatur einen beträchtlichen Raum ein. Wieweit es für die praktische Verwendung der Karbide als Brennstoffe von Bedeutung sein wird, sei hier einmal dahingestellt.

Die Stabilisatoren müssen gewissen Anforderungen genügen. Sie sollen eine Aktivität abbauen, ohne eine andere so weit zu erhöhen, daß sie für Reaktionen mit der Hülle kritisch wird. Da bei Reaktionen zwischen überstöchiometrischem UC und den Stählen $Cr_{23}C_6$ das Reaktionsprodukt ist, bietet sich Chrom als Stabilisator für überstöchiometrisches UC an. Chrom reagiert nur mit überstöchiometrischem UC; einphasiges UC wird von Chrom nicht reduziert. Titan wäre z.B. als Stabilisator nicht geeignet, da es auch mit einphasigem UC thermodynamisch

nicht verträglich ist und Uran freisetzt. Es würde also die Uranaktivität zu stark erhöhen. Des weiteren sind für überstöchiometrisches UC als Stabilisatoren UFe_2 sowie die Metalle geeignet, die Karbide bilden, deren Kohlenstoffaktivität über derjenigen an der Phasengrenze UC/U liegt. Ihre Eignung nimmt mit zunehmender Kohlenstoffaktivität des Metallkarbids ab. Die Kohlenstoffaktivität muß mindestens unter derjenigen im U_2C_3 liegen.

Für unterstöchiometrisches UC eignen sich die Metallkarbide und Eisen als Stabilisatoren. Nickel wäre für unterstöchiometrisches UC so wenig geeignet wie Titan für überstöchiometrisches, da UC neben Nickel nicht beständig ist und Kohlenstoff bei der Reaktion mit Nickel freigesetzt wird.

Eine andere Anforderung an einen Stabilisator ist, daß durch die Stabilisierung während des Betriebs keine flüssigen Phasen auftreten. In dieser Hinsicht ist eine Eisenstabilisierung, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, für Temperaturen über 1000°C nicht geeignet, eine Chromstabilisierung nicht für Temperaturen über 1300°C . Eine Vanadinstabilisierung hat sich für Zentraltemperaturen bis über 2000°C als geeignet erwiesen.

3. Theoretische Grundlagen zur Bestimmung des Verträglichkeitsverhaltens

3.1 Thermodynamische Daten

Als Triebkraft einer Reaktion ist der Abbau an chemischem Potential in einem System anzusehen, d.h.

$$G_{\text{Endprodukte}} < G_{\text{Ausgangsprodukte}}$$

Dieses Kriterium führt zu der Ungleichung

$$\Delta G_{\text{Endprodukte}} - \Delta G_{\text{Ausgangsprodukte}} < 0$$

Sie besagt: Wenn die freien Bildungsenthalpien der Endprodukte einen negativeren Wert ergeben als die der Ausgangsprodukte, dann findet eine Reaktion im Sinne der Reaktionsgleichung statt. Bei der Anwendung des ΔG -Kriteriums werden leicht Fehler gemacht, und es stellt in dieser Form oft kein hinreichendes Kriterium dar. Darauf sei hier nicht eingegangen. Anhand von Abb.2 und unter Verwendung

des ΔG -Kriteriums sehen wir, daß Eisen und Chrom mit UC nicht reagieren, auch nicht die Hochtemperaturmetalle Mo und W. Dagegen reagieren Ni, Ti, Zr, Ta, Nb und auch V. Für die Verträglichkeit mit Stählen ist von Bedeutung, daß Eisen gut verträglich ist, auch gegenüber U_2C_3 . Chrom ist zwar noch verträglich mit UC; mit U_2C_3 bildet sich aber ein Chromkarbid. Die Chromkarbidbildung macht nun die Stähle unverträglich mit überstöchiometrischem UC. Die Nickelaktivität ist durch die Lösung im Stahl so stark reduziert, daß keine Reaktionen zu UNi_5 zu erwarten sind. Erst bei Nickelgehalten über 20 % treten UNi_5 -Reaktionsprodukte auf.

3.2 Kinetische Daten

Wie ich am Anfang meiner Ausführungen schon angedeutet habe, sind ungünstige thermodynamische Gegebenheiten nicht allein entscheidend für das Zustandekommen einer Reaktion. Betrachten wir uns die kinetischen Verhältnisse im UC, Abb. 3. Die hier gezeigten Diffusionsdaten /31/ lassen erkennen, daß Prozesse und Eigenschaften, die auf der chemischen Diffusion im UC beruhen, erst aktiv werden bei Temperaturen zwischen 400 und 500°C. Erst bei diesen Temperaturen erreicht der Diffusionskoeffizient einen Wert um 10^{-12} cm²/s. Oberflächenkarburierung von Uranmetall durch eine kohlenstoffhaltige Atmosphäre ist ein Beispiel dafür. Prozesse und Eigenschaften, die abhängig sind von der Selbstdiffusion des Kohlenstoffs im UC werden ab 800°C aktiv. Hier erreicht der Wert des Selbstdiffusionskoeffizienten 10^{-12} cm²/s. Die Reaktion von metastabilem UC_2 mit UC zu $>U_2C_3$ ist dafür ein Beispiel. Prozesse und Eigenschaften schließlich, die von der Selbstdiffusion des Urans im UC abhängen, werden um 1200°C sich bemerkbar machen. Verformungsbedingte Effekte, wie Heißpressen oder Schwellen durch Spaltgase, werden unter 1200°C daher stark begrenzt sein. Die für die Verträglichkeit maßgebenden Prozesse werden bei stöchiometrischem und unterstöchiometrischem UC durch die Selbstdiffusion des Kohlenstoffs im UC bestimmt, während bei überstöchiometrischem UC ein chemischer Diffusionskoeffizient wirksam werden kann; d.h. thermodynamisch instabile Systeme mit UC werden aus kinetischen Gründen erst ab etwa 800°C unverträglich, während bei Anwesenheit eines höheren Karbids im UC die gleichen Systeme schon unter 800°C unverträglich werden können.

Einen wesentlichen Einfluß auf das Verträglichkeitsverhalten des überstöchiometrischen karbidischen Brennstoffs hat eine Natriumfüllung im Schwellspalt zwischen Brennstoff und Hülle. Über diese Natriumbindung verläuft der Kohlenstofftransport zur Hülle wesentlich schneller und gleichmäßiger als bei Helium- und Argonbindung. Bei Sauerstoffverunreinigungen im Natrium können zudem bei Verwendung von stöchiometrischem Brennstoff die gleichen Unverträglichkeitseffekte auftreten wie bei überstöchiometrischem Karbid. Der Sauerstoff reagiert mit UC zu UO_2 , und der freiwerdende Kohlenstoff wird zur Hülle transportiert /9/.

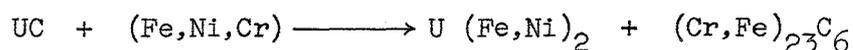
4. Ergebnisse von Verträglichkeitsuntersuchungen

Bei den verschiedenen Typen der austenitischen Stähle sind keine größeren Unterschiede im Verträglichkeitsverhalten zu erwarten. Sie werden auch für lange Betriebszeiten als gut verträglich mit stöchiometrischem UC bis zu Temperaturen von 900°C betrachtet, ob mit oder ohne Na-Bindung. Mit überstöchiometrischem UC dagegen treten schon bei wesentlich tieferen Temperaturen kritische Versprödungsreaktionen auf, besonders wenn Natrium mit im Spiel ist. Reaktionen mit unterstöchiometrischem UC^{*)} sind unter 900°C bedeutungslos sowohl mit wie auch ohne Na-Bindung.

Für eine grundsätzliche Verträglichkeitsbetrachtung zwischen Stählen und karbidischen Brennstoffen sind Kohlenstoffaktivitätsmessungen durchgeführt worden /11/, die die Schlußfolgerungen aus den ΔG -Werten von Abb.2 bestätigen (Tabelle 2). Diese Messungen veranschaulichen, daß Stähle des Typs 304 bei 800°C durch stöchiometrisches (U,Pu)C nicht über 0,7 Gew.-% Kohlenstoff aufkarburiert werden können; der Gleichgewichtskohlenstoffgehalt wird eher darunter liegen. Eine Mischung aus Monokarbid und Sesquikarbid dagegen ist zur Aufkarburierung von Stahl in der Lage. Austenitische Stähle werden bei Kohlenstoffgehalten über 0,6 - 0,7 Gew.-% als unzulässig versprödet betrachtet /9/; diese Grenze erscheint allerdings ziemlich hoch. Die Kohlenstoffaktivität im Stahl wird durch die Aktivität der karbidischen Ausscheidung bestimmt. Die hier gemessene Aktivität wird die der Cr_{23}C_6 -Ausscheidungen sein.

*) Ein solcher Brennstoff ist jedoch aus Gründen einer höheren Schwellrate problematisch.

In den Abb.4 bis 8 /12/ werden die Wechselwirkungen zwischen einem austenitischen Stahl - einer französischen Version des Typs 304 L - und leicht überstöchiometrischem UC, das mit C14 dotiert wurde, gezeigt. Bei 750°C, nach einer Glühung von 750 h, sieht man auf dem metallographischen Schliffbild (Abb.4) noch praktisch nichts. Dicht an der Phasengrenze befindet sich eine schwache Wolke von Ausscheidungen. Die β -Autoradiographie (Abb.5) läßt jedoch deutlich eine Kohlenstoffdiffusion in den Stahl erkennen. Der Kohlenstoffgehalt ist noch nicht stark angestiegen. Die Empfindlichkeitsschwelle war bei dieser Aufnahme 15 ppm Kohlenstoff. Bei 850°C und einer Glühzeit von 500 h haben die Ausscheidungen merklich zugenommen, wie man anhand des Schliffbildes erkennt (Abb.6). Die β -Autoradiographie (Abb.7) verdeutlicht diesen Eindruck und läßt eine Diffusionszone über 0,25 mm erkennen. Bei 950°C und einer Glühzeit von 500 h werden die Reaktionen noch stärker. Man erkennt auf dem Schliffbild (Abb.8) eine zweiphasige Reaktionszone von ca. 100 μ und eine Ausscheidungszone von über 1 mm. Die beiden Phasen in der Reaktionszone sind Cr_{23}C_6 und UFe_2 . Die Ausscheidungen bestehen aus Cr_{23}C_6 . Dieses Reaktionsbild legt die Vermutung nahe, daß eine Reaktion gemäß



stattgefunden hat. Diese Reaktion ist thermodynamisch möglich /13/, wenn man die Aktivitäten von Fe und Cr im Stahl als 1 annimmt. Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der in der Literatur gefundenen Ergebnisse von Verträglichkeitsuntersuchungen. Man erkennt, daß die meisten Untersuchungen an Stählen vorgenommen wurden. Mit stöchiometrischem UC bzw. (U,Pu)C wird in direktem Kontakt eine erste Reaktion bei 800°C gefunden /14,15/, während an anderen Stellen /16,17/ bei 800°C und auch bei 900°C keine Reaktion festgestellt worden ist. Bei 1100°C allerdings findet in allen Fällen starke Reaktion statt /18,19/. Bei überstöchiometrischem UC bzw. (U,Pu)C sind die Verhältnisse bei direktem Kontakt genauso wenig eindeutig. Während z.T. erste Reaktionen schon bei 700°C gemeldet werden /17,20/, finden andere keine Reaktionen bis 900°C /20/. Bei Na-Bindung dagegen ist das Bild eindeutig. Schon bei relativ niederen Temperaturen werden übereinstimmend Reaktionseffekte beobachtet /9,21/. Mit unterstöchiometrischem UC bzw. (U,Pu)C werden Reaktionen bei direktem Kontakt ab 800°C berichtet; andere finden auch bei fast 900°C noch keine Reaktion /14/.

Bei Na-Bindung liegen die Verhältnisse ähnlich, d.h. es werden Reaktionen schon für 815°C angegeben /23/, während an anderer Stelle /9/ selbst bei 980°C noch keine Reaktion beobachtet worden ist.

Die wenigen Untersuchungen mit stabilisiertem unterstöchiometrischem UC deuten darauf hin, daß Fe-stabilisiertes Karbid etwas besser verträglich ist als unstabiliertes; Cr_{23}C_6 -stabilisiertes Karbid zeigte kein günstiges Verhalten /23/.

Das Incoloy 800 ist typisch für Eisenbasislegierungen mit über 20 Gew.-% Ni. Die Verträglichkeit dieser Hüllwerkstoffe ist etwas schlechter als die der Stähle. Ebenso zeigen die Nickelbasislegierungen ein schlechteres Verträglichkeitsverhalten mit UC als die Stähle.

Vanadinlegierungen mit Titan als hauptsächlichem Legierungselement zeigen schon bei 700°C Reaktionsmerkmale. Die Vanadinlegierungen mit Chrom als vorwiegendem Legierungspartner sind dagegen etwas besser verträglich.

Abb.9 vermittelt einen Eindruck über den Einfluß der Natrium-Bindung auf die Verträglichkeit. Hier ist von 0,5 mm dicken Stahlhüllen der Kohlenstoffgehalt gegen die Zeit und die Temperatur aufgetragen. Die ausgezogenen Linien geben die Aufkarburierung durch kohlenstoffgesättigtes Natrium wieder. Man kann daraus entnehmen, nach wieviel Stunden bei einer bestimmten Temperatur ein bestimmter Kohlenstoffgehalt in einer 0,5 mm starken Stahlhülle erreicht wird. Ein Gehalt von 0,6 Gew.-% C wird hier als die untere Grenze der Versprödung betrachtet.

Die Hochtemperaturmetalle Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram sind nicht in der Tabelle 3 mit aufgenommen, da sie als Hüllmaterialien nicht die Bedeutung haben wie Eisen- und Nickelbasislegierungen oder auch wie die Vanadinlegierungen. Niob und Tantal sind aus thermodynamischen Gründen nicht verträglich mit UC. Nennenswerte Reaktionen werden mit beiden jedoch erst ab etwa 1000°C festgestellt /24,25/. Auch Niob- und Tantallegierungsbestandteile in Legierungen sind nicht im gleichen Maße reaktiv wie z.B. Titan. Die Thermodynamik macht für Molybdän und Wolfram günstige Voraussagen, d.h. beide Metalle sollten mit stöchiometrischem UC verträglich sein. Geringe Reaktionen zwischen UC und Mo sind bei 1000°C gefunden worden, doch dürfte es sich dabei um überstöchiometrisches UC gehandelt haben. Um 1800°C findet zwischen UC und Mo eine Schmelz-

reaktion statt /26/. Von Wolfram wird behauptet, daß es unter 2300°C mit UC nicht reagiert /27/, von anderen wurde eine schnelle Reaktion bei 1800°C mit überstöchiometrischem UC festgestellt /28/.

Interessant ist noch das Verhalten von Zirkonium. Die thermodynamischen Voraussetzungen für eine Verträglichkeit mit UC sind für Zirkon zwar noch ungünstiger als für Titan, das tatsächliche Verträglichkeitsverhalten ist aber etwas besser bei Temperaturen unterhalb 1000°C /24/. Das gleiche dürfte auch für Zirkon immer als Legierungselement zutreffen.

5. Einflüsse auf das Verträglichkeitsverhalten

5.1 Einfluß von Sauerstoff

Es ist bekannt, daß UC und (U,Pu)C nicht ohne einen gewissen Anteil an Sauerstoff- und auch an Stickstoffverunreinigungen hergestellt werden können. Die Verunreinigungen liegen bei einer wirtschaftlichen Handhabung des UC bei einigen 1000 ppm Sauerstoff und einigen 100 ppm Stickstoff. Eingangs ist schon ausgeführt worden, daß UC Sauerstoff in beträchtlichen Mengen löst (maximal 17 - 18 At.-% Sauerstoff), bevor UO_2 auftritt. Die Löslichkeit von Stickstoff ist unbegrenzt. Während nun dem Stickstoff kein schädlicher Einfluß auf der Verträglichkeitsverhalten von UC nachgesagt wird, vermutet man, daß der Sauerstoff wegen der Bildung von CO eine Verschlechterung der Verträglichkeit mit sich bringen könnte. Grundsätzlich ist dazu zu sagen, daß für die Bildung von CO eine gewisse Kohlenstoffaktivität und auch Sauerstoffaktivität vorhanden sein muß. Der CO-Partialdruck ist proportional dem Produkt dieser beiden Aktivitäten.

$$p_{\text{CO}} \sim a_{\text{C}} \cdot p_{\text{O}_2}$$

Durch die Bildung von CO aufgrund vorhandener Aktivitäten in einem System wird das System thermodynamisch nicht reaktiver. Allerdings wird die Kinetik entscheidend geändert, da über die Gasphase ein Materietransport schneller vor sich geht als in der festen Phase. Somit kann das CO eine ähnliche Rolle wie das Natrium spielen.

Neben den besseren Transportmöglichkeiten, die das CO anbietet, wird noch dessen Bildung als besonders schädlich angesehen, weil dadurch freies Uran entstehen kann. Das Entstehen von freiem Uran durch Glühen von einphasigem $\text{U}(\text{C},\text{O})$

ist tatsächlich bei verhältnismäßig niederen Temperaturen beobachtet worden /29/.

Um die Möglichkeiten der Bildung von freiem Uran zu untersuchen, wollen wir die Aktivitätsverhältnisse im System U-C betrachten. Abb.10 ist eine etwas unübliche Darstellung des U-C-Phasendiagramms. Hier sind die Phasen als Funktion der Uranaktivität und der Temperatur dargestellt. Im Gegensatz zur üblichen Systemdarstellung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind hier die Zweiphasengebiete durch Linien wiedergegeben, während Einphasengebiete immer durch Bereiche dargestellt sind. So erkennt man deutlich den Abfall der Uranaktivität in der UC-Phase von der Phasengrenze U/UC bis hin zur Phasengrenze mit U_2C_3 . In ähnlicher Weise kann das Kohlenstoff-Aktivitäts-Diagramm gezeichnet werden. In Abb.11 ist die Kohlenstoffaktivität in den einzelnen Karbidphasen über der Temperatur aufgetragen. Eingezeichnet ist auch noch die Kohlenstoffaktivität einer Gasphase mit bestimmtem CO/CO_2 -Verhältnis. Andere feste CO/CO_2 -Verhältnisse verlaufen hierzu parallel. Gaszusammensetzungen mit konstanter Kohlenstoffaktivität wie etwa das Boudouard-Gleichgewicht werden natürlich durch horizontale Linien dargestellt. Wird zum ganzen System noch eine bestimmte Sauerstoffaktivität hinzugefügt - wie sie etwa durch die Anwesenheit von UO_2 gegeben ist - , dann erhält man an jedem Punkt des Systems einen bestimmten CO-Partial-Druck, der im Gleichgewicht mit den festen Phasen steht. In Abb.12 ist der CO-Druck über der Temperatur im System U-C-O bei Anwesenheit von Urandioxid bzw. metallischer Phase aufgetragen /30/. Der CO-Druck im Gleichgewicht mit metallischer Phase und UC- UO_2 ist sehr niedrig. Er liegt noch tiefer, wenn kein UO_2 mehr vorhanden ist und die Sauerstoff-Konzentration im UC unterhalb derjenigen im Gleichgewicht mit UO_2 liegt. Die in Abb.12 gezeichneten Verhältnisse stimmen durchaus mit der Wirklichkeit überein. In Abb.13 sind für das System U-C-O die Phasenverhältnisse bei $1700^\circ C$ in der hier interessierenden Ecke des Phasendreiecks dargestellt /5/. Die gemessenen CO-Partialdrucke sind in den einzelnen Feldern eingetragen. Mit zunehmender Kohlenstoff- und Sauerstoffaktivität nimmt der CO-Partialdruck zu. An der Phasengrenze zum freien Uran dagegen ist er kleiner als 0,1 Torr, wie es auch aus Abb.13 für $1700^\circ C$ zu erwarten war. Aufgrund der eben geschilderten Verhältnisse ist es denkbar, daß auch bei höheren Temperaturen unter Vakuumbedingungen kein freies Uran entsteht und zwar dann, wenn man von praktisch UO_2 -freiem UC mit geringen Anteilen an U_2C_3 oder UC_2 ausgeht. Der gelöste Sauerstoff im Monokarbid beträgt

dabei maximal etwa 3000 ppm. Durch das Glühen entweicht der überschüssige Kohlenstoff mit dem Sauerstoff in Form von CO bis kein U_2C_3 mehr vorhanden ist. Bei weiterer Abgabe von CO fällt nun die Sauerstoff- und die Kohlenstoffaktivität stark ab. Erreicht die Kohlenstoffaktivität diejenige, die der Phasengrenze zum freien Uran entspricht, dann beträgt der noch vorhandene Sauerstoffgehalt nur einen Bruchteil der maximalen Löslichkeit. Das gleiche gilt für den CO-Gleichgewichtsdruck. Entsprechend dem geringen Sauerstoffgehalt ist er nur ein Bruchteil des aus Abb.12 ersichtlichen Gleichgewichtsdruckes in Anwesenheit von UO_2 . Eine CO-Entweichung ist dann sehr unwahrscheinlich. Anders verhält es sich, wenn man einphasiges UC glüht, dessen Sauerstoffgehalt maximal 2,2 Gew.-% betragen kann. Der zugehörige CO-Gleichgewichtsdruck ist noch relativ hoch, so daß ein Entweichen von CO unter Bildung von freiem Uran hier durchaus möglich ist.

5.2 Einfluß der Bestrahlung

Im Reaktor herrschen nicht die gleichen Bedingungen wie bei einem Glühversuch. Hinzu kommen die Strahlung, die sich auf die Kinetik vor allem bei tieferen Temperaturen auswirken wird, dann die Spaltprodukte und deren Wechselwirkungen mit dem Brennstoff und der Hülle und - was wohl am kritischsten ist - der Temperaturgradient im Brennelementkern.

5.2.1 Wechselwirkung von Spaltprodukten mit dem Brennstoff

Über die Wechselwirkungen der Spaltprodukte mit dem Brennstoff berichtet H.Holleck in Beitrag III. Es sei nur kurz eine Aussage in der Diskussion über die Kohlenstoffbilanz während des Abbrandes erörtert, die zu einer mißverständlichen Vorstellung führen kann. Es handelt sich um die Aussage über die Möglichkeit der Änderung der Bilanz bei Anwesenheit von Sauerstoff. Es wurde vermutet, daß die Anwesenheit von Sauerstoff zu einer Verschlechterung des Verträglichkeitsverhaltens führen kann, wenn in dessen Gegenwart das Spaltprodukt Cer ein stabiles Monokarbid mit C-Defekt bilden kann und dadurch soviel Kohlenstoff übrigbleibt, daß PuC zu Pu_2C_3 aufkarburiert wird. Bei Abwesenheit von Sauerstoff dagegen entsteht das Cermonokarbid nicht, das Cer verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu Ce_2C_3 ; dadurch bleibt kein Kohlenstoff mehr übrig für die Aufkarburierung von UC oder PuC . Ich vertrete die Meinung, daß die Entstehung des Ce_2C_3

nicht von der Kohlenstoffbilanz und auch nicht davon abhängt, ob Cermonokarbid durch Sauerstoff stabilisiert wird oder nicht, sondern allein dadurch, ob die Kohlenstoffaktivität im System zur Bildung von Ce_2C_3 ausreicht oder nicht. Liegt die zur Bildung von Ce_2C_3 notwendige Aktivität tiefer als die für Pu_2C_3 , bildet sich in jedem Fall Ce_2C_3 , bevor sich Pu_2C_3 bildet. Der Unterschied bei einer Stabilisierung der Cermonokarbidphase gegenüber einer Nichtstabilisierung liegt darin, daß einmal die Kohlenstoffaktivität, die zur Bildung des Ce_2C_3 notwendig ist, derjenigen entspricht, die an der Phasengrenze $\text{Ce}/\text{Ce}_2\text{C}_3$ liegt und beim anderen Mal (d.h. bei Stabilisierung) derjenigen, die an der Phasengrenze $\text{CeC}/\text{Ce}_2\text{C}_3$ liegt. Das Problem besteht also in der Frage, wie der Sauerstoff in der Monokarbid- und der Sesquikarbidphase auf das Kohlenstoffpotential wirkt. Dafür gibt es 2 Möglichkeiten, die man an einem dreidimensionalen 3-Komponenten-Phasen-Diagramm erläutern könnte.

Zur Vereinfachung sei dies hier jedoch zunächst an dem 2-Komponentensystem Ce-C bzw. an einem 2-dimensionalen Schnitt des 3-Komponentensystems dargestellt. In Abb.14 ist der Aktivitätsverlauf des Kohlenstoffs im System Ce-C ohne Stabilisierung der Monokarbidphase schematisch aufgetragen (durchgezogene Linie). Findet im Zweiphasenfeld Ce- Ce_2C_3 eine Phasenaufspaltung statt - entsteht also die Monokarbidphase - dann muß der Kohlenstoffaktivitätsverlauf im Gebiet Ce-CeC unterhalb der Linie Ce- Ce_2C_3 liegen, sonst würde die Monokarbidphase bei steigender Kohlenstoffaktivität nicht vor dem Sesquikarbid gebildet werden. Mit der gleichen Überlegung in bezug auf die Ceraktivität kommt man zu dem Schluß, daß der Kohlenstoffaktivitätsverlauf im Gebiet CeC- Ce_2C_3 über der Linie Ce/ Ce_2C_3 liegen muß. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man die integrale freie Enthalpie über der Zusammensetzung aufträgt. Die Tangentschnittpunkte auf den Komponentenachsen geben das jeweilige chemische Potential bzw. die Aktivität an (Abb.15). Die Phasenaufspaltung, wie sie in den Abb.14 und 15 dargestellt ist, kann jedoch nur auf die Wirkung einer dritten Komponente, nämlich Sauerstoff, zurückgeführt werden. Ist die Wirkung des Sauerstoffs nun derart, daß sich der in Abb.15 eingezeichnete Rücken im 3-Komponentensystem mit zunehmendem Sauerstoffanteil über die Linie Ce/ Ce_2C_3 des 2-Komponentensystems Ce-C erhebt, dann kann die Kohlenstoffaktivität an der Phasengrenze $\text{Ce}(\text{C},\text{O})/\text{Ce}_2(\text{C},\text{O})_3$ über diejenige an der Phasengrenze $\text{Ce}/\text{Ce}_2\text{C}_3$ ansteigen und damit möglicherweise auch höher werden als diejenige an der Phasengrenze $\text{PuC}/\text{Pu}_2\text{C}_3$. Fällt dagegen der Rücken mit zunehmendem Sauerstoff-

gehalt ab oder bleibt in gleicher Höhe, dann steigt die Kohlenstoffaktivität an der Phasengrenze $Ce(C,O)/Ce_2(C,O)_3$ nicht an. Eine Aufkarburierung von PuC zu Pu_2C_3 ist dann nicht zu befürchten. Im letzten Fall wäre es nicht erforderlich, wegen möglicher CeC -Stabilisierung durch Sauerstoff den Sauerstoffgehalt im UC oder $(U,Pu)C$ mit niedrigem Wert zu spezifizieren. Im Gegenteil, es ist günstig, wenn ein Teil des während des Abbrands freiwerdenden Kohlenstoffs bei einem tieferen Potential gebunden wird.

5.2.2 Wechselwirkungen der Spaltprodukte mit der Hülle

In der Literatur wird nicht über Reaktionen von Spaltprodukten mit der Hülle in Zusammenhang mit karbidischen Brennstoffen berichtet. Ähnlich wie bei den oxidischen Brennstoffen werden jedoch auch hier die meisten Spaltprodukte, die zu Reaktionen mit der Hülle neigen könnten, im Brennstoff gebunden werden. Diesen Eindruck vermittelt auch der Beitrag III in diesem Bericht über die stofflichen Veränderungen beim Abbrand im Reaktor. Das Cäsium, das sich beim UO_2 als besonders reaktiv mit der Hülle erwies, hat wahrscheinlich im Zusammenhang mit karbidischem Brennstoff nicht den gleichen gefährlichen Einfluß auf die Hülle. Beim UO_2 ist es sehr wahrscheinlich ein Cäsiumchromat, ein Komplexoxid von Chrom und Cäsium, das als Reaktionsprodukt mit der Hülle auftritt. Die Bildung eines Komplexkarbides ähnlicher Art ist sehr unwahrscheinlich. Zur Bildung des Chromats ist die Sauerstoffaktivität im UC auch bei größeren Sauerstoffverunreinigungen zu niedrig. Detailliertere Aussagen können jedoch nur Experimente erbringen.

5.2.3 Einfluß des Temperaturgradienten

Unter den Einflüssen, die die besonderen Reaktorbedingungen auf das Verträglichkeitsverhalten haben, ist als besonders kritisch der sich im Brennstoff aufbauende Temperaturgradient anzusehen, wenn sich im System etwas Sauerstoff befindet und sich eine CO -Atmosphäre bilden kann, was praktisch immer der Fall ist. Da ein Ausgleich über die Gasphase erfolgen kann, wird sich im ganzen Brennelement das gleiche CO/CO_2 -Verhältnis einstellen. Nach Abb.11 fällt nun aber die Kohlenstoffaktivität eines bestimmten CO/CO_2 -Verhältnisses mit steigender Temperatur stark ab bzw. mit sinkender Temperatur erhöht sich die Kohlenstoffaktivität. In der heißen Zentralzone des Brennelementes, wo zudem die

Kohlenstoffaktivität der Bodenphase noch höher ist als am Rand, stellt sich ein hohes CO/CO_2 -Verhältnis ein. Das gleiche Verhältnis hat nun aber in den kälteren Randzonen eine größere Kohlenstoffaktivität. Diese ist wesentlich höher als die Kohlenstoffaktivität im Brennstoff der Randzone. Mit einer schnellen Aufkohlung der Randzone ist daher zu rechnen. Auf diese Weise kann auch bei Verwendung von stöchiometrischem UC in der Randzone überstöchiometrisches UC entstehen bzw. Reaktionen wie mit überstöchiometrischem UC stattfinden.

Auch ohne Anwesenheit von Sauerstoff würde bei einem Temperaturgradienten im UC ein schnellerer Kohlenstofftransport, allerdings nicht in dem Umfang wie über die Gasphase, an die Hülle erfolgen. Mit dem Temperaturgradienten entsteht ein Aktivitätsgradient im UC, und damit wird ein chemischer Diffusionskoeffizient wirksam, der wesentlich höher ist als der Selbstdiffusionskoeffizient von Kohlenstoff im UC.

6. Ergebnisse der Bestrahlungsuntersuchungen

Schlechte Ergebnisse bei Bestrahlungsuntersuchungen infolge Hüllschäden an Brennelementen lassen sich nicht unbedingt auf schlechtes Verträglichkeitsverhalten zurückführen. In der Mehrzahl der Fälle, wo Risse im Hüllmaterial festgestellt wurden, wird Schwellen die Ursache für das Versagen gewesen sein. Zum Beispiel wurden Brennelemente mit karbidischem Brennstoff und Stahlhüllungen bei He-Bindung mit gutem Erfolg bis zu Abbränden von 68 000 MWd/t getestet, auch unter schnellen Neutronen. Bei höheren Abbränden gingen die Brennelemente zu Bruch. Eine Niob-Umhüllung hat sich dagegen als etwas stabiler erwiesen /32/. Die Hüllmaterialtemperaturen lagen mit maximal 650°C meist unter denjenigen Temperaturen, die von out-of-pile-Verträglichkeitsuntersuchungen her als kritisch anzusehen sind. Allerdings dürften die Temperaturen an der Grenze Brennstoff-Hülle etwas höher anzusetzen und kaum zu definieren sein, insbesondere bei Versuchen ohne Na-Bindung. Inwieweit der im vorigen Abschnitt erwähnte, höhere C-Gehalt der Randzonen am Schaden etwa beteiligt gewesen ist, kann der Literatur nicht entnommen werden.

7. Ergebnisse eigener Untersuchungen

Vorläufige Ergebnisse über eigene Untersuchungen liegen vor für die Vanadinlegierungen

VTi5Nb20

VTi3Nb10Cr5

VTi5Cr2

VTi2Cr15

mit metallographisch einphasigem, geschmolzenem und zerkleinertem UC. Die Versuchstemperaturen lagen bei 750°C, 800°C, 850°C und 900°C mit Glühzeiten bis 144 h. Die niobhaltigen Legierungen zeigten schon bei 750°C Reaktions-
effekte, die als Niobanreicherungen in der Hülle sich bemerkbar machten. Diese Reaktion nahm jedoch auch bei höheren Temperaturen kein größeres Ausmaß an. Ab 800°C waren bei allen Legierungen Titananreicherungen an der Phasengrenze festzustellen, die mit der Temperatur und der Zeit deutlich zunahmen. Eine Urandiffusion in die Hülle konnte auch bei der höchsten Versuchstemperatur (900°C) nicht nachgewiesen werden. Bei der niedersten Versuchstemperatur (750°C) wurden Zugstäbe aus den gleichen Materialien in UC geglüht und anschließend einem Zerreiversuch unterworfen, um den Einfluß auf Festigkeit und Duktilität zu ermitteln. Die Materialien wiesen alle nach den Vertrglichkeitsglhungen eine höhere Festigkeit und eine wesentlich geringere Bruchdehnung auf. Es war also eine deutliche Versprödung eingetreten.

Bei unseren weiteren Verträglichkeitsuntersuchungen werden wir unser besonderes Augenmerk auf die Veränderungen der Festigkeitseigenschaften des Hüllwerkstoffes zur Bestimmung der Zeit-Temperatur-Vertrglichkeitsgrenzen richten.

Literatur

- /1/ PRICE, D.E., FACKELMANN, J.M., HEBEISEN, J.C., KOESTER, R.D., HOUSTON, M.D.: BMI-1900 (1968)
- /2/ GÖTZMANN, O.: Interner Bericht unveröffentlicht
- /3/ ANSELIN, F., DEAN, G., LORENZELLI, R., PASCARD, R.: Carbides in Nuclear Energy, Macmillan, London (1964), Vol.I, p.113
- /4/ WULLAERT, R.A., FACKELMANN, J.M., CHUEB, W.: BMI-1799 (1967)
- /5/ HENRY, J.L., PAULSON, D.L., BLICKENSCHORFER, R., KELLY, H.J.: BM-RJ-6968
- /6/ JACOBY, W.R., PALM, R.G., LATIMER, T.W.: Trans. Am. Nucl. Soc. 10 (1), 1967
- /7/ SCHERBL, D.: Diplomarbeit am Lehrstuhl für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe, 1969
- /8/ CHRISTENSEN, J.A.: HW-72031 (1963)
- /9/ ELKINS, P.: NAA-SR-7502 (1964)
- /10/ NICKEL, H., SAEGER, H.: J. Nucl. Mat. 28 (1968) 93
- /11/ HOLDEN, R.B., FUHRMANN, N.: Trans. Am. Nucl. Soc. 11 (2) 1968, p.511
- /12/ MOUCHNINO, M.: CEA-R 3353 (1967)
- /13/ DUTTA, S.K., WHITE, J.: Proc. Brit. Ceram. Soc. 7 (1967) 177
- /14/ POWERS, R.M., STRASSER, A.: Trans. Am. Nucl. Soc. 10 (2) 1967, p. 471
- /15/ LATIMER, T.W.: Trans. Am. Nucl. Soc. 11 (1) 1968, p. 99
- /16/ BATEY, W., BOLTON, K., DONALDSON, T.M., YAFES, G.: Carbides in Nuclear Energy, Macmillan, London (1964), Vol.1, p. 392
- /17/ LATIMER, T.W.: ANL-7299 (1966) p. 50
- /18/ LATIMER, T.W., WALTER, C.M., JACOBY, W.R.: ANL-7155 (1965) 25
- /19/ ANL-7105 (1965)
- /20/ BRADBURY, B.T., RUSSELL, L.E., WALDON, M.B.: ANL-7120 (1965) 328
- /21/ WEBB, B.A.: NAA-SR-6246 (1963)

- /22/ SHERIDAN, W., STRASSER, A.: NDA-2162-5 (1961)
- /23/ JORDAN, K.R., HERBST, R.J., PALM, R.G.: ANL-7120 (1965) 301
HERBST, R.J., JORDAN, K.R.: Trans. Am. Nucl. Soc. 9 (1) 1966 p. 17
- /24/ KATZ, S.: J. Nucl. Mat. 6 (2) 1962
- /25/ PHILIPPS, W.M. et al.: BMI-1441 (1960)
- /26/ CHUBB, W., KELLER, D.L.: BMI-1685 (1964) oder Carbides in Nuclear
Energy (1964) Vol. 1, p. 208
- /27/ DEG-Report 120 (R) U.K.A.E.A., 1960
- /28/ CARPENTER, F.D.: GA-2670 (1961)
- /29/ GORLE, F., TIMMERMANS, W., CASTEELS, F., VANGEEL, J., BRABERS, M.:
Thermodynamics of Nuclear Materials IAEA, Vienna, 1968, p. 481
- /30/ KNACKE, O., KRAHE, J., MÜLLER, F.: Z. Metallkunde, Bd. 58 (1967) 814
- /31/ CHUBB, W., GETZ, R.W., TOWNLEY, C.W.: J. Nucl. Mat. 13 (1964) 63
- /32/ SHAPIRO, M.M., STRASSER, A.A., CHERRY, B.H.: Trans. Am. Nucl. Soc. 11,
(1968) 518

Tabelle 1 Schmelzreaktionen in Systemen mit karbidischen Brennstoffen

| | Schmelzpunkt (°C) |
|-------------------|----------------------|
| $U_6Fe-UFe_2$ | 725 |
| UFe_2-Fe | 1080 |
| UC-Fe | 1117 |
| UC-Stahl | 1104 |
| UC- U_6Fe | 818 |
| UC- UFe_2-U_6Fe | 720 |
| Pu- Pu_6Fe | 410 |
| (U,Pu)C-Stahl | 1029 |
| $U_6Ni-U_7Ni_9$ | 740 |
| $U_2C_3-C-UNi_5$ | 1000 |
| Pu-PuNi | 475 |
| $Pu_2Ni_{17}-Ni$ | 1220 |
| UC-Cr | 1425 |
| UC-Cr $_{23}C_6$ | 1430 |

Tabelle 2 Kohlenstoffaktivität bei 800°C

| | Kohlenstoffaktivität (Graphit = 1) |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| $(U_{0,85}Pu_{0,15})_2 C$ einphasig | $2,3 \cdot 10^{-2}$ |
| Typ 304 Stahl mit 0,7 Gew.-% C | $3,5 \cdot 10^{-2}$ |
| MC + 14 Vol.-% M_2C_3 | $1,1 \cdot 10^{-1}$ |
| $(U_{0,85}Pu_{0,15})_2 C_3$ einphasig | $3,3 \cdot 10^{-1}$ |

Tabelle 3 Reaktionen von Hüllmaterialien mit karbidischen Brennstoffen (nach Literaturangaben)

Werte ohne Klammern: Temperaturen ($^{\circ}\text{C}$), bei denen Reaktionen beobachtet wurden.

Werte in Klammern: Temperaturen ($^{\circ}\text{C}$), bei denen keine Reaktionen beobachtet wurden.

| Brennstoff | Hüllmaterial | Austenitische Edelstähle | | Incoloy 800 | | Nickelbasis-Legierungen | VTi-Legierungen | VCr-Legierungen |
|--|--------------|------------------------------|----------------------|--------------|------------|--------------------------|-----------------|-----------------|
| | Kontakt | direkt | Na-Bindung | direkt | Na-Bindung | direkt | direkt | direkt |
| UC und (U,Pu)C | | 800, 1100 (800,815,900) | 1100 (600-1000) | 800 | | 700,800 (700) | 700 | 800 (800) |
| MC_{1+x} | | 750,850,950 (650,800,900) | 540-1000 | 800 (800) | 800 | 650,700,800 (593,800) | 700 | 800 (800) |
| MC_{1-x} | | 790,800,815 (760,800,870) | 815 (800,870,980) | | | 1000 | | |
| $\text{MC}_{1-x} + \text{Fe}$ | | (815) | | | | | | |
| $\text{MC}_{1-x} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ | | 815 (800) | 815 (800,830) | | | | | |

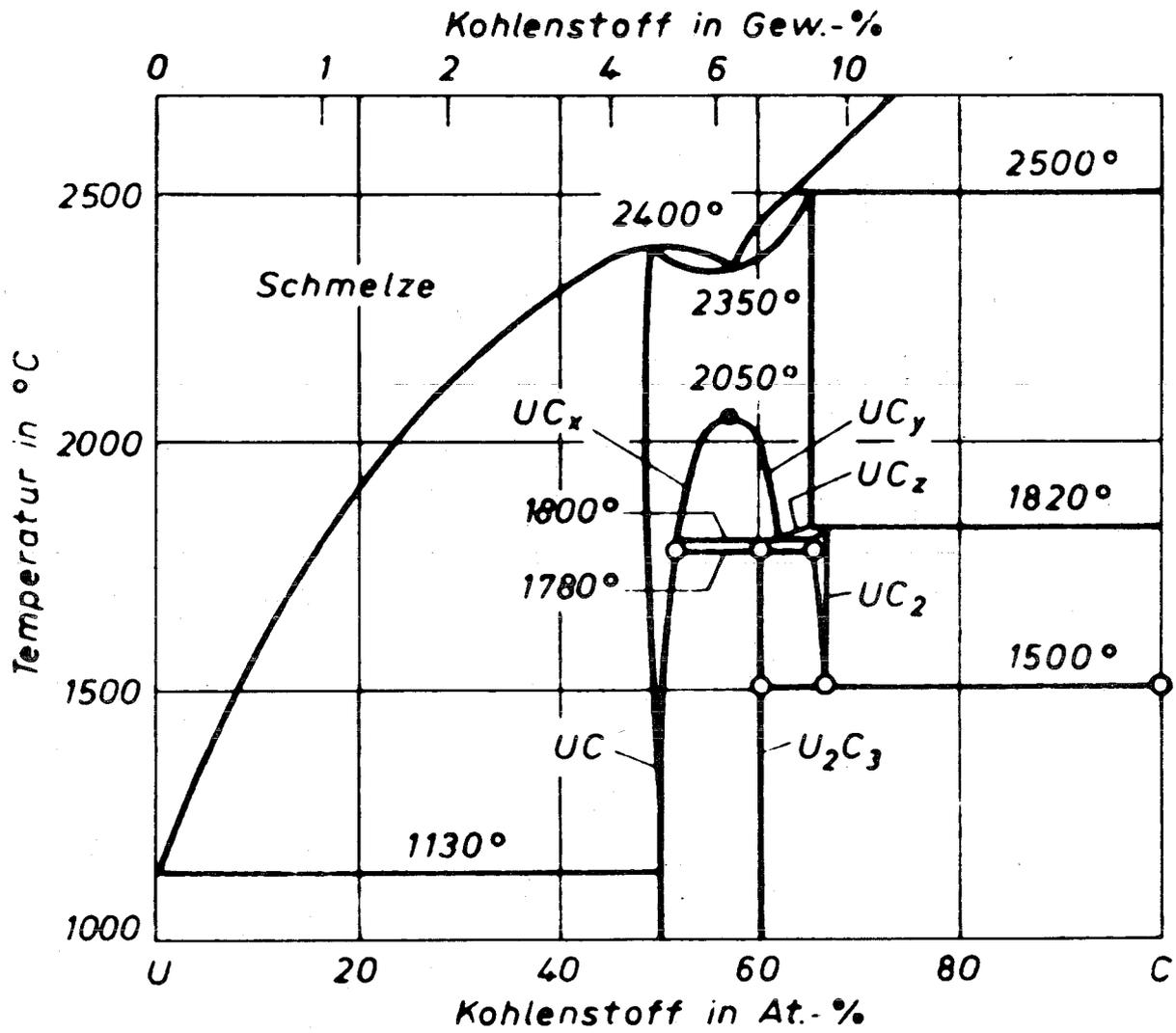
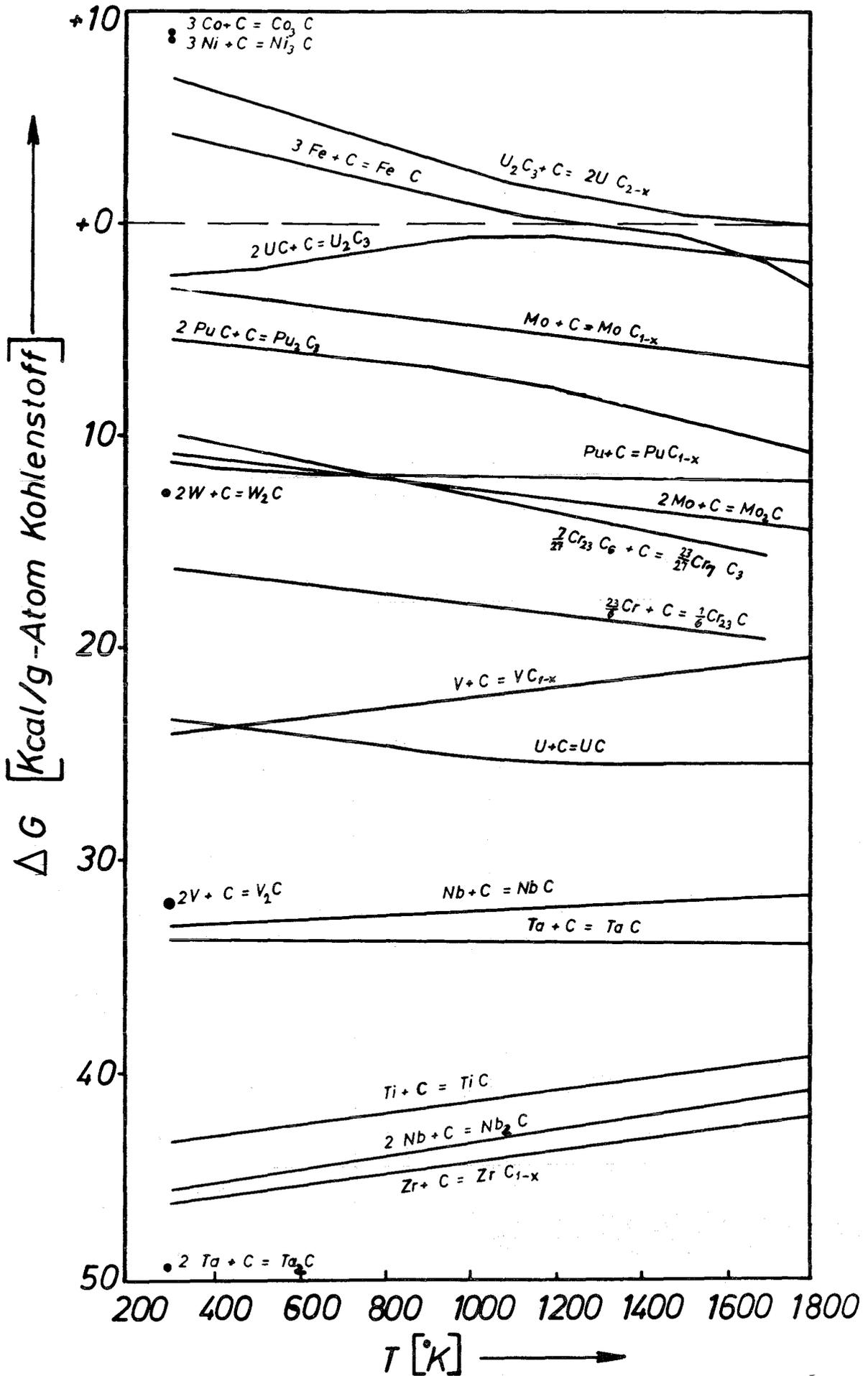


Abb.1 System Uran-Kohlenstoff /30/

Abb.2 ΔG -Werte von Karbiden

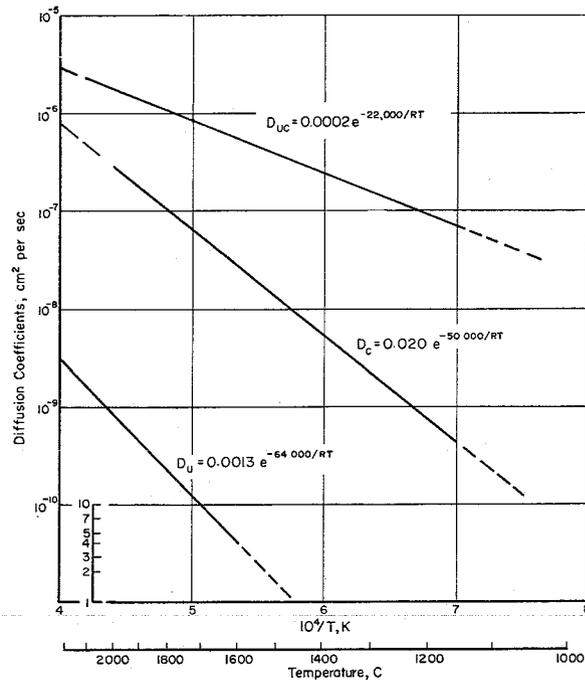
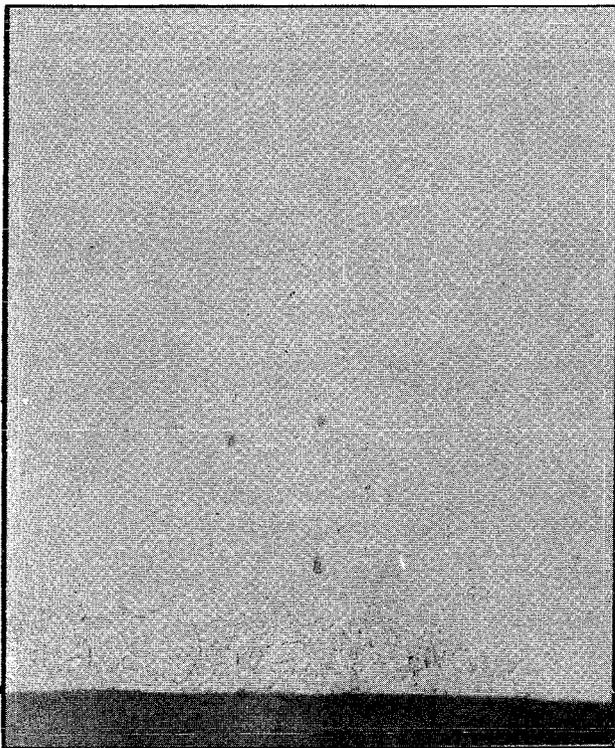
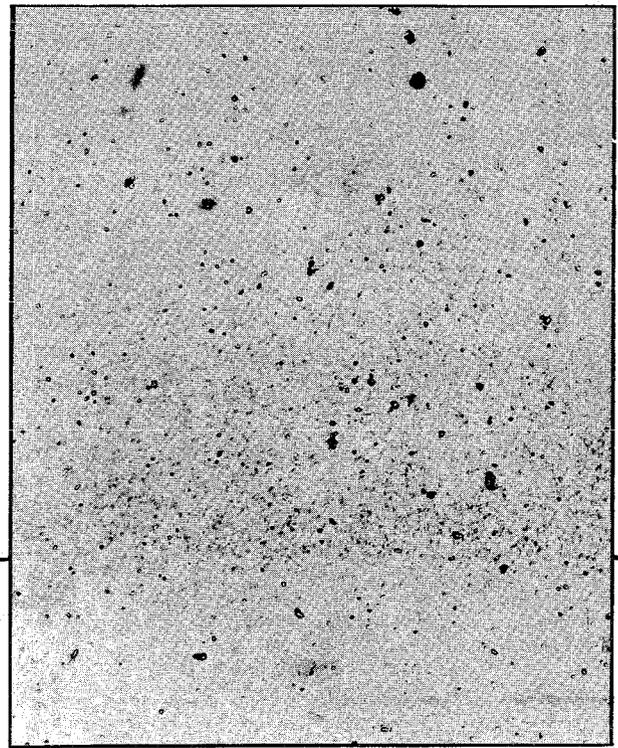


Abb.3 Diffusionskoeffizienten in UC /31/



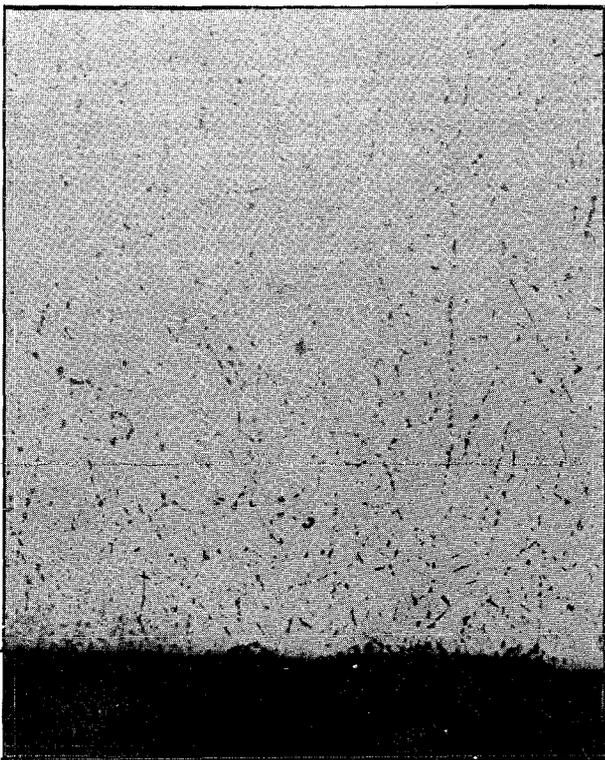
x 350

Abb.4 Stahl / (UPu)C, 750°C, 750 h, Schliffbild /12/



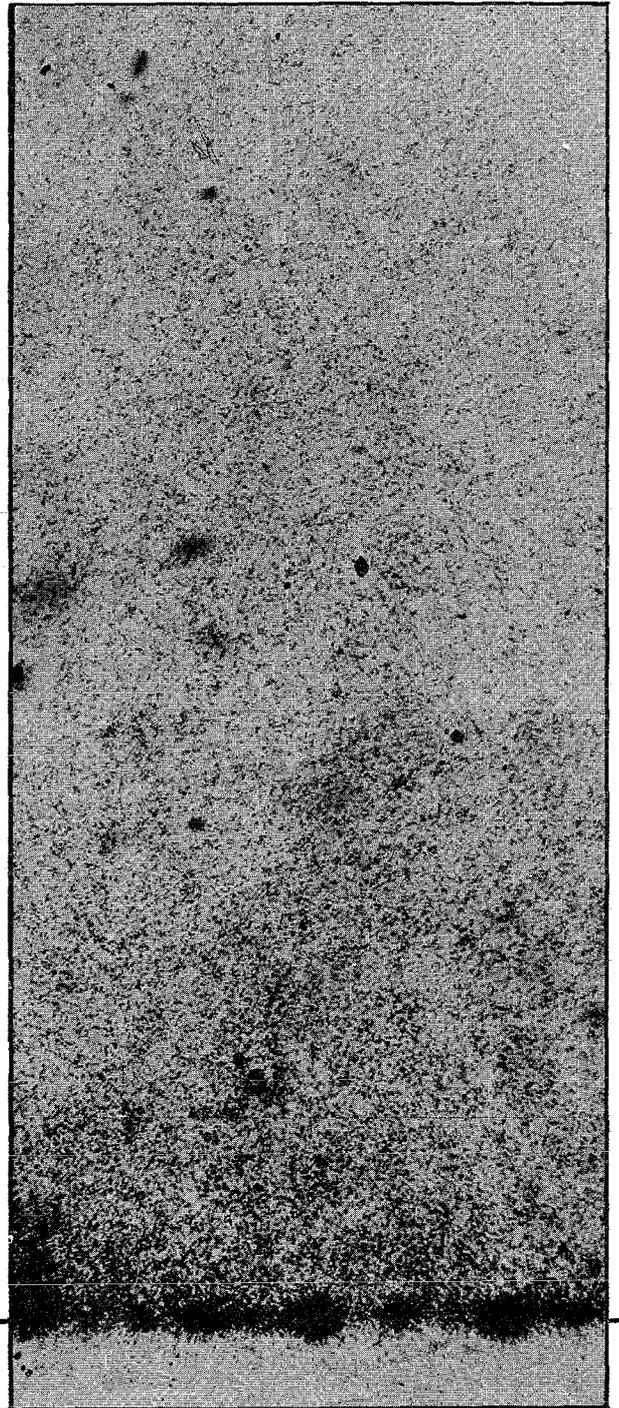
x 80

Abb.5 Stahl / (U,Pu)C, 750°C, 750 h, β -Autoradiographie /12/



x 350

Abb.6 Stahl / (U,Pu)C, 850°C, 500 h
Schliffbild /12/



x 80

Abb.7 Stahl / (U,Pu)C, 850°C, 500 h,
β-Autoradiographie /12/

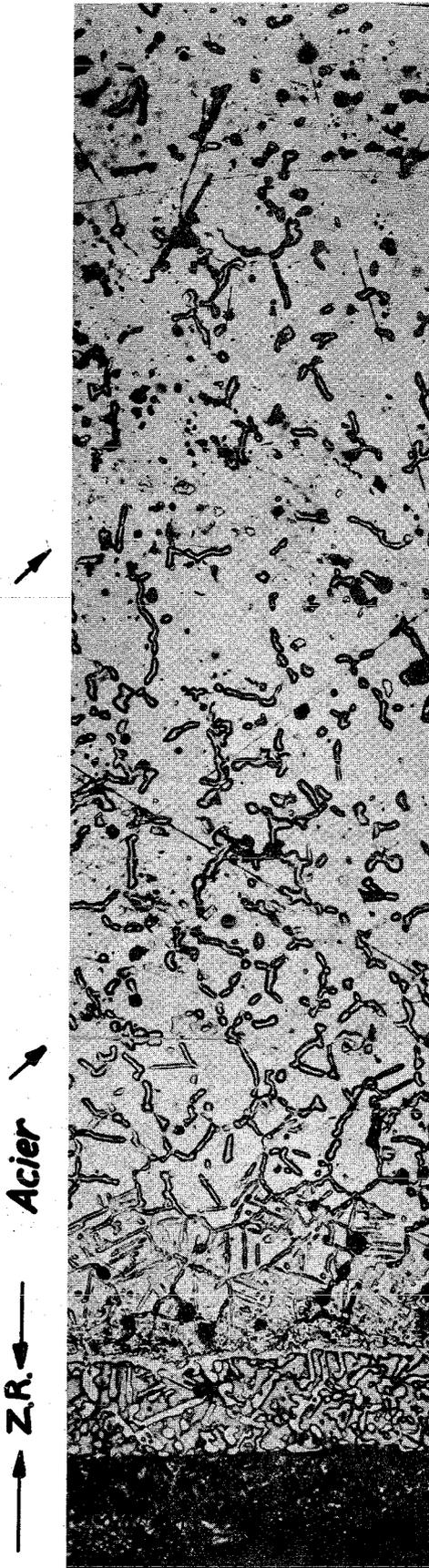


Figure 3 X 200 0,1mm

Abb.8 Stahl / (U,Pu)C, 950°C, 500 h, Schliffbild /12/

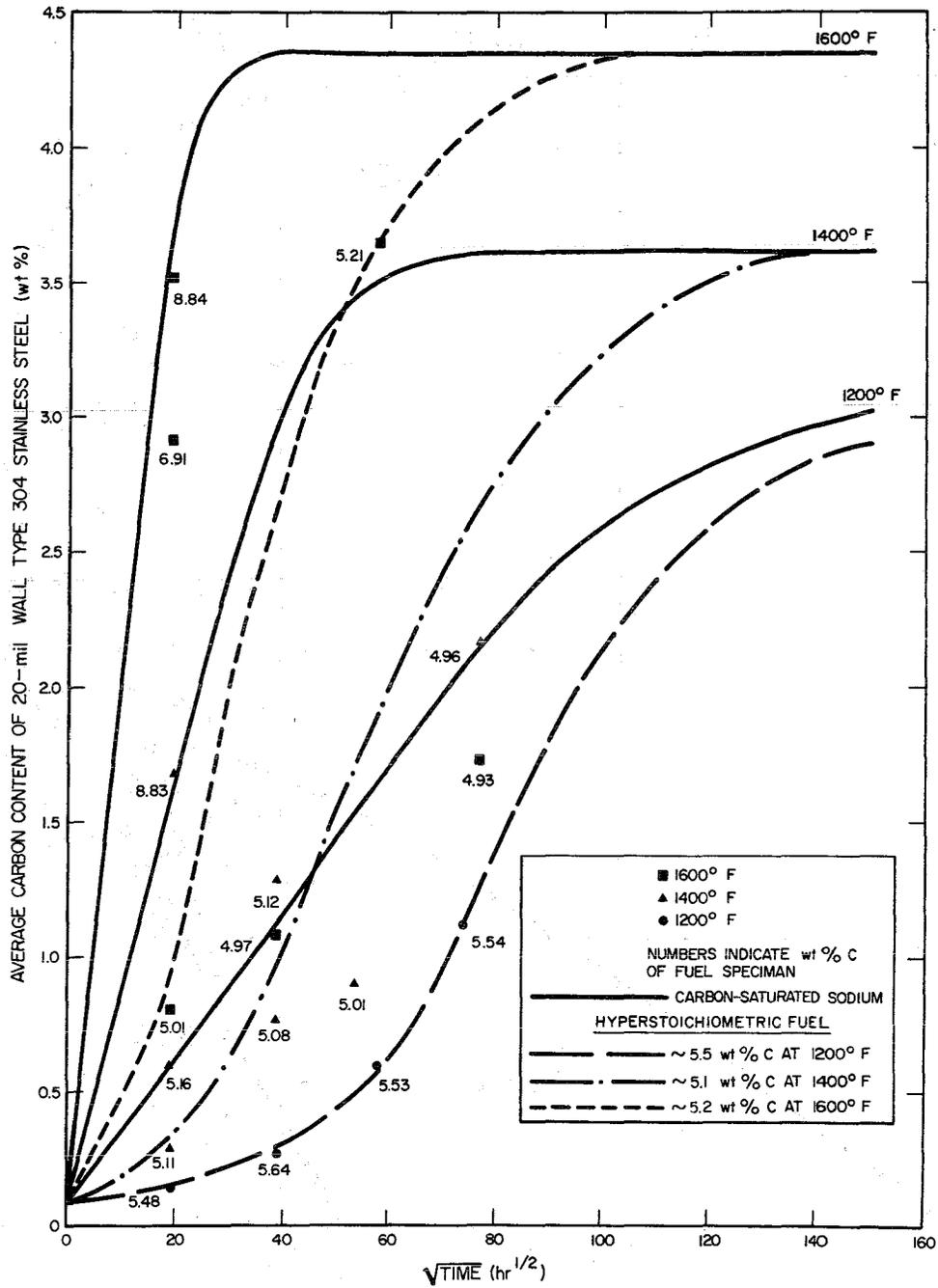


Abb.9 Kinetik der Aufkohlung von Stahl im Natrium /9/

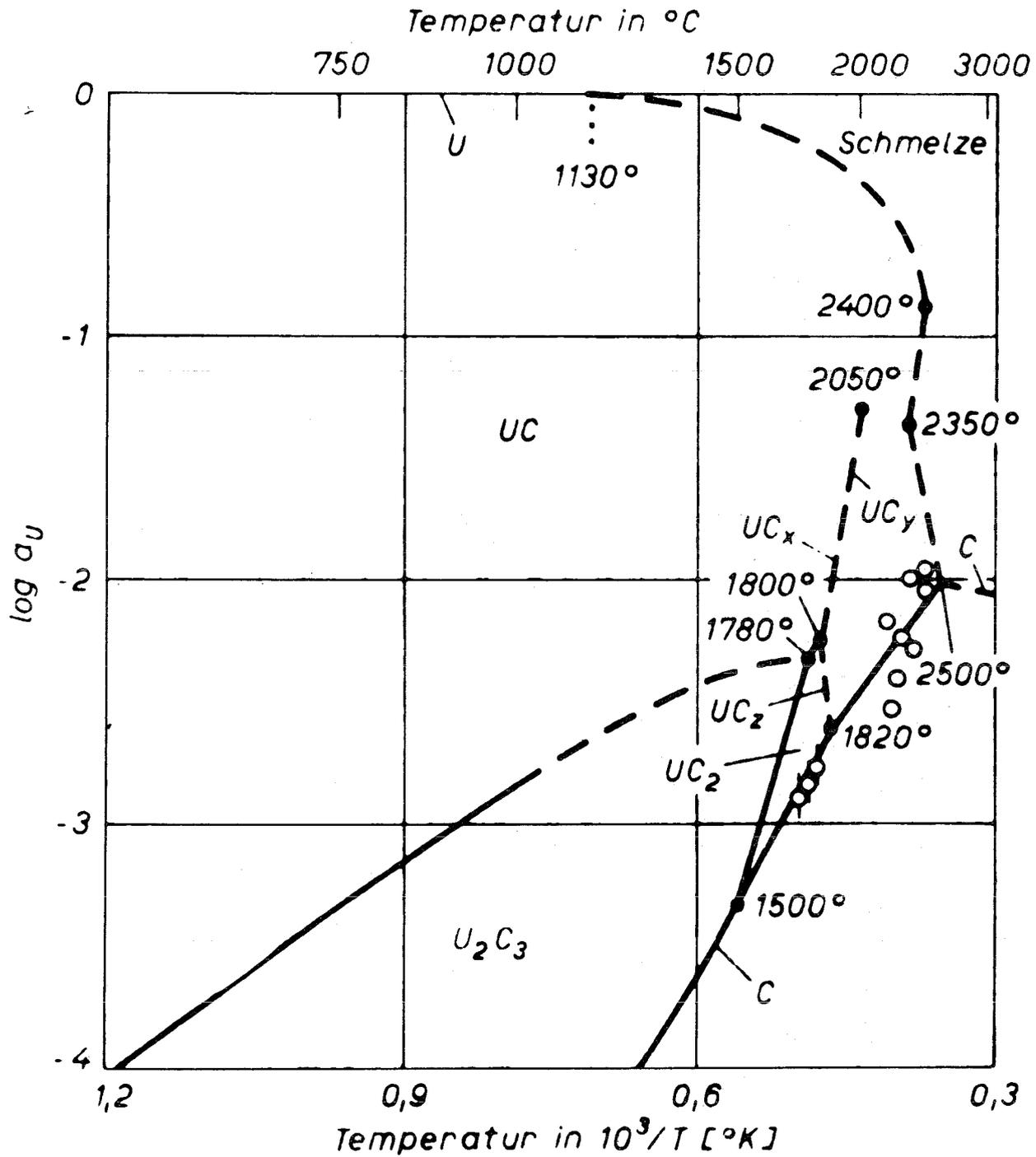


Abb.10 Uranaktivität in Abhängigkeit von der Temperatur im U-C-System /30/

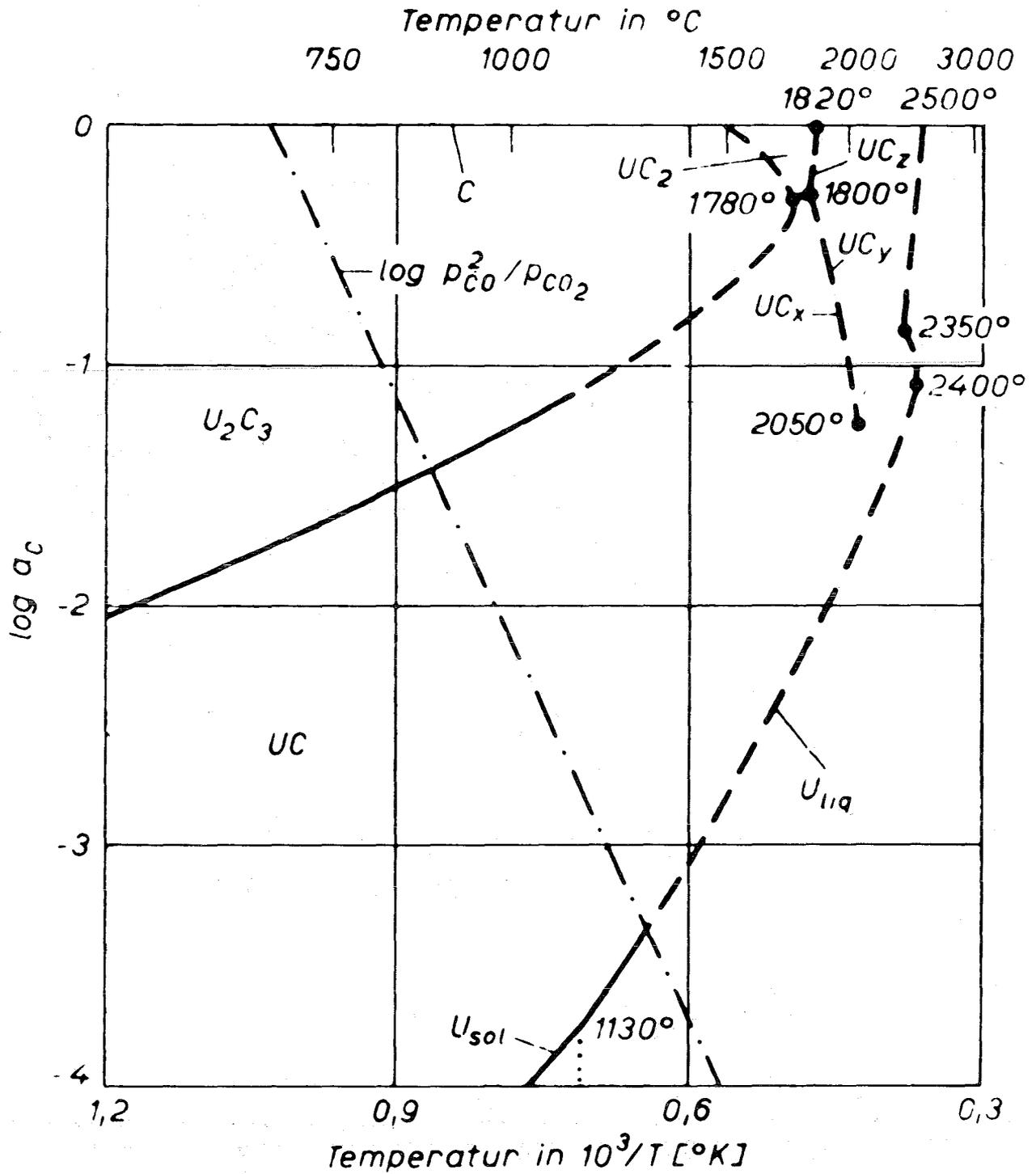


Abb.11 Kohlenstoffaktivität in Abhängigkeit von der Temperatur im U-C-System /30/

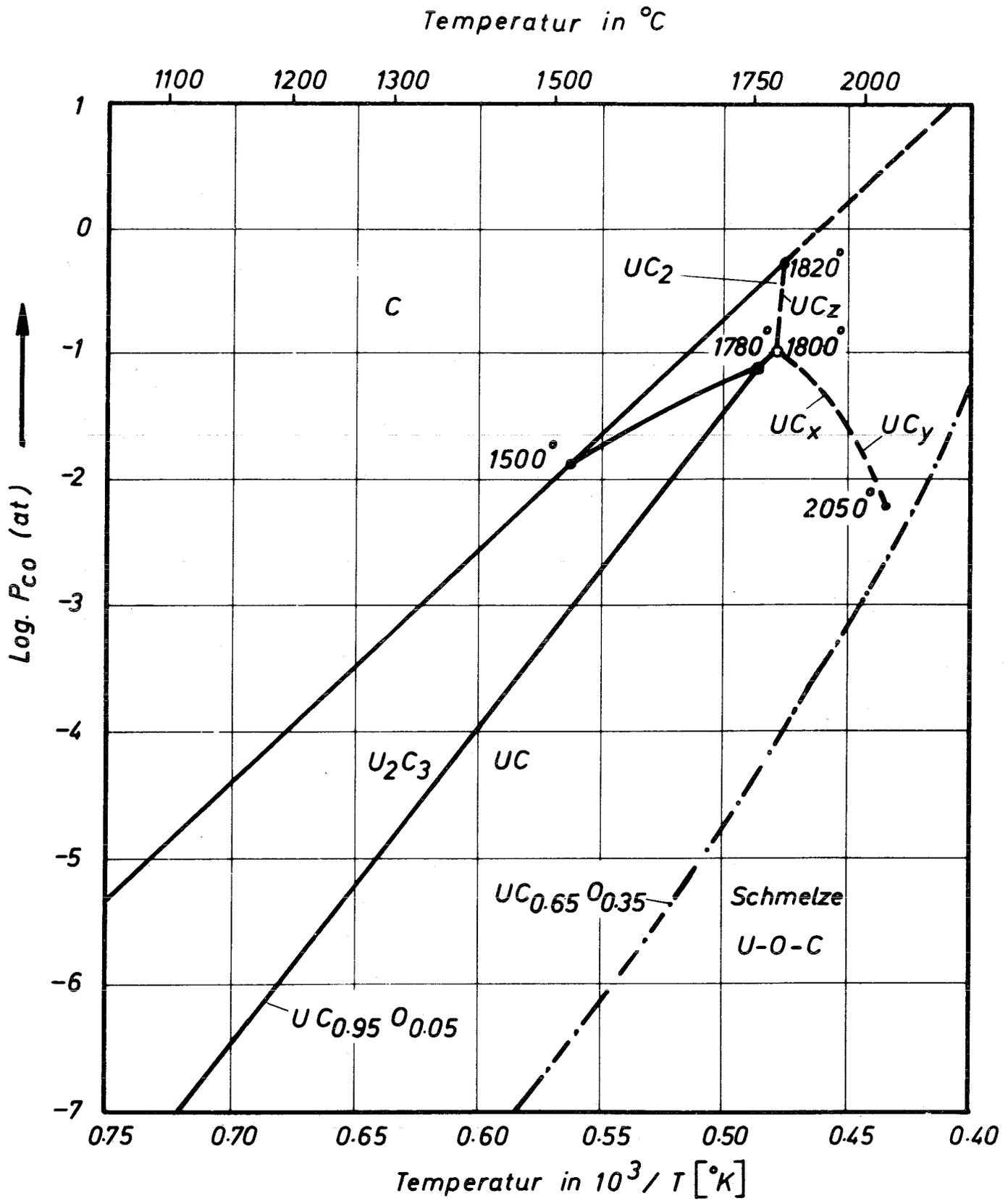


Abb.12 CO-Druck im System U-O-C bei Anwesenheit von UO_2 /30/

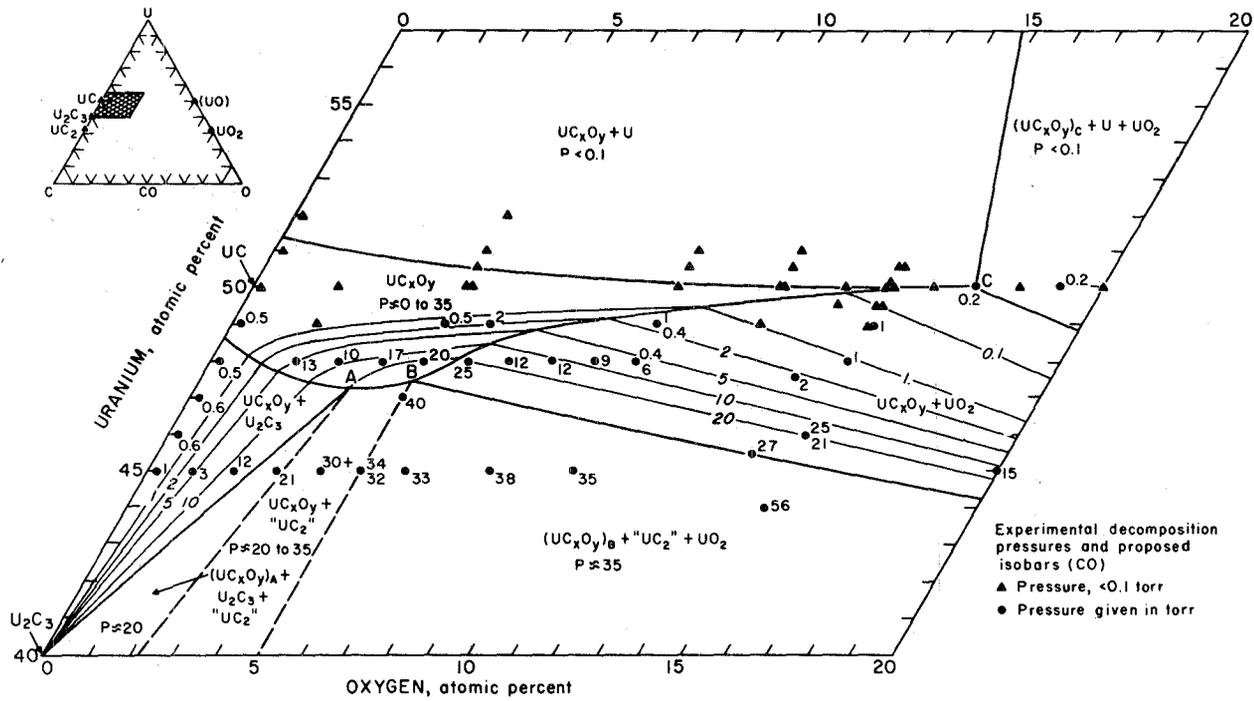


Abb.13 CO-Druck im System U-C-O bei 1700°C /5/

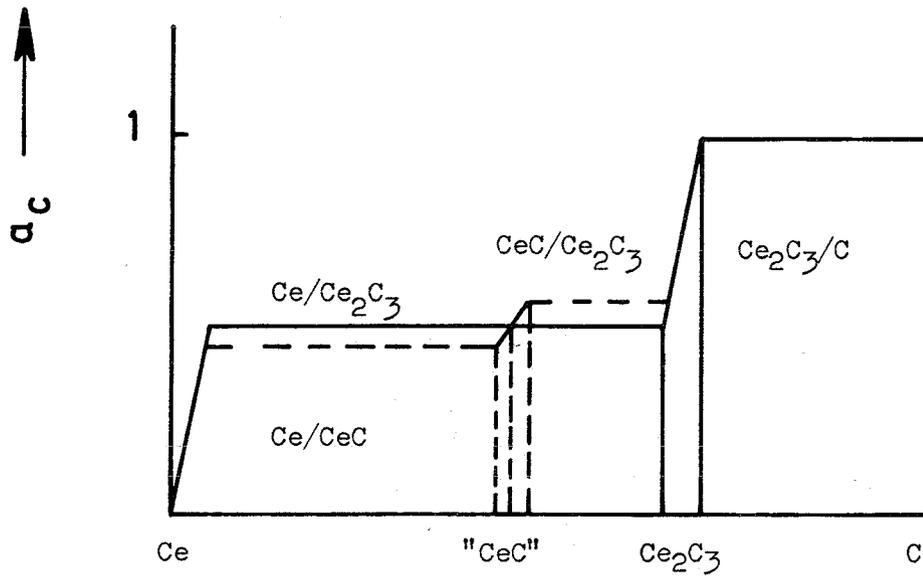


Abb.14 Kohlenstoffaktivität im System Ce-C (schematisch)

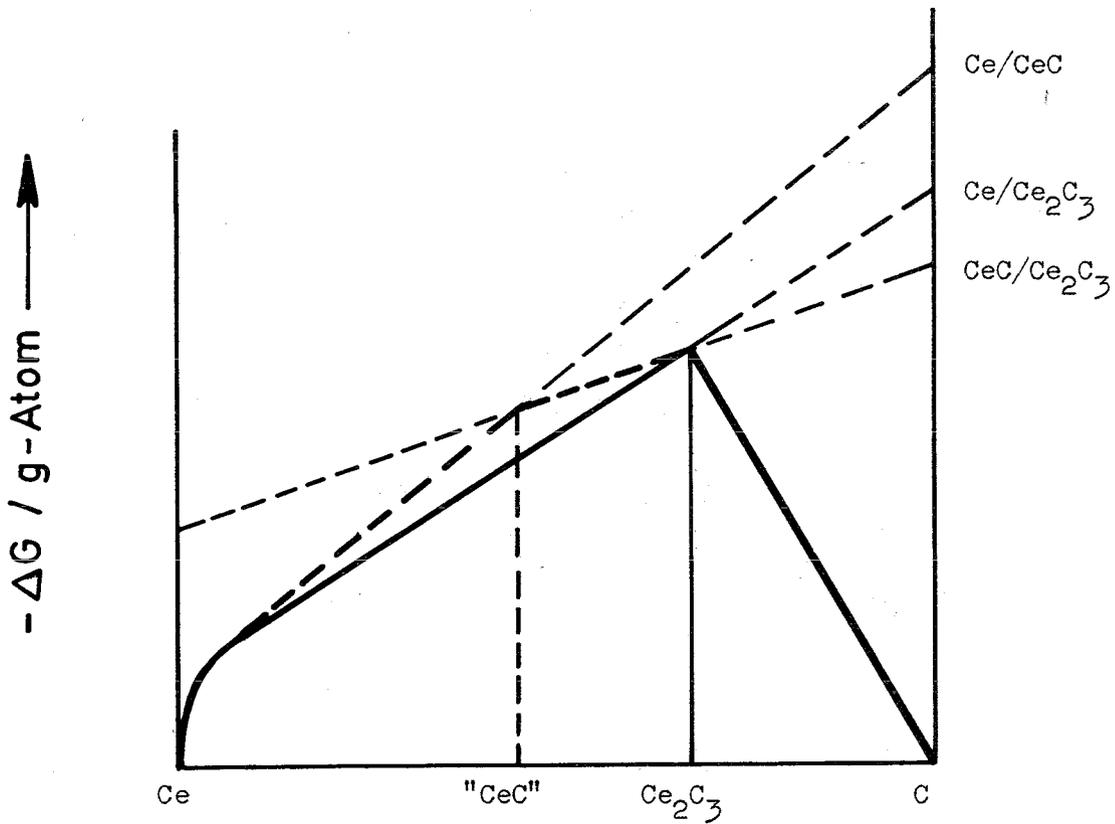


Abb.15 Integrale und partielle ΔG -Werte im System Ce-C (schematisch)

Diskussionsbeitrag von H.U. Borgstedt:Oxidation von karbidischem Kernbrennstoff in Natrium mit Oxid-Verunreinigungen

Zwischen dem Natrium und den karbidischen Kernbrennstoffen sind als mögliche Reaktionen nur solche mit gelösten Verunreinigungen im Natrium denkbar, da das Natrium selbst nur sehr wenig stabile Karbide bildet und daher mit dem UC oder PuC nicht reagiert. Es gilt die Frage zu prüfen, ob der leicht oxidierbare Brennstoff mit dem im Natrium gelösten Oxid unter den Bedingungen im Reaktor zu reagieren vermag. Es werden dazu die freien Enthalpien der Reaktionen (1) und (2) als Funktion der Konzentration des Oxids im Natrium bei Temperaturen von 600 und 800°C berechnet.



Für die Rechnungen werden Temperaturen gewählt, die im Bereich zwischen der Kühlmittel- und der Brennstofftemperatur liegen.

Für die Berechnung der freien Reaktionsenthalpien, die auf den Formelumsatz der Reaktionen (1) und (2) bezogen sind, werden die tabellierten Werte benutzt. Die anhängende Tabelle enthält auch Angaben über die Quellen der benutzten Werte.

Die Rechnungen sind in dem Punkt unsicher, daß über den chemischen Zustand des Kohlenstoffs, der nach den Gleichungen (1) und (2) frei wird, nichts bekannt ist. Daher ist offen, ob ein Enthalpiebeitrag einer energiereicheren Form des Kohlenstoffs berücksichtigt werden muß. Ein Fehler, der hierdurch entsteht, beeinflußt aber qualitativ die Schlüsse aus diesen Rechnungen nur wenig.

Bei der Berechnung der Abhängigkeit der freien Bildungsenthalpie des Na_2O von der Sauerstoffaktivität im Natrium wird wie in früheren Rechnungen /7/ die Formel von Tyzack /5/ benutzt:

$$\Delta G_1^\circ = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln a_{\text{Na}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{Sol}} \quad (3)$$

Die in Formel (3) eingesetzte Lösungswärme des Na_2O in Natrium, ΔH_{Sol} , wurde von Claxton entnommen /6/.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb.1 dargestellt. Danach ist mit Reaktionen nach Gleichung (1) und (2) bei 600 und 800°C schon in Natrium der höchsten erreichbaren Reinheit zu rechnen. Bei höheren Oxidkonzentrationen kann sogar CO auftreten, das zu einem erhöhten Kohlenstofftransport durch Natrium Anlaß geben dürfte.

Die Oxidation spielt keine Rolle bei Hüllschäden, da bei diesen thermische Reaktionen überwiegen. Bei der Technik der Natrium-Bindung zwischen Brennstoff und Hülle ist dann die Sauerstoffreaktion in erträglichem Maß zu halten, wenn für eine gute Reinigung des Natriums gesorgt ist.

Literatur:

- /1/ LEITNAKER, J.M.: Symp. on Thermodynamics of Nucl. Mat. with Emphasis on Solution Systems, IAEA, Wien 1967, SM-98/34
- /2/ BLANK, H.: Beitrag II in diesem Bericht
- /3/ HOLLECK, H.: Beitrag III in diesem Bericht
- /4/ RAND, M.H., MARKIN, T.L.: Symp. on Thermodynamics of Nucl. Mat. with Emphasis on Solution Systems, IAEA, Wien 1967, SM-98/28
- /5/ TYZACK, C.: "The Behaviour of Materials in Liquid Sodium", Advances in Materials, 3rd. and 4th sessions, 1964, 239-265
- /6/ CLAXTON, K.T.: J. Nucl. Energy 19 (1965) 849-889 und 21 (1967) 351-57
- /7/ BORGSTEDT, H.U., FREES, G.: KFK-Bericht 879 (1968)

Tabelle 1 Werte zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpie der Oxidation von UC und PuC durch Na_2O , gelöst in Natrium

| Verbindung | Freie Bildungsenthalpie bei | | Literaturangabe |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------|
| | 600°C (kcal/mol) | 800°C (kcal/mol) | |
| UC | - 25,0 | - 25,0 | /1,2,3/ |
| PuC | - 12,0 | - 12,0 | /2,3/ |
| UO_2 | - 222,7 | - 214,4 | /4/ |
| PuO_2 | - 212,3 | - 203,9 | /4/ |
| Na_2O , 50 ppm | - 78,9 | - 73,5 | /7/ |
| 10 ppm | - 81,7 | - 76,8 | /7/ |
| 1 ppm | - 85,7 | - 81,7 | /7/ |

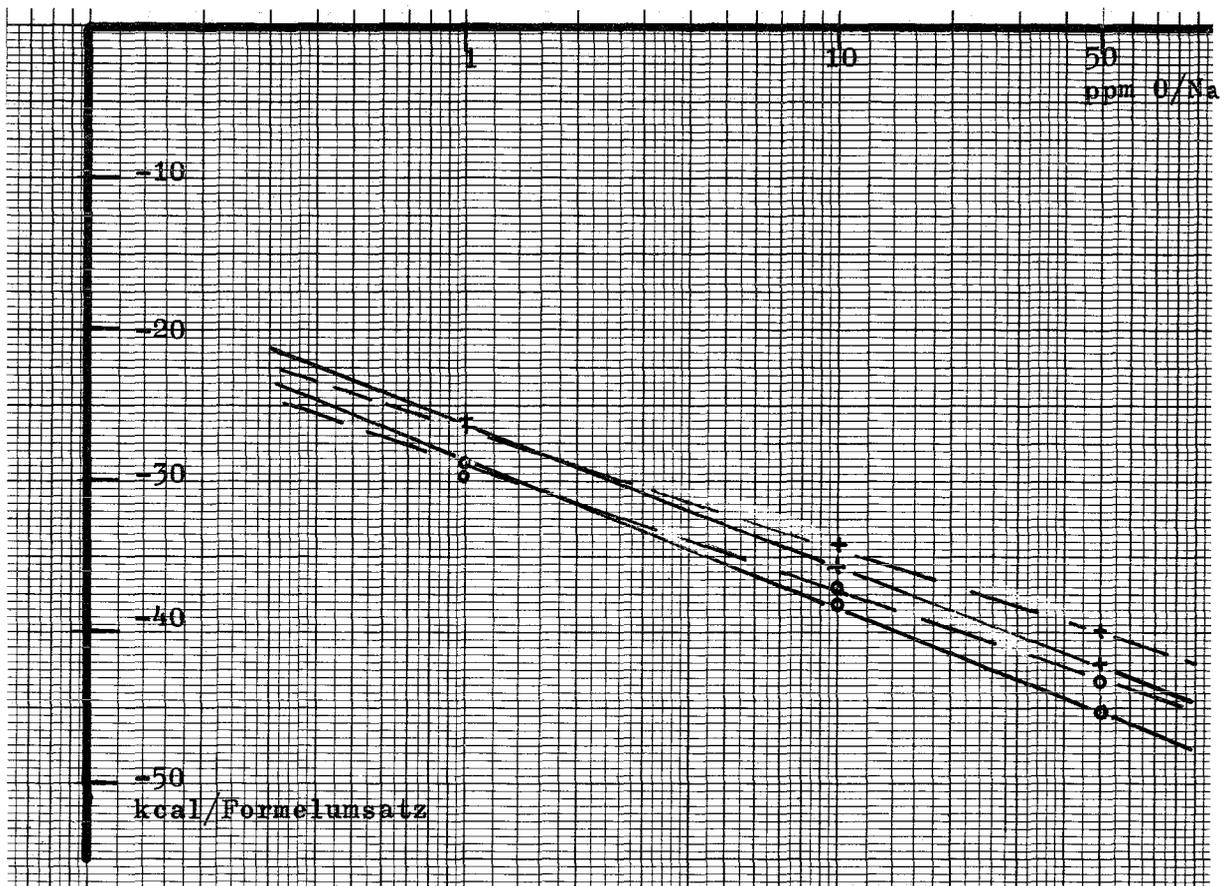


Abb.1 Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie der Oxidation von UC und PuC durch Na_2O in flüssigem Natrium nach Gleichung (1) und (2) von der Temperatur und der Oxidkonzentration im Bereich der Reaktorreinheit.

+++ bezieht sich auf UC
 ooo bezieht sich auf PuC
 durchgezogene Linien: 800°C
 gestrichelte Linien: 600°C

Diskussionsbeitrag von H. Holleck:Zum Einfluß des Sauerstoffs auf die Kohlenstoffbilanz

Grundsätzlich stimme ich mit den Ausführungen über den Einfluß des Sauerstoffs auf die Bildung höherer Karbide voll überein. Eine unterschiedliche Einschätzung des Verhaltens beruht nur darauf, daß O. Götzmann den in seinen Ausführungen explizit genannten ersten Fall, wonach die Kohlenstoffaktivität an der Phasengrenze $\text{Ce}(\text{C},\text{O})/\text{Ce}_2(\text{C},\text{O})_3$ höher liegt als diejenige an der Phasengrenze $\text{PuC}/\text{Pu}_2\text{C}_3$, in seiner Schlußfolgerung außer Acht läßt. Gerade dieser Fall wurde aber angesprochen. Thermodynamische Daten, die offensichtlich an einem Metalloid(möglicherweise O_2)-stabilisiertem "CeC" bestimmt wurden, lassen darauf schließen, daß dieser Fall eintreten kann. Daß andererseits die Kohlenstoffbilanz für die Entstehung höherer Karbide mit maßgeblich ist, liegt auf der Hand und soll hier nicht nochmals diskutiert werden. Es scheint mir auf jeden Fall verfrüht, die Notwendigkeit einer Spezifizierung des Sauerstoffgehalts im Hinblick auf das angesprochene Problem zu erörtern, bevor der Aufbau der Systeme (U,Pu) - Seltene Erden - C(O) bekannt ist.

Allgemeine Diskussion

1. Reaktionen zwischen Karbidbrennstoff und Natrium

Zu diesem Thema wurde von Dr. Borgstedt ein vorbereiteter Beitrag gebracht, siehe gesonderte Ausarbeitung. In der Diskussion wurde bemerkt, daß das CO, welches entsprechend den Reaktionsgleichungen entsteht, wohl nicht beständig sei, sondern sofort mit dem flüssigen Natrium reagiert.

2. Begriff "Stöchiometrie"

Es wurde darauf hingewiesen, daß die Bezeichnungen "unterstöchiometrisch" bzw. "überstöchiometrisch" streng genommen nur für das einphasige Produkt verwendet werden können.

3. Kohlenstoffbilanz im abgebrannten Karbidbrennstoff

Es erhob sich die Frage, ob die Spaltprodukte den bei der Spaltung frei werdenden Kohlenstoff voll in entsprechende Verbindungen aufnehmen oder ob sich ein Kohlenstoffüberschuß einstellt, der dann über höhere Karbide die Verträglichkeit weiter beeinträchtigen könnte. Für die wirkliche Kohlenstoffbilanz ist das Verhalten von Cer am wichtigsten. Es ist bisher nicht ganz klar, welche Verbindungstypen hierbei bevorzugt auftreten.

4. Definierte höhere Karbide

Nach den gängigen Vorstellungen ist für eine zunehmende Unverträglichkeit mehr das MC_2 als das M_2C_3 verantwortlich. Im Text des Beitrages wurde auf diesen Umstand näher eingegangen. In der tabellarischen Zusammenfassung der Versuchsergebnisse wurde auf diese Unterscheidung jedoch verzichtet, da die verfügbaren experimentellen Ergebnisse nicht einheitlich zugeordnet werden können.

5. C-Aktivität in Stählen

Zur Veranschaulichung der C-Aktivitätsverhältnisse wurde ein Stahl mit 0,7 Gew.% Kohlenstoff gewählt. Es wird damit nicht angenommen, daß aller Kohlenstoff im Stahl gelöst vorliegt. Ein Großteil wird in $Cr_{23}C_6$ -Ausschei-

dungen gebunden sein. Da bei einem Stahl mit bestimmtem Chromgehalt die Kohlenstoffaktivität ein Maß für die Menge des ausgeschiedenen Cr_{23}C_6 ist, kann sie auch als Maß für die Versprödung angesehen werden. Für die Stähle vom Typ 304 und 316 werden in der Verträglichkeitsliteratur 0,6 Gew.% C als Grenze der Stahlversprödung (aufgrund von Faltversuchen) angesehen.

6. Verträglichkeit mit V-Legierungen

Die Verträglichkeit von V-Ti-Legierungen nimmt mit steigendem Titangehalt ab. Legierungen mit 3 % Titan sind selbstverständlich verträglicher als solche mit 20 % Ti. Die Legierungen mit niederem Titangehalt, über die Ergebnisse berichtet wurden, hatten auch noch größere Zusätze von Chrom und verhielten sich demnach auch wie die V-Cr-Legierungen. Die betreffenden Ergebnisse wurden deshalb in der Tabelle auch unter den V-Cr-Legierungen aufgeführt.

7. Na-Bindung

Bei Na-Bindung zwischen Brennstoff und Hülle geht der Kohlenstofftransport ca. 10mal schneller vor sich, so daß der Angriff auf die Hülle entsprechend verstärkt ist.

8. Diffusionsbarrieren

Durch Diffusionsbarrieren könnte die Kohlenstoffwanderung vom Brennstoff zur Hülle entsprechend gehemmt werden. Nach bisherigen Untersuchungen eignen sich hierfür evt. NbC und ZrC, allerdings nur bei Temperaturen unterhalb 800°C.

IX. DAS VERHALTEN UNTER NEUTRONENBESTRAHLUNG

von

W. Dienst

Inhalt:

1. Bestrahlungsbedingungen
 2. Veränderung des Brennstoffgefüges
 3. Spaltgasfreigabe aus dem Brennstoff
 4. Schwellung des Brennstoffes
 - 4.1 Schwellrate bei unbehinderter Schwellung
 - 4.2 Schwellung unter Berührung mit dem Hüllrohr, Hüllrohrrisse
 - 4.3 Vergrößerung des Hüllrohr-Durchmessers
 5. Folgerungen
 6. Zusammenfassung
- Literatur
- Tabelle 1
- Abbildungen 1 bis 8
- Diskussion

In einem früheren Bericht /1/ wurde ein Überblick über das Bestrahlungsverhalten von UC und UN gegeben. Da sich inzwischen ein starkes Interesse am Einsatz von karbidischem Brennstoff in Schnellen Brütern ergeben hat, erscheint es notwendig, hier eine entsprechende zusammenfassende Darstellung über das Bestrahlungsverhalten von Uran-Plutonium-Karbid anzuschließen. Diesem Bericht liegen die bis 1968 veröffentlichten Bestrahlungsversuchsergebnisse an (U,Pu)C- und UC + PuC-Proben zugrunde. Zur Auffüllung lückenhafter Kenntnisse und für die grundsätzliche Betrachtung der Bestrahlungseffekte wurden jedoch auch Angaben über das Verhalten von UC herangezogen.

1. Bestrahlungsbedingungen

Eine ausführliche Darstellung der Auslegung und Durchführung der bisherigen Bestrahlungsversuche an Uran-Plutonium-Karbid-Stäben wird in einem besonderen Bericht gegeben /2/. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Bestrahlungsdaten nicht grundsätzlich von den früher für UC-Proben angegebenen Daten /1/ abweichen. Wesentliche Fortschritte im Sinne des Versuchszweckes ergaben sich durch bisher nicht erreichte Abbrände bis zu etwa $100\ 000\ \text{Mwd/t}^{+)$ /3/, durch Einsatz von vibrationsverdichtetem Karbid-Brennstoff /4,5,6/ und durch Bestrahlung im schnellen Neutronenfluß der Versuchsreaktoren EBR-II und DFR /4,5,6,7,8/.

Die spezifischen Stabileistungen der Proben unter Bestrahlung betragen 400 - 1000 W/cm und konzentrierten sich in letzter Zeit im Bereich von 800 - 1000 W/cm. Die Hülltemperaturen lagen bei 500 - 700°C, überwiegend aber zwischen 600 und 650°C. Die Brennstoffzentraltemperaturen schwankten zwischen 800 und 1800°C. Die Angabe einer für die Bestrahlungseffekte während der gesamten Versuchsdauer jeweils maßgebenden Zentraltemperatur ist schwierig, weil sich der Wärmewiderstand des Helium-Spaltens zwischen Brennstoff und Hülle durch die Brennstoffschwellung unter Bestrahlung schnell ändert (Abb.1). Wahrscheinlich lag diese charakteristische Zentraltemperatur höchstens bei 1400°C, meistens aber unterhalb dieses Wertes. Der U-Pu-Abbrand

⁺) Diese Angabe bedeutet stets Mwd/t (U+Pu)-Metall. Abbrand-Angaben in % bedeuten At.-% der (U+Pu)-Atome.

betrug meistens mindestens 20 000 MWd/t und erreichte im thermischen Neutronenfluß 114 000 MWd/t und im schnellen Neutronenfluß bisher 60 - 70 000 MWd/t /8/.

Die Brennstoffproben wurden als Tabletten mit einer Dichte von 91 - 97 % TD gesintert oder gegossen oder als Pulverschüttung auf 80 - 86 % TD vibrationsverdichtet. In letzter Zeit kamen auch gesinterte Tabletten mit herabgesetzter Dichte von etwa 85 % TD zum Einsatz /8/. Der Karbidbrennstoff hatte in allen technisch wesentlichen Fällen einen überstöchiometrischen Kohlenstoff-Äquivalent-Gehalt von etwa 4,9 - 5,2 Gew.-% (unter Berücksichtigung der Sauerstoff- und Stickstoffverunreinigung) und meistens einen Plutonium-Gehalt von 20 % (nur in wenigen Fällen 8 - 15 % /6,8a/). Das Plutoniumkarbid befand sich meistens mit dem Urankarbid in fester Lösung, wurde in einigen Fällen aber auch nur mechanisch zugemischt /4,5,9/. Die Brennstoff-Abmessungen der einzelnen Bestrahlungs-Stabproben betragen 5 - 8 mm Durchmesser x 25 - 100 mm Länge für Kleinproben bzw. 350 - 500 mm Länge für EBR-II- bzw. DFR-Stäbe.

Als Hüllmaterial fand überwiegend der hochwarmfeste rostfreie Stahl vom AISI-Typ 316 Verwendung, außerdem Typ 304, Incoloy-800, Hastelloy-X, Nimonic 90, V, V-20Ti, Nb, Nb-1Zr. Die Hülldicken betragen meistens 0,4 - 0,55 mm, bei den ersten Tabletten-Bestrahlungen im thermischen Fluß aber 0,9 mm /3/. Der Spalt zwischen Brennstoff und Hülle war bisher stets mit Helium gefüllt und hatte bei Bestrahlungsbeginn eine radiale Breite von 10 - 100 µm. Für Bestrahlungsversuche, bei denen hohe Abbrände vorgesehen sind, wurde meistens ein 60 - 75 µm breiter Spalt gewählt.

2. Veränderung des Brennstoffgefüges

Bei der folgenden Erörterung des Brennstoffverhaltens unter Bestrahlung kann bereits auf einige zusammenfassende Darstellungen von Bestrahlungsergebnissen zurückgegriffen werden /8,10,11,12/. Daher wird hier vor allem eine Diskussion der Folgerungen aus den bisherigen Bestrahlungsversuchen angestrebt, während die Wiedergabe von Einzelergebnissen auf charakteristische Daten und Zusammenhänge beschränkt bleiben soll.

Einen direkten Eindruck von den Bestrahlungseffekten im Brennstoff vermitteln die sichtbaren Gefügeänderungen. Diesen Änderungen sind jedoch im Karbidbrennstoff viel engere Grenzen gesetzt als im oxidischen Brennstoff, in dem sich unter Bestrahlung ausgeprägte Kornwachstumszonen bilden. Das beruht auf den viel niedrigeren Bestrahlungstemperaturen und -temperaturgefällen auf Grund der besseren Wärmeleitfähigkeit im Karbidbrennstoff. Die Wärmeleitfähigkeit bleibt unter Bestrahlung bei den üblichen Bestrahlungstemperaturen anscheinend unvermindert und betrug im Mittel für drei $U_{0,8}Pu_{0,2}C$ -Tabletten-Proben bei $700 - 1000^{\circ}C$ $0,046 \text{ cal/cm}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}C$ /3/. Mit einer Hüllinnenwand-Temperatur von $650^{\circ}C$, einer spezifischen Stableistung von 800 W/cm bei 6 mm Brennstoffdurchmesser und mit einem Spalt-Wärmeübergangskoeffizienten von $1 \text{ W/cm}^2\cdot^{\circ}C$ /3/ wird erst eine Brennstoff-Zentraltemperatur von $1400^{\circ}C$ erreicht, unterhalb deren nicht mit schnellen Kornwachstumsvorgängen zu rechnen ist. Wie früher berichtet wurde, fanden sich in UC bei Bestrahlungstemperaturen oberhalb $1300^{\circ}C$ erste Andeutungen eines Kornwachstums /1/.

Tatsächlich wurden in bestrahlten (U,Pu)C-Tabletten-Stäben bisher keine Änderungen der Korngröße oder -form beobachtet /12/. Das spricht für die im Abschnitt 1 ausgesprochene Vermutung, daß die für den größten Teil der Bestrahlungsdauer charakteristischen Zentraltemperaturen unterhalb $1400^{\circ}C$ gelegen hatten. Nur in einem vibrationsverdichteten (U,Pu)C-Stab mit relativ hoher Stableistung (max. 860 W/cm) zeigte sich ein starker Sintereffekt etwa im Bereich des halben Querschnittes (Abb.2, /4/). Das läßt sich ohne weiteres durch die (unbekannte) verminderte Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem tablettenförmigen Brennstoff erklären. Eine um den Faktor $1/2$ verkleinerte Wärmeleitfähigkeit in der Temperaturabschätzung im vorigen Absatz würde hier zu einer Zentraltemperatur von etwa $1800^{\circ}C$ führen.

Eine ausgeprägte plastische Verformung wurde an PuC-Teilchen in mechanisch gemischtem, vibrationsverdichtetem UC-PuC-Brennstoff nach hohem Abbrand von etwa 6% der schweren Atome im thermischen Neutronenfluß beobachtet /5,9,11,12/. Die PuC-Teilchen, die in diesem Fall bereits einen Abbrand von etwa 30% hatten, waren bei einer Brennstoffstab-Zentraltemperatur von nur $900 - 1000^{\circ}C$ weit - möglicherweise bis zur Ausbildung eines kontinuierlichen Netzes - in die Zwischenräume der UC-Teilchen hineingeschwollen. Es scheint offen geblieben zu sein, ob die Plastizität der PuC-Teilchen möglicherweise auf eine

starke Änderung des Kriechverhaltens durch den außerordentlich hohen Abbrand zurückzuführen ist. Der C-Gehalt der PuC-Teilchen spielte keine entscheidende Rolle; denn die ausgeprägte Plastizität wurde an PuC-Teilchen mit unter-und überstöchiometrischem C-Gehalt beobachtet.

Die wichtigste allgemeine Erscheinung der Gefügeänderung im Karbidbrennstoff unter den bisher angewendeten Bestrahlungsbedingungen ist die Bildung von Spaltgasblasen. Die Abhängigkeit dieses Prozesses von der Bestrahlungstemperatur und vom Abbrand, evt. auch von der Korngröße und der Zusammensetzung des Brennstoffes, ist kompliziert und läßt sich an Hand der bisher vorliegenden Bestrahlungsversuchsergebnisse nur in groben Umrissen überschauen. Danach bilden sich lichtmikroskopisch sichtbare Spaltgasporen ($d \approx 1 \mu\text{m}$) erst von $1000 - 1100^\circ\text{C}$ an aufwärts (Abb.3). Die räumliche Verteilung der Spaltgasblasen erscheint bei dieser Bestrahlungstemperatur und nach mäßigem Abbrand ($\approx 3 \%$) fast homogen. Mit steigender Bestrahlungstemperatur und steigendem Abbrand zeigt sich eine Tendenz zur bevorzugten Bildung großer Korngrenzenblasen (Abb.3). Möglicherweise stellt ein Abbrand von etwa 5% die kritische Grenze dar, jenseits deren bei Bestrahlungstemperaturen oberhalb 1000°C eine Vereinigung benachbarter Korngrenzenblasen einsetzt, die zur Korngrenzentrennung unter Bildung offener Porosität führen kann.

Die Beobachtung der im Monokarbid-Brennstoff eingelagerten höheren Karbide zeigt, daß sich die Phase MC_2 , die in U-Pu-Karbid nur in sehr kleinen Anteilen vorliegt, unter Bestrahlung auflöst. Dieser Vorgang ist vom UC her gut bekannt /1/. Die Phase M_2C_3 bleibt dagegen im allgemeinen erhalten und neigte nur in einem Fall zu einem Auflösungsprozess unter Bestrahlung, dessen Mechanismus ungeklärt blieb /7/.

Lichtmikroskopisch sichtbare Ausscheidungen fester Spaltprodukte deuteten sich bei den relativ niedrigen Bestrahlungstemperaturen in Karbidbrennstoffen bisher nur in sehr hoch abgebrannten PuC-Teilchen (nach ca. 30% Abbrand) an. Sie waren kugelförmig und schienen durch Kombination mit Spaltgasblasen auch deren Verteilung mitzubestimmen /11/. Auf eine beträchtliche Löslichkeit von Spaltprodukten im Karbidbrennstoff-Gitter deutet der bis zu einem Abbrand von 10% anhaltende Abfall der Gitterkonstanten im Verlauf der Bestrahlung hin. Er ist dem Abbrand etwa proportional mit einem Gefälle von $0,07 \%/ \%$ Abbrand /3/. Nach anderen Ergebnissen bei sehr niedrigem Abbrand (ca. $0,2 \%$) wurde ein viel stärkeres Gefälle der Gitterkonstanten mit Sättigungseffekt nach etwa 2% Abbrand vermutet /8a/.

3. Spaltgasfreigabe aus dem Brennstoff

Die anteilige Freigabe der in U-Pu-Karbidbrennstoff erzeugten Spaltgase erreichte für Proben hoher relativer Dichte ($>90\%$ TD) unter Bestrahlung bis zu etwa 5 % Abbrand nur Werte $\approx 1\%$ /12/. Bei einer Zentraltemperatur von etwa 850°C ergaben sich auch noch für Abbrände von 5 - 10 % Spaltgasfreigabewerte $< 1\%$ /13/. Dagegen wurde bei Brennstoffzentraltemperaturen $\approx 950^{\circ}\text{C}$ und einem Abbrand von 12 - 13 % eine Spaltgasfreigabe von 28 - 30 % gemessen /3/. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß bei Brennstoff-Bestrahlungstemperaturen oberhalb $900 - 1000^{\circ}\text{C}$ mit einer verstärkten Spaltgasfreigabe ($\geq 1\%$) zu rechnen ist, die aber frühestens nach einem Abbrand von 5 % einsetzt /13/. Diese Aussage zeigt eine enge Beziehung zu den früheren Feststellungen, daß sich erst von $1000 - 1100^{\circ}\text{C}$ an aufwärts größere Spaltgasblasen ($d \geq 1\ \mu\text{m}$) bilden, und daß sich die Spaltgasblasen in den Korngrenzen möglicherweise nach etwa 5 % Abbrand zu vereinigen beginnen.

Die Bestrahlungsversuchsergebnisse für U-Pu-Karbid hoher relativer Dichte ($>90\%$ TD) geben jedoch keinen Aufschluß über die Temperaturabhängigkeit der Spaltgasfreigabe bei Bestrahlungstemperaturen oberhalb $1000 - 1100^{\circ}\text{C}$. Daher soll hier darauf hingewiesen werden, daß an UC-Proben mit stöchiometrischem und leicht überstöchiometrischem C-Gehalt unter Bestrahlung bis zu Abbränden von 2 - 3 % bei Zentraltemperaturen von $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$ bereits Spaltgasfreigabewerte von 1 - 10 % gemessen wurden /1,13/. Weiterhin wurde die Spaltgasfreigabe für Zentraltemperaturen von 1500°C und 1700°C auf 5 - 20 % bzw. 10 - 30 % geschätzt /1/. Der Abbrand der UC-Proben in den zugrundeliegenden Bestrahlungsversuchen blieb stets unterhalb 5 %.

Die bisherigen Angaben bezogen sich auf Brennstoffgefüge mit relativ guter Spaltgasrückhaltung, d.h. auf gegossene oder optimal dicht gesinterte Proben mit mindestens stöchiometrischem C-Äquivalent-Gehalt. Eine Vergrößerung der Brennstoffporosität führt zu erhöhter Spaltgasfreigabe. So wurden an porösen Tabletten (ca. 85 % TD) und an vibrationsverdichteten Teilchen (80 - 86 % TD) aus U-Pu-Karbidbrennstoff nach 2 - 3 % Abbrand Spaltgasfreigabewerte von 4 % bzw. etwa 10 % gemessen /4/. Ein unterstöchiometrischer C-Äquivalent-Gehalt scheint die Spaltgasrückhaltung ebenfalls beträchtlich zu verschlechtern; dieser Effekt ist für Urankarbid gut bekannt /1/.

4. Schwellung des Brennstoffes

4.1 Schwellrate bei unbehinderter Schwellung

Die Schwellung von U-Pu-Karbid-Tabletten durch die Einlagerung von Spaltprodukten unter Bestrahlung wurde nur in wenigen Fällen direkt gemessen /3,7/ und entsprach einer Schwellrate von 1,5 - 2,0 %^{+) /% Abbrand bei Zentraltemperaturen von 1000 - 1200°C. Die mikroskopische Abschätzung der Volumenvergrößerung durch Spaltgasblasen nach 4 % Abbrand ergab in Brennstoffbereichen mit Bestrahlungstemperaturen von etwa 1000 und 1500°C Schwellraten (durch feste und gasförmige Spaltprodukte) von 2 % bzw. 3,5 % je % Abbrand /13/, wenn die anteilige Schwellrate durch feste Spaltprodukte und unsichtbare Spaltgasblasenkeime zu 1,5 %/% Abbrand angenommen wird /14/.}

Nach diesen Werten stimmt die Schwellung von (U,Pu)C bei Zentraltemperaturen bis zu 1000°C mit derjenigen von UC, etwa 1,7 %/% Abbrand /1/, praktisch überein. Bei Bestrahlungstemperaturen oberhalb 1000°C scheinen die an (U,Pu)C gemessenen Schwellraten dagegen deutlich unterhalb der für UC bekannten Werte zu liegen (Abb.4). Diese steigen bis auf etwa 5 %/% Abbrand bei einer Zentraltemperatur von 1300°C; für höhere Temperaturen liegen keine Messungen vor.

~~Die geringeren Schwellraten für (U,Pu)C lassen sich am ehesten dadurch erklären, daß sie an gesinterten Proben gemessen wurden. Diese hatten im allgemeinen eine viel kleinere Korngröße als gegossene Proben, wie sie meistens für die Bestrahlungsuntersuchungen an UC Verwendung fanden. Die gesinterten Proben neigen möglicherweise auf Grund ihrer höheren spezifischen Korngrenzfläche weniger zu einer Vereinigung von Spaltgasblasen in den Korngrenzen, die eine Korngrenzentrennung mit entsprechend großem Schwelleffekt zur Folge hat. Auch gesintertes UC hoher Dichte (93 % TD) zeigte in einem Bestrahlungsversuch deutlich geringere Schwellung als gegossenes UC (1,7 % gegenüber 3,5 % je % Abbrand nach einem Abbrand von 1,6 % /1/).~~

Es besteht dagegen kein Grund zu der Vermutung, daß die geringere Schwellung von (U,Pu)C gegenüber UC mit einer kleineren Wanderungsgeschwindigkeit der Spaltgasblasen im Bestrahlungstemperaturgefälle oder mit einer höheren Festigkeit des (U,Pu)C in der relativ kalten Außenzone des Brennstoffstabes zusammenhängt, die die Spaltgasblasenschwellung des heißeren Innenbereiches hemmt.

^{+) Die Schwellung ist stets als $\Delta V/V$ in Vol.-% angegeben.}

Diese Feststellung bezieht sich jedoch nur auf die innerkristallinen Brennstoffeigenschaften. Es ist durchaus vorstellbar, daß der Zusammenhalt der schwellungshemmenden Außenzone gegen Korngrenzenrisse in feinkörnigem gesintertem Brennstoff wesentlich besser ist als in grobkörnigem gegossenem.

4.2 Schwellung unter Berührung mit dem Hüllrohr, Hüllrohrrisse

Es ist sehr wichtig, den Einfluß der Hüllrohr-Festigkeit auf die Schwellung des Brennstoffstabes zu erwägen, weil es bei den (U,Pu)C-Bestrahlungen fast immer zur Berührung zwischen Brennstoff und Hülle mit entsprechender mechanischer Wechselwirkung kam. Einige Ergebnisse für UC-Proben mit sehr festen Hüllen (0,75 mm Nb-1Zr) zeigten, daß unter diesen Umständen nicht mit einer wesentlichen Verminderung der Spaltgasblasenschwellung zu rechnen ist /1/. Es bleibt zu klären, ob die durch den Schwellvorgang gespannte Hülle den Brennstoff veranlassen kann, in innere Hohlräume hineinzukriechen. Dann würde eine hinreichend feste Hülle die nach außen wirkende Schwellgeschwindigkeit von porösem Brennstoff vermindern. Eine Antwort auf diese Frage kann bisher nur durch Auswertung von Angaben über die Durchmesserergrößerung der Hüllrohre und die axiale Schwellung des Brennstoffes unter Bestrahlung gesucht werden. Die Zusammenhänge zwischen Abbrand, Porosität des Brennstoffes, Breite des Spaltes zwischen Brennstoff und Hülle und Kriechfestigkeit der Hülle sind jedoch so unübersichtlich, daß nur qualitative Aussagen möglich erscheinen.

Aus dem Auftreten von Hüllrissen an relativ vielen bestrahlten (U,Pu)C-Stabproben /3,6/ lassen sich zum Teil keine wesentlichen Schlüsse ziehen, weil bei den erreichten Abbränden der Vorrat an inneren Hohlräumen zwangsläufig durch die Schwellung des Brennstoffes erschöpft war. Daher mußte es zu einer Hülldehnung kommen, die in stark versprödeten Hüllrohren zur Rißbildung führt (Abb.5). Es ist bemerkenswert, daß nur Hüllrohre aus dem rostfreien Stahl AISI 316 und der Nickellegierung Nimonic 90 rissen, während Niob-Hüllen unter ähnlichen Bestrahlungsbedingungen - wahrscheinlich auf Grund höherer Bruchdehnung - rißfrei blieben.

Die Tatsache, daß es an DFR-Versuchsbrennstoffstäben mit axial durchbohrten Tabletten und einvibrierten Partikeln aus (U,Pu)C zu Hüllrissen kam, ehe der relativ große freie Volumenanteil (Schmierdichte ca. 83 % TD) durch die

Brennstoffschwellung ausgeschöpft war (Abb.6) /6/ zeigt, daß die Kriechgeschwindigkeit des Karbidbrennstoffes unter üblichen Bestrahlungsbedingungen nicht beliebig hoch ist. Sehr unregelmäßig verteilte, große Hohlräume sind für den schwellenden Brennstoff bei weitem nicht vollständig zugänglich. Andererseits deutet die verschiedene axiale Verlängerung von gesinterten und gegossenen (U,Pu)C-Proben mit 95 bzw. 98 % TD unter gleichen Bestrahlungsbedingungen (Abb.7) /6/ darauf hin, daß die Poren des gesinterten Brennstoffes möglicherweise zu einem großen Teil für die Schwellung in Anspruch genommen werden.

4.3 Vergrößerung des Hüllrohr-Durchmessers

Die Auswertung der Durchmesser-Vergrößerung an den bestrahlten Stabproben gestattet eine Überprüfung dieser Vermutungen und führt zu genaueren Aussagen. Der Auswertung liegt die aus /8/ entnommene Tabelle 1 zugrunde. Sie enthält jedoch zum Teil maximale Werte für Abbrand und Hülldurchmesser-Vergrößerung, die hier durch mittlere Werte ersetzt wurden.

In Abb.8 ist der Versuch einer möglichst sinngemäßen graphischen Darstellung des Auswertungsergebnisses wiedergegeben. Sie beinhaltet folgende Schritte:

1. Die Hülldurchmesser-Vergrößerung wurde in die relative Brennstoffdurchmesser-Vergrößerung $\delta D_{\text{Brennstoff}}$ umgerechnet. Es wurde angenommen, daß die relative Brennstoffvolumen-Vergrößerung $\delta V_{\text{Brennstoff}} = 3 \delta D_{\text{Brennstoff}}$ ist.
2. Da hier die Schwellung des Brennstoffes unter mechanischer Wechselwirkung mit der Hülle interessiert, wurde nur der Abbrand nach Berührung zwischen Brennstoff und Hülle $A - A_{\text{Spalt}}$ aufgetragen, wobei A_{Spalt} der Abbrandwert ist, bei dem der Spalt zwischen Brennstoff und Hülle gerade verschwindet. Die Schwellgeschwindigkeit, mit der der Spalt zwischen tablettenförmigem Brennstoff und Hülle geschlossen wird, ergab sich aus $\delta D_{\text{Brennstoff}} = 1/3 \delta V_{\text{Brennstoff}}$ unter Annahme folgender $\delta V_{\text{Brennstoff}}$ -Werte (s.o.):

| | | | |
|---|------|-----------|-------------|
| Zentraltemperatur \cong | 1050 | 1050-1400 | 1400-1600°C |
| $\delta V_{\text{Brennstoff}}/\text{Abbrand}$ | 1,7 | 2,5 | 3,5 %/‰ |

Für vibrationsverdichteten Brennstoff wurde sofortiger Kontakt mit der Hülle angenommen.

Die Eintragungen in Abb.8, die sich auf Brennstoffdurchmesser von 5 - 6 mm und Tabletten-Hüllrohr-Spalte von 20 - 75 μm (radial) beziehen, zeigen folgende Tendenzen:

- Vibrationsverdichteter Brennstoff

In einer schwachen Hülle (0,23 mm SS 304) ergibt sich ein $\delta V_{\text{Brennstoff}}$ das der unbehinderten Brennstoffschwellung entspricht (hier 1,7 %/‰ Abbrand für $T \leq 1000^\circ\text{C}$). Bei relativ hoher Brennstoffdichte (86 % TD) ergibt sich nur eine geringe vorlaufende Schwellung von etwa 1,5 % ohne Hülldehnung, d.h. unter Inanspruchnahme von Hohlräumen in der Brennstofffüllung.

In einer starken Hülle (0,4 - 0,5 mm SS 316) liegt $\delta V_{\text{Brennstoff}}$ deutlich unterhalb der Werte, die bei unbehinderter Brennstoffschwellung zu erwarten sind. Der Unterschuß, der hier etwa 0,7 %/‰ Abbrand beträgt, muß unter gleichzeitiger äußerer Schwellung von 1,3 %/‰ Abbrand in Hohlräumen der Brennstofffüllung aufgenommen werden. Dasselbe gilt für die vorlaufende Schwellung von 4 - 5 % ohne Hülldehnung. Es kann hier nicht entschieden werden, ob dieser größere Vorlauf (gegenüber den Proben mit schwachen Hüllen) auf der größeren Hüllfestigkeit oder der geringeren Brennstoffdichte (ca. 82 % TD) beruht.

Schließlich erscheint es sehr bemerkenswert, daß ein mechanisch gemischter UC-PuC-Brennstoff in einer starken Hülle (0,23 mm Nb-1Zr) nach relativ hohem Abbrand von 6,7 % nur eine unwesentliche äußere Schwellung zeigte. Wie bereits im Abschnitt 2 berichtet wurde, schwollen die PuC-Teilchen in die Zwischenräume der UC-Teilchen hinein.

- Tabletten-Brennstoff

Gesinterte Brennstofftabletten mit einer Dichte von etwa 95 % TD zeigten in einer starken Hülle (0,5 - 0,9 mm SS 316 oder Nb) $\delta V_{\text{Brennstoff}}$ -Werte, die mit etwa 1,3 %/‰ Abbrand deutlich unterhalb der unbehinderten Brennstoffschwellung (für die höheren Abbrände etwa 2 %/‰ Abbrand) lagen. Der Unterschuß von etwa 0,7 %/‰ Abbrand muß in inneren Hohlräumen der Brennstoffsäule aufgenommen werden. Es kann hier nicht entschieden werden, ob dabei nur die Sinterporen wirksam werden. Jedenfalls scheint eine zentrale Bohrung in den Brennstofftabletten keine Verminderung der äußeren Schwellung zu bringen.

Eine zusätzliche innere Schwellung von etwa 2 % ergibt sich bei Beginn der mechanischen Wechselwirkung zwischen Brennstofftabletten und Hülle. Sie verläuft - möglicherweise je nach Hüllfestigkeit - ohne wesentliche Hülldehnung oder unter anfänglicher Verminderung der Hülldehnungsgeschwindigkeit.

5. Folgerungen

Mit Rücksicht auf den geringen Umfang und die Uneinheitlichkeit der vorliegenden Bestrahlungserfahrungen mit Karbid-Brennstoff hohen Abbrandes müssen sich die Folgerungen aus diesem Bericht überwiegend auf die Kennzeichnung der entscheidenden Probleme beschränken, die zur experimentellen Untersuchung mit scharf gezielter Fragestellung anstehen. Es handelt sich in groben Zügen um die kritischen Bedingungen für einen möglichen Spaltgasausbruch über die Korngrenzen und um die Voraussetzungen und den Mechanismus für die Brennstoffschwellung in innere Hohlräume.

Im Abschnitt 3 wurde die Vermutung begründet, daß in gesintertem Karbidbrennstoff hoher Dichte bei Bestrahlungstemperaturen $T > 900 - 1000^{\circ}\text{C}$ und bei Abbränden $A > 5\%$ eine sprunghafte Erhöhung der Spaltgasfreigabe auftreten kann, die unterhalb dieser Werte $\leq 1\%$ bleibt. Möglicherweise läßt sich eine kritische $A = f(T)$ -Kurve angeben, oberhalb dieser praktisch mit 100%iger Spaltgasfreigabe zu rechnen ist. Entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Spaltgasblasenbeweglichkeit, des Spaltgasdruckes und der Korngrenzenfestigkeit müßten sich A und T auf dieser Kurve gegenläufig ändern. Bisher scheint nur bekannt zu sein, daß das Wertepaar 950°C , 8 % wahrscheinlich unterkritisch ist /6/, das Wertepaar 1100°C , 13 % dagegen stark überkritisch /3/.

Mit der Spaltgasfreigabe dürfte sich auch die Schwellrate des Brennstoffes ändern. Bisher hat sich ergeben, daß die Schwellrate vor einer sprunghaften Erhöhung der Spaltgasfreigabe für $T \leq 1000^{\circ}\text{C}$ 1,7 %/% Abbrand beträgt, für $T = 1200^{\circ}\text{C}$ wahrscheinlich bei etwa 2,5 %/% Abbrand liegt und für $T = 1500^{\circ}\text{C}$ zu 3,5 %/% Abbrand geschätzt werden kann /13,14/.

Die Zugänglichkeit der inneren Hohlräume im Brennstoff für die Schwellung durch Einlagerung von Spaltprodukten kann nach Abschnitt 4.3 vorläufig durch die folgenden Angaben beschrieben werden:

Das Hineinschwellen in die inneren Hohlräume erfordert im allgemeinen eine Kriechspannung des Hüllrohres, die bei 600°C und 6 mm Rohrdurchmesser für 0,23 mm (Hülldicke) SS 304 nicht gegeben ist, wohl aber für 0,5 mm SS 316.

In vibrationsverdichtetem Brennstoff steht ein Anteil freien Volumens zur Verfügung, der auf alle Fälle, d.h. unter sehr geringer Hüllspannung für die Schwellung zugänglich ist. Er scheint von der Brennstoffdichte abzuhängen und für hochverdichteten Brennstoff (z.B. 86 % TD) unwesentlich zu sein.

Von diesem Anteil abgesehen scheinen die Hohlräume in vibrationsverdichtetem und in gesintertem Brennstoff etwa in gleichem Maß zur Verminderung der äußeren Schwellung des Brennstoffstabes beizutragen. Die herabgesetzte Schwellrate beträgt noch $1/2$ bis $2/3$ des Wertes, der für unbehinderte Schwellung des Brennstoffes zu erwarten ist. Daher ist nach Erschöpfung des fast spannungsfrei zugänglichen freien Volumenanteiles in vibrationsverdichtetem Brennstoff bzw. nach Schließung des Spaltes zwischen Hülle und Tabletten-Brennstoff, d.h. nach spätestens 2 - 3 % Abbrand, mit einer Dehnung der Hülle durch die Brennstoffschwellung zu rechnen. Das gilt anscheinend nicht für mechanisch gemischten UC-PuC-Brennstoff, in dem die Schwellung der PuC-Teilchen die Hohlräume der Brennstoffpackung möglicherweise voll erschöpft, ehe sie zur äußeren Schwellung des Brennstoffstabes beiträgt.

Der nur partielle Abbau der Schwellung von homogenem (U,Pu)C-Brennstoff durch innere Hohlräume dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich bei der durch die Hüllfestigkeit begrenzten Schwellspannung in der Umgebung der Brennstoffporen Kriechgeschwindigkeiten ergeben, mit denen nur die Schwellung der unmittelbar benachbarten Gefügekörner in die Poren geleitet werden kann. Das bedeutet, daß die Verminderung der äußeren Schwellung durch Verwendung von porösem Karbidbrennstoff wahrscheinlich nicht nur von der Hüllfestigkeit, sondern auch in empfindlicher Weise von der Porengröße und -verteilung abhängt.

Die hohe Bestrahlungsplastizität der PuC-Teilchen in einer Mischung mit UC-Teilchen scheint nicht durch hohen Abbrand, d.h. durch Einlagerung relativ großer Spaltproduktmengen bedingt zu sein. Andernfalls wäre im Gegensatz zu Abb.8 (UC-PuC, vibr., 0,23 mm Nb-1Zr) eine deutliche äußere Schwellung des Brennstoffstabes zu Beginn der Bestrahlung zu erwarten. Auch die hohe Abbrandgeschwindigkeit in den PuC-Teilchen dürfte für deren Plastizität keine Rolle spielen. Denn nach theoretischen Betrachtungen über das Kriechen von UO_2 unter Bestrahlung /15/, die im wesentlichen auf Karbidbrennstoff übertragen werden können, ändert sich in dem betroffenen Brennstofftemperaturbereich die bestrahlungsbedingte Kriechgeschwindigkeit ebenso wie die Schwellgeschwindigkeit des Brennstoffes näherungsweise proportional mit der Abbrandgeschwindigkeit. Dadurch bleibt das Verhältnis zwischen Schwell- und Kriechgeschwindigkeit bei Änderung der Abbrandgeschwindigkeit unverändert.

Die Frage, ob die hohe Kriechgeschwindigkeit der PuC-Teilchen bei einer mittleren (durch Mittelung der Leistungsdichte über UC- und PuC-Teilchen berechneten) Zentraltemperatur unterhalb 1000°C rein thermisch bedingt sein kann, muß offen bleiben, solange keine Ergebnisse von Kriechversuchen an PuC vorliegen.

Im übrigen hängt die technische Bedeutung einer hohen PuC-Plastizität unter Bestrahlung für eine mögliche Verminderung der äußeren Schwellung von Brennstäben entscheidend vom Verdampfungsverhalten des PuC bei den hohen spezifischen Stabileistungen ab, die für Schnelle Brüter mit Karbidbrennstoff angestrebt werden und zu Brennstoffzentraltemperaturen $\geq 2000^\circ\text{C}$ führen würden.

6. Zusammenfassung

Ein Überblick über die bis 1968 veröffentlichten Ergebnisse von Bestrahlungsversuchen an Uran-Plutonium-Karbid zeigt, daß gegenüber früheren UC-Bestrahlungen wesentliche Fortschritte durch höheren Abbrand, durch Bestrahlung im schnellen Neutronenfluß und durch Einsatz von vibrationsverdichtetem Brennstoff erzielt wurden. Spezifische Stabileistungen von etwa 1000 W/cm konnten erreicht, aber noch nicht überschritten werden. Damit blieb die Zentraltemperatur der Brennstoffstabproben über den größten Teil der Bestrahlungsdauer unterhalb 1400°C .

Unter diesen Bedingungen waren keine Änderungen der Korngröße oder -form im Karbidbrennstoff zu beobachten. Als wesentliche Gefügeänderung zeigte sich die Bildung von Spaltgasblasen, die bei Bestrahlungstemperaturen oberhalb 1000 - 1100°C lichtmikroskopisch sichtbar werden. Mit steigender Bestrahlungstemperatur und steigendem Abbrand ergibt sich eine Tendenz zur bevorzugten Bildung großer Korngrenzenblasen. Die Vereinigung benachbarter Korngrenzenblasen kann zur Korngrenzentrennung unter Bildung offener Porosität führen, die eine starke Erhöhung der Spaltgasfreigabe zur Folge hat. Der für diese Erhöhung (auf Werte $\gg 1\%$) kritische Abbrand liegt möglicherweise für eine Brennstofftemperatur von 900°C bei etwa 10 % und für 1200°C bei etwa 5 %.

Die Schwellgeschwindigkeit von (U,Pu)C beträgt bei Brennstoffstab-Zentraltemperaturen unterhalb 1050°C etwa 1,7 %/% Abbrand und stimmt mit derjenigen von UC praktisch überein. Bei höheren Bestrahlungstemperaturen liegt die Schwellgeschwindigkeit dagegen deutlich unterhalb der an UC-Proben gemessenen Werte und steigt bis 1500°C nur auf etwa 3,5 %/% Abbrand an. Die geringere Schwellung der (U,Pu)C-Proben könnte auf die Herstellung nach dem Sinterverfahren zurückzuführen sein.

Eine zusammenfassende Betrachtung der Hülldurchmesseränderungen und Hüllrisse an U-Pu-Karbid-Stabproben unter Bestrahlung dient der Beantwortung der Frage, ob die Spaltproduktschwellung unter den angewendeten Bestrahlungsbedingungen durch den Widerstand des Hüllrohres in die inneren Hohlräume des Brennstoffes gelenkt werden kann. Diese Betrachtung ergibt, daß die Hohlräume für die Schwellung nicht mit beliebiger Geschwindigkeit zugänglich sind. Die Verminderung der äußeren Schwellung durch Kriechen des Brennstoffes in innere Hohlräume hängt vielmehr empfindlich von der Festigkeit des Hüllrohres und von der räumlichen Verteilung der Hohlräume ab. Der Widerstand technisch üblicher Hüllrohre scheint die äußere Schwellrate von vibrationsverdichtetem und von sehr dicht ($>90\%$ TD) gesintertem (U,Pu)C-Brennstoff um 30 - 50 % herabzusetzen.

Nur in einer vibrationsverdichteten Mischung von UC- und PuC-Teilchen können anscheinend die inneren Hohlräume durch die Brennstoffschwellung unter Bestrahlung vollständig erschöpft werden, ehe eine äußere Schwellung des Brennstoffstabes auftritt. Diese gute Anpassung beruht auf einer hohen Plastizität der PuC-Teilchen unter Bestrahlung, die jedoch eher durch thermisches Kriechen als durch reine Bestrahlungseffekte, wie Kristallgitterschäden und Spaltprodukt-einlagerung, bedingt zu sein scheint.

Literatur

- /1/ DIENST, W., THÜMLER, F.: Bestrahlungsverhalten von UC und UN (Literaturübersicht), KFK - Externer Bericht 6/67 - 2
- /2/ KARSTEN, G.: Bestrahlungserfahrungen mit Karbid-Brennstäben, dieser Bericht, Beitrag X
- /3/ STRASSER, A. u.a.: Irradiation behaviour of solid-solution uranium-plutonium-monocarbides, UNC-5134, Vol.II, 1965
- /4/ BROWN, F.L. u.a.: Performance of mixed-carbide fuel rods unter fast reactor conditions, Trans. ANS 10 (2), 1967, S.473
- /5/ NEIMARK, L.A. u.a.: Plutonium fuels performance - ANL experience, Trans. ANS 11 (2), 1968, S.516
- /6/ FROST, B.R.T., HORSPOL, J.M., BELLAMY, R.G.: Irradiation behaviour of uranium-plutonium carbide fuels, in Nucl. Metallurgy, Vol. 13, AIME, 1968, S.490
- /7/ STAHL, D., STRASSER, A.: Post-irradiation examination of high-density, (U,Pu)C pellet fueled EBR-II rods irradiated to 30 000 MWd/t, UNC-5198, 1968
- /8/ SHAPIRO, M.M., STRASSER, A.A., CHERRY, B.H.: Utilization of carbide fuels in fast reactors, Trans. ANS 11 (2), 1968, S.518
- /8a/ MIKHAILOFF, C. u.a.: Comportement a l'irradiation de carbures, nitrures et carbonitrures mixtes d'uranium et de plutonium, CEA-(R)-3223, 1967
- /9/ NEIMARK, L.A.: The irradiation behaviour of vibratorily compacted UC-20 wt % PuC powders, Trans. ANS 9 (2), 1966, S.415
- /10/ WULLAERT, R.A. u.a.: An evaluation of UC-PuC for sodium-cooled fast reactors, BMI-1799, 1967
- /11/ LITTON, F.B.: The properties and irradiation behaviour of carbide fuels: a literature survey, LA-3799, 1968
- /12/ STRASSER, A.A., KITTEL, J.H.: Irradiation performance of uranium-plutonium carbide fuels - the USA experience, Nuclear Metallurgy, Vol. 13, AIME, 1968, S. 460

- /13/ BRADBURY, B.T., FROST, B.R.T.: Radiation effects in ceramic fuels, in Studies in Radiation Effects on Solids, Vol. II, G.J. Dienes (ed.), Gordon and Breach, New York - London - Paris, 1967
- /14/ HARRISON, J.W.: The irradiation-induced swelling of uranium carbide, J. Nucl. Mat. 30, 1969, S.319
- /15/ BRUCKLACHER, D., DIENST, W., THÜMLER, F.: Überlegungen zum Kriechen von UO_2 unter Neutronenbestrahlung, KFK 817, 1968
- /16/ BELLAMY, R.G., FROST, B.R.T.: Studies of irradiation effects in ceramic fuels at Harwell, Vortrag, Int.Nucl.Symp. on Ceramic Nuclear Fuels, Washington, 5.-7.5.1969
- /17/ BIANCHERIA, A. u.a.: Irradiation tests of sodium-bonded mixed carbide fuel pins, Vortrag, Int.Nucl.Symp. on Ceramic Nuclear Fuels, Washington, 5.-7.5.1969

Tabelle 1. Zusammenstellung von Daten über die bisherigen Uran-Plutonium-Karbid-Bestrahlungen mit hohem Abbrand (aus [8], alle Proben mit He-bonding)

| Fuel Type | Structure | Burnup, MWD/T | Average Clad Diameter Increase, % 10 000 MWD/T | Clad Material and Thickness, in. | | Power | | Irradiation Type | Condition (No. of Specimens) | Ref. |
|---------------------------------------|--|------------------|--|-------------------------------------|-----------------------|---------|---------|---------------------|------------------------------------|------|
| | | | | | | W/cm | W/g | | | |
| High-density pellets | MC and MC + M ₂ C ₃ | 48-65 000 | Restrained by experiment | 0.020 | Type-316 | 164-348 | 283-538 | Thermal | Intact (6) | 8 |
| | | 100 000 | 0.6 to 0.5 | 0.036 | Type-316 | 560 | 240 | Thermal | Failed (2) | 9 |
| | | 114 000 | 0.17 to 0.28 | 0.036 | Nb | 500 | 260 | Thermal | Intact (2) | 9 |
| | MC + M ₂ C ₃ | 21 000 | 0.07 | 0.022 | Type-316 | 540 | 135 | Fast | Intact (1) | 2 |
| | | 30 000 | 0.15 | 0.022 | V | 800 | 200 | Fast | Intact (1) | 2 |
| | | 40 000 | | 0.022 | Type-316, Incoloy-80C | 980 | 245 | Fast | (9) | -- |
| | | 60 000 | 0 by radiography | 0.015 | Nb | 835 | 200 | Fast | Intact (4) | 10 |
| Low-density pellets | MC | 14 000 | 0 | 0.022 | Type-316 | 460 | 140 | Fast | Intact (1) | 11 |
| Annular high- density pellets | MC | 58 000 | 0.24 | 0.015 | Type-M316 L | 517 | 226 | Fast | Intact (1) | 10 |
| | | 38 to 55 000 | 0.28, 1.45 | 0.020 | Type-M316 L | 965 | 225 | Fast | Failed (2) | 10 |
| Vibratorily compacted particles | UC + PuC | 49 000 | 0.6 | 0.009 | Type-304 | 180 | 140 | Thermal | Intact (2) | 12 |
| | | 58 000 | 0.05 | 0.009 | Nb-1 Zr | 180 | 140 | Thermal | Intact (2) | 12 |
| | MC + M ₂ C ₃ | 58 000 | 0.15 | 0.015 | Type-M316 L | 404 | 182 | Fast | Intact (1) | 10 |
| | UC + PuC | 68 000 | | 0.020 | Type-304 | 785 | 224 | Fast | (1) | 3 |
| | UC + PuC | 68 000 | | 0.015 | Hastalloy-X | 870 | 237 | Fast | (1) | 3 |
| | MC | 68 000 | | 0.012 | Nb-1 Zr | 830 | 228 | Fast | (1) | 3 |
| MC + M ₂ C ₃ | 76 000 | 1.0 | 0.015 | Type-M316 L | 376 | 165 | Fast | Failed (1) | 10 | |

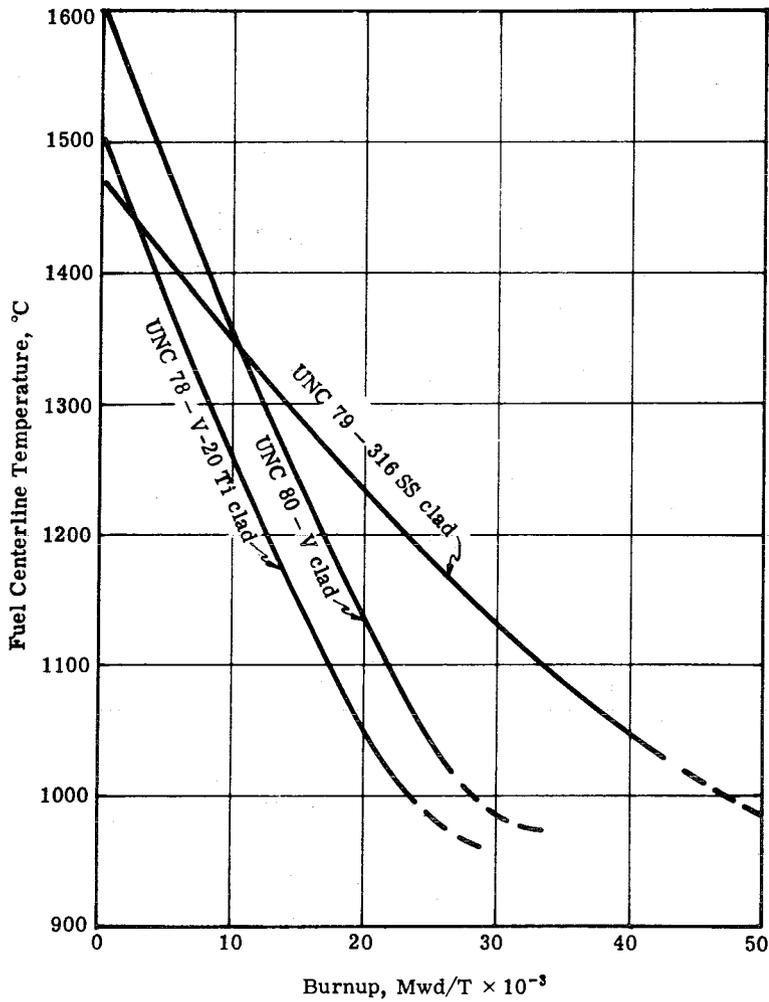


Bild 1. Abfall der Zentraltemperatur in drei verschiedenen (U,Pu)C-Tabletten-Stabproben in Abhängigkeit vom Abbrand (aus [7]). Die Proben hatten verschiedene spezifische Leistungen (UNC78,79,80 ca. 720,625 bzw. 920 W/cm) und Spaltbreiten zwischen Brennstoff und Hülle

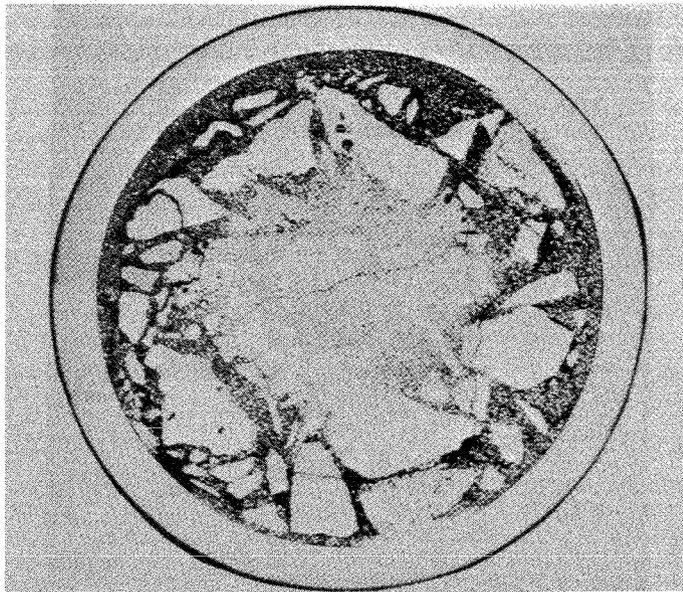
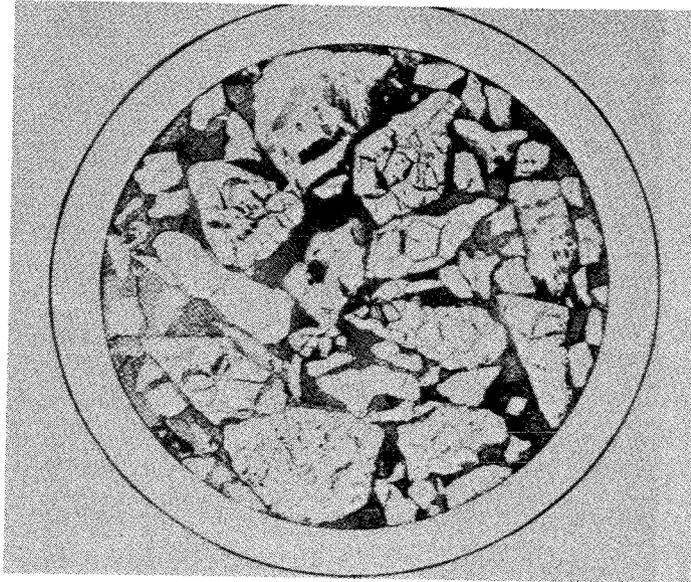
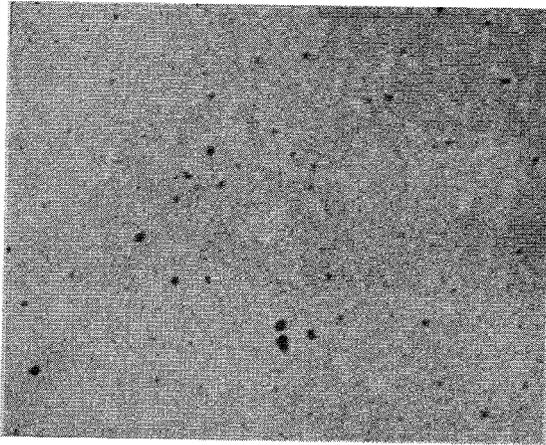
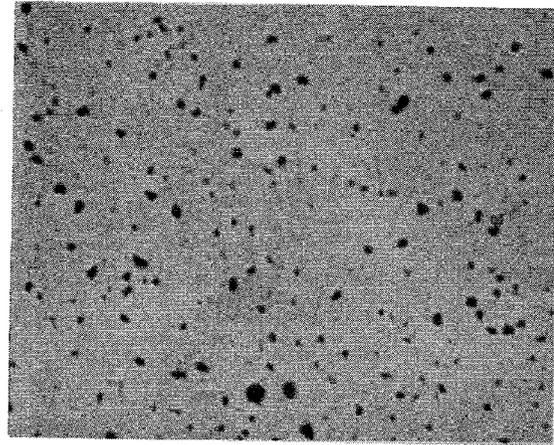
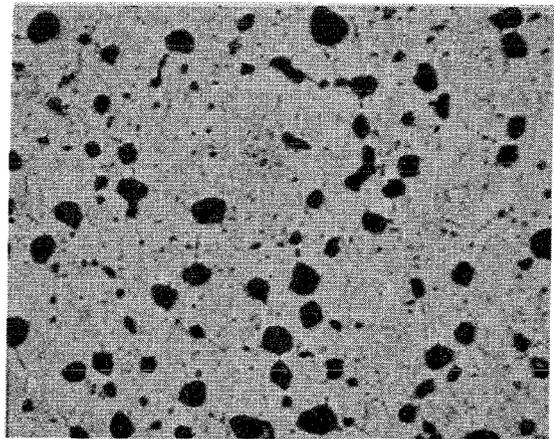
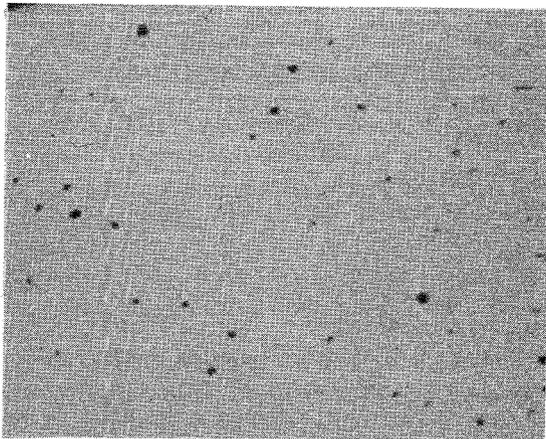


Bild 2. Vibrationsverdichteter (U,Pu)C-Brennstoff, oben im ursprünglichen Zustand, unten durch Bestrahlung gesintert (aus [4])

EdgeCenter

Pellet 7, UNC 78: 720 w/cm, 22,800 Mwd/T



Pellet 27, UNC 80: 920 w/cm, 30,000 Mwd/T

Bild 3. Spaltgasblasen in (U,Pu)C (aus [7]).
 Zentraltemperaturverlauf s. Bild 1;
 die Brennstoffoberflächentemperatur
 liegt jeweils um $300 - 350^{\circ}$ unterhalb
 der Zentraltemperatur.

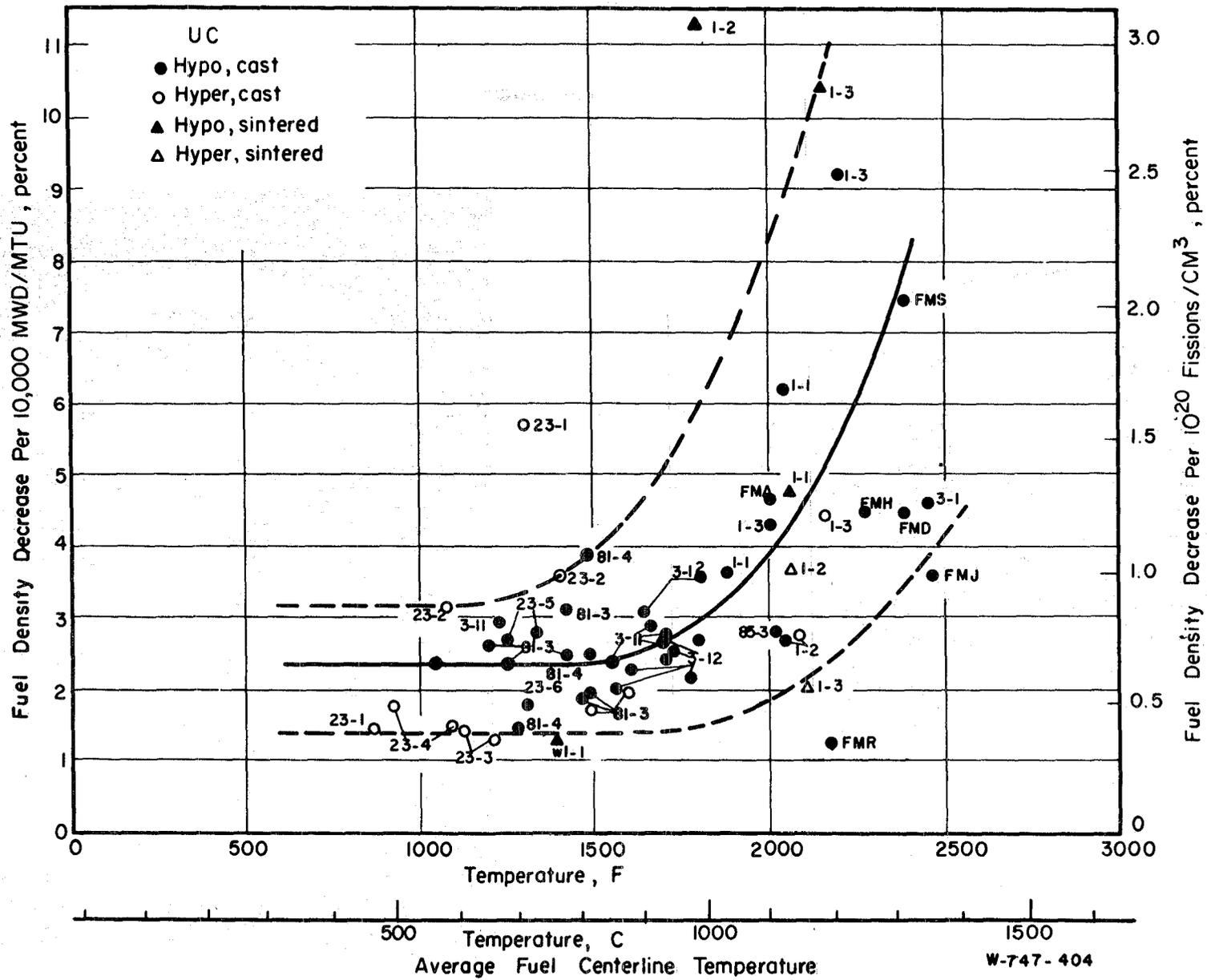


Bild 4. Schwellgeschwindigkeit von UC in Abhängigkeit von der Brennstoffstab-Zentraltemperatur unter Bestrahlung (aus [11])

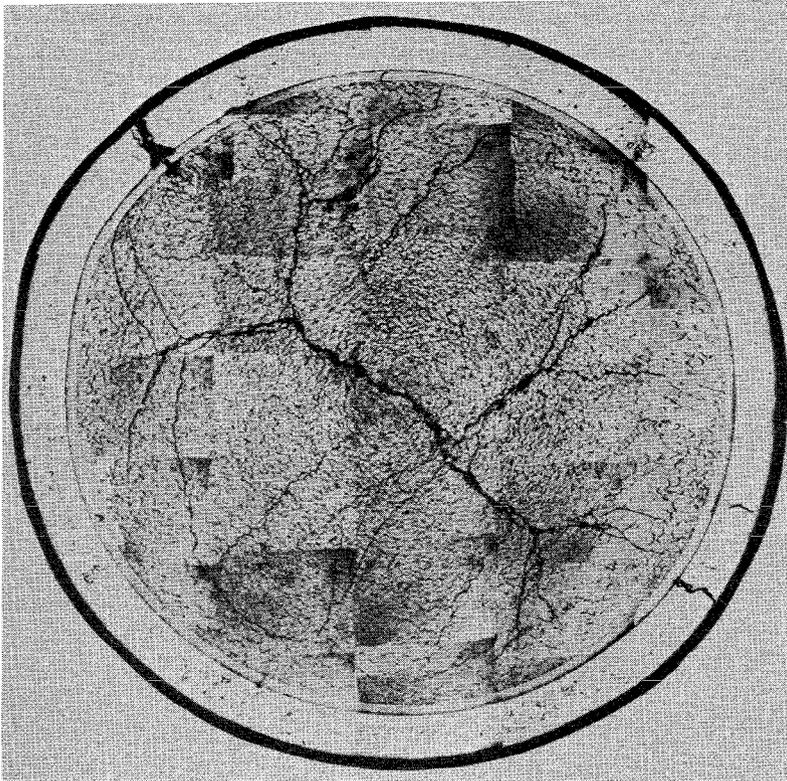


Bild 5. Ribbildung in AISI 316L-Hüllrohr
nach Erschöpfung der inneren
Hohlräume durch Schwellung des
(U,Pu)C-Brennstoffes (aus [6])

ca. 15x

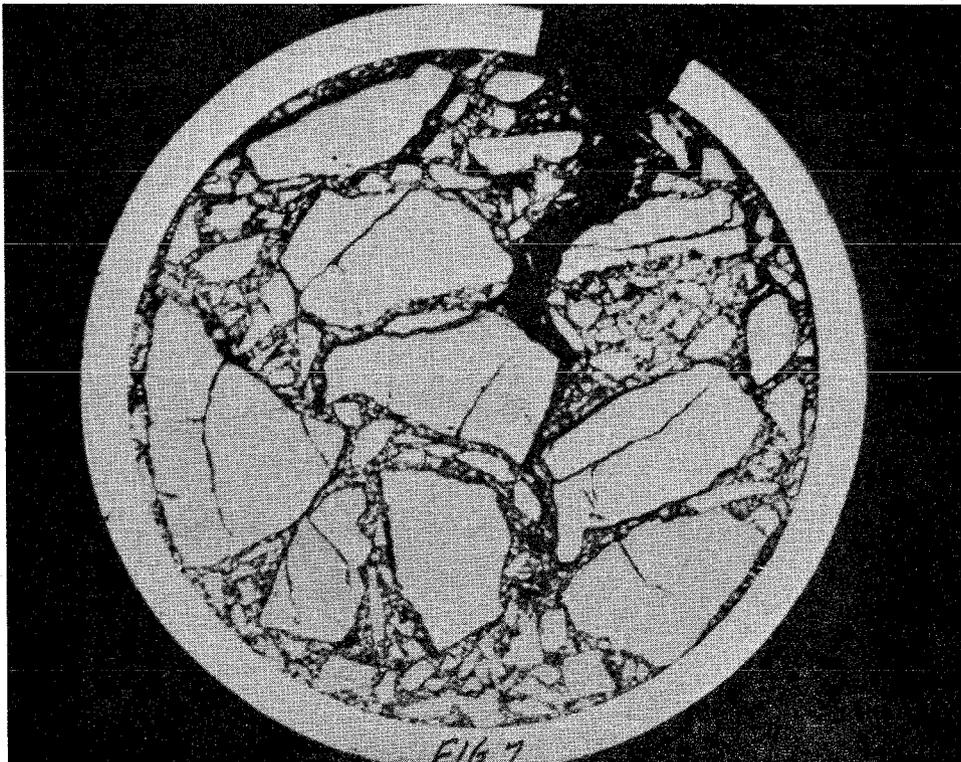


Bild 6. Ribbildung in AISI 316L-Hüllrohr vor Erschöpfung
der inneren Hohlräume im vibrationsverdichteten
(U,Pu)C-Brennstoff (aus [6])

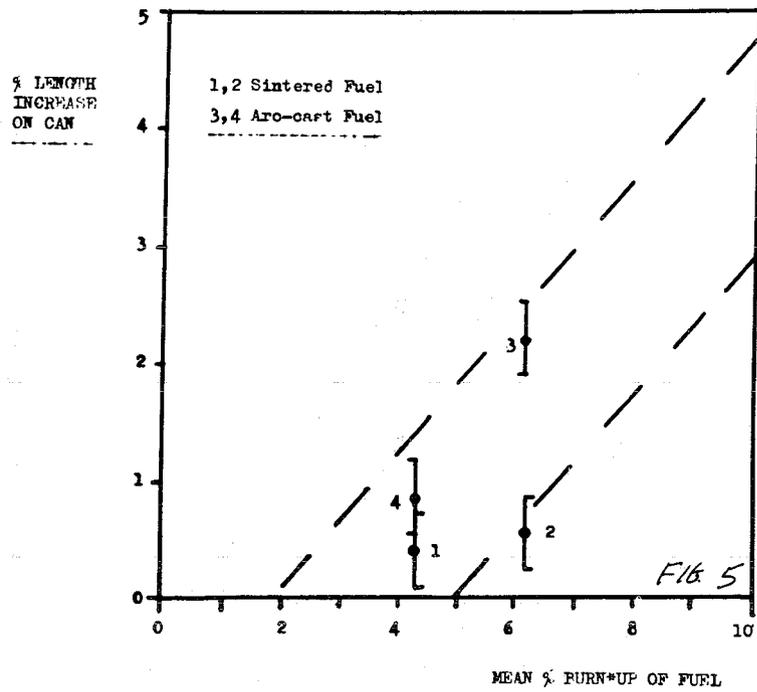
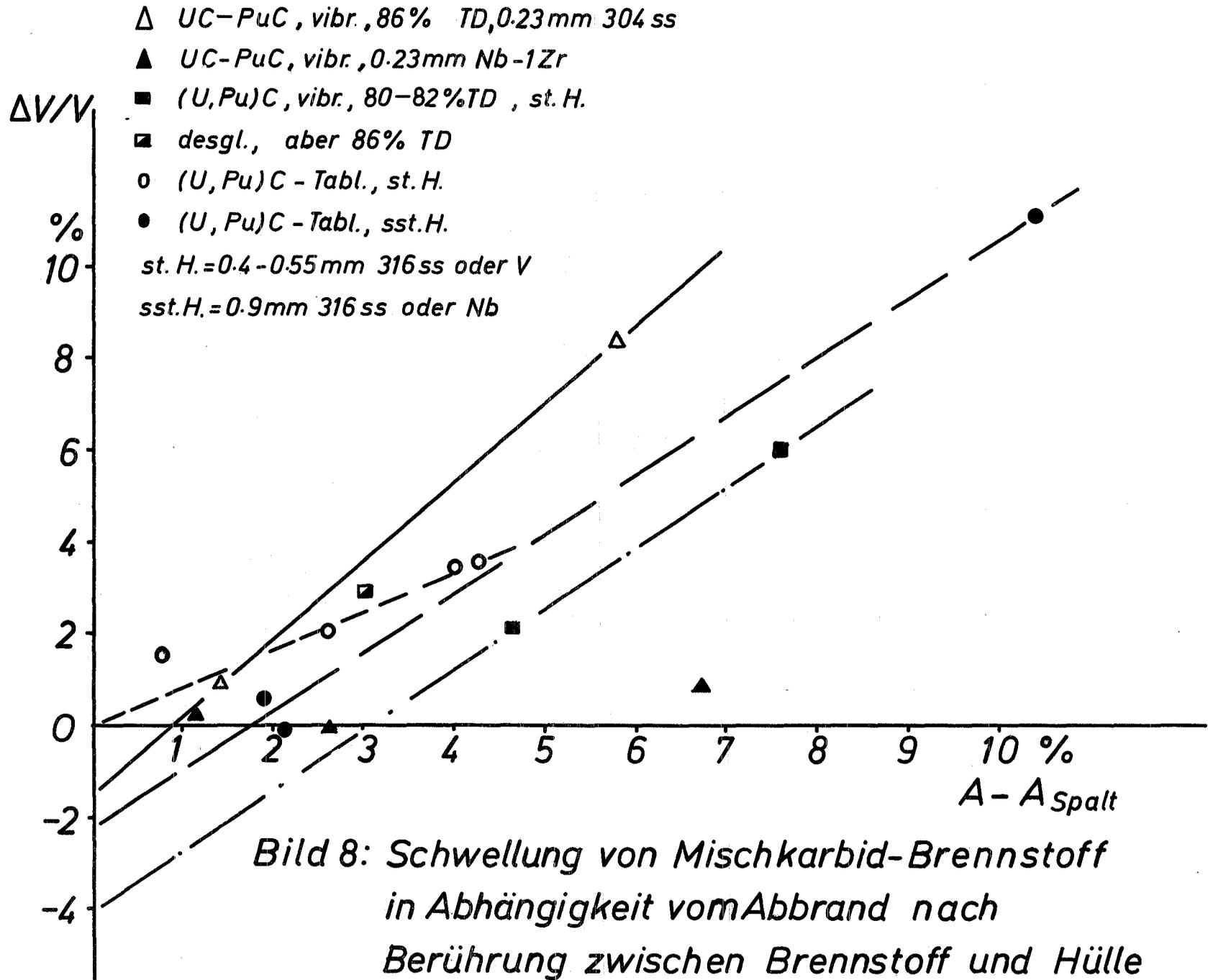


Bild 7. Axiale Verlängerung von gesinterten und gegossenen (U,Pu)C-Stabproben in Abhängigkeit vom Abbrand (aus [6])



Diskussion1. Spaltgasfreigabe

Nach Angaben von Bellamy /16/ steigt die Spaltgasfreigabe aus hochdichtem $(U,Pu)O_2$ etwa bei folgenden Bestrahlungstemperaturen und Abbränden deutlich über den durch "recoil" und "knockout" bedingten Betrag:

| $T_{\text{Bestr.}}$ ($^{\circ}C$) | < 1050 | 1050-1500 | 1500-1750 |
|-------------------------------------|--------|-----------|-----------|
| A (%) | 6 | 4 | 2 |

Es ist zu vermuten, daß dieser "breakaway"-Effekt ebenfalls mit der in Abschnitt 3 angesprochenen Öffnung der Korngrenzen durch Vereinigung von Spaltgasporen zusammenhängt.

Die Korngröße von gesintertem $(U,Pu)C$ ist derjenigen von $(U,Pu)O_2$ ähnlich, und die Spaltgasblasenwanderungsgeschwindigkeit in $(U,Pu)C$ ist wahrscheinlich nicht kleiner als in $(U,Pu)O_2$. Daher könnte die in Abschnitt 5 erwähnte, für die Spaltgasfreigabe kritische $A = f(T)$ -Kurve in erster grober Näherung auch für $(U,Pu)C$ durch die oben angegebenen $T_{\text{Bestr.}}$ -A-Wertepaare und gemäß Abschnitt 3 etwa durch den Punkt $900^{\circ}C$, 10 % verlegt werden.

Die Beobachtung, daß nach Gefügebildern von Karbidbrennstoffproben etwa im Bereich $1100-1200^{\circ}C$, 4-5 % Abbrand, mit der Vereinigung von Korngrenzenporen zu rechnen ist, stimmt mit der angenommenen kritischen Kurve befriedigend überein.

2. Schwellverminderung durch hohe Stableistung

Man könnte annehmen, daß die Schwellrate bei sehr hohen Stableistungen wieder zurückgehen müßte, weil durch die höhere Spaltgasfreisetzung ein Hauptanlaß für das Schwellen beseitigt wird. Die verschiedentlich geäußerte Vermutung, daß die Schwellgeschwindigkeit von Karbidbrennstoff bei Bestrahlungstemperaturen oberhalb ca. $1500^{\circ}C$ wieder kleiner wird, ist bisher nicht durch Versuchsergebnisse bestätigt worden.

3. Kriechen der Hülle durch den Spaltgasdruck

Man könnte sich vorstellen, daß der Druck des freien Spaltgases ein zusätzliches Kriechen der Hülle bewirkt. Experimentell konnte dieser Effekt bisher nicht bestätigt werden, da sich bei keinem Versuch die Hülle vom Brennstoff abgehoben hat.

4. Kriechen unter Bestrahlung

Nach theoretischen Abschätzungen über die Kriechgeschwindigkeit von UO_2 unter Bestrahlung /15/ kommt den "thermal spikes" entlang der Spaltfragmentbahnen entscheidender Einfluß zu. Dieser Einfluß hängt von der Lebensdauer der "thermal spikes" ab, die mit zunehmender elektronischer Leitfähigkeit des Brennstoffes sinkt. Da Karbidbrennstoff eine viel größere elektronische Leitfähigkeit aufweist als Oxidbrennstoff läßt er eine wesentlich niedrigere Kriechgeschwindigkeit unter Bestrahlung erwarten. Daraus folgt, daß die Neigung des schwellenden Karbidbrennstoffes, in die inneren Hohlräume von Brennstoffstäben zu kriechen, viel empfindlicher von der Hüllfestigkeit und der Verteilung der Hohlräume im Brennstoff abhängt, als es für Oxidbrennstoff der Fall ist. Der Einfluß der Hohlraumverteilung wird z.Zt. in den USA durch Bestrahlungsversuche an (U,Pu)C-Tabletten mit 75 % und 84 % TD sowie 97 % TD und einer zentralen Bohrung untersucht.

5. Plastisches Verhalten einer mechanischen UC-PuC-Mischung

Im Vortrag wurde gezeigt, daß die PuC-Körner in einer vibrierten mechanischen Mischung mit UC unter Bestrahlung sich den Hohlräumen weitgehend angepaßt haben. Man könnte vermuten, daß die Spaltungen im PuC dort lokal eine höhere Temperatur hervorrufen und damit das Kriechen beschleunigen. Man kann aber rechnerisch zeigen, daß diese Temperaturüberhöhungen wohl nicht mehr als 100°C betragen. Ob die hohe lokale Spaltungsdichte eine höhere Plastizität verursacht, ist nicht bekannt.

Zwei neue Angaben über die Durchmesseränderung von vibrationsverdichteten UC-PuC-Stäben bei Bestrahlung in schnellem Neutronenfluß /2/ geben keinen eindeutigen Aufschluß über die Ursache der PuC-Plastizität unter Bestrahlung.

In einem Fall (84 % TD, 0,5 mm 304ss, 785 W/cm) ergibt sich für Abb.8 ein zusätzlicher Meßpunkt A - $A_{\text{Spalt}} = 8 \%$, $\Delta V/V = 2,4 \%$. Dieser Meßpunkt würde die vollständige Ausschöpfung aller inneren Hohlräume durch die Brennstoffschwellung bestätigen. Da die PuC-Teilchen für die Bestrahlung im schnellen Fluß mit hochangereichertem UC gemischt sind, weisen sie hier gegenüber (U,Pu)C-Teilchen keine stark erhöhte Abbrandgeschwindigkeit auf. Ihre Plastizität unter Bestrahlung müßte demnach thermisch bedingt sein.

Dieser Schluß wird durch das Ergebnis im anderen Fall (81 % TD, 0,38 mm Hastelloy X, 870 W/cm) in Frage gestellt, das in Abb.8 durch einen zusätzlichen

Meßpunkt A - $A_{\text{Spalt}} = 8 \%$, $\Delta V/V = 5,8 \%$ darzustellen wäre. Dieser Meßpunkt liegt in der Nähe des für vibrationsverdichtete (U,Pu)C-Proben angegebenen Schwellverlaufes.

6. Porenverteilung

Es wird vielfach versucht, durch gezielte radiale Verteilung der Porosität ein günstiges Bestrahlungsverhalten zu erzeugen. Bis jetzt sind aber noch keine eindeutigen Aussagen möglich.

7. Einfluß von Sauerstoff auf das Schwellen

Es liegen keine Hinweise dafür vor, daß Sauerstoffverunreinigungen das Schwellverhalten von Karbidbrennstoff unter Bestrahlung beeinflussen.

8. Einfluß der Stöchiometrie

Es ist bekannt, daß UC mit unterstöchiometrischem C-Gehalt eine viel höhere Schwellgeschwindigkeit zeigt als mit stöchiometrischem und überstöchiometrischem C-Gehalt /1/. Erste Bestrahlungsversuche an unterstöchiometrischem (U,Pu)C führten zu einem entsprechenden Ergebnis. Diese Versuche zeigten auch, daß durch Zusatz von Karbidbildnern "stabilisiertes" (U,Pu)C ebenfalls wesentlich höhere Schwellgeschwindigkeiten zeigt als stöchiometrisches und überstöchiometrisches (U,Pu)C /17/.

X. BESTRAHLUNGSERFAHRUNGEN MIT KARBIDBRENNSTÄBEN

von

G. Karsten

Inhalt:

1. Einleitung
2. Begründung der Entwicklung eines Karbidkonzeptes
3. Stabkonzepte
4. Beurteilung der bisherigen Erfahrung
5. Details der Bestrahlungsexperimente

Literatur

Tabelle 1

Diskussion

1. Einleitung

Die Entwicklung von Brennstäben mit Karbidbrennstoff ist unter zwei Aspekten begonnen worden. Der eine war die Erprobung eines neuen Brennstoffes unter Bestrahlung als Bestandteil der Grundlagenforschung, dieser Akzent ist bisher dominierend gewesen. Der zweite Aspekt ist die Erprobung eines Brennstabkonzeptes für einen Hochleistungsbrutreaktor mit Natriumkühlung. Dieser Akzent kommt erst jetzt langsam zum Tragen. Das geht aus der Art der Beurteilung des bisher Geleisteten und der Konsequenzen hervor, die man gezogen hat und die für das weitere Vorgehen überall richtungsweisend sein wird. Es wird nämlich überall versucht, ein Konzept für einen Hochleistungsreaktor zu spezifizieren und geeignete Bestrahlungseinrichtungen zu konstruieren. Daher wird über die Stellung des Karbidbrennstoffes in der Brutreaktorentwicklung erst in etwa 3 - 5 Jahren eine klare Meinung zu erwarten sein.

2. Begründung der Entwicklung eines Karbidkonzeptes

Die Begründung der Karbidstabentwicklung liegt darin, daß die weitere Reduktion der Brennstoffzykluskosten beim Oxidkonzept sich langsam aus Materialgründen einer Grenze nähert. Eine weitere Reduktion ist im wesentlichen über eine Steigerung der Stabileistung und des Abbrandes zu erzielen. Hinsichtlich der Leistung bietet es sich an, das Karbidstabkonzept zu erproben, da die Wärmeleitfähigkeit und der Schmelzpunkt sehr hoch sind, d.h. das maximal erreichbare Wärmeleitintegral groß ist. In der ökonomischen Betrachtung der Konzepte spielen die Parameter Stabileistung, Stabdurchmesser und Abbrand die dominierende Rolle. Abbranderhöhung reduziert zwar erheblich die Brennstoffzykluskosten durch Reduktion der Wiederaufarbeitungs- und Fabrikationskosten, ist also ein herausragendes Entwicklungsziel. Die Primärforderung jedoch ist die Erhöhung der spezifischen Leistung zur drastischen Senkung des Pu-Inventars. Daraus resultiert die Forderung nach möglichst hoher Stabileistung, vorausgesetzt das Excereinventar muß nicht auf mehr als ein Coredrittel ausgerichtet sein. Eine Reduktion des Stabdurchmessers zur Erhöhung der spezifischen Leistung ist gleichfalls recht effektiv, solange die Fabrikationskosten nicht wesentlich mit dem Stabdurchmesser ansteigen. Das trifft für den Stabdurchmesser ≥ 6 mm zu.

3. Stabkonzepte

Die hohen angestrebten Stableistungen verursachen wegen der damit verbundenen Temperaturanstiege vom Kühlmittel zum Brennstoff hohe Temperaturen, die das Karbidpotential beschränken. Durch starke Erniedrigung der Temperaturanstiege in Hülle und Spalt zwischen Brennstoff und Hülle kommt man zu einem anderen Stabkonzept, dem Konzept mit Natrium statt Gas im Spalt. Dieses Konzept sei im Gegensatz zum konventionellen Gaskonzept das Natriumkonzept genannt. Mit ihm läßt sich theoretisch die Stableistung um mindestens 50 % steigern. Außerdem arbeitet man wenigstens in einem Teil des Cores mit wenig schwellendem Brennstoff. Bei gleichen Stableistungen wäre er sogar größer als beim Gaskonzept bei gleichzeitig höherem möglichem Abbrand. Es wäre also die nächstliegende Konsequenz, sich völlig auf die Anwendung des Natriumkonzeptes zu konzentrieren. Ohne die Details der Erfahrung vorwegzunehmen, sei im folgenden Abschnitt bereits Zusammenfassendes gesagt.

4. Beurteilung der bisherigen Erfahrung

Wie eingangs erklärt, ist mit dem Gaskonzept begonnen worden. Man hat vom Oxidbrennstoff kommend auf das gleiche Grundkonzept und die gleichen Bestrahlungseinrichtungen zurückgegriffen. Lediglich der Brennstoff wurde ausgetauscht. Die Betriebsbedingungen änderten sich im wesentlichen also nur über die höhere Metaldichte des Karbides bezüglich der Stableistung. Unter der Berücksichtigung, daß beim Oxid aus Gründen der Erfahrung die Dichte nicht voll genutzt wurde, begann man bei Karbid im Mittel mit nahezu theoretischer Dichte. Der dadurch ermöglichte Steigerungsbetrag der Stableistung von etwa 40 % wurde als Parameter variiert, so daß sich die Stableistungen im wesentlichen im Bereich von 600 bis 900 W/cm bewegten. Geht man davon aus, daß aus physikalischen Gründen beim Mischkarbid UC-20 w/o PuC eine Temperatur von 2000°C in Stabmitte nicht überschritten werden sollte, wäre eine maximale Stableistung von etwa 1300 W/cm möglich. Daraus geht hervor, daß die Betriebstemperaturen des Brennstoffes niedrig gewesen sein müssen, immer gleiche Kühlmitteltemperatur vorausgesetzt. So wurde eine Erfahrung gesammelt, die nur einem Teilbereich eines Cores entspricht. Nach den Ergebnissen des vorhergehenden Beitrages zeigte es sich, daß die Schwellraten eines Brennstabes mit Karbid etwa 50 % höher waren als bei vergleich-

baren Oxidtemperaturen. Diese Aussagen stützen sich auf wenige Einzel-
daten, wie in Abschnitt 5 erläutert werden wird. Dort wird sich zeigen,
daß wegen des völligen Fehlens eines gemeinsamen Spezifikationscharakters
die Aussagekraft der bisher etwa 50 nachuntersuchten wichtigsten Stab-
proben fast völlig fehlt, was den Aufbau einer Konzeptspezifikation be-
trifft. Es gibt bisher kein einziges abgeschlossenes Experiment, welches
die Gesamtheit der notwendigen reaktorspezifischen Spezifikation enthält.
Daher wird folgendes zu tun sein:

1. Neufassung der Experimentspezifikation unter dem Aspekt der
Konzeptentwicklung für einen Reaktor, d.h. streng begründete
Parameterkonzepte. Abkehr von undefinierten, nicht reaktor-
orientierten Spezifikationen,
2. Durchführung der Experimente bei Ausschöpfung des gesamten
Stableistungspotentials,
3. Entwicklung von Hochleistungsbestrahlungseinrichtungen,
4. Bereitstellung von Bestrahlungsmaterial in statistischer
Menge,
5. Durchführung eines umfassenden Materialforschungsprogramms.

Es ist lediglich eine sehr vorsichtige Prognose möglich. Sollte sich der
Befund der früheren Experimente bestätigen, wäre mit einem Maximalabbrand
von etwa 80 - 100 000 MWd/t beim Gaskonzept zu rechnen. Einen Ausweg könnte
das Natriumkonzept bieten. Hier ist der Erfahrungsstand noch geringer. Es
gibt aber Anzeichen, daß hier sehr schnell auf echte Reaktorspezifikationen
bei der Experimentauslegung geachtet wird. Für das Natriumkonzept ergibt
sich die Forderung nach möglichst hohen Stableistungen, wobei eine Optima-
lisierung über den maximal möglichen Abbrand zu erfolgen hätte. Das bedeutet
die vollständige Entwicklung einer anspruchsvolleren Stabherstellungstechno-
logie als beim Gaskonzept. Die Betriebserprobung eines auf die Dynamik des
Reaktorbetriebes empfindlich reagierenden Konzeptes, die Frage nach der
Betriebsicherheit des Natriumpaltes bei hohen Temperaturen und die Frage
nach der chemischen Wechselwirkung der Komponenten Brennstoff, Natrium und
Hülle bei Temperaturen zwischen 700 und 800°C wird durch ein mühsames und
langfristiges Programm zu beantworten sein. Diese beiden Fragen ergeben

sich zusätzlich zum Gaskonzept und bedeuten einen höheren Schwierigkeitsgrad. Der scheinbare Vorteil niedriger Temperaturen kann durch die Forderung nach möglichst hoher Stableistung zum Teil wieder verloren gehen, so daß am Ende nur eine vielseitige Erfahrung der beiden Konzepte über ihre Anwendung entscheiden kann. Heute stehen wir in der Entscheidungsphase der Oxiderprobung. Sie zeigt uns, daß der Übergang zum anspruchsvolleren Konzept immer über den Weg der Erprobung des einfacheren Konzeptes geht.

5. Details der Bestrahlungsexperimente

Hierzu muß die Tabelle 1 im Detail studiert werden. Wörtlich nur so viel: In den USA befassen sich im wesentlichen das Argonne National Laboratory sowie die Firmen United Nuclear Corporation und Westinghouse mit der Karbidentwicklung, wobei letztere Firma sich fast ausschließlich der Entwicklung des Natriumkonzeptes widmet. Die Reaktoren GETR und EBR-II sind benutzt worden, und zwar unter Anwendung von Natriumkapseln als Bestrahlungseinrichtung. Die beste Erfahrung wurde mit vibrierten Stäben gemacht und zwar mit solchen, bei denen UC und PuC physikalisch gemischt waren. Ein Serienversuch mit Natriumkonzept ist erfolgreich abgelaufen, allerdings bei konservativer Auslegung. Die Experimente der UKAEA im DIDO-Reaktor und im DFR waren von Mißerfolgen gezeichnet. Hier war die Parameterstreuung am größten. Insgesamt ist die Bestrahlung von etwa 60 Stäben abgeschlossen, wobei einige unbedeutende ganz niedrigen Abbrandes nicht mitgezählt wurden. 44 Stäbe laufen im EBR-II. Nach Schätzung gibt es in England etwa weitere 10 - 20 Stäbe in Betrieb. Die Bestrahlung von etwa 100 bis 120 Stäben wird im Projekt Schneller Brüter vorbereitet, 20 davon für ein Experiment im DFR.

Literatur

- /1/ STAHL, D., STRASSER, A.: Post-Irradiation Examination of High-Density (UPu)C Pellet-Fueled EBR-II Rods Irradiated to 30 000 MWd/t, UNC 5198 (1968)
- /2/ Fast Reactor Mixed-Carbide Fuel, Element Development Program, UNC 5217 July 1968, 3rd Quart. Report
- /3/ STRASSER, A., NEIMARK, L.: Uranium-Plutonium Carbide Fuels for Fast Reactors, ANS-100 (1965) Topical Meeting Detroit, p. 144
- /4/ NEIMARK, L.: Mixed Carbide Fuels for Fast Reactors, ANL 7120, Oct. 1965
- /5/ NEIMARK, L. et al.: Plutonium Fuels-ANL Experience, Trans, ANS 11, 1968, No. 2, p. 516-17 und ANL 7513, Oct. 68, sowie folgende Quart. Reports
- /6/ Uranium-Plutonium Carbide Development Quarterly Report, Juni 1968, WARD-3791-21, außerdem pers. Mitteilung, Frühjahr 1969
- /7/ BIANCHERIE, A. et al.: UPC-500-Fast Flux Irradiation Studies, WARD-3791-18, Mai 1968, p. 8-1
- /8/ FROST, B.R.T. et al.: Irradiation Behavior of Uranium-Plutonium Carbide Fuels, International Symposium on Plutonium Fuels Technology, (Phoenix Conf. Oct. 67), Nuc. Met. Vol. 13, p. 490

Tabelle 1 Die wichtigsten Mischkarbidbestrahlungen

| Unter- nehmer ¹⁾ Literatur- angabe | Reaktor | Brennstoff- form | Stabkenn- zeichnung | Zahl der Stäbe | Durchmesser H = Hülle B = Brenn- stoff (mm) | H ü l l e | | Maximale Stab- leistung (W/cm) | Hüll- temperat. außen (°C) | Abbrand erreicht bzw. (geplant) (Mwd/kg) | Zustand des Experiments | Ergebnis + gut - Versager |
|--|----------------|---|------------------------|----------------------|---|-----------------------|-------------------------|---|-------------------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|
| | | | | | | Material | Wand- stärke (mm) | | | | | |
| UNC /1/ | EER-II | Pellet | Pilot 1100 | 3 | B 6 | V-20Ti V 316 SS | 0,55 | 700-1000 | 630 | 21 - 30 | abgeschl. | + |
| UNC /2/ | EER-II | Pellet | Auswahl 1200 | 3 | B 6 | 316 SS Incoloy 800 | | 800-1000 | | 39 | abgeschl. | + |
| UNC /2/ | EER-II | Pellet | Auswahl 1200 | 6 | B 6 | 316 SS Incoloy 800 | | 700-1000 | | 45 | läuft | + |
| UNC /2/ | EER-II | Pellet mit niedr.Dichte, Ringpellet | Assembly 1300 | 19 | B 6 | 316 SS Incoloy 800 | | 700 | | 35 | läuft | + |
| UNC /2/ | GETR | Pellet ³⁾ | 1800 | 4 | B 6 | 304 SS Incoloy 800 | | 800 | | | geplant | |
| UNC /2/ | EER-II | Pellet ⁴⁾ | 1910 | 19 | B 6 | 304 SS Incoloy 800 | | 500 | | 5 | läuft | |
| UNC /2/ | EER-II | Pellet | 1920 | 37 | B 6 | 304 SS Incoloy 800 | | 700 | | | geplant | |
| UNC /2/ | EER-II | Pellet | 1930 | 6 | B 6 | 304 SS Incoloy 800 | | 1000 | | | geplant | |
| UNC /3/ | Therm. Fluß | Pellet | | 2 2 | B 5 | Nb 316 SS | 0,8 | 500 560 | 500 | 114 100 | abgeschl. | + - |
| ANL /4/ | Therm. Fluß | vibriert | | 4 | | 304 SS Nb | | 180 | | 49 - 58 | abgeschl. | + |
| ANL /5/ | EER-II | Pellet | SMP-1p | 1 | H 7,8 | 316 SS | 0,6 | 550 | 575 | 19 | abgeschl. | + |
| | | | VMV-1ss | 1 | H 7,7 | V | 0,6 | 800 | 640 | 30 | | |
| | | | SMV-1mp | 1 | H 7,8 | 316 SS | 0,6 | 700 | 625 | 26 | | |
| | | | SMV-2mp | 1 | H 7,5 | 304 SS | 0,5 | 800 | 675 | 70 | | |
| | | | NMV-5mp | 1 | H 7,5 | Hast. X | 0,38 | 900 | 685 | 72 | | |
| NMV-11mp | 1 | H 7,2 | Nb | 0,3 | 850 | 635 | 72 | | | | | |
| ANL ²⁾ | EER-II | Pellet vibriert | X 015 | 1 3 | H 7,2 H 7,2-7,5 | Nb/V20Ti Hast. X | 0,38 0,38- 0,50 | 540 770-870 | 535 635-685 | 40 55 - 60 | abgeschl. | + + |
| ANL ²⁾ | EER-II | Pellet vibriert | X A 08 | 2 6 | H 7,5 | Nb/V20Ti Hast. X | 0,33- 0,50 | 600 850-900 | 550 630-690 | 70 100 | abgeschl. | ? |
| W /6/ | GETR | Pellet ³⁾ | UPC 400 | 9 | H 6,4-7,5 | 316 SS | | 900 | 640 | 50 | abgeschl. | + ? |
| W /6/ | EER-II | Pellet ³⁾ | Phase I | 16 | B 6,4 | 316 SS | 0,3 | 700-1000 | 550-600 | (50-100) | geplant | |
| W /7/ | EER-II | Pellet ³⁾ | Phase II | 12 | H 10 | | 0,3 | 1500 | | (100) | geplant | |
| UKAEA /8/ | DIDO | Pellet | kurz | 12 | H 2,5 | 316 SS | 0,5 | 150-350 | 630-675 | 40 - 60 | abgeschl. | + |
| UKAEA /8/ | DFR | Pellet vibriert | kurz | 9 2 | H 6,5-8,4 | Nimonic 90 | | 1000 | 600 | 40 - 55 | abgeschl. | - + |
| UKAEA /8/ | DFR | vibriert | lang | 1 | B 5 | 316 L | | 400 | 570 | 52 | abgeschl. | + |
| | | | | 1 | | | | | | 80 | | |
| | | | | 1 | | | | | | 40 | | |
| | | | | 1 | | | | | | 58 | | |
| | | Ringpellets | lang | 1 | B 5-6,8 | 316 L | | 500-970 | 630-660 | 61 | - | |
| | | | | | | | | | | | | |

Erläuterungen:

1) UNC = United Nuclear Corporation, USA
 ANL = Argonne National Laboratory, USA
 W = Westinghouse, USA
 UKAEA = U.K. Atomic Energy Authority, Großbritannien

2) Persönliche Mitteilungen
 von L.A. Neimark, ANL

3) Brennstäbe mit Na-Bindung zwischen
 Hülle und Brennstoff,
 alle anderen Stäbe haben He-Bindung

4) teilweise mit Na-Bindung

Diskussion

1. Zusammensetzung des Karbids

Bei den ersten Bestrahlungen von Karbidbrennstoff im DIDO-Reaktor in England wurden unterschiedliche Zusammensetzungen hinsichtlich der Stöchiometrie eingesetzt. Die später durchgeführten Bestrahlungen im EBR-II sowie die jetzt geplanten beziehen sich dagegen auf genau definierten Kohlenstoffgehalt im Karbidbrennstoff.

2. Optimale Brennstoffdurchmesser

Eine Optimierung nach rein wirtschaftlichen Gesichtspunkten führt auf einen Brennstoffdurchmesser von etwa 8 mm im Falle des Karbidbrennstoffes. Wenn aber den strategischen Gesichtspunkten größeres Gewicht beigemessen wird, führt dies zu einer Verschiebung zu kleineren Durchmessern hin, weil dann die spezifische Leistung größer und damit das nötige Spaltstoffinventar geringer wird.

3. Verwendete Hüllmaterialien

Bei den frühesten Karbidbestrahlungen wurden wohl Nickel-Legierungen, z.B. Hastelloy, deshalb verwendet, weil man von ihnen eine besonders hohe Festigkeit erwarten konnte und weil andererseits noch nicht bekannt war, daß die Neutronenabsorption bei Nickel im schnellen Fluß spürbar höher ist als z.B. bei den Fe-Basis-Legierungen. Auch der sehr frühe Einsatz von Vanadin oder Niob als Hüllmaterial erfolgte mehr zufällig.

4. Wirtschaftlichkeitsfragen

Beim ökonomischen Vergleich zwischen Tablettenbrennstoff mit Na-Bindung und Vibrationsbrennstoff gibt es eine Meinung, wonach der Tablettenbrennstoff der billigere sein soll. Dies ist aber sehr in Zweifel zu ziehen. Die Verteuerung des Tablettenbrennstoffes durch Na-Bindung könnte vielleicht bis zu 25 % betragen. Dies hätte aber einen doch spürbaren Einfluß auf die Brennstoffzykluskosten. Bei einem Kostenanteil der Brennstoffherstellung von 50 % an den Gesamtkosten ergäbe sich immerhin eine Erhöhung um 10 %.

5. Verminderung der Brennstoffzykluskosten

Eine Verminderung dieser Kosten ist einmal möglich durch Erhöhung des Abbrandes, gleichbedeutend mit Verlängerung der Standzeit. Eine andere Möglichkeit ist die Erhöhung der spezifischen Leistung, wodurch das Pu-Inventar drastisch gesenkt wird. Eine Randbedingung ist dabei jedoch, daß - bei einem technisch bedingten, ganz bestimmten Maximalabbrand - die Standzeit nicht so kurz wird, daß man mehr als ein Drittel der kritischen Masse als Excore-Inventar bereithalten und in Rechnung setzen muß. Man glaubt jedoch, daß es immer Maßnahmen geben wird, mit denen man die Wiederaufarbeitungszeit den immer kürzer werdenden Standzeiten anpassen kann, z.B. Verkürzung der Abkühlungszeit, Automation usw.

6. Vibrierstäbe mit einem Gemisch von UC-PuC

Es wird darauf hingewiesen, daß ein mechanisch gemischter Vibrierbrennstoff mit den Komponenten UC-PuC nicht allzu hoch belastet werden kann, da die PuC-Komponente ja bereits bei ca. 1650°C peritektisch zerfällt. Andererseits begünstigt die schlechtere Wärmeleitfähigkeit des Vibrierbrennstoffes eine zusätzliche Temperaturerhöhung im Zentrum.

XI. DIE MÖGLICHKEITEN EINER BRENNSTAB AUSLEGUNG

von

H. Kämpf

Inhalt:

1. Einleitung
 2. Thermisches Verhalten
 - 2.1 Thermische Auswirkungen des Spaltes
 - 2.2 Porositätsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit
 - 2.3 Thermische Auswirkungen des Zentralkanales
 3. Abbrand- und mechanisches Wechselwirkungsverhalten
 - 3.1 Karbid-Konzept mit Natrium-Bindung
 - 3.1.1 Schwellen und maximale Standzeit
 - 3.1.2 Spaltgasplenum bzw. Spaltgasablaß
 - 3.1.3 Mechanische Beanspruchung der Hülle
 - 3.1.4 Exkursionsverhalten
 - 3.2 Karbid-Konzept mit Helium-Bindung
 - 3.2.1 Thermische Ausdehnung und Ausgangsspaltbreite
 - 3.2.2 Mechanische Wechselwirkung während des Schwellens
 - 3.2.3 Keilpellets
 - 3.2.4 Mehrzonen-Anordnungen
 4. Schluß
- Literatur
- Abbildungen 1 bis 10
- Diskussion

1. Einleitung

Das frühe Stadium der Karbid-Entwicklung macht die Diskussion verschiedener Auslegungsmöglichkeiten notwendig mit dem Ziel, die aussichtsreichsten Varianten zu entwickeln, die selbstverständlich einer Gesamtoptimierung zu unterwerfen sind. Dabei gehen wir von den in Abb.1 dargestellten BE-Auslegungsparametern aus, die in Eingangs- und Ausgangsgrößen aufgeteilt sind, derart, daß Stableistung χ und maximaler Abbrand A_{\max} jeweils durch bestimmte Konfigurationen der Eingangsgrößen festgelegt sind. Bei Betrachtung von Abb.1 erkennt man, daß die innere Brennstoffgeometrie weitgehend differenziert wurde. Das ist im Hinblick darauf geschehen, daß z.Zt. das Brennstoffschwellen als der wichtigste, den Abbrand begrenzende Effekt angesehen wird. Da wegen der begrenzten Hüllmaterial-duktilität nur geringe Hüllverformungen zulässig sind, sind die Art, Größe und Form der Hohlräume, die leer, gasgefüllt oder auch Na-gefüllt sein können sowie ihre Betriebsveränderungen, Umlagerungen, ihre Erzeugung und Vernichtung von entscheidender auslegungstheoretischer Bedeutung.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Kapitel. Im ersten Kapitel wird das thermische Verhalten behandelt, im zweiten das Abbrand- und das mechanische Wechselwirkungsverhalten. Innerhalb dieser Kapitel werden die potentiellen Versionen diskutiert. Dabei sind zwei Grundtypen, das Konzept mit He- bzw. Na-Bindung zu unterscheiden, deren thermisches und Schwell- bzw. mechanisches Wechselwirkungsverhalten grundsätzlich verschieden sind. Für jede dieser Grundtypen sind die verschiedenen Brennstoffformen wie Lochpellets, Ringpellets, Dished-Pellets, Rißpellets und die Mehrzonenanordnungen zu behandeln.

2. Thermisches Verhalten

2.1 Thermische Auswirkungen des Spaltes

Da sich die beiden Grundtypen des Konzeptes mit He- bzw. Na-Bindung durch die grundsätzliche Verschiedenheit des Spaltes zwischen Brennstoff und Hülle unterscheiden, beginnen wir mit der Behandlung der thermischen Auswirkungen des Spaltes.

Zunächst betrachten wir reine Gasspalte. In Abb.2 ist der Temperaturabfall ΔT von mit He, Ar, Kr und Xe gefüllten Spalten gegen die Spaltbreite δ aufgetragen,

wobei Stabileistung χ , Hüllinnenradius r_J , Hüllinnentemperatur T_J und Gasart Parameter sind. Die Gasart wird durch verschiedene Spaltbreitenskalen erfaßt. Die Kurven ergaben sich aus der in /1/ abgeleiteten Spaltgleichung, die erhalten wurde aus einer Überlegung, die davon ausging, daß die gesamte durch Stabileistung χ und Hüllinnenradius r_J gegebene Wärmestromdichte sich aus einem Wärmeleitungs- und einem Strahlungsteil zusammensetzt. C_L ist im wesentlichen durch die Gasart gegeben, C_{St} durch das Absorptionsvermögen ϵ der Oberflächen. Die ϵ -Werte von Keramiken liegen um 0,8, von reinen metallischen Hüllwerkstoffen sind sie zwar relativ klein, aber unter den herrschenden Bedingungen sind die Hüllwerkstoffe als oxidiert anzusehen, so daß auch sie Werte um 0,8 besitzen. Man erkennt, daß erhebliche Temperaturabfälle auftreten, und zwar bei Ar, Kr und Xe schon bei kleinsten Spaltbreiten von 5 bis 10 μ . Zu beachten ist allerdings, daß wegen der relativ geringen Gasfreisetzung bei Karbid die thermischen Auswirkungen von mit Kr und Xe gefüllten Spalten gegen die mit He gefüllten Spalte von untergeordneter Bedeutung sind. Daraus folgt, daß der mit He gefüllte Spaltraum als Schwellraum nicht in Betracht kommt. Es erhebt sich die Frage, welche Spaltbreite nach erfolgter thermischer Ausdehnung von Brennstoff und Hülle noch zugelassen werden kann. Die Antwort erhält man aus der Abb.3. Hier sind die Wärmedurchgangszahlen gegen die Spaltbreite für die Edelgase und zum Vergleich für Festkörperschichten aus UO_2 , für 4988 Hüllwerkstoff, UC und Na aufgetragen. Die Werte für die Edelgase wurden durch Umrechnung aus den Kurven von Abb.2 erhalten. Als Referenzwert ist die Wärmedurchgangszahl h_{BH} für den Kontaktfall, die um $h_{BH} = 1,1 \text{ W/cm}^2 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt, eingetragen, da sie minimalen Temperaturabfällen bei He-Bindung entspricht. Bevor die Antwort nach der maximal zulässigen Spaltbreite gegeben werden kann, betrachten wir die Abb.4. Hier ist der Temperaturabfall gegen die Stabileistung für verschiedene Kontaktdurchgangszahlen und Hüllinnenradien aufgetragen. Zum Vergleich sind die Temperaturabfälle im Brennstoff in Abhängigkeit der Stabileistung für die Porosität P als Parameter angegeben. Man sieht, daß die Temperaturabfälle im Kontaktspalt mit abnehmendem Radius erheblich werden. Für $r_J = 0,26 \text{ cm}$ sind die Temperaturabfälle im Kontaktspalt und im Brennstoff vergleichbar. So beträgt z.B. für $r_J = 0,26 \text{ cm}$, $h_{BH} = 1,1 \text{ W/cm}^2 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\chi = 1000 \text{ W/cm}$ der Temperaturabfall 550°C . Der gleiche Temperaturabfall im Brennstoff tritt auf für $\chi = 1000 \text{ W/cm}$ und $P = 0,15$. D.h. bei einer Kühlmitteltemperatur von 600°C hat man ca. 1300°C Brennstoffoberflächentemperatur und Zentraltemperaturen um 1800°C . Man erkennt daraus, daß man größere Temperaturabfälle, als sie der Kontaktwärmedurchgangszahl

entsprechen, nicht zulassen kann. Nun zurück zur vorhergehenden Abb.3. Man erkennt, daß für Spaltbreiten größer als ca. 25μ die Wärmedurchgangszahlen von He spürbar unter $1,1 \text{ W/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ sinken, was zu nicht mehr zulässigen Temperaturabfällen führt. Für Spaltbreiten kleiner als 25μ liegen die Wärmedurchgangszahlen von He zwar darüber, dieser Spaltbreitenbereich liegt aber im Rauheitsbereich der Oberflächen und ist daher in reiner Form, zumindest für ungeschliffene Pellets, nicht zugänglich. D.h. nach thermischer Ausdehnung sollte eine Spaltbreite von ca. 25μ vorliegen, d.h. der Kontaktfall auf Grund der Rauigkeiten eintreten. Weiteres ist in Kapitel 3.2.1 zu ersehen. Weiterhin erkennt man aus Abb.3, daß Festkörperspalte, insbesondere aus Na, um Größenordnungen größere Wärmedurchgangszahlen aufweisen. Um zu sehen, welchen Temperaturabfällen diese entsprechen, betrachten wir Abb.5, in der der Temperaturabfall gegen die "Schichtdicke" δ für $r_j = 0,26 \text{ cm}$ und $r_j = 0,40 \text{ cm}$ und $\chi = 1000 \text{ W/cm}$ aufgetragen ist. Man sieht, daß sogar für Spaltbreiten von 400μ für Na ein geradezu verschwindender Abfall von 50°C auftritt. Während Gas-Spaltraum als Schwellraum, wie wir gesehen haben, ausscheidet, kann Spaltraum als Schwellraum genutzt werden, wenn er mit einem gut wärmeleitenden Material gefüllt ist, das entweder sehr kompressibel oder stark fließfähig ist. Na ist als metallische Flüssigkeit aus vielerlei Gründen geeignet.

Durch Betrachtung der Abb.6 erkennt man deutlich die grundsätzlichen thermischen Unterschiede der Konzepte mit He- bzw. mit Na-Bindung. Hier sind die auf den Temperaturabfall im Brennstoff bezogenen Temperaturabfälle im Kontaktpalt, in der Hülle und zum Kühlmittel gegen den Hüllaußenradius dargestellt. Man erkennt, daß der relative Temperaturabfall im Kontaktpalt stark überwiegt und mit kleiner werdendem Hüllradius den Temperaturabfall im Brennstoff um den Faktor 1 bis 2 übertrifft. Das hat nun erhebliche praktische Auswirkungen:

- a) Das Temperaturniveau im Brennstoff wird erheblich angehoben, so daß bei vorgegebener Maximaltemperatur die Stableistung begrenzt ist.
- b) Durch Beeinflussung der inneren Geometrie, z.B. durch Porositätsverminderung und Zentralkanalbildung kann bei vorgegebener Kühlmitteltemperatur und Zentraltemperatur die Stableistung gesteigert werden. Derartige Maßnahmen kommen wegen der damit verbundenen steigenden Temperaturabfälle im Spalt nur gedämpft zur Wirkung, wie wir noch sehen werden.

- c) Maßnahmen zur Temperaturgradientensteigerung im Brennstoff durch Stableistungssteigerung und Pelletdurchmesser-Verkleinerung, was unter Umständen zur Verminderung des Gasschwellens und entsprechenden Steigerung der Gasfreisetzung von Bedeutung werden könnte, sind aus diesem Grunde nur schwach wirksam. Im günstigsten Fall erreicht der Temperaturgradient bei Karbid $1/3$ des Wertes von Oxid. Das gleiche gilt selbstverständlich für die Steigerung der Wärmequellendichte bzw. der Spaltstoffbelastung bei abnehmendem Pelletradius.

Derartige nachteilige Auswirkungen treten bei Na-Bindung nicht auf, da der Temperaturabfall im Spalt klein ist. D.h. der zur Wärmeerzeugung nutzbare Temperaturbereich im Brennstoff ist erheblich größer und bei Stableistungsänderungen ändert sich die Brennstoffoberflächentemperatur nur relativ schwach. So ergibt sich z.B. für $\chi = 2000 \text{ W/cm}$, $k_{th} = 0,20 \text{ W/cm}^\circ\text{C}$ (Wärmeleitfähigkeit des theoretisch dichten Karbids) und $P = 0,1$ ein Temperaturabfall im Brennstoff von 1000°C , der bei 500°C Kühlmitteltemperatur zu ca. 1700°C Zentraltemperatur führt. Aus Abb.7 sieht man, daß sich diese Zentraltemperatur bei He-Bindung bei $r_H = 0,3 \text{ cm}$, $h_{BH} = 1,1 \text{ W/cm}^2 \text{ }^\circ\text{C}$ für 950 W/cm einstellt. Diese große Stableistung kann man bei Na-Bindung, wie wir noch sehen werden, durch Zentralkanalbildung noch erheblich steigern.

Die Behandlung dieses Kapitels wird beendet mit der Diskussion der maximal möglichen Karbidbetriebstemperatur, die die maximal mögliche Stableistung begrenzt. Sie wird z.Zt. bei ca. 1700°C angesetzt wegen der dort einsetzenden relativ starken inkongruenten Verdampfung. Diese inkongruente Verdampfung führt zu einem U-Pu-Transport, der allerdings nur in denjenigen Hohlräumen des Brennstoffbereiches erfolgen kann, die höhere Temperaturen als etwa 1700°C besitzen. Dieser Transport kann z.B. nicht zum radialen oder axialen Rand erfolgen. Diese lokalen U-Pu-Anreicherungen und Abreicherungen haben Auswirkungen auf den Dopplereffekt, auf Reaktivitätsänderungen und Heißstellen in der Hlle. Die Auswirkungen auf den Dopplereffekt dürften nicht sehr kritisch sein, wie wir noch sehen werden. Größeren Auswirkungen dieser inkongruenten Verdampfung stehen weiterhin die relativ geringen Temperaturgradienten und die relativ kurzen Standzeiten von Karbidelementen entgegen. Detaillierte Abschätzungen zur Festlegung der maximal möglichen Betriebskarbidtemperatur sind erforderlich.

2.2 Porositätsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

Im folgenden behandeln wir die Porositätsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Auf der Basis von Parallel- und Hintereinanderschaltungen von theoretisch dichter Phase und Porenphase lassen sich prinzipiell die Wärmeleitfähigkeiten beliebiger poröser Körper, sei es gesintertes Material mit anisotroper Porenverteilung oder auch Pulvermaterial, berechnen. Die praktische Anwendbarkeit scheidet allerdings häufig am Fehlen der erforderlichen Eingangsgrößen wie gasoffene und geschlossene Porosität, Anisotropiegrad usw. Bei isotroper Verteilung von geschlossener Porosität ergibt sich der in Abb.8 angegebene Ausdruck /2/. Man sieht, daß das Verhältnis von k_{th} zur Porenleitfähigkeit k_p bestimmend eingeht. Im Diagramm ist das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit des porösen Brennstoffs zu der des theoretisch dichten Brennstoffs in Abhängigkeit der Porosität mit $\mathcal{K} = \frac{k_{th}}{k_p} = 10$ und 50 als Parameter gestrichelt eingetragen. Die dick durchgezogene Linie entspricht dem sich für $\mathcal{K} \rightarrow \infty$ ergebenden Grenzesetz: $1 - P^{2/3}$. Dieses ist für $\mathcal{K} > 50$ eine gute Näherung, die bei Karbid unter den angegebenen Voraussetzungen stets gilt /2/. Man erkennt den sehr starken Einfluß der Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit, insbesondere bei kleinen Porositäten. So bewirkt z.B. eine Porosität

- P = 0,1 eine Wärmeleitfähigkeitserniedrigung um 22 %,
- P = 0,2 eine Wärmeleitfähigkeitserniedrigung um 34 %.

Seit den Untersuchungen von Loeb ist es üblich geworden, mit linearen Zusammenhängen zu arbeiten. Wir haben daher in den angegebenen Porositätsbereichen den $1 - P^{2/3}$ - Verlauf durch Loeb'sche Geraden $1 - \eta P$ angenähert, deren Steigungen η die angegebenen Werte haben. Man erkennt, daß es absolut unstatthaft ist, etwa $\eta = 1$ zu verwenden, weil dies viel zu geringe Wärmeleitfähigkeitsänderungen ergeben würde.

In Abb.9 ist die relative Wärmeleitfähigkeitsänderung $\Delta k_B/k_B$ in Abhängigkeit von der relativen Brennstoffdichte D_B dargestellt. Man erkennt, daß für Dichten zwischen 70 und 90 % th.D. gilt: $\Delta k_B/k_B = 1,75 \Delta D_B$, d.h. eine Dichteänderung um z.B. 10 % bewirkt eine Leitfähigkeitsänderung um 17,5 %. Welche Auswirkung hat das für Brennstoffvollzylinder? Zwei Fälle sind praktisch interessant:

a) Stableistung $\chi = \text{konstant}$.

Bei einer Dichteänderung um 10 % ändert sich der Temperaturabfall im Brennstoff um 17,5 %.

b) Zentraltemperatur T_Z und Kühlmitteltemperatur T_K sind konstant.

Bei einer Dichteänderung ergibt sich eine Stableistungsänderung nach der in Abb.9 angegebenen Beziehung. Bei Oxid ist das Temperaturverhältnis ca. 1, ebenso beim Karbid mit Na-Bindung, bei Karbid mit He-Bindung ist es ca. 1/2. Eine Dichteänderung um 10 % bewirkt daher bei Oxid und bei Karbid mit Na-Bindung ca. 17,5 % Stableistungsänderung, bei Karbid mit He-Bindung ca. 9 % Stableistungsänderung.

2.3 Thermische Auswirkungen des Zentralkanales

Wir kommen zur Behandlung des thermischen Zentralkanaleffektes. Im Gegensatz zur radial homogenen Wärmeerzeugung eines Brennstoffvollzylinders homogener Porosität und Anreicherung im Schnellen Fluß ist eine radial inhomogene Wärmeerzeugung durch

- a) inhomogene Verteilung der Porosität oder/und
- b) inhomogene Verteilung der Anreicherung

möglich.

Der Fall b), bei dem der Grenzfall die vollständige Trennung von Spaltstoff und Brutstoff ist bzw. entsprechend an die Stelle von Mischkarbid reines Uran- und reines Plutoniumkarbid tritt, wird im nächsten Kapitel angesprochen.

Hinsichtlich der inhomogenen Porositätsverteilung gilt generell, daß die Temperaturverteilung dann am tiefsten liegt sowohl hinsichtlich der Wärmeleitung als auch der Wärmeerzeugung, wenn die Hohlräume in den zentralen Bereichen lokalisiert sind und die Wärme vorwiegend in den äußeren entsprechend hohlraumarmen Zonen produziert wird /3/.

Zu beachten ist, daß bei Oxid oberhalb ca. 1700°C eine Wanderung der Herstellungsporosität ins Zentrum erfolgt mit der gleichzeitigen Säulenkorbbildung des entsprechend verdichteten heißen Bereiches und der Bildung bzw. der Vergrößerung des ursprünglichen Zentralkanales. Da bei Karbid die Maximaltemperaturen bisher unterhalb 1700°C lagen, hatte man mit diesem stableistungssteigernden Effekt bisher nicht zu rechnen.

In Abb.10 sind die auf den betreffenden Vollzylinder bezogenen Stableistungen von Hohlzylindern jeweils bei gleicher Schmierdichte in Abhängigkeit des relativen Zentralkanalvolumens für Oxid und für Karbid mit He- und Na-Bindung dargestellt. Dabei wurde die Zentraltemperatur und die Hüllinnentemperatur festgehalten. Diese Stableistungsverhältnisse sind fast unabhängig von der Schmierdichte. Selbstverständlich werden mit abnehmender Schmierdichte wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit die Stableistungen selbst geringer. In etwa ist der Stableistungsgewinn bei Karbid mit He-Bindung weniger als die Hälfte desjenigen von Oxid, der Stableistungsgewinn bei Karbid mit Na-Bindung liegt etwas über dem von Oxid. D.h. die Zentralkanalbildung ist insbesondere bei Karbid mit Na-Bindung ein sehr wirksames Mittel, die Stableistung bei fester Zentraltemperatur zu steigern bzw. bei fester Stableistung die Zentraltemperatur abzusenken. Zu beachten ist allerdings, daß die Verhältnisse bei Oxid, falls die Zentraltemperatur $> 1700^{\circ}\text{C}$ ist, wegen der Betriebszentralkanalbildung spürbar größer sind, vor allem bei kleinen Werten von T^2 . T ist das Verhältnis von Zentralkanalradius r_Z zu Brennstoffradius r_B .

Auf die thermischen Auswirkungen der anderen Hohlraumarten, wie Risse und Dishing, wird nicht weiter eingegangen, weil sie nicht so charakteristisch sind. Diese Hohlraumarten werden aber im nächsten Kapitel im Zusammenhang mit der mechanischen Wechselwirkung mit der Hülle behandelt.

3. Abbrand- und mechanisches Wechselwirkungsverhalten

Wir behandeln das Abbrand- und das mechanische Wechselwirkungsverhalten der Konzepte mit Na- bzw. He-Bindung wegen ihrer grundsätzlichen Verschiedenheit in zwei getrennten Kapiteln. Die Auslegung mit Na-Bindung stellt ein Tieftemperatur-Konzept dar, während die Auslegung mit He-Bindung als Hochtemperatur-Konzept angesprochen werden kann.

3.1 Karbid-Konzept mit Natrium-Bindung

Wie wir bereits gesehen haben, ist das Karbidelement mit Na-Bindung durch folgende Eigenschaften bzw. Möglichkeiten ausgezeichnet:

- a) Die Brennstoffoberflächentemperatur liegt nur relativ wenig oberhalb der Kühlmitteltemperatur. Der nutzbare Brennstofftemperaturbereich und damit die möglichen Stableistungen sind erheblich größer als bei He-Bindung.
- b) Stableistungssteigerungen durch Änderung der inneren Geometrie wie Porositätsabnahme und Zentralkanalbildung sind sehr gut möglich.
- c) Die Temperaturgradienten können durch Stableistungssteigerung und Pelletdurchmesserabnahme in die Gegend der Werte von Oxid gebracht werden. Ähnlich können entsprechend die Wärmequellldichte bzw. die Spaltstoffbelastung gesteigert werden.
- d) Mit dem Na-Spalt bzw. der Na-Schicht kann Schwellraum in Grenzen beliebig vorgegeben werden, wodurch in bestimmten Grenzen ein beliebiger Abbrand möglich ist.

3.1.1 Schwellen und maximale Standzeit

Das Schwellen erfolgt, solange kein Kontakt mit der Hülle besteht, radial und axial frei, d.h. ohne Gegenkraft, da die axiale Reibung vernachlässigbar sein dürfte. Selbstverständlich muß das Schwellen wegen der zylindersymmetrischen Temperaturverteilung nicht isotrop sein. Wegen des axial möglichen Schwellens verringert sich selbstverständlich das radiale Schwellen, wobei allerdings die freie Schwellrate im allgemeinen größer ist als die Schwellrate bei Hüllrohr-Rückhaltung /4/. Dann können Maßnahmen zur Erniedrigung der Schwellrate durch größere Gas-Freisetzung notwendig werden, unter Umständen durch Temperaturgradientensteigerung, was bei Na-Bindung ja möglich ist. Die maximale Standzeit dürfte erreicht sein, wenn der Kontakt mit der Hülle eintritt, da wegen der niedrigen Brennstoffoberflächentemperatur das Karbid relativ schlecht kriechen dürfte und damit die Hülle schnell verformen müßte.

Es müßte noch erwähnt werden, daß der Realisierung einer Na-Bindung die Tatsache entgegenkommt, daß Karbid im Betrieb zu keiner bzw. nur zu einer geringen Rißbildung neigt.

3.1.2 Spaltgasplenum bzw. Spaltgasablaß

Wegen der zumindest unter relativ harmlosen Bedingungen schwachen Gasfreisetzung wäre nur ein verhältnismäßig kurzes Gasplenum erforderlich, das allerdings auch das bei Exkursionen stoßweise freigesetzte Spaltgas aufnehmen müßte. Wegen der größeren Leistungsdichte, verbunden mit größeren Kühlmittelgeschwindigkeiten und größeren Druckabfällen, ist ein kurzes Spaltgasplenum möglich, was sehr vorteilhaft ist. Aus diesem und anderen Gründen drängt sich die Anwendung des "vented-fuel"-Konzeptes auf. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, wird dann die Hülle verhältnismäßig bedeutungslos.

3.1.3 Mechanische Beanspruchung der Hülle

Wie wir gesehen haben, steht die Hülle während der Betriebszeit höchstens unter dem relativ geringen Spaltgasdruck. Bei Spaltgasablaß wird sie durch äußere Kräfte in erster Näherung nicht beansprucht, sondern nur durch thermische Spannungen. Diese werden mit abnehmender Hüllstärke geringer, d.h. bei Spaltgasablaß ist die Anwendung von Dünnwandrohren erforderlich, was sehr vorteilhaft ist. Die Hülle muß dann nur noch auf den Korrosionsabtrag hin ausgelegt werden. Man kann in Grenzen Hüllrohrrisse zulassen, zumindest im Hinblick auf eine Kühlmittelverseuchung, was sehr wünschenswert ist.

3.1.4 Exkursionsverhalten

Brennelemente müssen im Hinblick auf stationären Betrieb, Zyklus-Betrieb und auf zumindest gemäßigttes Exkursionsverhalten ausgelegt werden.

Die Gefahr, daß durch Leistungsexkursionen ein Schmelzen und damit je nach Porosität starke Festkörperdrücke auftreten oder daß evtl. durch axiale Massenverschiebungen Reaktivitätsänderungen auftreten, ist bei Karbid wegen des größeren Abstandes der Maximaltemperatur von der Schmelztemperatur und der erheblich besseren Wärmeleitfähigkeit erheblich geringer als bei Oxid.

Da die Gasfreisetzung relativ gering ist, ist bei höheren Abbränden relativ viel Gas im Karbid gespeichert. Durch plötzliche Temperaturerhöhungen, die durch Exkursionen bewirkt werden, kann sprunghaft Spaltgas in die Na-Bindung

freigesetzt werden, wodurch eine Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung der Temperatur mit weiterer Freisetzung usw. bis zur Zerstörung des Elementes. Diese Möglichkeit könnte durch Anwendung von Lochpellets ausgeschaltet werden, die in der Pelletsäule einen Abzugskamin bilden. Dann kann das durch plötzliche Temperaturanstiege freigesetzte Gas nach innen entweichen und durch den Kamin abziehen. Ein Zentralkanal hat neben seinen gravierenden thermischen Auswirkungen (thermischer Zentralkanaleffekt), seiner eventuellen Bedeutung als Ausdehnungsraum (siehe nächstes Kapitel) nun noch eine dritte Bedeutung, nämlich die eines Abzugskamins für Spaltgase. Selbstverständlich sind die Dimensionierungen in den drei Fällen verschieden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Karbidelement mit Na-Bindung und Spaltgasablaß langfristig gesehen ein sehr zukunftssträchtiges Brennelement hinsichtlich höchster Leistung und hohem Abbrand werden kann. Es wird wohl Pellets mit relativ kleinem Durchmesser und evt. mit einem kleinen Loch enthalten, einen relativ großen Na-Spalt besitzen und von einem sehr dünnwandigen Hüllrohr umgeben sein.

3.2 Karbid-Konzept mit Helium-Bindung

3.2.1 Thermische Ausdehnung und Ausgangsspaltbreite

Die thermische Ausdehnung eines porösen Körpers im radialen Temperaturfeld ist ein verhältnismäßig komplexer Effekt. Während der Anfahrzeit steigt die Leistung, gleichzeitig ändert sich durch thermische Ausdehnung die Spaltbreite und damit die Wärmedurchgangszahl. Die inneren sich relativ stärker ausdehnenden Bereiche drücken gegen die äußeren sich geringer ausdehnenden Bereiche und beanspruchen sie auf Zug. Die inneren Bereiche werden also auf Druck beansprucht, wobei die Ausdehnung auch in die Porosität erfolgen kann nach Maßgabe ihres inneren Gasdruckes und der Plastizität des porösen Körpers.

Ganz wesentlich und für das gesamte Wechselwirkungsverhalten von zentraler Bedeutung ist nun, daß es bei der thermischen Ausdehnung bei Karbid ganz im Gegensatz zu Oxid nach den bis jetzt bekannt gewordenen Bestrahlungserfahrungen zu

keiner oder nur zu einer schwach ausgeprägten Rißbildung kommt, weil offensichtlich das Karbid unter den gegebenen Bedingungen relativ duktil ist. Man hat also davon auszugehen, daß der äußere an die Hülle grenzende Ring im Gegensatz zu Oxid geschlossen ist.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist bei Karbid ca. $11 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, bei Hüllmaterialien um $17 \cdot 10^{-6}$, weiterhin ist der Brennstofftemperaturabfall relativ gering. Wegen der hohen Stabileistungen ist der anfängliche Temperaturabfall im Spalt aber relativ groß, so daß eine Abschätzung zeigt, daß bis ca. 60μ Ausgangsspaltbreite Kontakt nach Maßgabe der Oberflächenrauigkeit eintritt.

Eine entscheidende Frage ist jetzt, wie weit beim Abschalten die Brennstoffradiuszunahme zurückgeht. Möglicherweise ist die stohafte Hllbeanspruchung durch den sich zyklisch plastisch aufweitenden Brennstoff, der wohlgernekt radial nicht gerissen ist, die kritischste Beanspruchung beim Stab mit He-Bindung, die sich der Schwellbeanspruchung überlagert.

3.2.2 Mechanische Wechselwirkung während des Schwellens

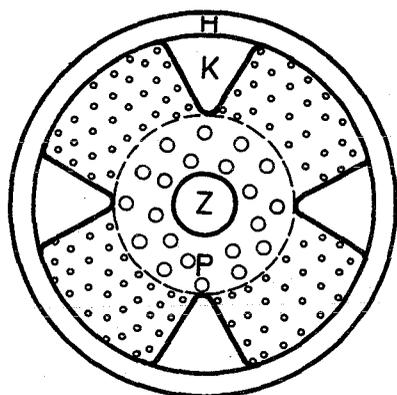
Sie ist aus den folgenden drei Gründen erheblich schärfer als bei Oxid:

- a) wegen der geringeren Kriechgeschwindigkeit,
- b) wegen der höheren Schwellrate in Verbindung mit der kürzeren Standzeit, d.h. wegen der größeren Schwellgeschwindigkeit /4/,
- c) wegen der geringer ausgeprägten radialen Rißbildung.

Auf Grund dieser starken Wechselwirkung sind größere Abbrände bei geringen Hüllverformungen, von denen man wegen der geringen Hllmaterialduktilitt auszugehen hat, nicht zu erwarten. Die bisher erreichten größeren Abbrände um ca. 50 000 MWd/t waren mit größeren Hüllverformungen verbunden, die durch Wahl besonderer Materialien und Bestrahlungsbedingungen möglich sind. Es sei erwähnt, daß sich eine umfassende Brennelement-Spannungsanalyse des sich im Kontakt mit der Hülle befindenden schwellenden Brennstoffes bei uns in Bearbeitung befindet. Ohne darauf weiter eingehen zu können, wollen wir uns im folgenden überlegen, welche Möglichkeiten bestehen, diese starke Wechselwirkung zu entschärfen.

3.2.3 Keilpellets

Die erste Möglichkeit, die starke Wechselwirkung entscheidend abzuschwächen, besteht darin, herstellungsgemäß radiale Keile gezielt vorzusehen, etwa nach folgendem Schema:



- H = Hülle
- P = Pellet
- K = Keile
- Z = Zentralkanal

Diese keilförmigen Aussparungen müssen so dimensioniert werden, daß das tangentielle Schwellen während des Abbrandes frei in den Keilhohlraum erfolgen kann. Beim radialen Schwellen gegen die Hülle müssen jetzt von der Hülle keine großen Umfangsspannungen im geschlossenen Brennstoffring ausgelöst werden, um ihn nach innen kriechen zu lassen, sondern es wirken vorwiegend Radialkräfte derart, daß die Brennstoffteile in dem zentralen gut kriechfähigen Karbid erheblich weniger Widerstand erfahren als an der Hülle und daher nach innen schwellen. Durch diesen Kunstgriff wird die schlechte Kriechfähigkeit des äußeren Karbidringes unterlaufen, und der zentrale Hohlraum, sei es in Form von Porosität, von Dishing oder Zentralkanal, dem Schwellen zugänglich gemacht. Dabei ist zu beachten, daß im Gegensatz zum offenen Zentralkanal, die gasgeschlossenen Dishing- und Porositätshohlräume nur nach Maßgabe eines Druckgleichgewichtes bezüglich Gasdruck, Oberflächenspannungsdruck und äußerem Druck verfügbar sind.

3.2.4 Mehrzonen-Anordnungen

Die zweite Möglichkeit, die Wechselwirkung zu entschärfen, besteht in der Steigerung der Plastizität und der Verringerung der Gasschwellrate der äußeren Zone. Dies kann durch Anwendung von Mehrzonen-Anordnungen, im einfachsten Fall von

2-Zonen-Anordnungen hinsichtlich Anreicherung und Porosität erfolgen. Dabei können die Zonen, zumindest theoretisch, aus beliebigen Kombinationen von Tabletten bzw. Hohletabletten und Pulver bestehen. Ohne jetzt diese Möglichkeit auszuschöpfen, sei nur auf eine aussichtsreich erscheinende Möglichkeit eingegangen, nämlich darauf, daß ein Kern aus UC von einem Ring aus PuC (Pulver oder Hohletablette) umgeben ist. Hinsichtlich der Trennung von Spaltstoff und Brutstoff gilt aus Gründen des Dopplereffektes bei Oxid, daß Partikelgrößen bis zu ca. 200 μ nicht kritisch sind. Bei Karbid sind diese Dimensionsbegrenzungen wegen der um Faktor 6 bis 8 höheren Leitfähigkeit um diesen Faktor als unkritischer anzusehen, wobei selbstverständlich die Geometrie zu beachten ist, bei der PuO₂-Teilchen in einer UO₂-Matrix eingebettet sind.

Bei einer Anreicherung von z.B. 20 % würde sich bei gleicher Stabileistung die Wärmequellendichte um den Faktor 5 steigern. Der Temperaturabfall wäre ca. 1/10 auf einer Strecke von 1/10 des Brennstoffradius. Wegen des geringen Temperaturabfalls im Brennstoff wäre noch eine allerdings relativ kleine Stabileistungssteigerung möglich wegen des mit der Stabileistung stark ansteigenden Temperaturabfalls im Spalt bei He-Bindung. Bestimmte Bestrahlungsergebnisse /4/ deuten darauf hin, daß reines PuC plastischer ist, sehr wahrscheinlich wegen der erheblich größeren Spaltungsdichte. Unter Umständen wird sich auch aus diesem Grund die Gasschwellrate vermindern, so daß auch diese Möglichkeit ein gangbarer Weg des Konzeptes mit He-Bindung werden könnte.

4. Schluß

Abschließend kann gesagt werden, daß das Konzept mit Na-Bindung und Spaltgasablaß äußerst zukunftssträchtig ist. Beim Konzept mit He-Bindung liegt zwar eine gegenüber Oxid stärkere mechanische Wechselwirkung vor, die aber u.U. durch die Anwendung von Keilpellets und UC-PuC-2-Zonen-Anordnungen erfolgreich ausgeschaltet werden kann.

Zur erfolgreichen Entwicklung dieser Konzepte ist die Lösung einer Reihe von Fragestellungen notwendig, von denen im folgenden einige genannt seien, ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben:

- a) Brennelement-Spannungsanalyse für den Kontaktfall unter direkter Einbeziehung des Gasschwellens
- b) Theorie der thermischen Ausdehnung von Karbidpellets, insbesondere bei zyklischer Beanspruchung mit Hüllrohr-Rückhaltung
- c) Maximal mögliche Karbid-Betriebstemperatur
- d) Wärmedurchgangszahl Brennstoff - Hülle für den Kontaktfall bei hohen Stablleistungen und Kontaktdruck
- e) Einfluß von Temperaturniveau, Temperaturgradient und Spaltungsdichte auf Gasfreisetzung und Gasschwellen
- f) Einfluß der Spaltungsdichte auf die Plastizität und das Gasschwellen von PuC.

Literatur

- /1/ KÄMPF, H.: Allgemeine Spaltgleichung für den Wärmedurchgang Brennstoff/Hülle in Kernbrennelementen mit Tablettenbrennstoff, KFK 604, 1967
- /2/ wird demnächst veröffentlicht
- /3/ KÄMPF, H.: Einfluß der inneren Geometrie auf die radiale Temperaturverteilung von Schnellbrüter-Brennelementen, KFK 751, 1968
- /4/ DIENST, W.: Verhalten von Uran-Plutonium-Karbidbrennstoff unter Neutronenbestrahlung, Beitrag IX dieses Berichtes

Abb.1: BE - Auslegeparameter.

Eingangsgroßen.

- a.) Mittlere Brennstoffdichte bzw. Schmierdichte
- b.) Innere Brennstoffgeometrie
 Tabletten: Spaltbreite δ , Zentralkanalradius r_0 , Porosität P
 (Verteilung von Form und Größe der Poren - offene und geschlossene Porosität), Stirnflächeneinsenkungen, Rißstruktur

- Pulver: Porosität P (Verteilung von Form und Größe der Poren - offene und geschlossene Porosität - Verteilung von Art, Größe und Form der Partikeln)

Mehrzonenanordnungen

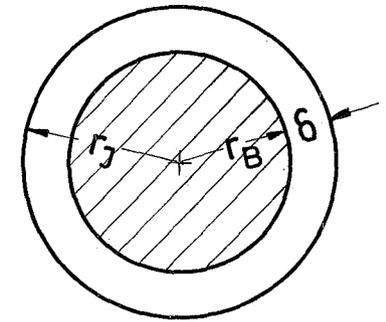
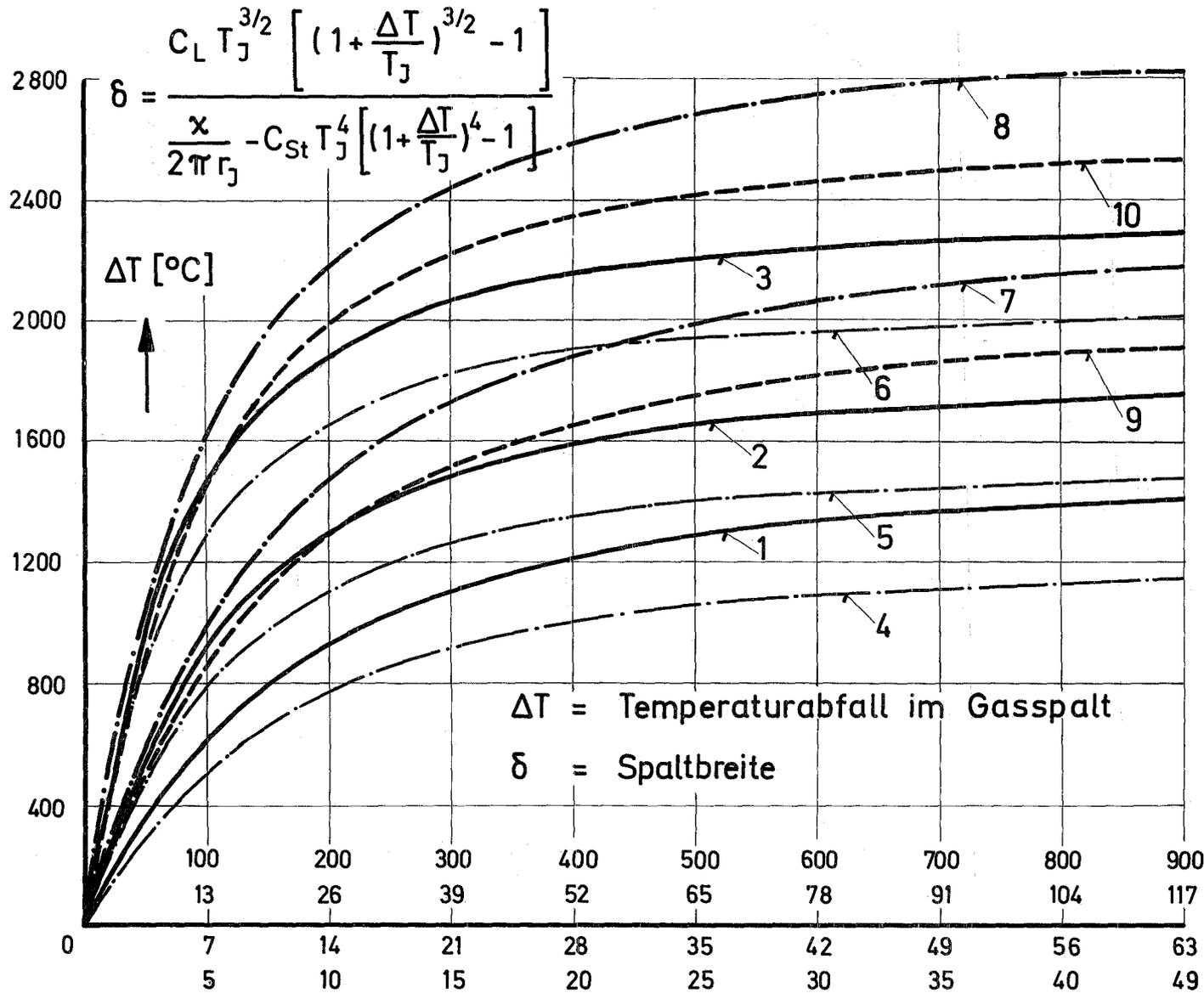
- c.) Hüllinnenradius r_j und Hüllwandstärke s
- d.) Hüllinnentemperatur T_j
- e.) Brennstoffmaximaltemperatur T_z
- f.) Brennstoffmaterial
- g.) Hüllmaterial

Ausgangsgroßen.

- a.) Stableistung α
- b.) Max. Abbrand A_{max} bzw. Lebensdauer t_{max}

Parameterstudie der Spaltbreitenabhängigkeit des Temperaturabfalls im idealen Gasspalt Brennstoff - Hülle ΔT

Abb. 2



$r_J = 0.262 \text{ cm}$

| | $\epsilon = 1$ | $\epsilon = 0.67$ |
|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | $x \left[\frac{W}{cm} \right]$ | $x \left[\frac{W}{cm} \right]$ |
| $T_J = 800^\circ K$ | 1 300 2 500 3 1000 | 7 500 8 1000 |
| $T_J = 1100^\circ K$ | 4 300 5 500 6 1000 | 9 500 10 1000 |

ϵ = Absorptionsvermögen
 T_J = Hüllinnentemperatur

r_J = Hüllinnenradius

x = Stableistung

He

Ar

Kr

Xe

δ [μ]

Abb.3: Spaltbreitenabhängigkeit der Wärmedurchgangszahl Brennstoff-Hülle h_{BH} .

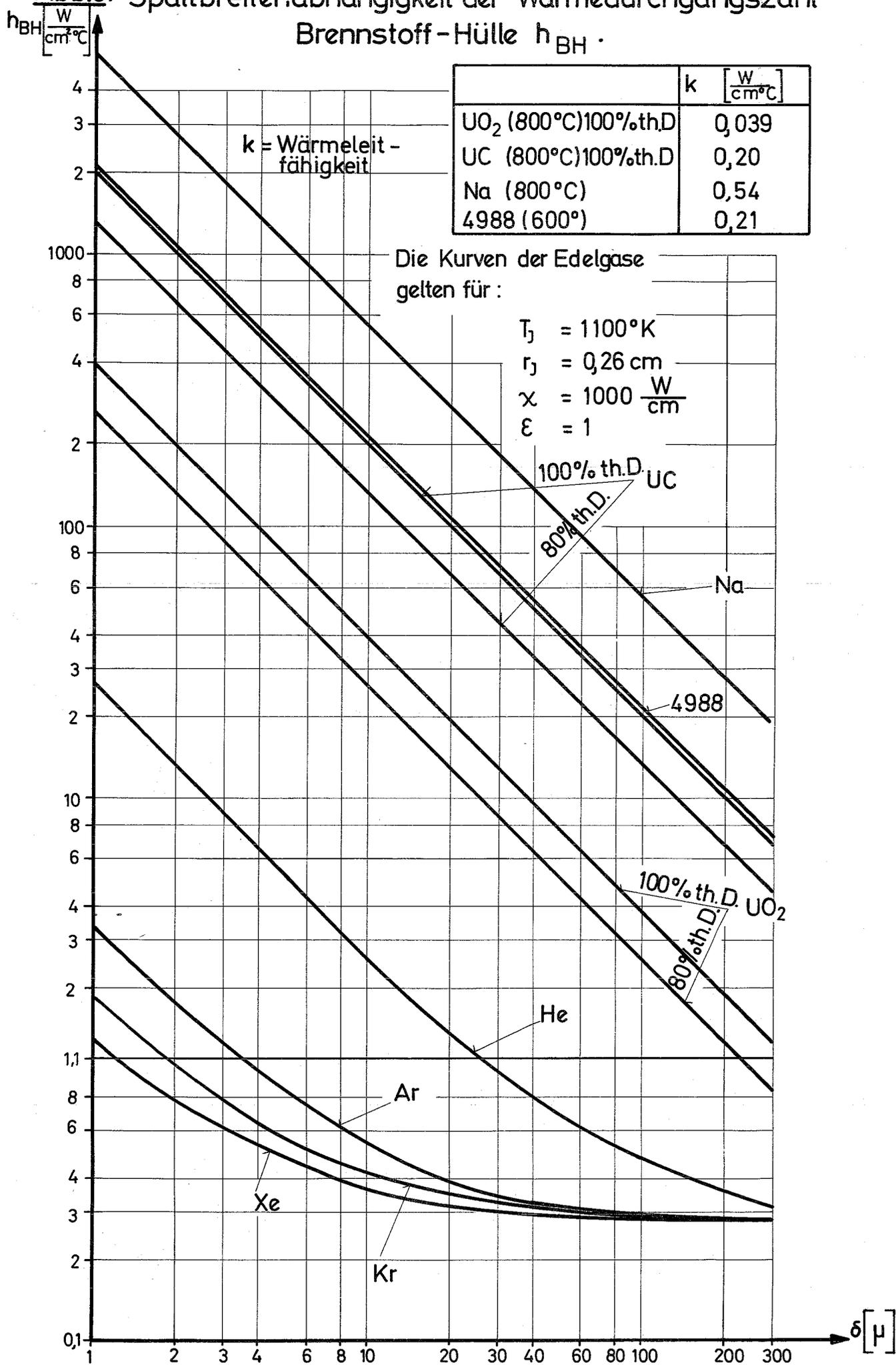
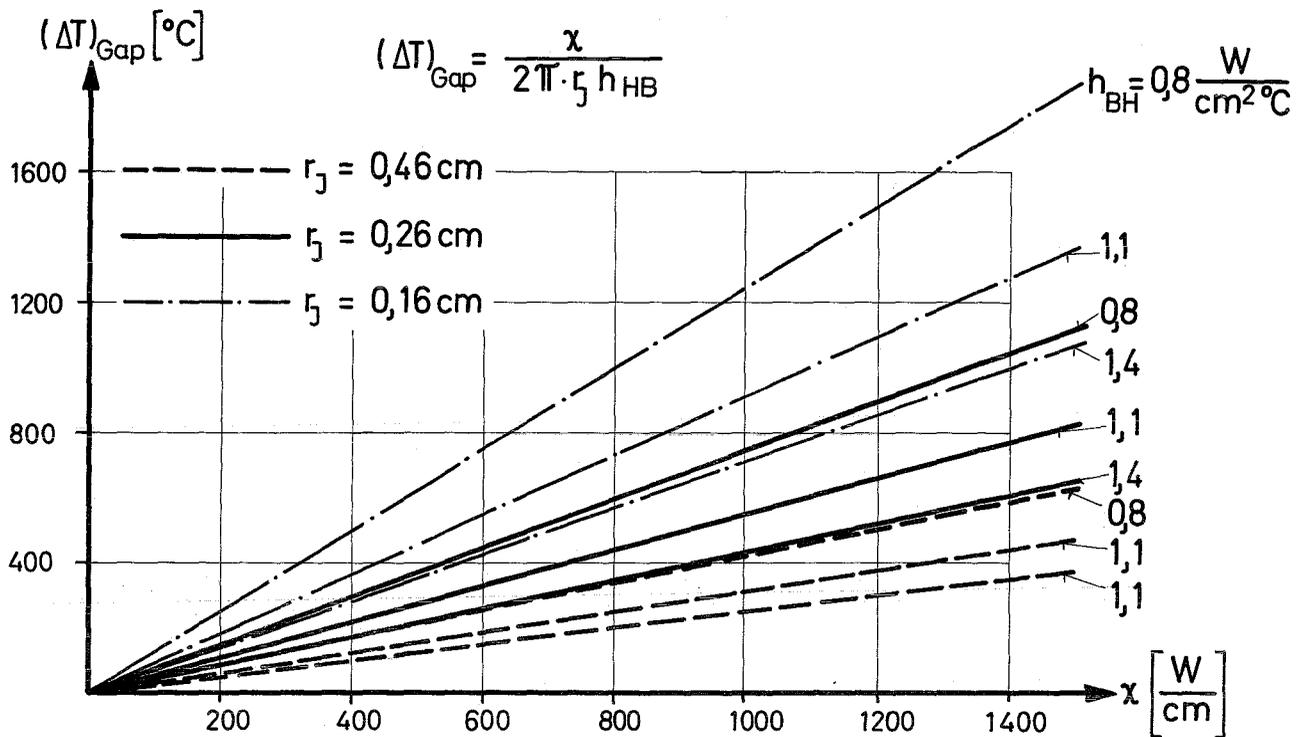


Abb.4: Abhängigkeit des Temperaturabfalls im Kontakt Brennstoff-Hülle von der Stableistung mit Hüllinnenradius und Wärmedurchgangszahl als Parameter.



Abhängigkeit des Temperaturabfalls im Brennstoff $(\Delta T)_B$ von der Stableistung mit der Porosität als Parameter.

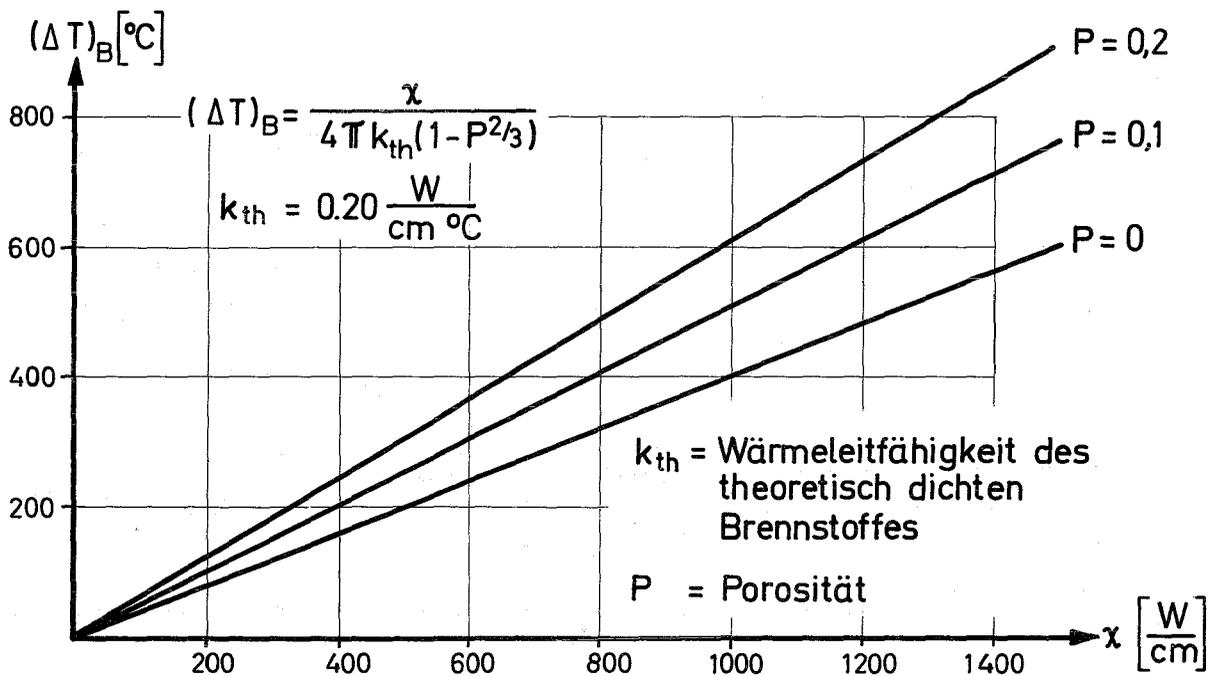


Abb. 5: Spaltbreitenabhängigkeit des Temperaturabfalls von Festkörperschichten

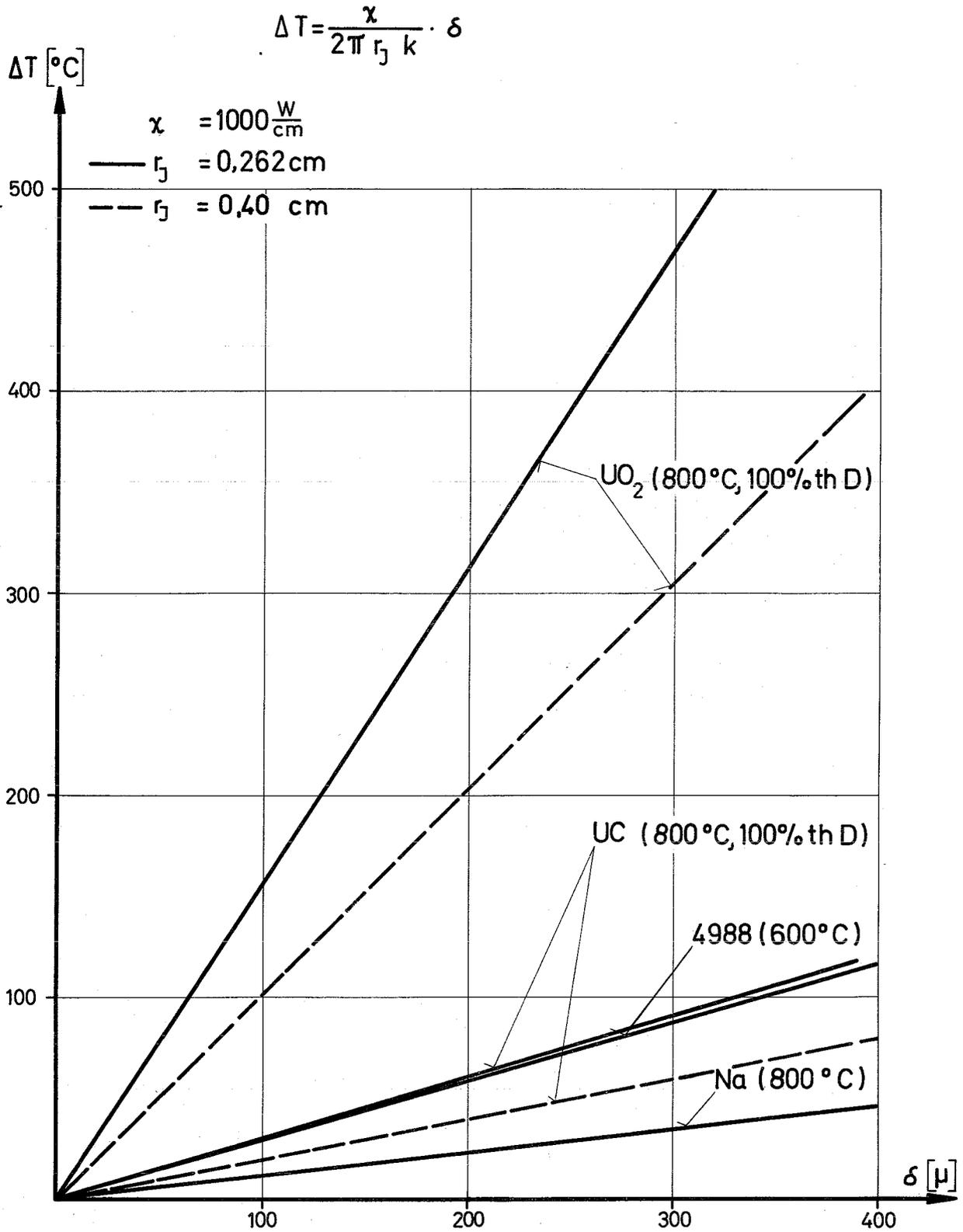


Abb.6: Relative Temperaturdifferenzen in Abhängigkeit des Hüllaußenradius r_H

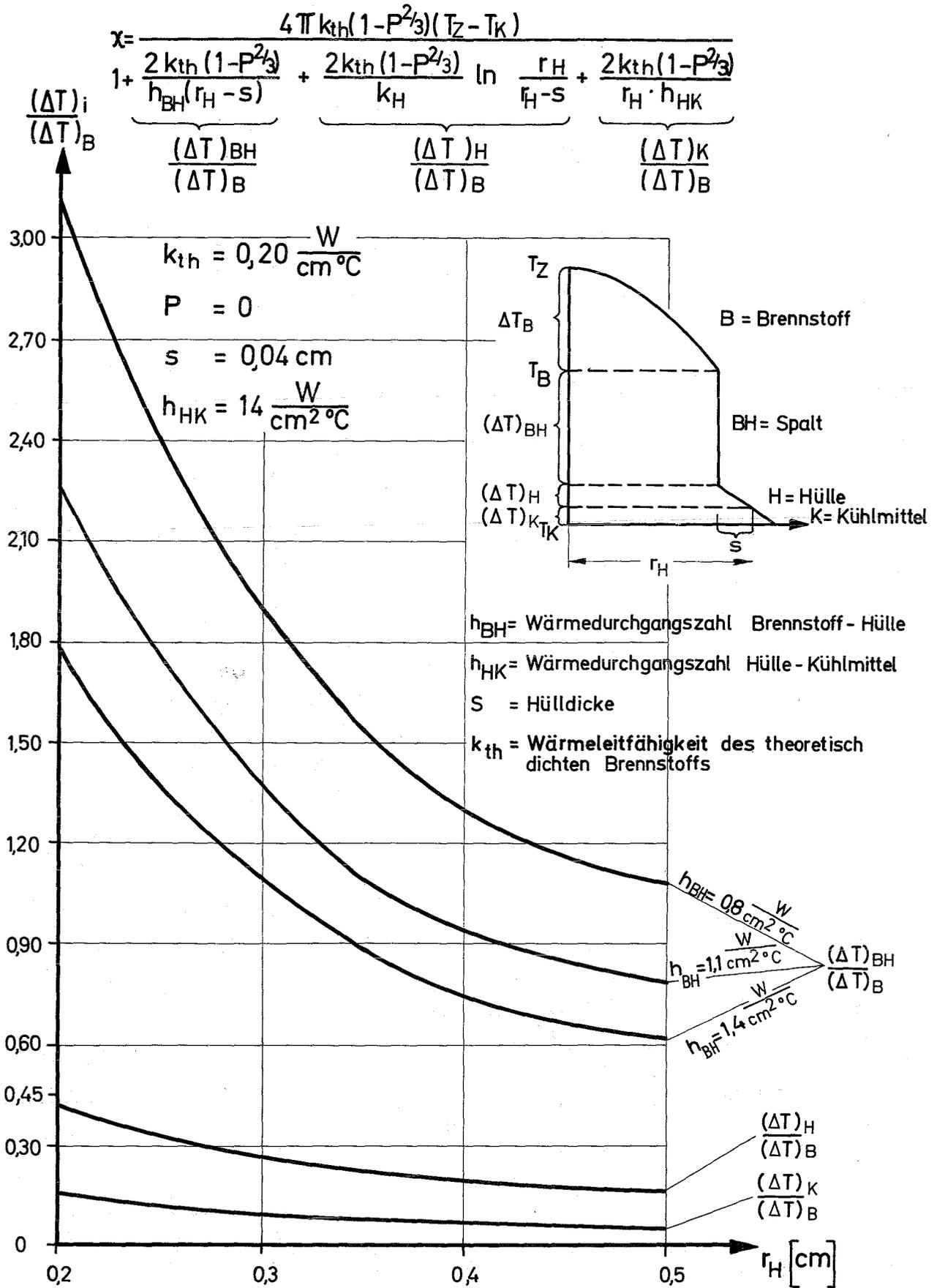


Abb.7: Abhängigkeit der Stableistung χ von der Zentraltemperatur T_Z . Hüllinnenradius r_H und Wärmedurchgangszahl Brennstoff-Hülle h_{BH} sind Parameter.

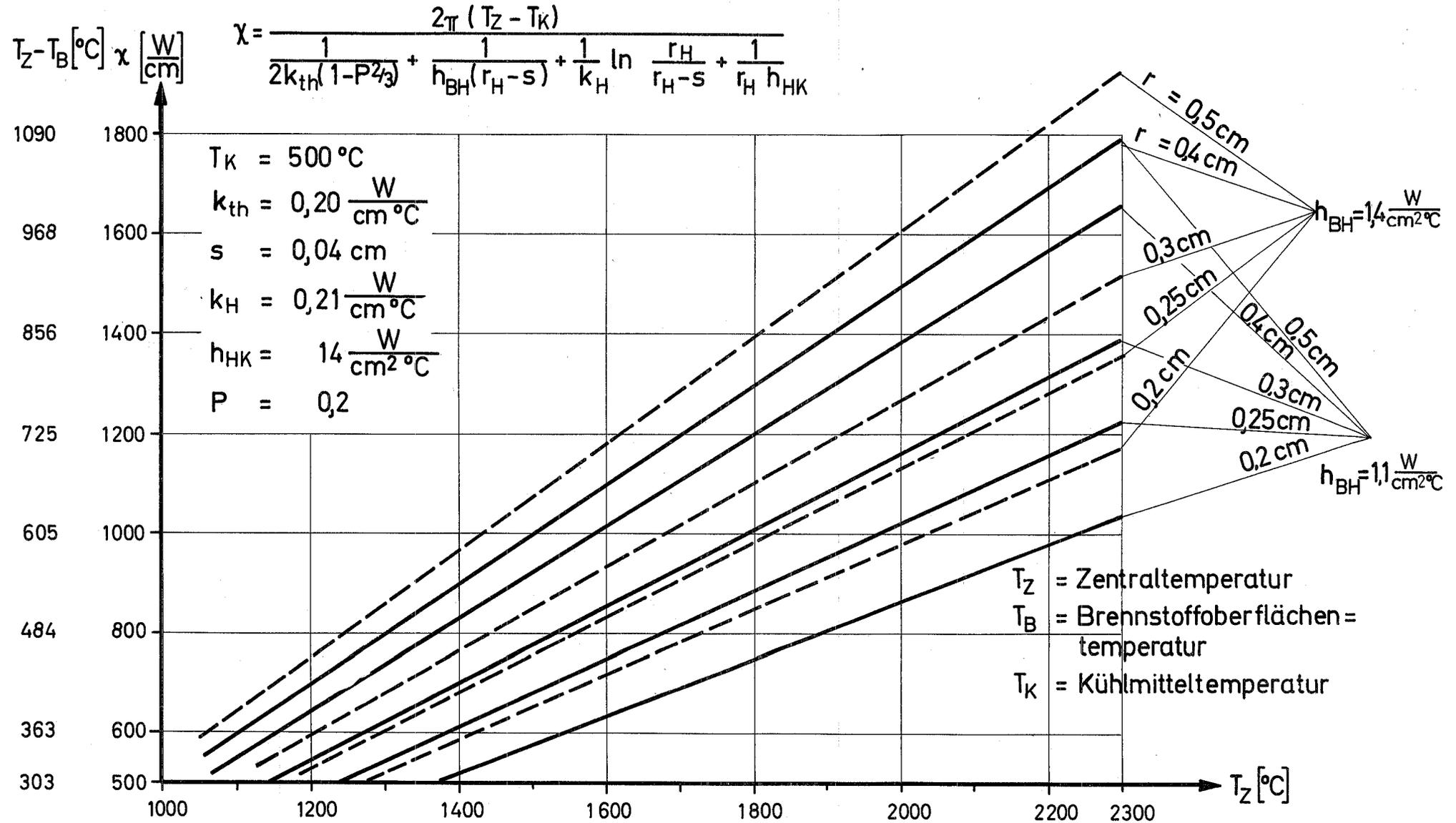
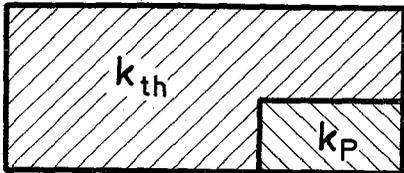


Abb. 8
Porositätsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit k für
isotrope P-Verteilung

Mischungsmodell :



$$\frac{k}{k_{th}} = 1 - P^{2/3} \left(1 - \frac{1}{1 + (\alpha - 1) P^{1/3}} \right) \quad \alpha = \frac{k_{th}}{k_p}$$

$$\frac{k}{k_{th}} = 1 - P^{2/3} \quad \alpha \rightarrow \infty$$

Lineare Darstellung :

$$\frac{k}{k_{th}} = 1 - \eta P$$

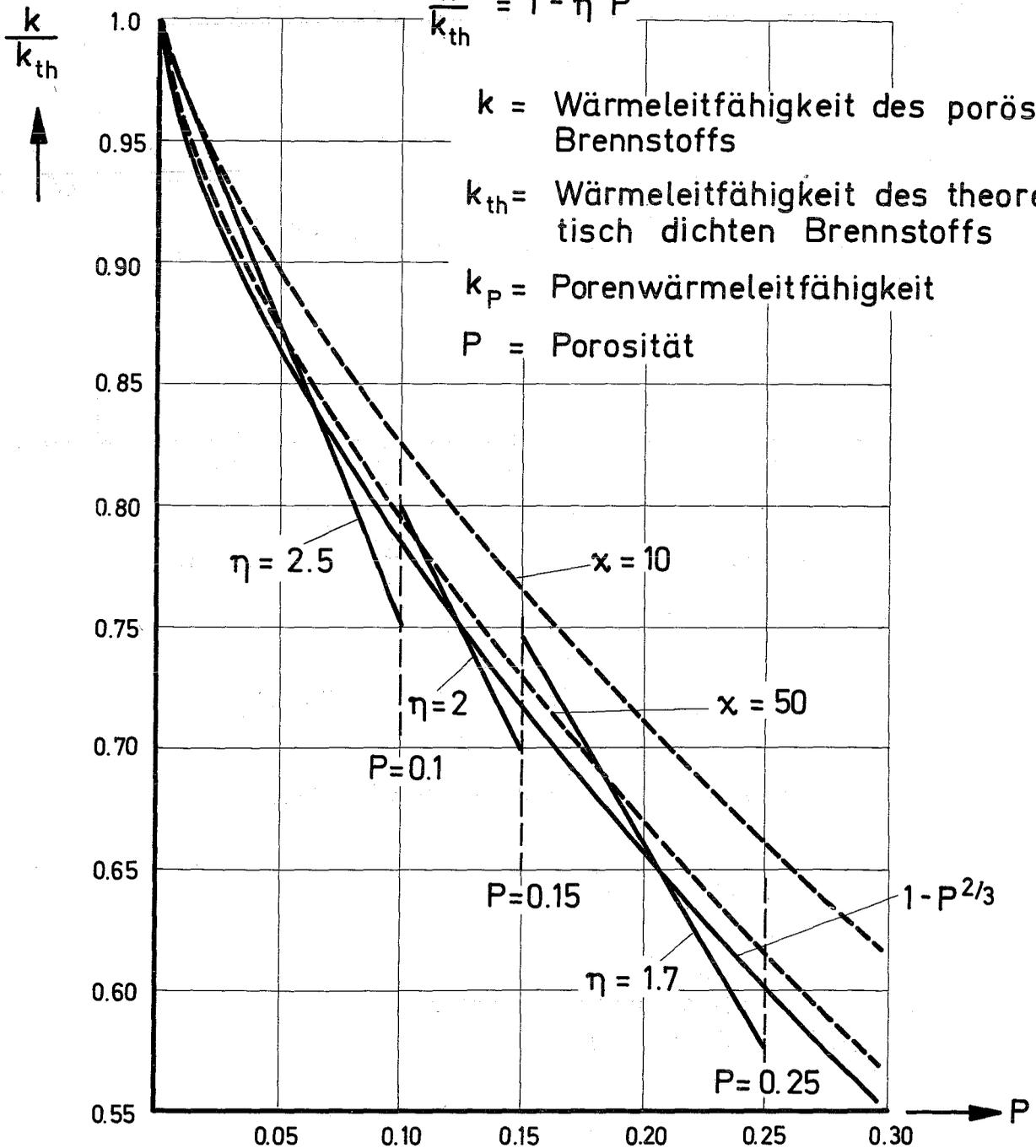
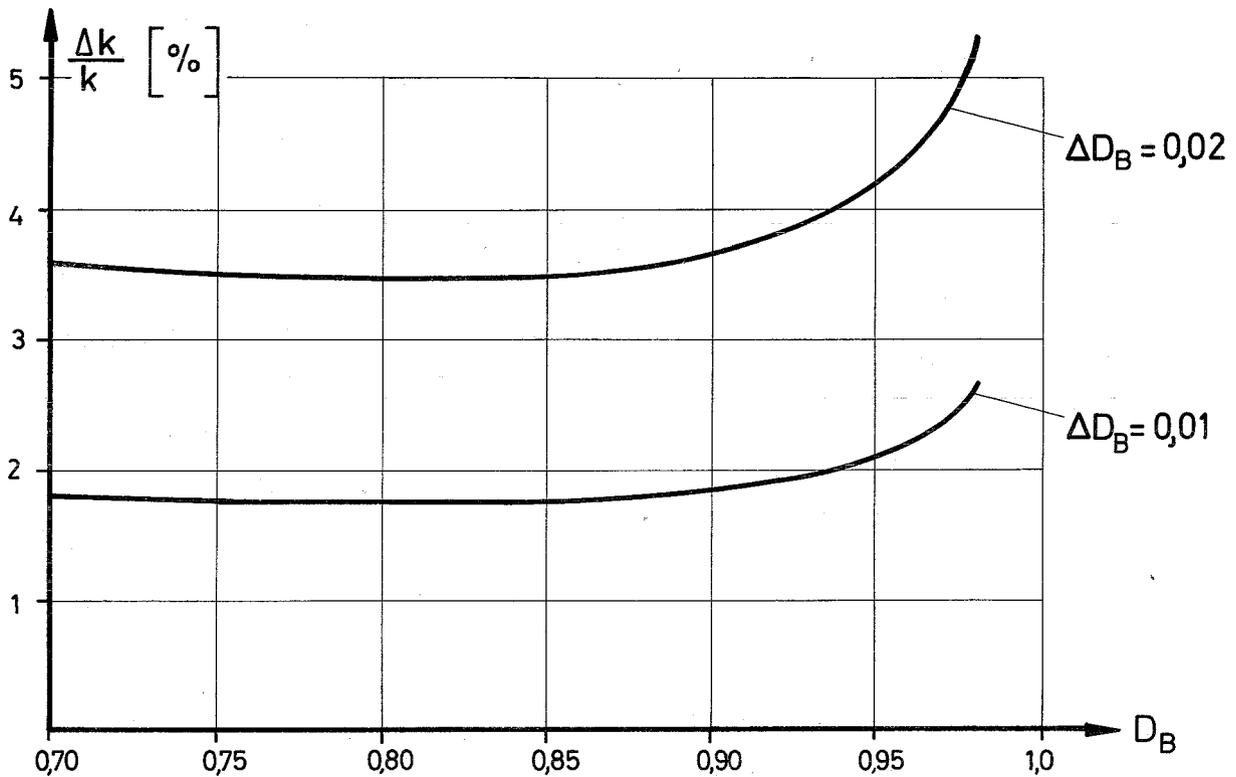


Abb.9: Einfluß der homogenen Porosität auf die Temperaturverteilung von Brennstoffzylindern.

$$k = k_{th} \left[1 - P^{2/3} \right] \qquad P = 1 - D_B$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{2}{3(1-D_B)^{1/3} [1-(1-D_B)]^{2/3}} \cdot \Delta D_B \qquad \Delta P = \Delta D_B$$



Für $0,70 \leq D_B \leq 0,90$ $\frac{\Delta k}{k} = 1,75 \cdot \Delta D_B$

2 Fälle:

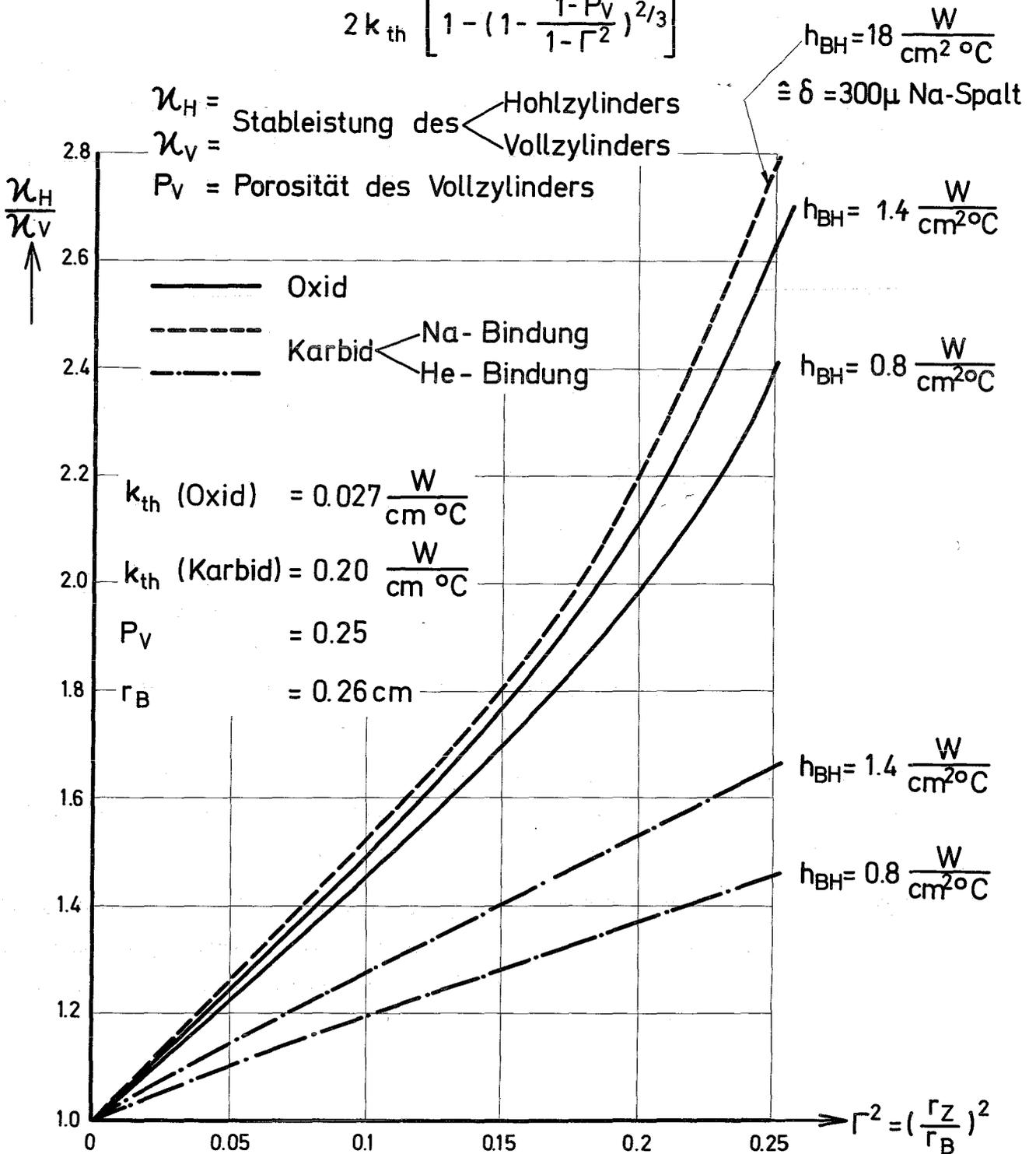
1.) $\chi = \text{const}$ $\frac{\Delta(T_Z - T_B)}{T_Z - T_B} = -1,75 \Delta D_B$

2.) $T_Z, T_K = \text{const}$ $\frac{\Delta \chi}{\chi} = 1,75 \frac{T_Z - T_B}{T_Z - T_K} \Delta D_B$

- D_B = Relative Brennstoffdichte
- χ = Stableistung
- T_Z = Zentraltemperatur
- T_B = Brennstoffoberflächentemperatur
- T_K = Kühlmitteltemperatur

Abb.10 Relativer Stableistungsgewinn durch Zentralkanalbildung bei Oxid und Karbid
(Zentraltemperatur T_Z und Hüllinnentemperatur T_J sind konstant)

$$\frac{\kappa_H}{\kappa_V} = \frac{\frac{r_B h_{BH}}{2k_{th}(1-P_V^{2/3})} + 1}{\frac{r_B h_{BH}(1 - \frac{\Gamma^2}{1-\Gamma^2} \ln \frac{1}{\Gamma^2})}{2k_{th} \left[1 - (1 - \frac{1-P_V}{1-\Gamma^2})^{2/3} \right]} + 1}$$



Diskussion

1. Gasspalt als Schwellraum

Alle Überlegungen führen darauf hin, daß man bei Karbidbrennstoff den nötigen Schwellraum nicht in Form eines größeren Gasspalttes zur Verfügung stellen kann. Es wird sonst der Temperatursprung bei den für Karbid üblichen Stableistungen zu groß.

2. Mechanische Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle

Karbidbrennstoff hat eine relativ hohe Schwellrate unter Bestrahlung. Da keine großen Gasspalte zulässig sind, müßte als Hüllmaterial ein duktiler Werkstoff verfügbar sein, der das radiale Schwellen mitmachen kann. Eine andere Möglichkeit wäre eine sehr feste Hülle, die das Schwellen des Brennstoffes auf ein vergleichsweise geringes Maß begrenzt.

3. Hüllrohrrisse

Es wurde festgestellt, daß bei Karbidbrennstäben die Gefahr von Hüllrohrissen evt. größer ist als bei Oxidstäben. Im Falle eines Brennstabkonzeptes mit Spaltgasablaß (vented fuel) wäre dies aber nicht sehr kritisch, da das Kühlmittel ohnehin durch Spaltprodukte verseucht ist.

4. Karbidtabletten mit Keillaussparungen

Durch keilförmige Aussparungen auf der zylindrischen Oberfläche wird erreicht, daß die mechanischen Kräfte der Hülle ohne erheblichen Widerstand in den starren Randzonen auf den weichen Brennstoffkern übertragen werden können. Die Frage in welcher Weise sich die Erniedrigung der Schmierdichte durch diese Aussparungen auswirkt, kann vorläufig wie folgt beantwortet werden:

- a) Die durch die Erniedrigung der Schmierdichte bewirkte kleinere kritische Masse und kleinere Brutrate heben sich in erster Näherung kostenmäßig auf. Strategisch liegt ein relativ kleiner Vorteil vor.
- b) Damit sich bei Schmierdichteerniedrigung gekoppelt mit Abbranderhöhung die Brennstoffdienstkosten nicht ändern, muß in erster Näherung die Abbranderhöhung (in %) mindestens gleich der Schmierdichteerniedrigung (in %) sein.

Da durch die reine BE-Auslegung im allgemeinen immer, insbesondere für den Fall der Keilpellets, ein stark überproportionaler Abbrandgewinn auftritt, sind Schmierdichteerniedrigungen zum Zwecke der Abbrandsteigerung ökonomisch immer vorteilhaft, falls nicht dabei starke Erhöhungen der Fabrikationskosten auftreten, die allerdings immer langfristig zu beurteilen sind.

5. Begrenzung der Zentraltemperatur

Es ist nicht eindeutig festgelegt, durch welche Materialgröße die Zentraltemperatur im Brennstoff begrenzt ist. Üblicherweise kann man dafür den Schmelzpunkt heranziehen. Nach der jetzt vorherrschenden Meinung schreibt aber die inkongruente PuC-Verdampfung eine niedrigere Temperaturbegrenzung vor. Dies dürfte aber nur dann gravierend sein, wenn axiale Transportwege eine spürbare (U,Pu)-Entmischung ermöglichen. Experimentelle Untersuchungen hinsichtlich der Art und Größe der Entmischung müssen diese Frage, welche großen Einfluß auf das Hochtemperaturkonzept hat, klären.

XII. DIE PRÄPARATIVEN METHODEN DER KARBIDHERSTELLUNG UND DEREN
TECHNOLOGISCHE AUSSICHTEN

von

Th. Dippel

Inhalt:

1. Einleitung
2. Ausgangsmaterial Metall und Metallhydrid
 - 2.1 Synthese aus Kohlenstoff und Metall
 - 2.2 Synthese aus Kohlenstoff und Metallhydrid
 - 2.3 Synthese aus Kohlenwasserstoff und Metall
3. Ausgangsmaterial Oxid
 - 3.1 Karbothermische Reduktion von Oxid mit Graphit
 - 3.2 Karbothermische Reduktion im Fließbett
4. Sonstige Verfahren
5. Technologische Aussichten

Literatur

Tabellen 1 bis 4

Diskussion

1. Einleitung

Für die Synthese von Uran-Plutoniummonokarbid bieten sich eine Reihe von Verfahren an, die zur Herstellung dieser Verbindung in kleinen Mengen erfolgreich erprobt wurden. Ein zusammenfassender Bericht und eine Literaturübersicht wurde z.B. von Potter /1/ gegeben. Sollen diese Verfahren unter dem Gesichtspunkt ihrer technologischen Entwicklungsmöglichkeit gesichtet werden, so bestehen zwei prinzipielle Forderungen:

- a) Die Ausgangsmaterialien müssen billig sein.
- b) Das Verfahren muß ein definiertes Produkt reproduzierbar liefern können.

Zur besseren Übersicht sind die Herstellungsverfahren für (U,Pu)C in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Neben den Ausgangsprodukten sind dort die Synthesemethode und die bei dem jeweiligen Verfahren besonders zu beachtenden Aspekte eingetragen. Ferner ist auf die evt. nötigen Sondermaßnahmen und auf die charakteristischen Ergebnisse hingewiesen. Hinsichtlich der Form, in der Uran bzw. Plutonium in die Prozesse eingesetzt wird, lassen sich zwei Gruppen unterscheiden. Eine Gruppe geht vom Metallhydrid bzw. vom Metall selbst aus, das durch thermische Zersetzung des Hydrids als feines Pulver erhalten wird. Die zweite Gruppe benützt das pulverförmige Oxid, wie es bei den üblichen Herstellungsverfahren anfällt. Für spezielle Fälle, bei denen eine besonders gute Homogenität zwischen Uran und Plutonium verlangt wird, bietet sich geschmolzenes Uran-Plutoniumoxid an.

2. Ausgangsmaterial Metall und Metallhydrid

2.1 Synthese aus Kohlenstoff und Metall

Hierzu werden Gemische aus Metallpulver und Kohlenstoff im Vakuum oder unter Inertgas im Lichtbogen eingeschmolzen /2/. Schwierigkeiten stellen sich bei diesem Verfahren ein, wenn man einen bestimmten Kohlenstoffgehalt im Endprodukt erzielen will und Kohlenstoff-Elektroden benützt. Schwankungen im Kohlenstoffgehalt von mehreren Prozent sind hier typisch. Weitere Schwierigkeiten sind der Pu-Verlust beim Arbeiten im Vakuum und die Verunreinigung der Schmelze durch das Elektrodenmaterial (z.B. Wolfram). In jedem Fall ist mehrfaches Umschmelzen erforderlich, um ein homogenes Produkt zu erhalten.

2.2 Synthese aus Kohlenstoff und Metallhydrid

Zum Metallhydrid gelangt man ohne Schwierigkeiten durch Erhitzen von Metallstücken oder von entsprechenden U/Pu-Legierungen unter trockenem Wasserstoff. Die Reaktion verläuft bei 100 - 300°C vollständig. Es bildet sich ein feines Pulver, das jedoch im Falle des reinen Pu bzw. bei U/Pu-Legierungen noch nachgemahlen oder nochmals hydriert werden muß. Das Hydridpulver wird mit der berechneten Graphitmenge gemischt und zu Tabletten verpreßt /3/. Im Vakuum werden diese Tabletten langsam auf 1400°C erhitzt. Obwohl die Umsetzung schon bei niedrigeren Temperaturen verläuft, muß ca. 1400°C erreicht werden, damit sichergestellt ist, daß kein freies Metall im Karbid zurückbleibt. Während des gesamten Prozesses wird der freigesetzte Wasserstoff abgepumpt.

2.3 Synthese aus Kohlenwasserstoff und Metall

Dieser Prozeß ist insofern von Interesse, als er vollständig im Fließbett ausgeführt werden kann und Arbeitstemperaturen von 800°C nicht überschritten werden /4/. Zunächst wird bei ca. 250°C das Metall hydriert, dann bei 500°C das Hydrid wieder zu Metallpulver zersetzt. Dieser Prozeß wird wiederholt, um ein sehr feines Metallpulver zu gewinnen. Zur Synthese des Karbids werden Gemische von 6,2 Vol.% Methan in Wasserstoff in das Pulver geleitet. Bei 800°C nimmt das Metallpulver im Laufe von 6 bis 8 Stunden etwas mehr als die theoretische Menge an Kohlenstoff auf. Obgleich die Kohlenstoffaufnahme von selbst abbricht, muß doch darauf geachtet werden, daß kein freier Kohlenstoff entsteht. Dies gelingt über die Variation der Zusammensetzung des Methan/H₂-Gemisches. Das Abbrechen der Reaktion wird damit erklärt, daß sich eine dünne Schicht von Me₂C₃ bildet, die das weitere Eindringen von Kohlenstoff verhindert. An den Karburierungsschritt schließt sich ein Reduktionsschritt an, durch den die stets vorhandene geringe Menge der Sesquikarbide reduziert wird. Messungen haben ergeben, daß das bei dieser Reduktion entstehende Methan nicht etwa lediglich am Produkt absorbiert war, sondern tatsächlich aus gebundenem Kohlenstoff entstanden sein muß.

Die Einsatzmenge je Karburierungsprozeß beträgt etwa 400 g U/Pu-Legierung. Das aus mehreren Herstellungsversuchen erhaltene Karbidpulver /3/ wurde röntgenographisch auf höhere Karbide untersucht. Bei richtig geführtem Herstellungsprozeß ließen sich keine höheren Karbide nachweisen. Dies war auch

bei einigen Versuchen der Fall, bei denen die Berechnung des Äquivalentkohlenstoffes Werte bis zu 4,98 ergab.

Besonders zu beachten ist bei dieser Synthese noch, daß sowohl Methan als auch der Wasserstoff völlig frei von O_2 ist. Ein evt. vorhandener Sauerstoff würde vollständig vom Karbid aufgenommen. Ein weiterer Vorteil dieses Prozesses liegt auch darin, daß man ohne weiteres ein Karbidpulver erzielen kann, das eine Teilchengröße von 30 - 40 μ aufweist und somit ohne Mahlprozeß zu Tabletten verpreßt werden kann. Des weiteren fallen die teilweise sehr geringen Sauerstoff- und Stickstoffgehalte auf (max. 1200 ppm O_2 und max. 160 ppm N_2).

3. Ausgangsmaterial Oxid

3.1 Karbothermische Reduktion von Oxid mit Graphit

Diese Herstellungsmethode wurde bisher wohl am intensivsten untersucht. Sie ist bisher auch häufig benutzt worden, wenn die Herstellung von Karbidtabletten in Frage stand /5/.

Man geht so vor, daß man UO_2 und PuO_2 mit entgastem Graphitpulver intensiv mischt. Zur genauen Berechnung der einzusetzenden Graphitmenge muß das O:Metall-Verhältnis sowohl von UO_2 als auch von PuO_2 genau bekannt sein. Anstelle der beiden Oxidpulver kann auch erschmolzenes $(U/Pu)O_2$ oder kopräzipitiertes Oxid verwendet werden. Das Oxid-Graphit-Gemisch läßt sich wegen der günstigen Eigenschaften des Graphits leicht verpressen. In praktischen Beispielen wird eine Gemischmenge von z.B. 200 g je Charge angesetzt.

Die Formlinge werden in Tantalschalen in einen Ofen gebracht, dessen Heizleistung ebenfalls aus Tantal bestehen. Bei 1500-1600°C schreitet die Reduktion des Oxides rasch fort. Das entstehende CO muß laufend abgepumpt werden. Dabei wird ein Gesamtdruck im Ofen von 0,8 Torr eingehalten. Gegen das Ende der Umsetzung hin wird bis auf 0,01 Torr abgepumpt und bei diesem Druck der Ofen 1,5 h auf 1550°C gehalten. Wiewohl beim Umsetzen des Oxids im Vakuum Pu-Verluste zu erwarten wären, treten sie praktisch bei geeigneter Prozeßführung nicht auf.

In Tabelle 3 sind praktische Ergebnisse hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des Endproduktes gegeben. Die Sauerstoffgehalte sind typisch für diese Art der Synthese. Da Sauerstoff - zusammen mit evt. vorhandenem Stickstoff - den Kohlenstoff im (U,Pu)C-Gitter ersetzt, erhält man ein mehrphasiges Produkt, wenn das Verhältnis $(C, O, N) : (U, Pu)$ größer als 1 wird. Für die Praxis bedeutet dies, daß der "Äquivalentkohlenstoff" $(C + 12/16 O + 12/14 N) = 1$ sein muß, wenn kein Sesquikarbid auftreten soll. Deshalb setzt man von vornherein Oxid-Graphitmischungen so an, als wollte man $(U, Pu)C_{0,97}$ (C-Anteil 4,70 w/o) erhalten. Man schafft so gleichsam Raum für weitere 0,03 Atome an Sauerstoff- und Stickstoff-Verunreinigungen.

3.2 Karbothermische Reduktion im Fließbett

Dieser Prozeß bringt die Ausgangskomponenten zuerst in eine mehr fließfähige Form: Zwar werden die Oxid-Graphit-Mischungen ebenfalls zu Tabletten gepreßt, dann aber wieder in etwa 2,5 mm große Teilchen gebrochen /6/. Diese Teilchen werden mit einer Aufgabevorrichtung kontinuierlich aus einem Vorratsbehälter in einen vertikalen Ofen transportiert. Dort schweben sie langsam durch einen aufwärtsströmenden Argonstrom. Im Ofen herrscht dabei eine Temperatur von $1450 - 1600^{\circ}C$, bei der sich Oxid mit Graphit umsetzen läßt. Das entstehende CO wird durch den Argonstrom ständig ausgetragen.

Verluste an Plutonium sind insofern nicht zu befürchten, da verflüchtigtes Plutonium sich an den Körnern im kalten Teil der Anlage wieder niederschlägt. Das Karbid wird über eine Förderschnecke am unteren Ende des Ofens abgeführt. Zur Spülung des Ofens wird hochreines Argon verwendet (2 ppm O_2 , 1 ppm H_2O).

Eine praktisch erprobte Anlage /6/ gestattete einen maximalen Durchsatz von ca. 50 g/h. Das Reaktionsprodukt - Beispiele in Tabelle 4 - hatte hierbei eine Zusammensetzung, die auf einen geringen Anteil von Sesquikarbid hinweist.

Im Vergleich zu gebrochenen Oxid-Graphit-Körnern wurden auch Umsetzungen von kugelförmigen Teilchen untersucht. Hier zeigte sich, daß diese Teilchen nicht vollständig durchreagieren bzw. konzentrische Zonen mit unterschiedlichen Reaktionsprodukten aufweisen. Stets war im Zentrum der Teilchen unreaktiertes Oxid zu beobachten.

4. Sonstige Verfahren

Neben den beschriebenen Syntheseverfahren werden einige weitere Prozesse in Erwägung gezogen bzw. praktisch untersucht. Ihr gemeinsames Ziel ist es, das einzusetzende Ausgangsprodukt schon möglichst früh aus dem Wiederaufarbeitungs- bzw. Herstellungsprozeß abzuzweigen. So werden z.B. Untersuchungen vorgenommen mit dem Ziel, über einen Sol-Gel-Prozeß durch Zusatz von Kohlepulver direkt von Uran- bzw. Plutoniumnitratlösung zum Karbid zu gelangen.

5. Technologische Aussichten

Wertet man die angeführten Synthesen hinsichtlich ihrer technologischen Aussichten, so entfallen nach dem heutigen Stand der Entwicklung alle Verfahren, die Metall als Ausgangsmaterial benutzen. Die Herstellung von Pu-Metall erfordert gegenüber der Gewinnung von Oxid weitere, nichtkontinuierliche Prozeßschritte, die natürlicherweise das Gesamtverfahren verteuern müssen. Gleichwohl besteht eine spezielle Prozeßführung, wie sie unter 2.3 beschrieben ist. Diese ließe sich mit großer Wahrscheinlichkeit wohl auch als Produktionsverfahren ausbauen.

Zumindest für die nähere Zukunft bietet sich aber nur Oxid als gut zugängliches Ausgangsmaterial an. Obwohl heute nur wenige Laboratorien in hinreichendem Maß Erfahrung besitzen, wie über die karbothermische Reaktion Karbide bzw. Karbidtabletten und Vibrierpulver in nennenswerten Mengen herzustellen sind, scheint dieser Prozeß zur Zeit die beste Aussicht für eine erfolgreiche technologische Entwicklung zu bieten.

Literatur

- /1/ POTTER, P.E.: The preparation of uranium, plutonium and mixed uranium-plutonium carbides, Panel on Thermodynamic Properties of Uranium and Plutonium Carbides, Wien, 9-13, Sept. 1968
- /2/ McLAREN, J.R. et al.: The sintering behavior of uranium carbides, Carbides in Nuclear Energy, London, Macmillan 1964, p.588
- /3/ ANSELIN, F. et al.: On the system (UPu)(CNO) as applied to sintered carbides, carbonitrides, oxycarbides, Carbides in Nuclear Energy, London, Macmillan 1964, p.113
- /4/ NELSON, P.A. et al.: Synthesis of (UPu)C from U-Pu alloy and fabrication of fuel pellets, Am. Ceramic. Soc., 70th Annual Meeting, Chicago, Ill., 20-25 April 1968
- /5/ ANDERSEN, J.C., MONTGOMERY, M.H.: A reproducible process for the preparation of low- and high-density, single phase, uranium-plutonium carbide pellets, Am. Nucl. Soc., Winter Meeting, Nov. 11-15, 1968, Washington, D.C.
- /6/ EVANS, J.P. et al.: Some experiments of the preparation and fabrication of UC and (UPu)C, Third Intern. Conf. on Plutonium, 22-26 Nov. 1965, London

Tabelle 1 Herstellungsverfahren für (UPu)C aus Metallen und Metallhydriden

| | Synthese | Kritische Aspekte | Bemerkungen |
|--|---|---|--|
| Me + C | Schmelzen im Lichtbogen | Variation des C-Gehaltes bei C-Elektroden Verunreinigungen bei anderem Elektrodenmaterial (W) Pu-Verluste | Vorschmelzen eines Getters Mehrfaches Umschmelzen zur Homogenisierung des Regulus |
| MeH _x + C | Reaktionssintern von Tabletten bei 1200° - 1400°C | Reaktionsprodukt darf kein freies Metall mehr enthalten, daher 1400°C nötig | Pu-haltige Hydridpulver müssen nachgemahlen werden |
| Me/MeH _x + Kohlenwasserstoff | Umsetzen bei 800°C im Fließbett | CH ₄ /H ₂ -Gemisch ist so einzustellen, daß kein freies C entsteht; sehr reine Gase nötig | Stets Reduktion des sich bildenden Me ₂ C ₃ nötig, dann jedoch nur einphasiges Produkt |

Tabelle 2 Herstellungsverfahren für (UPu)C aus Oxiden

| | Synthese | Kritische Aspekte | Bemerkungen |
|--|--|---|---|
| Oxidpulvergemisch + C oder erschmolzenes Oxid + C oder kopräzipitiertes Oxid + C | Reaktionssintern von Tabletten bei 1450 ^o - 1600 ^o C unter Argon | Pu-Verluste relativ hohe Sauerstoff- gehalte | Bei geeigneter Prozeßführung gute Reproduzierbarkeit bzw. Produktzusammensetzung; Zusammensetzung des Oxid/C- Gemisches bedeutsam |
| Oxid-C-Tabletten zu Grobpulver gebrochen | Reaktionssintern im Fließbett und Argon- gegenstrom bei 1450 - 1600 ^o C | Durchreagieren der Teil- chen muß sichergestellt sein | Keine Pu-Verluste wegen Kon- densation Höhere Karbide wahrscheinlich |

Tabelle 3 Chemische Analyse für typische $(U_{0,85} Pu_{0,15})C$ - Synthesen

| | C-Gehalt (Gew.-%) | Pu-Gehalt (Gew.-%) | O-Gehalt (ppm) |
|----------|----------------------|-----------------------|-------------------|
| Sollwert | 4,70 | 14,49 | 0 |
| Charge 1 | 4,60 \pm 0,10 | 14,50 \pm 0,04 | 2085 \pm 260 |
| Charge 2 | 4,71 \pm 0,07 | 14,42 \pm 0,04 | 3325 \pm 135 |
| Charge 3 | 4,73 \pm 0,05 | 14,50 \pm 0,08 | 3135 \pm 100 |

Tabelle 4 Chemische Analyse an Reaktionsprodukten im Fließbett

| | C-Gehalt (Gew.-%) | O-Gehalt (Gew.-%) | N-Gehalt (Gew.-%) |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Beispiel 1 | 4,85 | 0,25 | 0,05 |
| Beispiel 2 | 4,78 | 0,22 | |

Diskussion

1. Reaktion von Kohlenwasserstoff mit Oxid

Es wird die Frage gestellt, ob UO_2 durch Methan in Karbid übergeführt werden kann. Es ist nicht bekannt, bei welcher Temperatur Methan in einem derartigen System zerfällt. Ebenfalls unbekannt ist, ob eine derartige Reduktion des UO_2 schon untersucht wurde.

2. Restsauerstoff nach dem Reaktionsintern

Unterstöchiometrisches UC-PuC-Gemisch begünstigt keineswegs einen höheren Gehalt an Restsauerstoff solange die Zusammensetzung dem einphasigen Bereich zugeordnet bleibt.

3. Bildung von Dikarbid

Bei den angeführten Verfahren zur Synthese von Karbiden kann nur beim Lichtbogenschmelzen ein gewisser Anteil von Dikarbid entstehen.

XIII. ERFahrungen bei der Herstellung von Tabletten und Vibrierpulver

von

K. Richter

Inhalt:

1. Einleitung
 2. Ausgangsbedingungen und Wahl der Herstellungsmethode
 3. Herstellung von (U,Pu)C-Tabletten in Stickstoff-Schutzgas
 - 3.1 Wahl der Ausgangsmaterialien
 - 3.2 Beschreibung des Verfahrens
 - 3.3 Ergebnisse
 - 3.4 Zusammenfassung
 4. Herstellung von Vibrierpulver
 5. Schlußfolgerungen für zukünftige Arbeiten
 6. Bemerkungen zu den Herstellungskosten
- Tabellen 1 und 2
Abbildung 1
Diskussion

1. Einleitung

Im Transurane-Institut Karlsruhe wurde die Herstellung von (U,Pu)-Karbide-Pellets in Angriff genommen. Das Ziel ist die Erprobung von diversen Herstellungsmethoden für karbidische Brüterbrennstoffe, jedoch ohne zunächst auf irgendwelche Brennstoffspezifikationen Rücksicht zu nehmen. Bei diesen Arbeiten soll soweit wie möglich eine technologische Anwendbarkeit des Herstellungsprozesses berücksichtigt werden.

In der nächsten Zeit sollen die Untersuchungen des Phasendiagramms (U,Pu)CON aufgenommen werden. Diese Untersuchungen werden sich zunächst ausschließlich auf die für Brüterbrennstoffe interessanten Bereiche konzentrieren. Sowohl für die Herstellung des Brennstoffes als auch für die Phasendiagrammuntersuchungen werden z.Zt. Analysemethoden (O_2 -, C-, N-Bestimmungen, Röntgenuntersuchungen, keramographische Untersuchungen) erprobt und entwickelt.

Dieser Beitrag beschreibt erste praktische Ergebnisse und Erfahrungen bei der Herstellung von (U,Pu)C-Tabletten und Vibrierpulver im Labormaßstab.

2. Ausgangsbedingungen und Wahl der Herstellungsmethode

Die Herstellung von U-Pu-Karbiden ist im Gegensatz zu den U-Pu-Oxiden nicht in einem Handschuhkastensystem, das sich unter Luft befindet, möglich. Die Gründe dafür liegen in der geringen Stabilität der Karbide gegenüber Sauerstoff und - speziell bei Pu-Arbeiten - in der Entflammbarkeit von Pulvern und auch von massiven Körpern. Schutzgasatmosphären sind für die Herstellung speziell bei Sinterprozessen notwendig. Auf diesen Punkt wird später noch eingegangen. Im TU-Institut existiert im Zusammenhang mit einer vor einigen Jahren durchgeführten Herstellung von metallischen U-Pu-Brennelementen eine N_2 -Reinigungsanlage. Der Reinheitsgrad des Stickstoffes beträgt ca. 0,5 % bei 100 - 200 ppm H_2O .

Für den Beginn unserer Versuche wurde in dieser Schutzgasatmosphäre die industriell z.Zt. aussichtsreichste Methode, nämlich die Karboreduktion von U-Pu-Oxiden realisiert. Dabei sollten die praktischen Ergebnisse zeigen, inwieweit die Stickstoffschutzgasatmosphäre mit relativ hohem Gehalt an Sauerstoff die Zusammensetzung des Karbids beeinflusst.

3. Herstellung von (U,Pu)C-Tabletten in Stickstoff-Schutzgas

Die Herstellung wurde in einem mit N_2 belüfteten Handschuhkastensystem durchgeführt.

3.1 Wahl der Ausgangsmaterialien

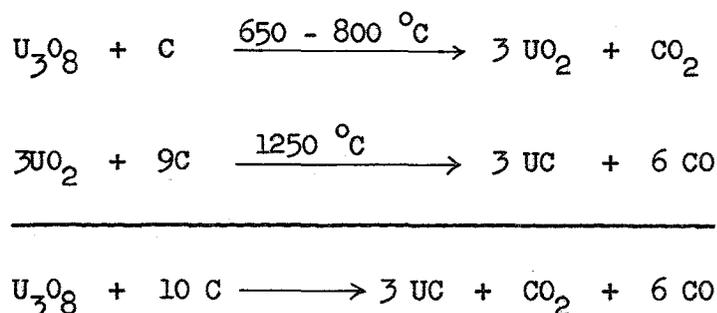
Als Ausgangsmaterialien kommen UO_2 , UO_{2+x} , U_3O_8 , PuO_2 und diverse C-Produkte in Erwägung.

- UO_{2+x} (handelsübliches Uranoxidpulver) scheidet wegen seiner Instabilität in Bezug auf den Sauerstoffgehalt bei Lagerung aus.
- Stöchiometrisches UO_2 wird nur durch Kalzinieren bei hohen Temperaturen (ca. $1000^\circ C$) stabil erhalten. Dabei verringert sich allerdings die spezifische Oberfläche, d.h. die "Reaktivität" nimmt ab. In den Vorversuchen erwies es sich jedoch als ein durchaus verwendbares Ausgangsmaterial.
- U_3O_8 ist in Luft das stabilste Produkt und kann mit großen spezifischen Oberflächen hergestellt werden. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß bei der Wiederaufarbeitung von karbidischen Fabrikationsabfällen durch Oxidieren unter Luft direkt U_3O_8 , d.h. das Ausgangsmaterial entsteht.
- Als Kohlenstoff kommen Graphit oder Ruß (carbon black) in Frage. Wir haben uns z.Zt. für Graphit (spektralrein; $< 60 \mu$) entschieden wegen der gut definierten Reinheit, mit der der Graphit im Handel erhältlich ist. Ruß wäre zwar wegen seiner größeren Reaktivität günstiger. Die von uns bis jetzt untersuchten Qualitäten zeigten jedoch einen variierenden Gehalt an festen und gasförmigen Verunreinigungen und im allgemeinen eine sehr schlechte Preßbarkeit.

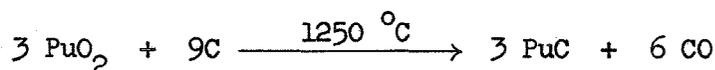
3.2 Beschreibung des Verfahrens

Die 3 Komponenten U_3O_8 , PuO_2 und Graphit werden mechanisch gemischt und zu Pellets verpreßt. Die Pellets werden dann unter Vakuum bei $1550^\circ C$ gesintert bis zum Enddruck 10^{-4} torr. Anschließend werden die Pellets, die eine Dichte von ca. 50 % th.D. aufweisen, zerkleinert, gemahlen, mit Binder und Gleitmittel (0,7 % Stearinsäure + 0,3 % Zn-Stearat) versetzt, gepreßt und bei $1550-1600^\circ C$ gesintert.

Als Reaktion wird für den Urananteil angenommen:



Für das PuO_2 gilt analog zum UO_2 :



Für den PuO_2 -Anteil wird weiterhin berücksichtigt, daß PuC gemäß dem Phasendiagramm nur 45-47 At.-% C enthält.

3.3 Ergebnisse

- Homogenität von U-Pu

Die Autoradiographie (siehe Abb.1) zeigt, daß eine sehr gute U-Pu-Homogenität, jedoch keine vollständige feste Lösung vorliegt.

- Chemische Zusammensetzung, Struktur und Dichte

Tabelle 1 zeigt eine Gegenüberstellung von chemischen Analyse-, Röntgen- und mikrographischen Untersuchungen. In keinem der Versuche wurde MC_2 entdeckt. Der Gehalt an M_2C_3 -Phase liegt zwischen 0 und 15 % nach der Karboreduktion und zwischen 10 und 50 % nach dem Sintern der Pellets. Es bestehen einige Differenzen zwischen den Ergebnissen der Röntgenanalyse, der Mikro- und der chemischen Analyse.

Der Sauerstoff und Stickstoff sind in Lösung, und im Normalfall wurde kein freies MO_2 entdeckt. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm U-C-O (35 mol % UO_2 in Lösung) und Pu-C-O (65 mol % PuO in Lösung). Röntgenanalysen zeigten an den gesinterten Pellets 2 MC-Phasen mit Parametern von 4.960 Å und 4.975 Å. Dafür haben wir z.Zt. noch keine eindeutige Erklärung.

Die Pelletdichte liegt bei max. 92 % th.D. und im Durchschnitt bei 85 %. Die Sauerstoffaufnahme während des Mahlens des reagierten Karbides erniedrigte eindeutig die Sinterdichte.

- Ni-Sinterhilfe

Ni Zusätze ergeben eine Erniedrigung der Sintertemperatur, jedoch keine wesentliche Erhöhung der erreichbaren Pelletdichten. Dabei muß berücksichtigt werden, daß der O_2 - und N_2 -Anteil in unserem Karbid sehr hoch ist, im Gegensatz etwa zu den Arbeiten an sehr reinen Karbiden in USA und Frankreich.

- Pu-Verlust

Es wurden beim Sintern von (UPu)C-Gemischen bei $1550^\circ C$ unter Vakuum keine Pu-Verluste festgestellt. Die Genauigkeit der Analyse lag jedoch nur bei 0,5 % Pu. Beim Sintern von reinem PuC dagegen ergaben sich schon ab $1400^\circ C$ unter Vakuum Pu-Verluste.

Die Pu-Verluste sind nicht nur von der Sintertemperatur abhängig, sondern auch von der Sinteratmosphäre. Wie die Ergebnisse eines sukzessiven Sinterversuchs - siehe Tabelle 2 - zeigen, kann man unter Schutzgas zu höheren Sintertemperaturen gehen, ohne Pu-Gewichtsverluste zu erleiden.

3.4 Zusammenfassung

Die Herstellung von (UPu)C-Pellets unter den beschriebenen Bedingungen ergibt ein Monokarbid mit 10 bis 50 % M_2C_3 . Der im Karbid enthaltene O_2 und N_2 liegt in Lösung vor. In allen Fällen ist der O_2 -Gehalt höher als der N_2 -Gehalt. Pelletdichten bis zu 90 % sind erreichbar. Der größte Anteil des O_2 - und N_2 -Gehaltes der Pellets wird während des Mahlens nach der Karboreduktion aufgenommen. Während des Mahlvorgangs wurde die Temperatur von $50^\circ C$ sicher nicht überschritten. Der Stickstoffgehalt scheint sich auf ca. 0.6 - 0.8 % einzustellen, der Sauerstoffgehalt ist bedeutend weniger reproduzierbar und steigt bis zu 1.5 % an.

4. Herstellung von Vibrierpulver

Pulver zum Vibrieren wurde durch Granulieren der gepreßten Pellets nach der Karboreduktion und Sintern des Granulates bei $1600^\circ C$ unter Vakuum hergestellt. Die z.Zt. erreichbare Dichte beim Vibrieren dieses Pulvers liegt auf Grund der sehr niedrigen Granulatdichte (max. 90 %) bei maximal 80 % th.D.

5. Schlußfolgerungen für zukünftige Arbeiten

Die Reinheit von (U,Pu)C-Pellets sowohl in Bezug auf M_2C_3 -Phasen als auch auf O_2 - und N_2 -Gehalt wird durch eine N_2 -Schutzgasatmosphäre (0.5 % O_2 und 200 ppm H_2O) wesentlich beeinflusst. Die Herstellung von (U,Pu)C-Pellets mit einem ($O_2 + N_2$)-Gehalt kleiner als 5000 ppm ist nicht möglich.

Die Herstellung von (U,Pu)C-Pellets mit höherem ($O_2 + N_2$)-Gehalt ist in Bezug auf N_2 relativ gut kontrollierbar, jedoch nicht in Bezug auf O_2 .

(U,Pu)C-Pulver und poröse Pellets reagieren schon bei Raumtemperatur mit N_2 , wie der Vergleich im Stickstoffgehalt nach der Karboreduktion und nach dem Endsintern - Tabelle 1 - zeigt. Bei der Karboreduktion unter Vakuum ist praktisch kein N_2 vorhanden. Während des Mahlprozesses der reagierten Pellets werden $50^\circ C$ mit Sicherheit nicht überschritten, d.h. die N_2 -Aufnahme geschah beim Lagern der Proben (bzw. bei der Probennahme selbst) in N_2 -Atmosphäre bei Raumtemperatur.

Zur Herstellung von (U,Pu)C-Pellets mit geringem O_2 - und N_2 -Gehalt durch Karboreduktion und Sintern ist eine Schutzgasatmosphäre notwendig, die nur Spuren von O_2 , N_2 und H_2O enthält. Dies gilt ebenso für die Handschuhkästen, in denen die verschiedenen Analysen durchgeführt werden.

6. Bemerkungen zu den Herstellungskosten

Die Karbidherstellung wird nach unserer Erfahrung immer mit höheren Kosten verbunden sein als die Oxidherstellung. Der Grund liegt in der größeren Anzahl der Verfahrensschritte, der notwendigen Handschuhkasten-Schutzgasatmosphäre und in dem bedeutend komplizierteren Phasendiagramm, d.h. praktisch in der schwierigeren Kontrolle des Endproduktes.

Die Differenz in den Kosten hängt wesentlich von der Spezifikation des gewünschten Karbides ab. Die richtige Spezifikation folgt aus Untersuchungen des Bestrahlungsverhaltens.

Auf jeden Fall hat der Hersteller wegen der Brandgefahr ein zusätzliches Risiko im Vergleich zu den Oxiden. Diese Tatsache ist bei Pu-Arbeiten besonders bedeutsam.

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzung und Struktur

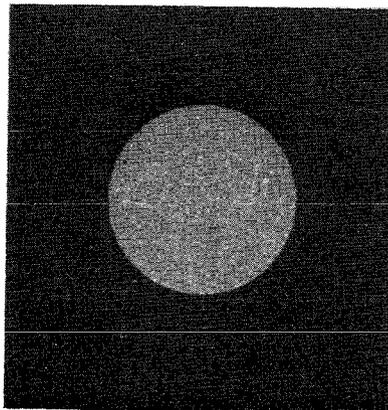
| | Gewichtsanteil ^{*)} $\frac{\text{Pu}}{\text{U} + \text{Pu}}$ | C-Gehalt (Gew.-%) | N ₂ -Gehalt (Gew.-%) | O ₂ -Gehalt (Gew.-%) | Röntgen- Feinstruktur- Untersuchung ^{**)} | Keramographische Untersuchung |
|--------------------------------|--|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|
| Nach der Karboreduktion | 0,132 - 0,134 | 4,6-4,8 | 0,15-0,25 | 0,3-0,5 | MC \gg M ₂ C ₃ etwas MO ₂ | |
| Fertig gesinterte Tabletten | 0,130 - 0,134 | 4,65-4,8 | 0,6-0,8 | 0,8-1,1 | MC(I) > MC(II) \gg M ₂ C ₃ etwas MO ₂ | MC > M ₂ C ₃ |

*) Der theoretische Wert des Mischungsansatzes war 0,135

**) Bei den mit MC(I) und MC(II) bezeichneten Phasen handelt es sich um röntgenographisch unterscheidbare Monokarbidphasen.

Tabelle 2 Pu-Verluste bei einem sukzessiven Sinterversuch

| Sinterbedingungen | | | Pu-Verluste (Gewichts-%) |
|-------------------|--------|-------------------|-----------------------------|
| 2,5 h | 1500°C | Vakuum | 1,5 |
| hierauf | | | |
| 2,5 h | 1600°C | Vakuum | 2,5 |
| hierauf | | | |
| 2,5 h | 1700°C | stationäres Argon | 0 |
| hierauf | | | |
| 2,5 h | 1700°C | Vakuum | 5 |



Vergrößerung 5-fach

Pu: hell

U: dunkel

Abb.1 Autoradiographie einer (UPu)C-Tablette

Diskussion

1. Stickstoffgehalt

Der Gehalt an Stickstoff im Mischkarbid wird ohne vorheriges Mahlen der Probe bestimmt.

2. Doppelsinterprozeß

Ein großer technologischer Vorteil würde darin gesehen, daß man das zweimalige Zerkleinern, Pressen und Sintern um einige Arbeitsschritte verkürzen könnte. Am besten wäre es, wenn man das zweimalige Sintern ganz vermeiden könnte. Es sind diesbezüglich keine praktischen Möglichkeiten und Erfahrungen bekannt. Man könnte sich aber vorstellen, daß durch die Karboreduktion aus dem Oxid sofort verpressbares Ausgangspulver gewonnen werden kann. Man denkt hierbei z.B. an einen Sol-Gel-Prozeß mit anschließender Reaktionsglühung.

3. Heizleiter beim Reaktionssintern

In den Reaktionssinteröfen hat sich Molybdän als Heizleiter bewährt.

XIV. HERSTELLUNG VON MODIFIZIERTEM KARBID MIT ANTEILEN VON N, S, P

von

H. Wedemeyer

Inhalt:

1. Einleitung
2. Darstellung und Eigenschaften modifizierter karbidischer Kernbrennstoffe
 - 2.1 Darstellung und Eigenschaften von $UC_{1-x}N_x$
 - 2.2 Darstellung und Eigenschaften von $UC_{1-x}S_x$
 - 2.3 Darstellung und Eigenschaften von $UC_{1-x}P_x$ bzw. UC-UP-Mischungen
3. Zusammenfassung und Beurteilung

Literatur

Tabelle 1

Abbildungen 1 bis 3

Diskussion

1. Einleitung

Die hohe Oxidations- bzw. Korrosionsempfindlichkeit des reinen karbidischen Kernbrennstoffes bewirkt in der Praxis eine mangelhafte Lagerfähigkeit. Die darüber hinaus durch die Herstellung bedingten und schwer zu umgehenden Phasenanteile von Me_2C_3 und MeC_2 verursachen ein ungünstiges Verträglichkeitsverhalten gegenüber verschiedenen Hüllmaterialien. Während bisher nur die Verbesserung des Verträglichkeitsverhaltens durch eine "Stabilisierung" des karbidischen Brennstoffs näher untersucht wird, stehen die Arbeiten über eine "Modifizierung" noch ganz am Anfang. Dabei werden "Stabilisierung" und "Modifizierung" wie folgt definiert:

Mischungen karbidischer Kernbrennstoffe mit weiteren Komponenten, die die Beseitigung der Me_2C_3 - bzw. MeC_2 -Phasen bewirken, heißen stabilisierte Kernbrennstoffe



Feste Lösungen karbidischer Kernbrennstoffe mit weiteren Komponenten, die bestimmte Eigenschaften, wie die Oxidationsbeständigkeit oder das Verträglichkeitsverhalten beeinflussen, heißen modifizierte Kernbrennstoffe



2. Darstellung und Eigenschaften modifizierter karbidischer Kernbrennstoffe

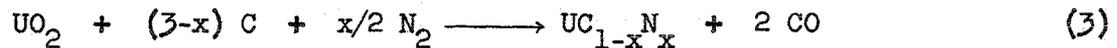
Während die Stabilisierung nur das Verträglichkeitsverhalten beeinflusst, kann durch die Modifizierung auch eine Verbesserung der Lagerfähigkeit, d.h. eine Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit erzielt werden. Als modifizierte Kernbrennstoffe sind zunächst nur die Verbindungen $\text{UC}_{1-x}^{\text{N}_x}$ und $\text{UC}_{1-x}^{\text{S}_x}$ sowie Lösungen oder Mischungen von UP in oder mit UC mit Anteilen von 1-3 % UN, US oder UP von Interesse. Wegen der anscheinend sehr geringen Löslichkeit von UP in UC (siehe Tabelle 1) gehören die Karbide mit anteiligem Monophosphid nicht zu den modifizierten Brennstoffen; auf das zum Monosulfid analoge Verhalten gegenüber U_2C_3 bzw. UC_2 wird in Abschnitt 2.3 eingegangen. Entsprechende Verbindungen wie $\text{UC}_{1-x}^{\text{As}_x}$, $\text{UC}_{1-x}^{\text{Sb}_x}$, $\text{UC}_{1-x}^{\text{Se}_x}$, $\text{UC}_{1-x}^{\text{Te}_x}$ und auch $\text{UC}_{1-x}^{\text{O}_x}$ sollen in diesem Bericht nicht erörtert werden, da ein Einsatz solcher Materialien als Kernbrennstoff kaum in Frage kommen wird.

Über die Eigenschaften modifizierter Brennstoffe ist bisher nur sehr wenig bekannt geworden. Insbesondere fehlen quantitative Angaben über die Oxidations- bzw. Korrosionsbeständigkeit sowie über das Verhalten gegenüber Hüllmaterialien. In den Abb. 1 u. 2 sind die vorläufigen Phasendiagramme der quasi-binären Systeme, UC-US und UC-UP, wiedergegeben.

Die Darstellung der Mischkristallverbindungen erfolgt im allgemeinen durch Zusammenschmelzen der reinen Komponenten im Lichtbogen, wobei das Schmelzen unter Schutzgas (z.B. Argon) vorgenommen wird, um ein Zersetzen oder Oxidieren der Verbindungen zu vermeiden.

2.1 Darstellung und Eigenschaften von $UC_{1-x}N_x$

Die Herstellung der Karbonitride kann außer durch Zusammenschmelzen der Komponenten auch durch Nitrieren während der karbothermischen Reduktion des UO_2 erfolgen



Dieser zweite, in der Technik bevorzugte Weg führt dann zu reproduzierbaren, einphasigen Verbindungen, wenn der Sauerstoffgehalt der Ausgangskomponenten sehr genau bekannt ist.

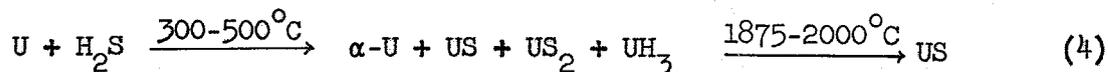
Die Karbonitride zeigen schon bei geringen Anteilen von Mononitrid (1-3 %) eine beträchtliche Erhöhung der Lagerfähigkeit.

2.2 Darstellung und Eigenschaften von $UC_{1-x}S_x$

Die Darstellung der Karbosulfide kann außer durch Zusammenschmelzen der Komponenten auch durch eine gemeinsame karbothermische Reduktion von UO_2 und UOS erfolgen. Hierbei wird zunächst bei Temperaturen von 1500-1550°C das Oxisulfid und dann bei ca. 1700°C das UO_2 vollständig reduziert.

Die Darstellung des Monosulfids erfolgt im allgemeinen durch Sulfidieren von Uran-Pulver mit elementarem Schwefel (im abgeschlossenen evakuierten System) oder mit H_2S bei Temperaturen von 600-800°C und anschließendem Zersetzen der

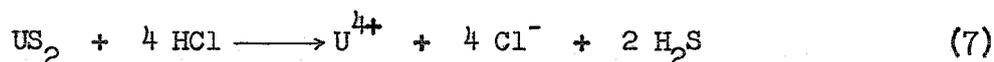
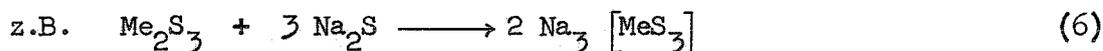
höheren Sulfide und Homogenisieren des Gemisches bei 1875-2000°C /2,4,5,8/



Die Darstellung des Oxisulfids ist nach /6/ durch die Reaktion von UO_2 mit H_2S (oder Schwefeldampf) bei 1050-1080°C im Graphittiegel möglich. Nach unseren Untersuchungen ist die Herstellung des Oxisulfids am einfachsten durch die Reaktion von UO_2 mit CS_2 bei 1000-1050°C möglich



Die Reaktion erfolgt in einem Al_2O_3 -Tiegel in der in Abb.3 schematisch wiedergegebenen Apparatur. Dabei wird der Schwefelkohlenstoff durch Verdampfen und Kondensieren in einem Kreislauf gehalten. Das entstandene COS bleibt im überschüssigen CS_2 gelöst. Verunreinigungen von Sulfiden aus dem Tiegelmaterial und US_2 -Anteile können durch Waschen mit Na_2S und konz. HCl entfernt werden



Die Darstellung des Monosulfids aus dem Oxisulfid erfolgt durch karbothermische Reduktion bei 1500-1550°C im Vakuum



Die Oxidationsbeständigkeit der Karbosulfide ist gegenüber den reinen Karbiden nur wenig verbessert. Quantitative Daten sind bisher nicht bekannt geworden. Erste Verträglichkeitsuntersuchungen von UC-10% US mit $304 SS$, Nb, Ta, Mo und V ergaben bei 1150°C nur geringe Reaktionen, während reines UC vollständig durchreagierte /7/. Beim Zusammenschmelzen von UC und US werden die vorhandenen U_2C_3 - bzw. UC_2 -Anteile eliminiert. Erste Untersuchungen im System UC_2 -US ergaben nur das Vorhandensein fester Lösungen und in keinem Falle das Auftreten der Ausgangskomponenten. Bei der Lösung von US in UC_2 wird die tetragonale Zelle des UC_2 in Richtung der a-Achse aufgeweitet, während die c-Achse annähernd konstant bleibt.

2.3 Darstellung und Eigenschaften von $UC_{1-x}P_x$ bzw. UC-UP-Mischungen

Die Löslichkeit von UP in UC ist anscheinend sehr gering /1/; dennoch ist die Untersuchung von UC-UP-Schmelzen von Interesse, da durch UP-Zusätze analog zum US die vorhandenen U_2C_3 - bzw. UC_2 -Anteile eliminiert werden und daneben das UP eine höhere Oxidationsbeständigkeit als US aufweist /7/. Demnach ist mit einer deutlichen Erhöhung der Lagerfähigkeit des Brennstoffs durch Zugabe geringer UP-Anteile nicht zu rechnen, wohl aber mit einer Verbesserung der Verträglichkeit.

Die Darstellung des Monophosphids erfolgt im allgemeinen durch die Reaktion von Uran-Pulver mit elementarem Phosphor oder PH_3 bei ca. $400^\circ C$ zu U_3P_4 und anschließendem Zersetzen des U_3P_4 bei $1300-1350^\circ C$ im Vakuum /4,8,9,10/



3. Zusammenfassung und Beurteilung

Die Verbesserung der Lagerfähigkeit und auch des Verträglichkeitsverhaltens des karbidischen Kernbrennstoffs ist durch Modifizierung mit Anteilen von UN, US und UP durch Mischkristallbildung möglich. Hierbei bewirken Zusätze von Nitrid eine deutliche Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit, während Zusätze von Sulfid oder Phosphid durch ein Eliminieren der U_2C_3 - bzw. UC_2 -Anteile eine Verbesserung der Verträglichkeit möglich machen. Bisher sind nur wenige, quantitative Angaben über Eigenschaftswerte der modifizierten Brennstoffe vorhanden; dieses gilt insbesondere für schwefel- und phosphorhaltige Verbindungen. Wegen ihrer vermutlich günstigen Eigenschaften scheint eine weitere Untersuchung von Interesse zu sein /11/.

Bezüglich des Bestrahlungsverhaltens liegen bisher keine Daten vor. Untersucht worden ist vorerst nur das US (bis 34.800 MWd/t abgebrannt), das ein günstiges Bestrahlungsverhalten zu haben scheint. Es bedarf daher einer eingehenden Untersuchung, ob unter Bestrahlung Schwefel bzw. Phosphor frei werden können, die ihrerseits Verträglichkeitsprobleme aufkommen lassen

könnten. Gegenwärtig wird von den genannten Möglichkeiten dem stickstoff-modifizierten Karbid eine reelle Chance beigemessen. Ob auch eine Modifizierung mit Monosulfid bzw. Monophosphid, $UC_{1-x}S_x$ bzw. UC-UP-Mischungen oder darüber hinaus eine Kombination beider, $UC_{1-x-y}N_xS_y$, zu einer wirklichen Verbesserung des karbidischen Kernbrennstoffs führen könnte, muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Literatur

- /1/ Argonne (USA) Report: ANL-7155 (1965)
- /2/ EASTMAN, E.D. et al.: J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 4019
- /3/ SHALEK, P.D., WHITE, G.D.: in "Carbides in Nuclear Energy", Vol.1, p. 266, Proceedings of a Symposium held at Harwell, November 1963, Macmillan and Co., Ltd., London, 1964
- /4/ ALLBUTT, M., JUNKISON, A.R., CARNEY, R.F.: Proc. Brit. Ceram. Soc., No.7 (1967) 111
- /5/ GEMP-17A (1962), High Temperature Materials Program Progress Report No. 17, Part A, Flight Propulsion Laboratory Department, General Electric
- /6/ PICON, M., FLAHAUT, I.: Bull. Soc. Chim. France, 1958, 772
- /7/ BASKIN, Y.: J. Amer. Ceram. Soc., 48 (1965) 153
- /8/ Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239 (1967) 1708
- /9/ Argonne (USA) Report: ANL-6868 (1963)
- /10/ DRISCOLL, J.L., EVANS, P.E.: J. Nucl. Mater., 28 (1968) 311
- /11/ Liquid Metal Fast Breeder Reactor Program Plan, Vol.7, Fuels and Materials, Prepared for the Division of Reactor Development and Technology, USAEC by LMFBR Program Office, Argonne National Lab. WASH-1107, LMFBR

Tabelle 1 : Löslichkeiten binärer Uranverbindungen
nach [1].

| Verbindung | Bereich der Löslichkeit [%] | Verbindung | Bereich der Löslichkeit [%] |
|------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|
| UN-UC | vollständig | UC-UN | vollständig |
| US-UC | 4,0 | UC-US | 40 |
| UP-UC | gering | UC-UP | 6,0 |
| US-UN | 1,3 | UN-US | 12 |
| UP-UN | 0,3 | UN-UP | 0,7 |
| UP-US | vollständig | US-UP | vollständig |

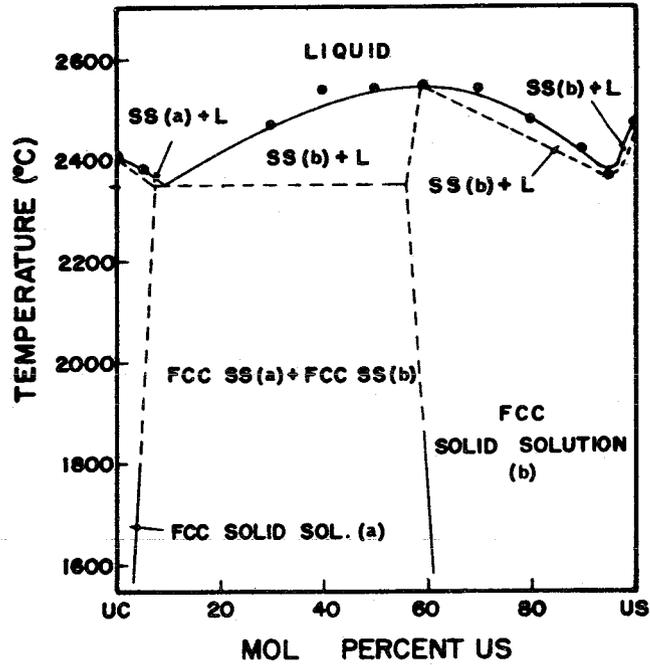


Abb. 1 : Quasibinäres System UC-US
Vorläufiges Diagramm nach [3]

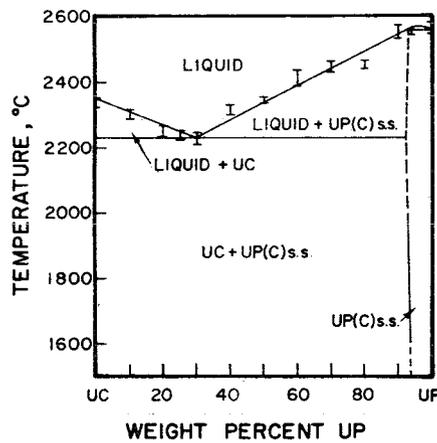


Abb. 2 : Quasibinäres System UC-UP
Vorläufiges Diagramm nach [1]

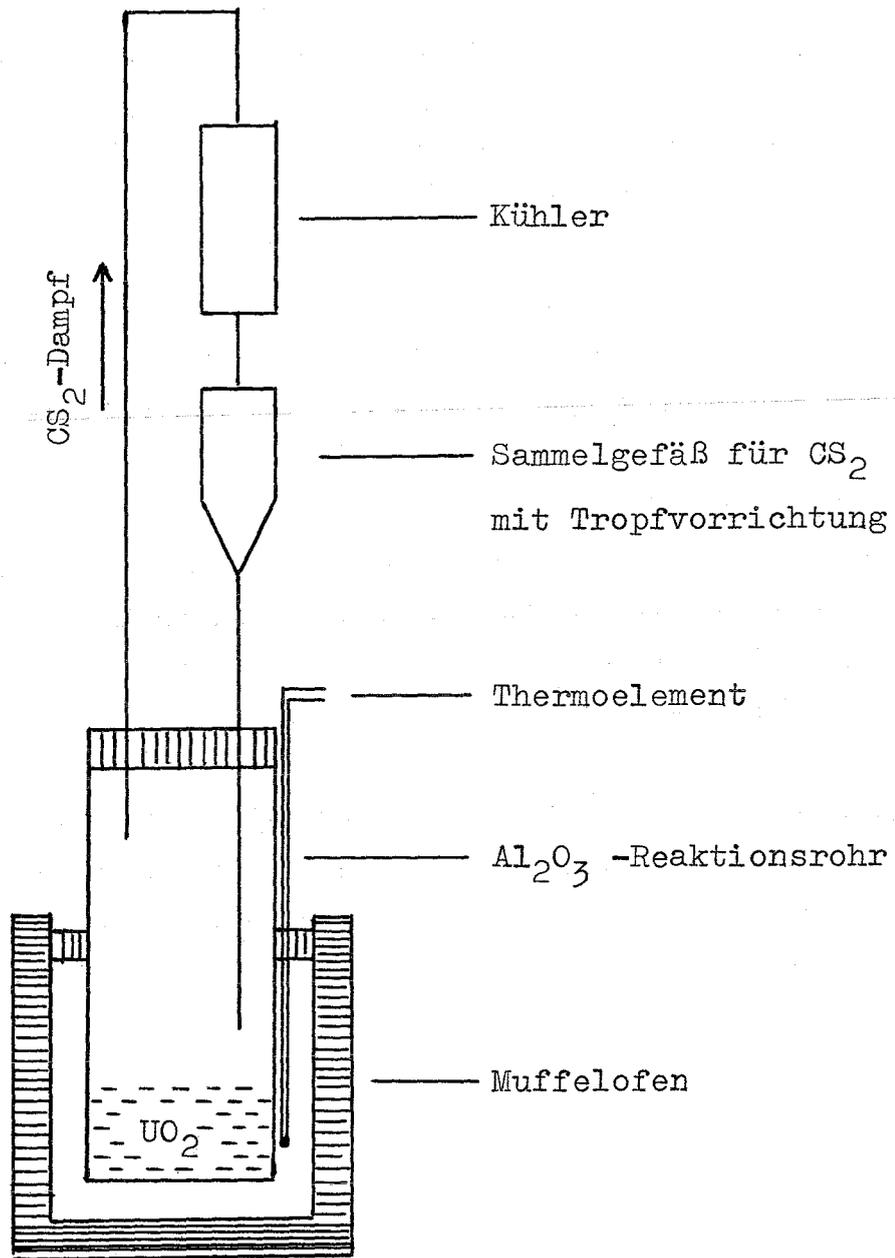


Abb. 3 : Apparatur zur Darstellung von UOS

Diskussion

1. Verhalten der Zusätze unter Bestrahlung

Durch Zusätze von S und P wird die UC_2 -Bildung vermieden und damit die Verträglichkeit des Karbids mit Hüllmaterialien verbessert. Es sei aber darauf hingewiesen, daß unter Bestrahlung Schwefel und Phosphor frei werden können, welche ein ebenso schwerwiegendes Verträglichkeitsproblem aufkommen lassen. Die UN-Zusätze dürften diesbezüglich harmlos sein.

2. Lichtbogensynthese von U(CN)

Beim Lichtbogenschmelzen von UC unter Stickstoff entsteht U(CN), welches bei einem bestimmten N_2 -Partialdruck frei von Dikarbid gehalten werden kann.

3. Pu-Anteil in Form von PuP

Nach einer Literaturangabe soll ein Karbidgemisch, in dem das Pu in Form von PuP beigefügt ist, besonders günstig sein. Dies ist aber für den Brennstoff schneller Brutreaktoren sehr in Zweifel zu ziehen, da in PuP die Schwermetалldichte noch geringer ist als in PuO_2 .

4. Herstellung der Sulfide und Phosphide über die Gasphase

Die Synthese von US und UP durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff bzw. Phosphorwasserstoff ist zwar möglich, aber wegen der außerordentlichen Giftigkeit und der starken exothermen Reaktion sehr unangenehm.

XV. INDUSTRIELLE VERFAHREN DER FABRIKATION VON U-PU-MISCHKARPID

von

G. Mühling

Inhalt:

1. Einleitung
2. Synthese-Reaktion
3. Herstellung von Sinterkörpern aus (U,Pu)C
 - 3.1 Arbeiten unter Inertgas
 - 3.2 Allgemeiner Verfahrensablauf
 - 3.2.1 Mahlen
 - 3.2.2 Plastifizieren
 - 3.2.3 Nickel-Zugabe
 - 3.2.4 Stabilisierte Karbide
 - 3.2.5 Pressen und Sintern
4. Herstellung von vibrierfähigen (U,Pu)C-Partikeln
 - 4.1 Vibrationsverdichtung ungeschmolzener Partikel
 - 4.1.1 Verfahren der UKAEA
 - 4.1.2 Vibrationspartikel aus Sintertabletten
 - 4.2 Vibrationsverdichtung geschmolzener Partikel
 - 4.2.1 Schmelzen im Lichtbogen
 - 4.2.2 Schmelzen im Plasma
 - 4.2.3 Schmelzen im direkten Stromdurchgang
 - 4.2.4 Getrenntes Schmelzen von UC und PuC
5. Vergleich der Herstellungsverfahren bei Oxid und Karbid
 - 5.1 Verfahrensschemata
 - 5.2 Entwicklungstendenzen für wirtschaftliche Herstellungsverfahren
 - 5.2.1 Reduzierung der Zahl der Verfahrensschritte
 - 5.2.2 Verminderung der Pu-Verluste
 - 5.2.3 Reduzierung der Inertgaskosten

Literatur

Tabellen 1 bis 3

Abbildungen 1 bis 4

Diskussion

1. Einleitung

Während für das reine Uranmonokarbid, vor allem für gegossene Stäbe, in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren entwickelt wurden, die eine Fertigung von karbidischem Brennstoff im industriellen Maßstab ermöglichen (z.B. bei Atomic International, SICAF und NUKEM), kann im Falle des Mischkarbids mit Plutonium von einer industriellen Fertigung im eigentlichen Sinne - sei es als gesinterter Brennstoff in Tablettenform, sei es als geschmolzener, einvibrierter Brennstoff - nicht gesprochen werden. Selbst die beiden amerikanischen Firmen United Nuclear Corporation und Westinghouse mit der wohl größten Erfahrung auf dem Mischkarbidsektor sind auf Kapazitäten von mehr als einigen kg pro Tag im Maximalfall nicht eingestellt. Auf der anderen Seite liegt bis heute auch kein Bedarf für eine größere Fertigungskapazität vor, da der gesamte bisher in größeren Mengen hergestellte Mischkarbid-Brennstoff ausschließlich zur Füllung von Teststäben für Bestrahlungsexperimente verwendet wurde.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Industriefirmen und Forschungsinstitute, die sich mit der Entwicklung von Herstellungsverfahren für (U,Pu)-Karbide beschäftigt haben. Gleichzeitig aufgeführt sind die angewendeten und erprobten Verfahren und einige charakteristische Fertigungsgrößen, wie z.B. Dichte, Struktur und Verunreinigungsgehalte am fertigen Brennstoff. Selbstverständlich war die Arbeit besonders an den Forschungsinstituten, wie vor allem im ANL, in Fontenay-aux-Roses und bei der UKAEA, nicht auf die aufgeführten Verfahren beschränkt. Die Tabelle enthält nur jeweils die wichtigsten Verfahren; grundsätzlich fehlen alle die Arbeiten, deren Ziel die Herstellung kleinerer Karbidmengen oder Proben war, wie sie z.B. für rein physikalische Messungen (sei es für Untersuchungen des U-Pu-Phasendiagrammes, sei es zur Bestimmung von Gitterkonstanten und Gitterstruktur) zur Anwendung kamen.

2. Synthese-Reaktion

Den ersten Verfahrensschritt stellt die Herstellung des (U,Pu)-Mischkarbids dar, das im Anschluß daran zum eigentlichen Brennstoff weiterverarbeitet werden muß. In einem vorangegangenen Beitrag /1/ wurden verschiedene Möglichkeiten

dieser Synthesereaktion beschrieben. Die Tabelle 1 zeigt nochmals in Spalte 2 die Vielfalt der untersuchten Reaktionstypen, sie zeigt aber auch gleichzeitig, daß die karbothermische Reduktion der Oxide zum Karbid von allen Herstellern untersucht wurde. Vor allem die Anwendung dieses Verfahrens durch die amerikanischen Firmen Westinghouse und UNC mit der weitaus größten Mischkarbiderfahrung läßt darauf schließen, daß die karbothermische Reduktion - zumindest für die nächsten Jahre - unter den aufgeführten Verfahren die besten Aussichten einer echten industriellen Anwendbarkeit besitzt.

Die einzelnen Verfahrensschritte der karbothermischen Reduktion wurden bereits beschrieben /1/. An dieser Stelle ist nochmals ein schematischer Verfahrensablauf aufgezeichnet, siehe Abb.1. Eingetragen ist hier eine zweite Verfahrensvariante, bei der das üblicherweise angewendete Pressen der Oxid-Graphit-Mischungen durch einen Granulationsprozeß ersetzt ist. Dabei wird das Pulvergemisch durch Zugabe eines geeigneten Bindemittels granuliert, wobei die Granulatbeschaffung sehr stark den Ablauf der Karbidbildung im Reaktionsofen beeinflusst. Sind die hergestellten Granulate z.B. zu hart, so erfolgt die CO-Abgabe nur in ungenügendem Maße und die Umsetzung zum Karbid verläuft nicht quantitativ. (Ähnliche Verhältnisse sind über den Einfluß der Preßdichte vom "normalen" Preßvorgang her bekannt.) Sind die Granulate zu weich, so zerbrechen sie im Ofen, müssen rückgeführt und erneut granuliert werden. Der Vorteil der Granulationsmethode liegt darin, daß die Zahl der erforderlichen Verfahrensschritte gegenüber der üblichen Herstellung von Preßkörpern geringer ist.

3. Herstellung von Sinterkörpern aus (U,Pu)C

Während die Spalte 2 der Tabelle 1 eine Reihe von möglichen Synthesereaktionen enthält, sind in Spalte 3 nur noch zwei technologisch interessante Verfahren für die Weiterverarbeitung angegeben. Es sind dies die Herstellung von tablettenförmigem Brennstoff durch Pressen und Sintern, und die Herstellung von Karbidpulvern bzw. -partikeln, die zur anschließenden Vibrationsverdichtung geeignet sind.

3.1 Arbeiten unter Inertgas

Beiden Verfahren gemeinsam ist, daß die Weiterverarbeitung des hergestellten Karbids wegen der großen O_2 - und H_2O -Empfindlichkeit in reinster Inertgasatmosphäre (He oder Ar) erfolgen muß. Wie sehr die Verunreinigungsgehalte im Endprodukt von der Reinheit der bei der Verarbeitung zur Verfügung stehenden Gasatmosphäre in den Handschuhkästen abhängt, ist bereits im Beitrag von K. Richter /2/ dargelegt worden. Hier sei darauf hingewiesen, daß die Aufrechterhaltung einer sehr reinen Inertgasatmosphäre beim Betreiben der Handschuhkästen einen großen technischen und auch finanziellen Aufwand erfordert. Dies wiederum bedeutet eine beträchtliche Verteuerung der Karbidherstellungskosten gegenüber Herstellungsverfahren, die unter normalen Verhältnissen (wie z.B. beim Mischoxid) durchgeführt werden können.

3.2 Allgemeiner Verfahrensablauf

Abb.2 zeigt schematisch die zur Herstellung von Brennstofftabletten erforderlichen Verfahrensschritte. In dem bereits zitierten Beitrag /2/ sind die wichtigsten Fertigungsstufen eingehend erläutert worden, so daß hier nur noch einige spezielle Punkte herausgegriffen werden.

3.2.1 Mahlen

Ausgangsprodukt zur Tablettenherstellung stellt das reagierte Mischkarbid dar, das gebrochen und gemahlen werden muß. Mahldauer, Mühlentyp und erzielbare Kornverteilung sind wichtige Einflußgrößen für das spätere Sinterverhalten bzw. für die erzielbare Sinterdichte. Sie wurden in einer Reihe von Arbeiten eingehend untersucht /3,4/.

3.2.2 Plastifizieren

Das gemahlene Karbid-Pulver ist ohne Zusätze nicht preßfähig. Es ist ein Plastifizierungsschritt, d.h. der Zusatz von Binde- und Gleitmittel, erforderlich. Zur Anwendung können alle aus der Pulvermetallurgie bekannten Zusätze kommen, wie Polyvinylalkohol, Stearinsäure oder Stearate, Carbowax u.v.a.

Die Zugabe erfolgt dabei meist direkt in der Mühle beim letzten Mahlgang. Gerade dieser Plastifizierungsschritt wird nun von einer Reihe von Herstellern als eine der möglichen Quellen für eine unerwünschte Erhöhung der Verunreinigungsgehalte (vor allem O_2) im Endprodukt betrachtet. Die Tabelle 2 zeigt eine Gegenüberstellung von Analysenwerten an unplastifiziertem, gebrochenem Karbidpulver und an fertigen Sintertabletten. In den meisten angegebenen Fällen ist die O_2 -Aufnahme beträchtlich. Mit ebenso großer Wahrscheinlichkeit kann aber die aufgetretene Zunahme auch durch die nachfolgenden Verfahrensschritte, die alle in nur mehr oder weniger gut gereinigter Inertgasatmosphäre durchgeführt wurden, hervorgerufen werden. Die bisher vorliegenden Ergebnisse liefern keine eindeutige Aussage zur Klärung dieses Problems. Eine Möglichkeit, die Plastifizierung zu vermeiden, und damit die aufgeworfene Frage klarer zu beantworten, liegt in der beim reinen UO_2 und bei UO_2/PuO_2 bereits mit Erfolg angewandten Methode des binderfreien Pressens mit geschmierter Preßmatrize. Hierbei werden die beim Pressen auftretenden Reibungskräfte an der Matrizenwand durch einen dünnen Ölfilm so stark verringert, daß Pressen ohne Gleitmittel möglich ist. Ein weiterer großer Vorteil dieser Methode liegt in der Reduzierung der notwendigen Verfahrensschritte, da das sonst notwendige Trocknen, Sieben und Entwachsen der plastifizierten Pulver völlig entfällt.

3.2.3 Nickel-Zugabe

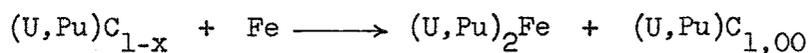
Eine Reihe von Arbeiten in verschiedenen Instituten und Firmen /3,5,6/ beschäftigen sich mit dem Einfluß von Nickel auf Sinterverhalten und Struktur der Mischkarbide. Von K. Richter /2/ wurde dazu bereits ausgeführt, daß sehr unterschiedliche Ergebnisse beim Studium des Sinterverhaltens erzielt wurden. Während in einigen Fällen die Ni-Zugabe unter gleichen Sinterbedingungen eine Dichteerhöhung bis zu 10 % erbrachte, wurde in anderen Fällen das Sinterverhalten überhaupt nicht beeinflusst. Obwohl zahlreiche Autoren sich mit der Rolle des Nickels als Sinterhilfe beschäftigen, liegt eine eindeutige Erklärung des Mechanismus der Reaktion noch nicht vor.

Übereinstimmend dagegen ist die Meinung über die Wirkung eines Ni-Zusatzes auf die Struktur des gesinterten Karbids. Bei allen Versuchen, die mit Ni als

Sinterhilfe durchgeführt wurden, war im Endprodukt M_2C_3 als zweite Phase vorhanden bzw. der Anteil des vor der Ni-Zugabe im Reaktionsprodukt bereits enthaltenen M_2C_3 war noch erhöht worden. Die Tabelle 3 zeigt Beispiele für einige typische Sinterungen mit und ohne Ni. Für die industrielle Fertigung bedeutet dies entweder Verzicht auf die Sinterhilfe und damit unter Umständen die Möglichkeit zur Herstellung eines einphasigen Mischkarbids oder im anderen Falle (bei gleichen Sinterbedingungen) niedrigere Sintertemperaturen, kürzere Sinterzeiten und damit niedrigere Fertigungskosten und ein Monokarbid mit mehr oder weniger hohen M_2C_3 -Anteilen.

3.2.4 Stabilisierte Karbide

Ziel dieser Arbeiten, die vor allem bei Westinghouse und in Frankreich und Belgien durchgeführt werden, ist es, beim Sintern gebildete, nichtstöchiometrische Karbidstrukturen - d.h. Strukturen, bei denen das Verhältnis C : Metall größer oder kleiner 1,0 ist - durch geeignete Zusätze stöchiometrisch zu halten. Verträglichkeitsuntersuchungen haben gezeigt, daß stöchiometrisches Monokarbid die besten Eigenschaften besitzt. Wegen des sehr engen Kohlenstoff-Löslichkeitsbereiches kann es aber zur Zeit noch nicht wirtschaftlich hergestellt werden. Daher erfolgt die Stöchiometrieangepassung im Falle des unterstöchiometrischen Karbids (also beim Vorhandensein einer Metall-Phase) mit Fe oder $Cr_{23}C_6$. Als Beispiel ist die Reaktion mit Fe angeführt.



Analoges gilt für das überstöchiometrische Karbid (also beim Vorhandensein von M_2C_3 oder MC_2). Hier werden die unerwünschten, höheren Karbide durch Zugabe von Cr, Ti oder Zr beseitigt. Dabei bildet sich aus überstöchiometrischen $(U,Pu)C_{1+x}$ mit Cr z.B. das sehr stabile $Cr_{23}C_6$.

3.2.5 Pressen und Sintern

Die Verfahrensschritte Pressen und Sintern entsprechen durchaus den in der Oxidkeramik üblichen Verfahren, bis auf die Schwierigkeit, daß sie wegen der extremen Oxidationsempfindlichkeit der feinen Karbidpulver unter hochreiner

Inertgasatmosphäre durchgeführt werden müssen. Der Beitrag von Richter /2/ ist auf die letzten beiden Verfahrensschritte zur Herstellung von tablettenförmigem Karbidbrennstoff noch näher eingegangen, so daß auf weitere Einzelheiten an dieser Stelle verzichtet wird.

4. Herstellung von vibrierfähigen (U,Pu)C-Partikeln

Bei den wichtigsten Verfahrensstufen der Herstellung von Sintertabletten - wie Mischen, Mahlen, Pressen und Sintern - handelt es sich um Fertigungsschritte, die in der allgemeinen Pulvermetallurgie und ganz besonders bei der Verarbeitung von UO_2 und UO_2/PuO_2 eingehend untersucht wurden. Ihre Anwendbarkeit für eine echte industrielle Fertigung ist erwiesen. Beim karbidischen Brennstoff, bedingt durch die zusätzlichen Verfahrensschritte und die verschärften, ungünstigeren Arbeitsbedingungen, lag es aber nahe, vor allem im Hinblick auf die große Zahl der für das Core eines Schnellbrüter-Reaktors notwendigen Sintertabletten nach Verfahren mit weniger Herstellungsstufen zu suchen. Das beim Oxid bereits erprobte Verfahren der Vibrationsverdichtung bot sich dazu an. Neben einigen reaktorphysikalischen Vorteilen, die im Zusammenhang mit der inhärenten Porosität stehen, zeichnet diese Herstellungsmethode vor allem die wesentlich geringere Zahl an Fertigungsschritten aus. So entfallen u.a. das Mahlen, Plastifizieren und Pressen der oxidationsempfindlichen Karbidpulver und die sehr aufwendigen Endbearbeitungsschritte zur Einhaltung der Tablettendimensionen.

4.1 Vibrationsverdichtung ungeschmolzener Partikel

4.1.1 Verfahren der UKAEA

Die einfachste Herstellungsmethode wurde bei der UKAEA untersucht. Das nach der im Beitrag von Dippel /1/ beschriebenen Fließbettreaktion hergestellte (U,Pu)C-Granulat wurde ohne weitere Verdichtung der erhaltenen Granulatkörner direkt in das Hüllrohr einvibriert /7/. Selbst für den Einsatz in schnellen Brutreaktoren reichten die dabei erzielten Schmierdichten von 60 - 65 % der theoretischen Dichte nicht aus; ein Nachverdichten des reagierten Karbids erscheint erforderlich.

4.1.2 Vibrationspartikel aus Sintertabletten

Bisher am häufigsten hergestellt wurden Karbidpartikel mit hohen Dichten durch Brechen und Mahlen von vorher gesinterten Karbidtabletten. Zwar handelt es sich dabei um das - wie oben ausgeführt - am besten untersuchte Fertigungsverfahren; gleichzeitig verliert die Vibrationsverdichtung aber einen ihrer entscheidenden Vorteile, nämlich den der geringeren Zahl an Verfahrensschritten.

4.2 Vibrationsverdichtung geschmolzener Partikel

Geeigneter als die oben beschriebenen Methoden zur Erzielung hoher Partikeldichten erscheinen Fertigungsverfahren, bei denen das reagierte Karbid geschmolzen wird. Die Abb. 3 zeigt schematisch den Fertigungsablauf. Wie bei der Tablettenherstellung ist das reagierte Karbid das Ausgangsprodukt. Die dem Schmelzen nachfolgenden Verfahrensschritte Brechen - Mahlen (gemahlen wird nur ein Teil der zur Verwendung kommenden Partikelmenge; die Korngröße des Feinanteils schwankt je nach Vibrationsverfahren zwischen 20 und 100 μm) - Fraktionieren sind von der Oxidvibration her gut untersucht und beinhalten keine besonderen Schwierigkeiten. Mittelpunkt des Verfahrens bildet das Schmelzen des Mischkarbids. Drei Methoden stehen dabei zur Verfügung. Allen gemeinsam ist die Schwierigkeit, die Plutonium-Verluste bei den hohen Schmelztemperaturen zu vermeiden oder so gering wie nur möglich zu halten. Daher werden kleine Reaktionsvolumina und kurze Schmelzzeiten angestrebt.

4.2.1 Schmelzen im Lichtbogen

Ausgehend von den Erfahrungen mit reinem UC wurden Schmelzversuche im Lichtbogen sowohl im Vakuum als auch im Inertgas durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß beim Schmelzen im Vakuum stets sehr hohe Pu-Verluste auftraten. Erfolgt das Schmelzen unter Inertgas, dann können diese Verluste wesentlich niedriger gehalten werden /8/. Vor allem in England beschäftigten sich zahlreiche Autoren mit dem Studium des Schmelzprozesses, wobei besonders der Schmelzvorgang, die Auswahl geeigneter Elektrodenmaterialien, der Einfluß der Gasatmosphäre und die Konstruktion geeigneter Tiegel und Elektroden näher

untersucht wurde /9,10/. Als Nachteile des sonst gut beherrschbaren Schmelzverfahrens sind vor allem die bisher nur möglichen kleinen Ansatzmengen und die auftretenden Inhomogenitäten in der Schmelze, die ein mehrfaches Umschmelzen erforderlich machen, zu erwähnen.

4.2.2 Schmelzen im Plasma

Diese Schmelzmethode findet bisher noch keine industrielle Anwendung. Das unter Inertgas durchgeführte Schmelzverfahren, bei dem (U,Pu)C-Granulatkörner durch einen Plasmabrenner fallen (geringe Pu-Verluste!), ist zu teuer. Die hergestellten kugelförmigen Teilchen besitzen Durchmesser im Bereich von 20 bis maximal einigen 100 μm . Erst wenn es gelingt, den Durchmesser der geschmolzenen Kugeln wesentlich zu vergrößern, kommen die Vorteile des Verfahrens - es entstehen runde Teilchen, die nicht mehr gebrochen und gemahlen werden müssen und mit denen höhere Vibrationsdichten zu erzielen sind - zum Tragen.

4.2.3 Schmelzen im direkten Stromdurchgang

Die Grundlage dieses Schmelzverfahrens bildet ein modifizierter Ofen, wie er bereits seit einigen Jahren mit Erfolg beim Schmelzen von UO_2/PuO_2 -Gemischen verwendet wird /11/. Die besonderen Kennzeichen dieses Ofens sind einmal der abgeschlossene Ofenraum und der direkte Stromdurchgang durch wassergekühlte, bewegliche Graphitelektroden. Durch die besondere Konstruktion des Ofenraumes und durch sehr kurze Schmelzzeiten gelingt es, die Pu-Verdampfungsverluste weitgehend zu vermeiden und die erzielbare Homogenität macht ein Umschmelzen wahrscheinlich nicht mehr erforderlich. Vorversuche mit reinem UC bei der Firma NUKEM brachten sehr gute Ergebnisse. Nachteilig für das Verfahren wirkt sich aus, daß beim Schmelzen unter Inertgas keine Abreicherung der Verunreinigungen (vor allem O_2) erfolgt. Der erhaltene Schmelzregulus entspricht in seiner Zusammensetzung dem eingesetzten Ausgangskarbid.

4.2.4 Getrenntes Schmelzen von UC und PuC

Zum Abschluß der Schmelzverfahren sei auf eine Variante hingewiesen, die im ANL zur Herstellung von Teststäben erprobt wurde. Dabei wurden die beiden

getrennt hergestellten Karbide erst beim Einvibrieren miteinander gemischt. Die so hergestellten Teststäbe zeigten sehr gutes Bestrahlungsverhalten.

Die Problematik dieser Fertigungsverfahren dürfte beim Schmelzverfahren für das reine PuC liegen, da hier mit Sicherheit höhere Verdampfungsverluste zu erwarten sind.

5. Vergleich der Herstellungsverfahren bei Oxid und Karbid

5.1 Verfahrensschemata

In der Abb.4 sind schematisch die Verfahrensschritte zur Herstellung der verschiedenen Brennstoffvarianten einander gegenübergestellt. Da die Karbidlinien aus dem entsprechenden Verfahren der Oxidverarbeitung abgeleitet wurden, entsprechen sich die jeweiligen Linien im grundsätzlichen Aufbau. Bemerkenswert ist die geringere Zahl an Verfahrensschritten bei den beiden Oxidlinien und dieser Nachteil für das Karbid vergrößert sich noch dadurch, daß alle Verfahrensschritte in den Karbidlinien, die unterhalb der schwarzen Umrandung in Abb.4 liegen, in reiner Inertgasatmosphäre durchgeführt werden müssen.

Einen weiteren Nachteil für die Karbidverarbeitung stellen die zu erwartenden höheren Pu-Verluste durch Verdampfen dar. Rechnet man z.B. mit einem Pu-Verlust, der in der gesamten Karbidfertigung nur um 1 % der Pu-Menge höher ist gegenüber der "normalen" Verarbeitung, so ergibt sich - bei 20 % Pu-Gehalt im Brennstoff und beim derzeitigen Pu-Preis von 43 \$/g - eine Mehrbelastung für den karbidischen Brennstoff von ca. 350 DM pro kg.

5.2 Entwicklungstendenzen für wirtschaftliche Herstellungsverfahren

Aus den geschilderten drei Nachteilen (Zahl der Verfahrensschritte, Pu-Verluste, Arbeit unter Inertgas) ergeben sich zwangsläufig die Maßnahmen, die getroffen werden müssen, damit auch aus wirtschaftlicher Sicht der karbidische Brennstoff konkurrenzfähig gegenüber dem Oxid und damit noch attraktiver wird.

5.2.1 Reduzierung der Zahl der Verfahrensschritte

Bei der Herstellung von Brennstoffpartikeln sind mit der Entwicklung eines Reaktionsschmelzverfahrens die ersten Ansätze bereits vorhanden. Bei diesem Verfahren erfolgen die karbothermische Reduktion und das sich daran anschließende Schmelzen des Mischkarbids in einem Arbeitsgang und in einem gemeinsamen Reaktionsofen. Mit UC wurden bereits bei der Firma NUKEM Vorversuche durchgeführt.

5.2.2 Verminderung der Pu-Verluste

Sowohl für die Sinterlinie als auch für die Vibrationsverdichtung sind Verfahren ausgearbeitet oder in Entwicklung. An dieser Stelle sei nochmals der Einfluß des Ni-Zusatzes auf das Sinterverhalten erwähnt. Die Wahl niedrigerer Sintertemperaturen und kürzerer Reaktionszeiten zur Erzielung der gewünschten Sinterdichte senkt nicht nur die Herstellungskosten, sondern verringert auch die Möglichkeit der Pu-Verdampfung während der Reaktion.

In die gleiche Richtung zielt die Entwicklung eines verdampfungsfreien Schmelzverfahrens. Die Grundlage dafür bildet der unter 4.2.3 beschriebene Schmelzofen. Durch geeignete Ausbildung des Ofenraumes und der Elektroden kann der Schmelzvorgang so gesteuert werden, daß eine Verdampfung während des Schmelzens vermieden wird.

5.2.3 Reduzierung der Inertgaskosten

Die Reinheitsforderungen an die Atmosphäre der Handschuhkästen sind extrem. Die Kosten der erforderlichen Inertgasreinigungssysteme belasten sehr stark die Produktionsverfahren. Karbide mit einem niedrigen, definierten Stickstoffgehalt ($< 1,0\%$), der reproduzierbar eingestellt und eingehalten werden kann, sind wesentlich stabiler gegen Oxidation und Hydrolyse; d.h. die Verunreinigungswerte in den Handschuhkästen können höher sein und die Inertgasreinigungskosten damit gesenkt werden. Ob diese stickstoffhaltigen Mischkarbide den reaktorphysikalischen Anforderungen voll genügen, muß aber erst noch geklärt werden.

Literatur

- /1/ DIPPPEL, Th.: Beitrag XII in diesem Bericht
- /2/ RICHTER, K.: Beitrag XIII in diesem Bericht
- /3/ HORSPOOL, J.M., ROSE, N.F., FINLAYSON, M.B.: Proc. Brit. Ceram. Soc. 7 (1967) 23
- /4/ HARRISON, J.D., ISAACS, J.W., ROBERTS, W.G., RUSSEL, L.E.: The Sintering of (U,Pu)C in Argon, Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2 (1964), 629
- /5/ HARDER, B.R., SOWDEN: Vacuum Sintering of Uranium-Plutonium Carbides, Carbides in Nucl. Energy, Vol. 2 (1964), 680
- /6/ ANDERSON, J.C., MONTGOMERY, M.H.: Trans. ANS, Vol. 11 (1968), 521
- /7/ BRADBURY, B.T., FROST, B.R.T., FINDLAY, J.R.: Irradiation Behaviour of Pu-U-Monocarbide, 3th Intern. Conf. on Plutonium, London 1965
- /8/ HORSPOOL, J.M., MOWAT, J.A.S., PICKLES, S.: Development of Mixed Carbide Fuel Preparation and Fabrication Routes at DERE, Carbides in Nucl. Energy, Vol. 2 (1964), 572
- /9/ BROWN, D.J., STOBO, J.J.: Powder Metallurgy in the Nuclear Age, Plansee-Seminar 1962, 279
- /10/ TURNER, D.H.: NAA-SR-5346
- /11/ NUKEM-Patent Nr. 1252111
- /12/ UNC-5170

Tabelle 1 Übersicht über (U,Pu)C-Hersteller und -Verfahren

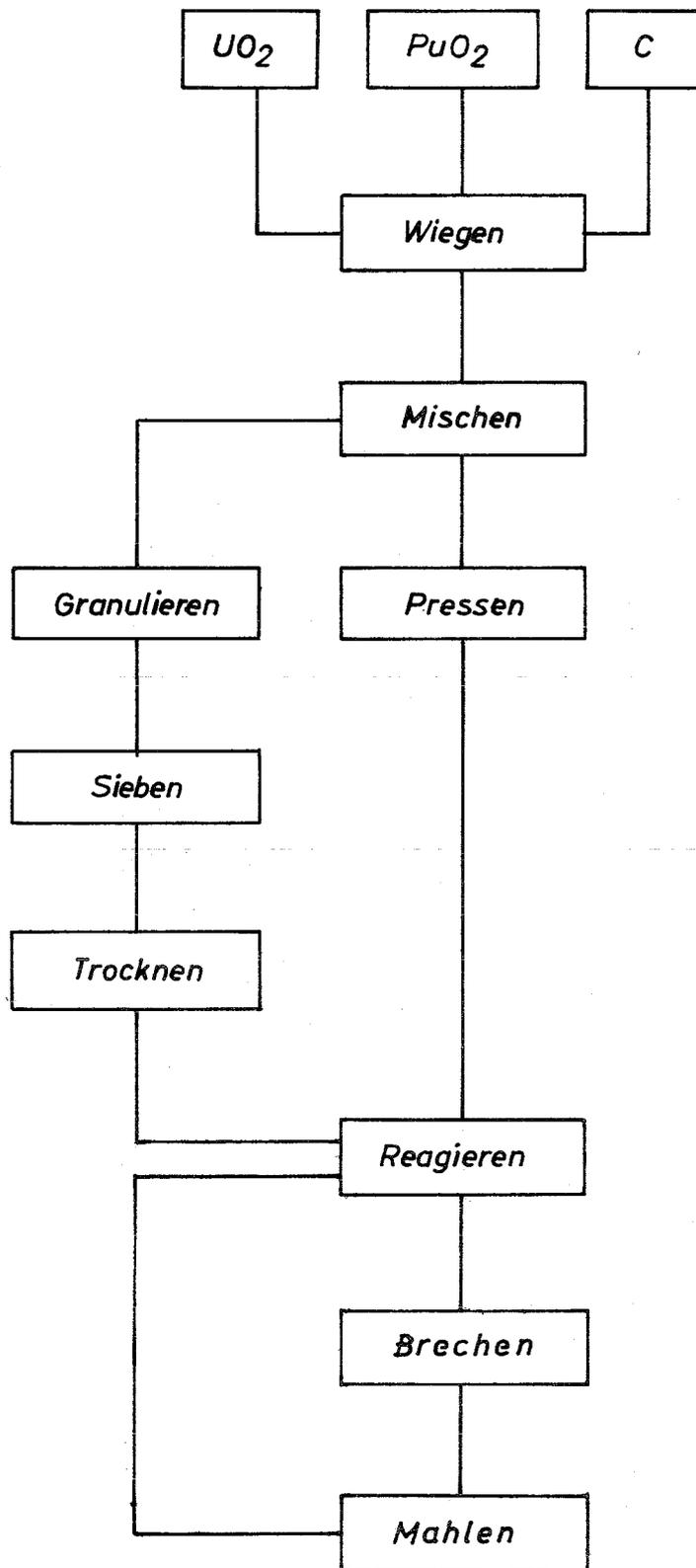
| Hersteller | Synthese | Fabrikation | Dichte (% th.D.) | A n a l y s e | | Struktur |
|---|---|---|---------------------|----------------------|----------------------|--|
| | | | | O ₂ (ppm) | N ₂ (ppm) | |
| A N L Argonne Nat. Lab. | 1. Schmelzen 2. Umsetzen im Fließbett | a) Sintern | 87 | 1100 - 1200 | | MC |
| | | b) Vibrieren von (U,Pu)C | 80 | 600 - 1000 | 140 - 200 | |
| | | c) Vibrieren von UC + PuC | 80 | 600 - 1000 | 140 - 200 | |
| U N C United Nucl. Corp. | Karbothermische Reduktion | Sintern | 74 - 97 | 2000 - 4000 | 100 - 1000 | MC oder MC + M ₂ C ₃ |
| Westinghouse | Karbothermische Reduktion | Sintern mit Stabilisato- ren (Fe, Cr ₂₃ C ₆ etc.) | 88 - 96 | 2000 - 4000 | | MC oder MC + M ₂ C ₃ |
| U K A E A United Kingdom Atomic Energy Authority | 1. Schmelzen 2. Karbothermische Reduktion 3. Umsetzen im "moving bed" | a) Sintern b) Vibrieren | 90 - 95 80 (60) | 2000 - 3000 | | MC oder MC + M ₂ C ₃ |
| Fontenay- aux-Roses | 1. Umsetzen von Metallhydrid + C 2. Karbothermische Reduktion | Sintern | 85 - 94 | 1000 | 1000 | MC oder MC + M ₂ C ₃ |
| C E N Mol | Karbothermische Reduktion | Sintern mit und ohne Stabilisatoren | 92 - 94 | 200 - 4000 | | MC + M ₂ C ₃ |

Tabelle 2 Analysenwerte nach Karboreduktion und Sinterung

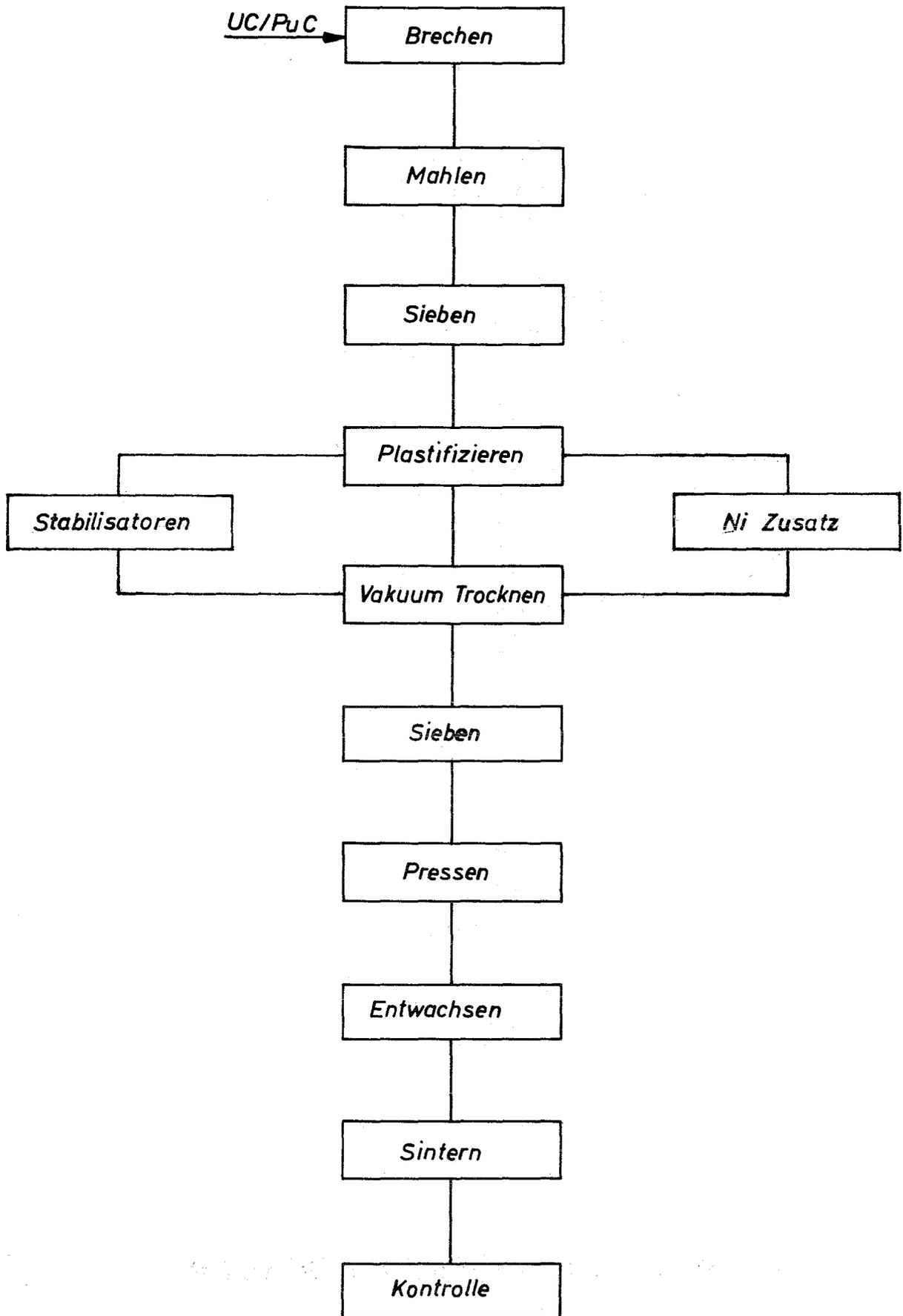
| Beispiel Literatur | nach Karboreduktion | | | | nach Sinterung | | | |
|-----------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Plutonium (Gew.%) | Kohlenstoff (Gew.%) | Sauerstoff (Gew.%) | Stickstoff (Gew.%) | Plutonium (Gew.%) | Kohlenstoff (Gew.%) | Sauerstoff (Gew.%) | Stickstoff (Gew.%) |
| 1 /1/ | 19,25 ± 0,27 | 4,67 ± 0,05 | 0,1538 | | 19,22 ± 0,05 | 4,71 ± 0,03 | 0,4305 | 0,0003 |
| 2 /1/ | 19,25 ± 0,27 | 4,67 ± 0,05 | 0,1539 | | 19,18 ± 0,05 | 4,73 ± 0,03 | 0,3837 | 0,0105 |
| 3 /1/ | 19,27 ± 0,05 | 4,69 ± 0,08 | | | 19,05 ± 0,04 | 4,77 ± 0,04 | 0,3270 | 0,0012 |
| 4 /1/ | 19,27 ± 0,05 | 4,69 ± 0,08 | 0,3224 | | 19,05 ± 0,04 | 4,76 ± 0,04 | 0,3270 | 0,0012 |
| 5 /3/ | | 4,88 | 0,25 | 0,04 | | 5,12 | 0,66 | 0,22 |
| 6 /3/ | | 4,88 | 0,25 | 0,04 | | 5,20 | 0,95 | 0,05 |
| 7 /3/ | | 4,86 | 0,13 | 0,03 | | 5,16 | 0,78 | 0,02 |
| 8 /3/ | | 4,86 | 0,13 | 0,03 | | 5,21 | 0,88 | 0,01 |

Tabelle 3 Sinterung ohne und mit Ni-Zusatz

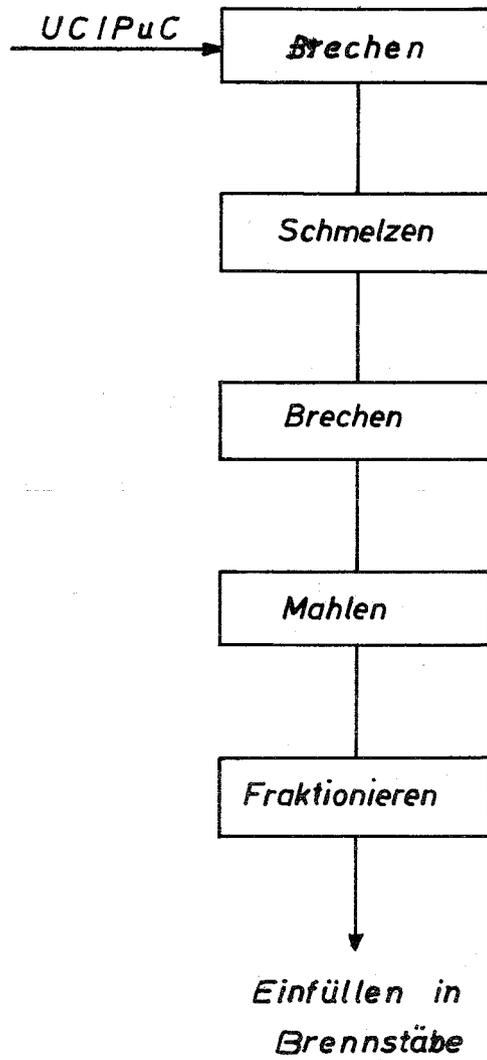
| Ausgangsmaterial (Struktur) | Plastifizierungsmittel | Ni-Zusatz | Endprodukt (Struktur) | Dichte (g/cm ³) |
|---|------------------------|-----------|---|--------------------------------|
| MC + <5 % M ₂ C ₃ | 2,5 % | ohne | MC | 11,55 |
| | | 0,2 % | MC + 8 % M ₂ C ₃ | 12,57 |
| MC + <5 % M ₂ C ₃ | 2,0 % | ohne | MC | 11,53 |
| | | 0,2 % | MC + <5 % M ₂ C ₃ | 12,57 |
| MC + <5 % M ₂ C ₃ | 2,0 % | ohne | MC | 11,38 |
| | | 0,2 % | MC + 8 % M ₂ C ₃ | 12,75 |
| MC | 2,0 % | ohne | MC | 11,65 |
| | | 0,2 % | MC + 5 % M ₂ C ₃ | 12,66 |



Herstellen von Karbid
(Pulversynthese)

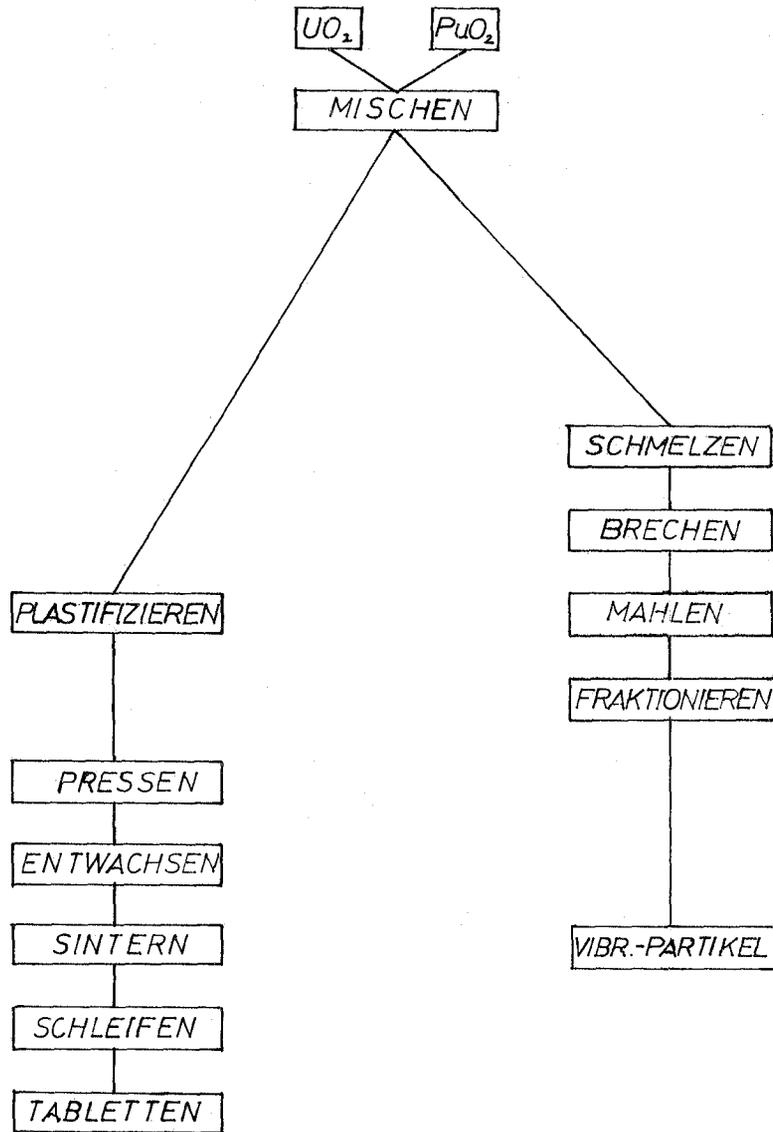


Herstellen von Karbid-Tabletten

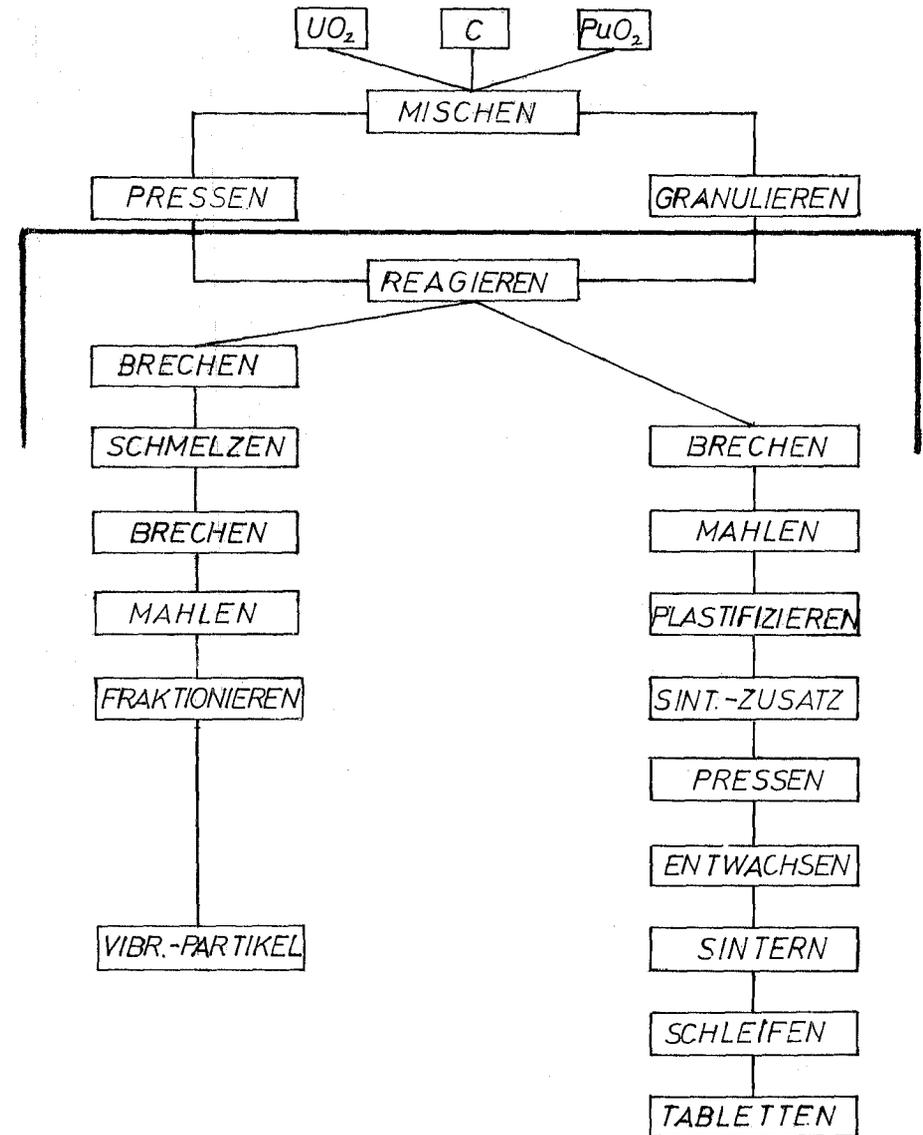


Herstellen von vibrierfähigem Brennstoff

OXID-LINIE



KARBID-LINIE



XV - 19

Herstellungsverfahren von Karbid- u. Oxid-Brennstoffen

Abb. 4

Diskussion

1. Zusatz von Plastifizierungsmittel

Durch Zusatz von Plastifizierungsmittel bei der Verarbeitung des sinterfähigen Karbidpulvers tritt eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes auf. Wenn allerdings bereits das Ausgangspulver einen O_2 -Gehalt von ca. 3000 ppm aufweist, dann steigt dieser Wert nicht mehr wesentlich weiter an.

2. Nickel-Sinterhilfe

Durch Zusatz von Nickel-Sinterhilfe wird die Entstehung von M_2C_3 begünstigt. Vom Verträglichkeitsstandpunkt dürfte dies noch zulässig sein, da hierfür in erster Linie der MC_2 -Gehalt zuständig ist. Allerdings gibt es Hinweise, wonach das Brennstoffschwellen unter Bestrahlung bei M_2C_3 -haltigem Karbid höher ist als bei dem reinen Karbid.

Es wurde noch darauf hingewiesen, daß bei Tabletten für Schnellbrüter-Brennstoff eine Sinterhilfe wohl gar nicht nötig ist, da die hierfür in Betracht kommenden Dichten unter vernünftigen Bedingungen auch ohne Sinterhilfe erreicht werden. Die Untersuchungen bezüglich einer Sinterhilfe hatten alle zum Ziel, sehr hohe Karbiddichten für Vibrierpulver und für Tablettenbrennstoff in thermischen Reaktoren zu erzeugen.

3. Bindemittelfreies Pressen

Man strebt ein Pressverfahren an, bei dem das Karbidpulver keine Bindemittelzusätze mehr benötigt. Dies erfolgt in erster Linie aus Gründen der Wirtschaftlichkeit, weil eben damit Verfahrensschritte eingespart werden.

4. Wirtschaftlichkeitsfragen

Bei einem vorläufigen Vergleich zwischen der Tablettenherstellung und dem Einvibrierverfahren glaubt man, daß bei Karbidbrennstoff die Vibrierverfahren durchaus ökonomische Aussichten haben. Der Vergleich zwischen Vibrieren und Tablettenherstellung fällt bei Karbid deshalb günstiger aus als beim Oxid, weil das Verhältnis der Anzahl der Verfahrensschritte beim Karbid günstiger ist.

5. Inertgasdruck beim Schmelzverfahren

Nach den jetzigen Erfahrungen treten beim Schmelzen von Karbid unter Normaldruck im stehenden Inertgas nur relativ kleine Pu-Verluste auf.

XVI. CHEMISCHE WIEDERAUFBEREITUNG

von

W. Baehr

Inhalt:

1. Einleitung
2. Direkte Auflösung in konzentrierter Salpetersäure
3. Hydrolyse von Karbiden in Wasser
4. Pyrohydrolyse-Verfahren
5. Oxidation mit Luftsauerstoff

Literatur

Abbildungen 1 bis 4

Diskussion

1. Einleitung

Die Aufarbeitung karbidischer Brennstoffe soll genau wie die Aufarbeitung oxidischer Brennstoffe nach dem wirtschaftlichsten und technisch meist erprobten Purex-Prozeß erfolgen. Beide Verfahren unterscheiden sich lediglich in der Head-End-Stufe. Andere Aufarbeitungsmethoden für karbidische Brennstoffe sind nach dem heutigen Stand der Entwicklung noch nicht diskutabel.

In Abb.1 sind schematisch die Aufarbeitungsprozesse beider Brennstofftypen gegenübergestellt. Die im Bild umrandeten Schritte der Aufarbeitungszyklen stellen den eigentlichen Head-End-Prozeß dar. Bei den karbidischen Brennstoffen sind darin zusätzliche Maßnahmen erforderlich, um eine einwandfreie Zurückgewinnung der Kernbrennstoffe nach dem Purex-Prozeß zu garantieren.

In den USA wurden drei verschiedene Head-End-Prozesse im Labormaßstab sowohl an unbestrahlten als auch an bestrahlten Karbiden untersucht. Im folgenden werden die einzelnen Prozesse beschrieben.

2. Direkte Auflösung in konzentrierter Salpetersäure

Die Karbide lösen sich verhältnismäßig gut in konzentrierter Salpetersäure unter Bildung von CO_2 , NO_2 , NO und den Nitraten von Uran und Plutonium. Ungefähr 50 bis 60 % des Karbidkohlenstoffes entweichen hierbei als CO_2 , während der Rest des Kohlenstoffes in Form von organischen Verbindungen in der salpetersauren Lösung verbleibt. Diese bestehen hauptsächlich aus Oxalsäure (ca. 5 % des Karbidkohlenstoffes), Mellithsäure (ca. 10 %) und undefinierten, wahrscheinlich aromatischen Verbindungen (ca. 30 %), die als Substituenten zahlreiche Hydroxyl- und Carboxylgruppen aufweisen. Diese Verbindungen sind zum Teil starke Komplexbildner, die die Rückgewinnung von Uran und Plutonium im Extraktionsprozeß erheblich stören. Deshalb wird die Lösung nochmals unter Rückfluß gekocht, wobei ein Teil der organischen Substanzen zerstört wird (**Abnahme** auf ca. 25 % des Karbidkohlenstoffes). Nach dem Abdestillieren der überschüssigen Salpetersäure wird die Lösung mit Wasser auf eine Konzentration von 1,3 M an Uran und 3 M an Salpetersäure gebracht und mit KMnO_4 nochmals unter Rückfluß gekocht. Hierbei erfolgt

ein weiterer Abbau der organischen Verbindungen. Nach der Abtrennung des gebildeten MnO_2 wird das Plutonium mit NaNO_2 zum Pu(IV) reduziert und die erhaltene Lösung kann dem anschließenden Extraktionsprozeß zugeführt werden.

Das Verfahren wurde an 20%PuC-80%UC-Proben mit einem Abbrand von 20.000 Mwd/t getestet.

Der Hauptnachteil dieses Verfahrens liegt in der Bildung von organischen Komplexbildnern, die selbst durch starke Oxidationsmittel nur langsam und unvollständig abgebaut werden (Restgehalte noch ca. 5 % des Gesamtkohlenstoffgehaltes). Die Verluste an spaltbarem Material, insbesondere an Plutonium, treten vor allem bei der Rückextraktion ein, da die in der organischen Phase gelösten Reste an organischen Verbindungen das Plutonium komplexieren. Es wurden hier Plutoniumverluste bis zu 1 % festgestellt.

Abb.2 zeigt das Fließschema für die Auflösung karbidischer Brennstoffe in Salpetersäure.

3. Hydrolyse von Karbiden in Wasser

Die Grundlage zu diesem Verfahren bildet die Reaktion von Karbiden mit Wasser.

Unbestrahltes Urankarbid hydrolysiert mit Wasser unter Bildung von hydratisiertem Uranoxid und gasförmigen Reaktionsprodukten. Diese bestehen aus ca. 86 Vol.% Methan, 11 Vol.% Wasserstoff und kleineren Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen. Der gesamte Karbidkohlenstoff wird hierbei in gasförmige Reaktionsprodukte umgesetzt. Anteile an UC_2 im Brennstoff erzeugen höhere Kohlenwasserstoffe und einige nichtflüchtige, wachsähnliche Verbindungen, die in Salpetersäure unlöslich sind und nachteiligen Einfluß auf den folgenden Extraktionsprozeß zeigen.

Die Auflösung des gebildeten Uranniederschlags erfolgt mit 60%-iger Salpetersäure.

Die wachsähnlichen Verbindungen, die bei Anwesenheit von geringen Mengen UC_2 entstehen, können durch Kochen mit KMnO_4 zum größten Teil zerstört werden.

Der Hydrolyse-Prozeß scheint auf den ersten Blick der einfachste und damit geeignetste Head-End-Prozeß für karbidische Brennstoffe zu sein. Versuche mit bestrahltem UC zeigten aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Wasser wesentlich vermindert wird. Mit steigendem Abbrand der Karbide tritt eine zunehmende Passivierung des Brennstoffs ein.

Einige Beispiele unterschiedlich bestrahlter Karbide veranschaulichen den Einfluß des Abbrands auf das Löseverhalten des Brennstoffs:

| Abbrand (Mwd/t) | Reaktionszeit (h) | Umgesetzte Menge (%) |
|--------------------|----------------------|-------------------------|
| 0 | 6 | 100 |
| 600 | 22 | 100 |
| 6 500 | 340 | 60 |
| 5 700 | 23 | <1 |
| 16 000 | 21 | <1 |

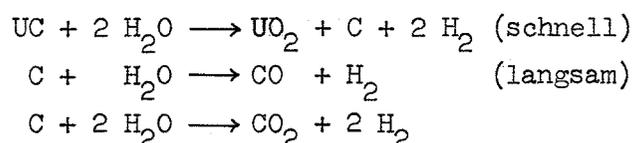
Es wird sehr schwierig sein, Mittel und Wege zu finden, um die Passivierung bestrahlter Karbide aufzuheben. Aus diesem Grunde ist eine technische Anwendung dieses Verfahrens nicht gegeben. Es bleibt lediglich auf die Aufarbeitung von unbestrahlten UC-PuC-Schrott beschränkt.

Abb.3 zeigt den Hydrolyse-Prozeß von unbestrahlten Karbiden in schematischer Darstellung.

4. Pyrohydrolyse-Verfahren

Die Weiterentwicklung des eben beschriebenen Hydrolyse-Prozesses mit Wasser bei 100°C führte zu dem Pyrohydrolyse-Prozeß, siehe Schema in Abb.4.

Sowohl bestrahlte und unbestrahlte Karbide des Urans als auch Mischkarbide mit 20%PuC-80%UC reagieren mit Wasserdampf bei 750°C unter Ausschluß von Luft zu den entsprechenden Oxiden und gasförmigen Produkten nach folgendem Reaktionsmechanismus:



Die gasförmigen Reaktionsprodukte haben ungefähr folgende Zusammensetzung:

| | | | |
|-------------------|-----|---|----------|
| H ₂ : | 73 | - | 75 Vol.% |
| CO : | 25 | - | 26 Vol.% |
| CO ₂ : | 0,4 | - | 1 Vol.% |

Bei 650°C ist die Reaktion nach 6 Stunden noch unvollständig und bei 400°C extrem langsam. Untersuchungen an bestrahlten Karbiden zeigten, daß die Verflüchtigung von Spaltprodukten bei diesem Prozeß sehr gering ist. So wurden nur ca. 0,5 % an Cs, 0,04 % an Ru und 0,006 % an Zr im Dampfkonzentrat gemessen, während in den nicht kondensierbaren Gasen kaum Aktivitäten gefunden wurden.

Zum Vergleich sei angeführt, daß bei Anwesenheit von Sauerstoff im Reaktionsdampf ca. 35 % des Spaltcäsiums und über 2 % des Ruthens verflüchtigt werden.

Die Auflösung der erhaltenen Oxide erfolgt in 7M HNO₃ bei 105°C. Nach Einstellung der Lösung auf die gewünschten Konzentrationen an Brennstoff und Säure wird diese dem Extraktionsprozeß zugeführt.

Der Hauptnachteil sowohl des Pyrohydrolyse-Prozesses als auch des Hydrolyse-Prozesses ist das Entstehen von explosiven Gasen, was in einer Reprocessing-Anlage gewisse Gefahren in sich birgt.

5. Oxidation mit Luftsauerstoff

Die eben genannten Nachteile werden durch ein anderes Verfahren ausgeschlossen, das in jüngster Zeit Gegenstand näherer Untersuchungen ist. Bekanntlich reagieren viele Metallkarbide leicht mit Sauerstoff unter Bildung von Metalloxiden und Kohlenstoff. Die Oxidation von Urankarbid bzw. Plutoniumkarbid durch Luftsauerstoff führt bei erhöhter Temperatur zu U₃O₈ bzw. PuO₂, während der Kohlenstoff gleich zu CO₂ verbrannt wird. Die in kleine Stücke (2 bis 3 cm) zerschnittenen Brennelemente werden in einem Reaktionsofen direkt einem Luftstrom ausgesetzt, wobei die Oxide des Brennstoffs pulverförmig aus dem Hüllenmaterial herausfallen und anschließend in Salpetersäure gelöst werden können. Aufwendig bei diesem Verfahren dürfte allerdings die Abgasreinigung werden, da mit einem beträchtlichen Anfall an flüchtigen Spaltprodukten zu rechnen ist, deren Abscheidung mit großer Wahrscheinlichkeit Probleme aufwerfen wird. Andererseits

würde eine Vorabtrennung von Spaltprodukten wie Jod, Tritium usw. für die weitere Aufarbeitung des Brennstoffes gewisse Vorteile bringen.

Literatur

Dieser Bericht wurde im wesentlichen aus folgenden Publikationen zusammengestellt:

FLANARY, J.R., GOODE, J.H., BRADLEY, M.J., ULLMANN, J.W., FERRIS, L.M., WALL, G.C.: ORNL-3660 (1964)

FLANARY, J.R., GOODE, J.H., BRADLEY, M.J., FERRIS, J.M., ULLMANN, J.W.: Nuclear Applications 1 (June 1965) 219-24

BRADLEY, M.J., GOODE, J.H., FERRIS, L.M., FLANARY, J.R., ULLMANN, J.W.: Nuclear Science and Engineering 21 (1965) 159-64

BRADLEY, M.J., FERRIS, L.M.: ORNL-3101

KEMPTER, C.P.: Journal of the Less-Common Metals 4 (1962) 419-25

PAUSON, P.L., McLEAN, J., CLEILLAND, W.J.: Nature 197 (1963) 1200

PEAKALL, K.A., ANTILL, J.E.: Journal of the Less-Common Metals 4 (1962) 426-35

FERRIS, L.M., BRADLEY, M.J.: Journal of the American Chemical Society 87 (1965) 1710-14

Abb.1 Aufarbeitung von Brüterbrennelementen

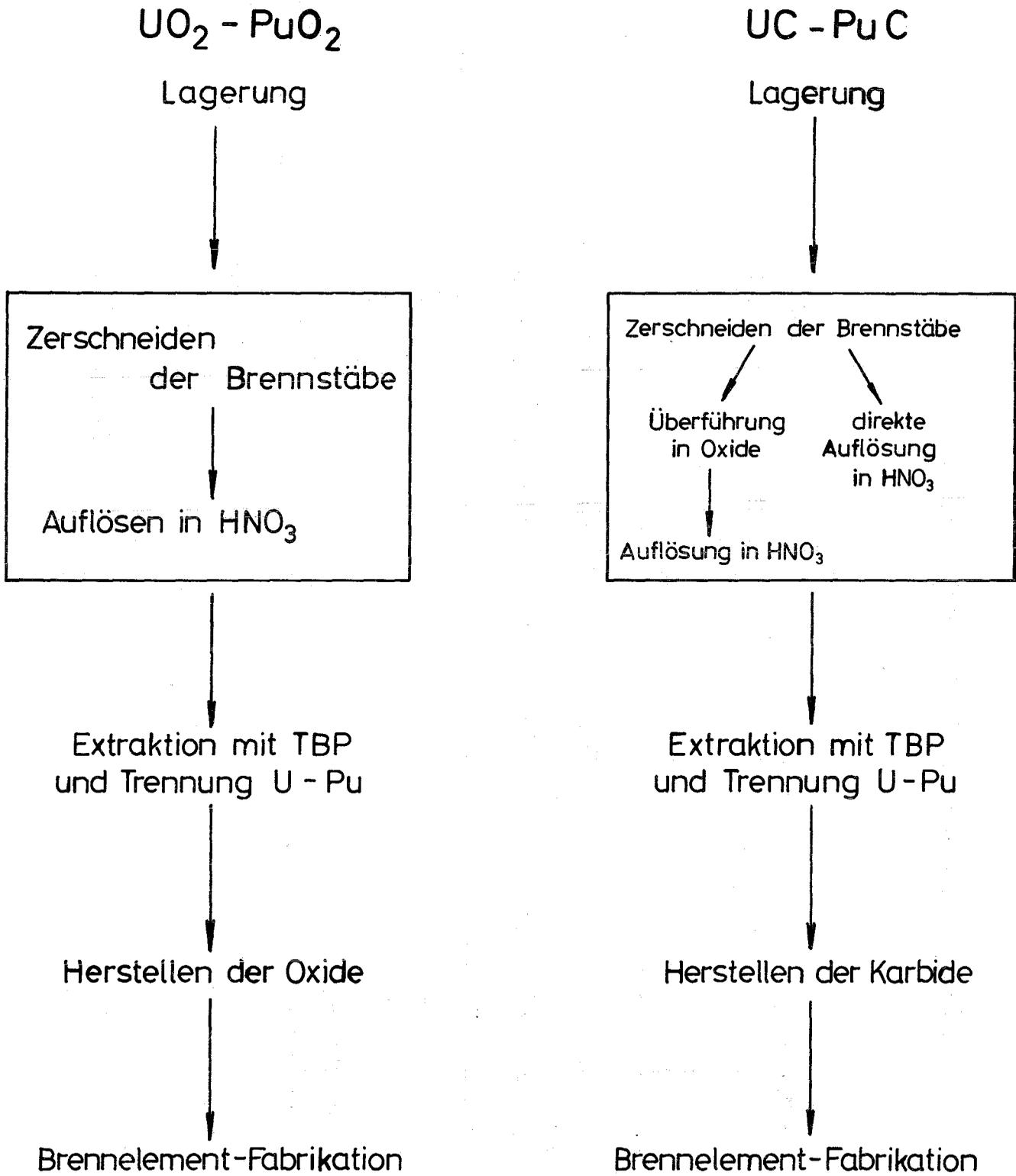


Abb. 2 Auflösung in Salpetersäure

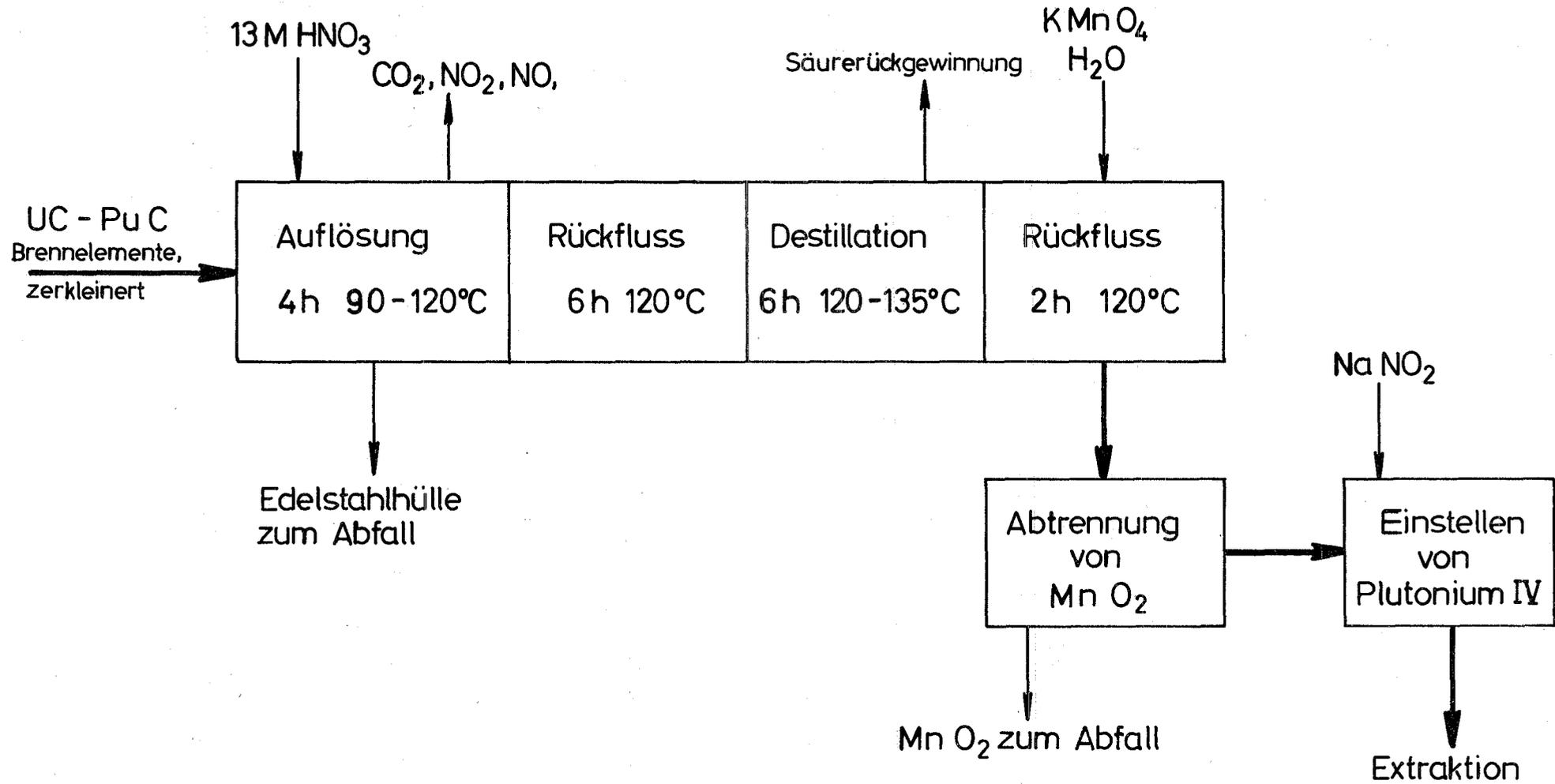


Abb. 3 Hydrolyse - Prozeß

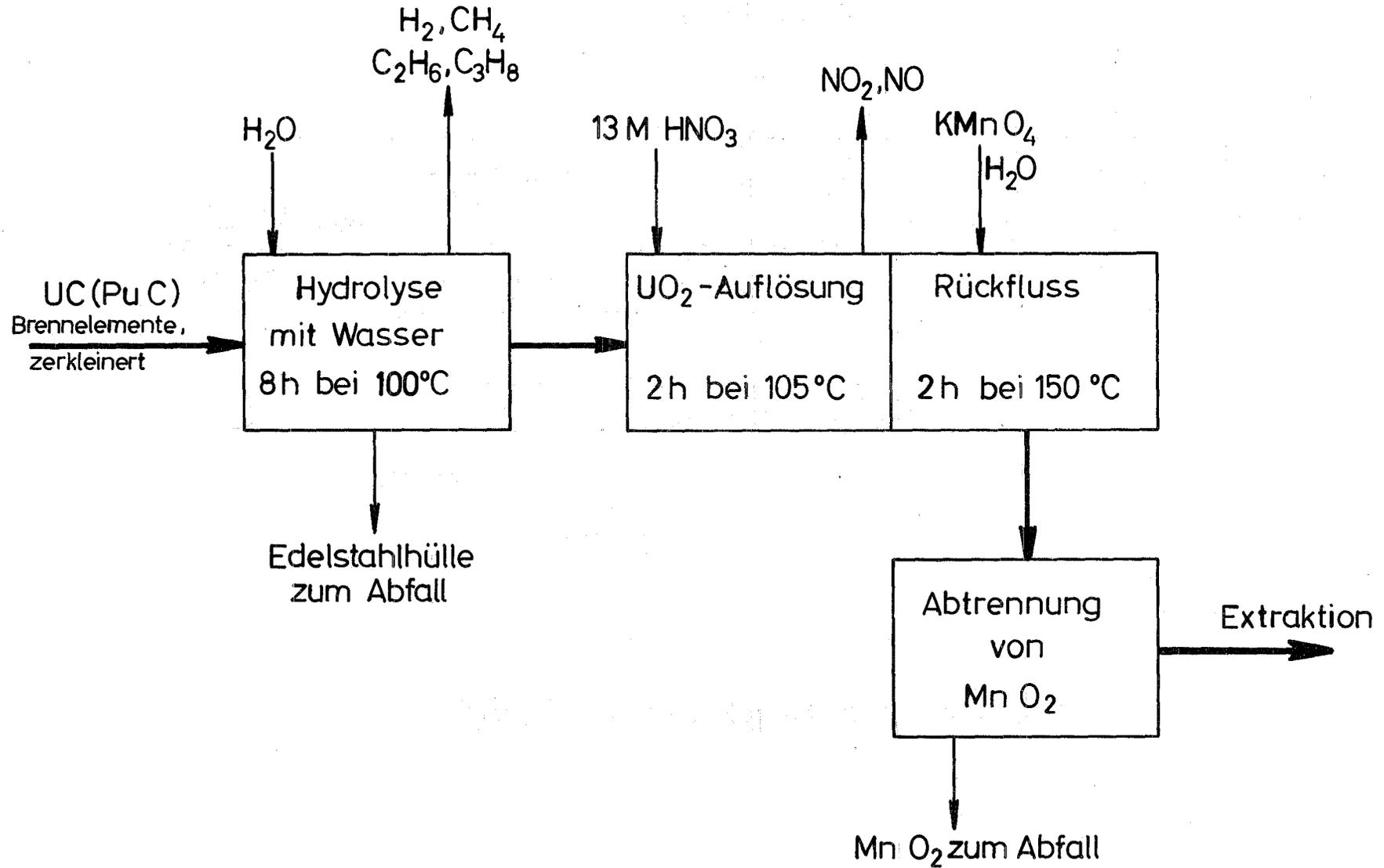
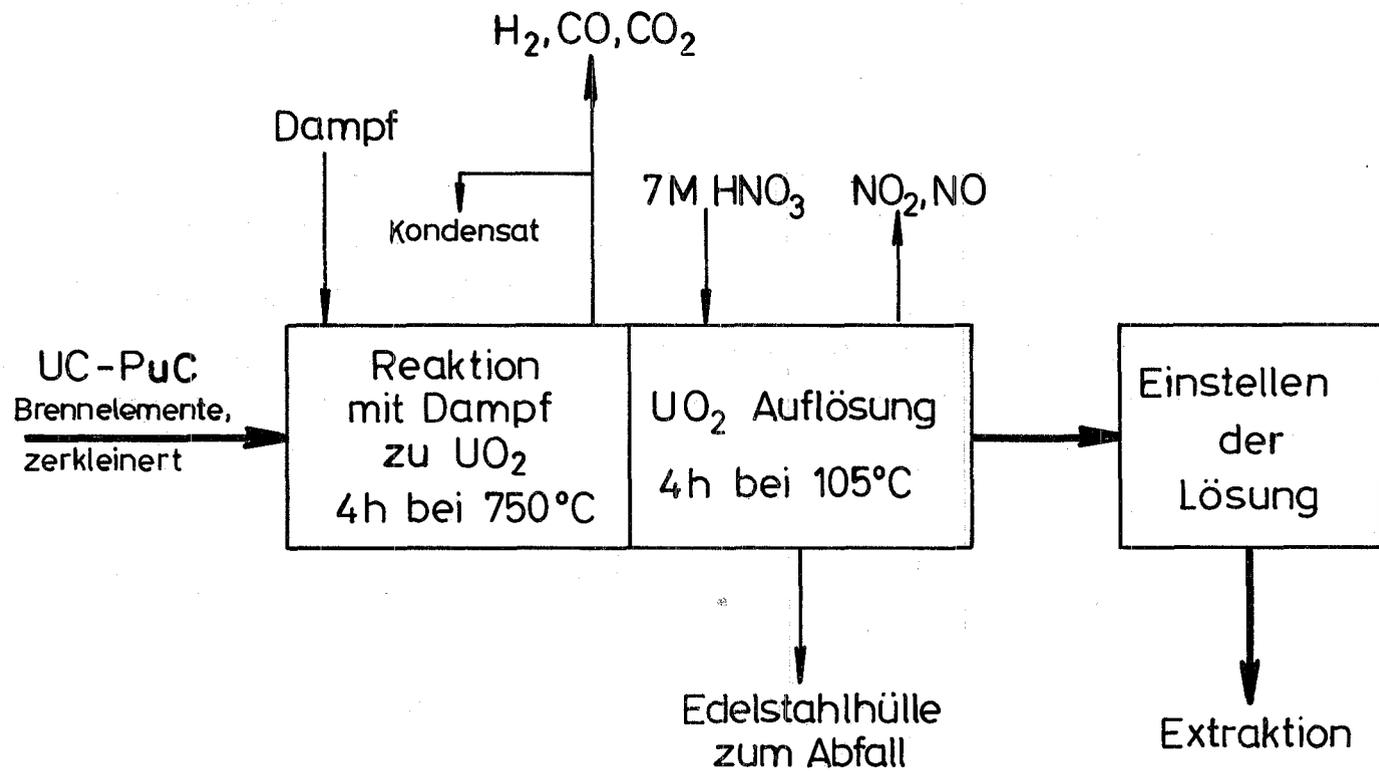


Abb.4 Pyrohydrolyse - Prozeß



Diskussion

1. Hydrolyse

Beim Auflösen des Karbids nach dem Hydrolyseverfahren werden die Auflöszeiten im Falle abgebrannter Karbide unerträglich lang, weil offenbar im Laufe des Abbrandes eine Passivierung eintritt. Die Gründe für die Passivierung sind nicht bekannt. Es gibt bisher keine definierten Hinweise, ob an der Passivierung die Spaltprodukte wesentlich beteiligt sind oder ob etwa metallische Verunreinigungen, wie z.B. Nickel, eine Rolle spielen.

2. Pyrohydrolyse

Das Verfahren der Pyrohydrolyse ist auch für hoch abgebranntes Mischkarbid zum Auflösen beim Anfang der chemischen Aufbereitung sehr gut geeignet.

XVII. SCHWERPUNKTE, FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSZIELE
FÜR KARBIDKERNBRENNSTOFFE

von

F. Thümmler

Inhalt:

1. Einleitung
2. Vorteile karbidischer Brennelemente und Anforderungen
3. System UC-PuC und physikalische Eigenschaften
4. Verträglichkeit mit Hüllwerkstoffen
5. Chemische Veränderungen mit steigendem Abbrand
6. Brennstoffschwellen und Kriechen
7. Natriumbindung
8. Herstellungsfragen
9. Abgrenzung und Zusammenarbeit
10. Schlußbemerkungen

Literatur

Diskussion

1. Einleitung

Im Verlauf des Seminars über karbidische Kernbrennstoffe wurden insgesamt sechzehn Beiträge über UC und UC-PuC gegeben. Man darf annehmen, daß in diesen Berichten alle wichtigen z.Zt. erkennbaren technisch-wissenschaftlichen Probleme auf dem Gebiet der karbidischen Kernbrennstoffe angesprochen wurden. Wirtschaftlichkeitsfragen sind zwar immer wieder angeklungen, konnten aber nicht im Detail behandelt werden. Fragen der Sicherheit der karbidischen Brennelemente bzw. von Reaktoren mit solchen Elementen wurden kaum behandelt. Viele der Beiträge stellen einen beachtlichen Informationswert dar und es wurde eine große Zahl von Einzelheiten besprochen, die hohes technisches und wissenschaftliches Interesse beanspruchen. In mehreren Berichten konnten eigene wissenschaftliche Ergebnisse vorgetragen werden.

Im folgenden soll das ganze Gebiet resumierend behandelt und auch einige darüber hinausgehende Betrachtungen angestellt werden.

2. Vorteile karbidischer Brennelemente und Anforderungen

Zunächst ist zu erörtern, was man sich von einem karbidischen Kernbrennstoff verspricht bzw. was man von ihm erwarten muß, um überhaupt einen wirtschaftlich vorteilhaften Einsatz von Karbidbrennelementen in Schnellen Brütern voraussagen zu können /1/. Man muß hierbei bedenken, daß Brennelemente mit oxidischem Kernbrennstoff bestens etabliert und auch noch entwicklungsfähig sind.

- a) Höhere Stableistung. Diese kann man im Vergleich zu oxidischen Brennelementen mit Sicherheit erwarten. Bei den bisher durchgeführten Bestrahlungsuntersuchungen wurden Stableistungen von knapp 1000 W/cm erreicht. Als realistisches Ziel für ein Element mit Gasbindung darf man Werte um 1300 W/cm ansetzen. Die Erwartungen in den USA liegen etwas niedriger, man spricht dort von etwa 1100 - 1200 W/cm. Mit diesen höheren Stableistungen sind natürlich auch höhere spezifische Leistungen des Brennstoffes verbunden.
- b) Höhere Brutrate. Wegen der Härte des Spektrums bei karbidischen Brennelementen und der höheren Uran- und Plutoniumdichte darf man mit einer um etwa 15 bis 20 Punkte gesteigerten Brutrate rechnen.

c) Welchen Abbrand kann oder muß man am karbidischen Brennelement erwarten? Diese Frage ist wesentlich problematischer. Es besteht kein Zweifel, daß hohe Abbrände erforderlich sind. Die Gründe sind:

1. Bei hoher Stableistung und zu geringem Abbrand ergibt sich ein zu schneller Brennstoffdurchsatz durch den Reaktorkern und damit eine unerwünschte Vergrößerung des äußeren Plutoniuminventars.
2. Bei zu niederem Abbrand werden die ohnehin im Vergleich zu Oxid als höher anzusetzenden Brennelementzykluskosten noch höher.
3. Ein niederer Abbrand würde gegebenenfalls zu niederen Lastfaktoren des Reaktors führen. Diesem Punkt ist jedoch im Vergleich zu 1. und 2. eine geringere Bedeutung beizumessen.

Man darf folgern, daß ein eventueller wirtschaftlicher Vorteil eines Schnellbrüters mit karbidischen Brennelementen zunichte gemacht wird, wenn der Abbrand im Vergleich zu oxidischen Brennelementen entscheidend niedriger läge.

Einige weitere Vorteile des Karbidbrennelementes liegen mehr auf reaktorstrategischem Gebiet, nämlich

- d) Man kann mit einer geringeren Verdopplungszeit rechnen. Statt 8 Jahren beim Oxid spricht man von 3 Jahren bei Karbidbrennstoff.
- e) Es ergibt sich ein kleineres Plutoniumerstinventar. Es fragt sich allerdings, wie man solche Punkte wird einschätzen müssen in Zeiten, in denen es genügende Mengen von Plutonium gibt. Man muß berücksichtigen, daß der Einsatz von Karbidbrütern wahrscheinlich erst relativ spät, d.h. in einer Kernenergiewirtschaft, in der voraussichtlich viel Plutonium verfügbar sein wird, erfolgen dürfte. Immerhin bliebe ein Vorteil immer dann erhalten, wenn ein Plutoniumverkauf zu angemessenen Preisen möglich ist.
- f) Die inhärente Sicherheit sei hier als letzter Punkt erwähnt. Darf sie nach den heutigen Erkenntnissen geringer sein als beim Oxidbrüter oder hat man hier keinen Spielraum mehr? Diese letzte Frage übersteigt den Rahmen der hier vorliegenden Untersuchungen, immerhin interessieren aber auch solche Fragen den Materialforscher. Er möchte schließlich erkennen, unter welchen Bedingungen seine Arbeit zu technischem Nutzen führen kann.

Unter Verwendung bestimmter Annahmen zu den Punkten a) bis c) sind Energiegestehungskosten errechnet worden, nämlich 1,60 DPf/kWh beim Karbidbrüter gegen 1,70 DPf/kWh beim Oxidbrüter. Dabei wurde vorausgesetzt

- ein Abbrand von 100 000 MWd/t in beiden Fällen,
- um 25 % höhere Fabrikationskosten beim Karbidelement,
- 1300 W/cm Stabileistung und eine Brutrate von 1,40, beides beim Karbidelement.

Man erkennt aus solchen Ziffern zwar keinen überwältigenden, aber doch einen hinreichenden wirtschaftlichen Vorteil eines Karbidbrüters. Auch soll betont werden, daß diese Ziffern keineswegs optimistisch sind. Es handelt sich natürlich nur um vorläufige Zahlen, die immer wieder der Überprüfung bedürfen, besonders dann, wenn sich Neues hinsichtlich der verwendeten Eingangsdaten ergibt. Die Ziffern zeigen aber deutlich, daß an ein Karbidbrennelement harte Anforderungen zu stellen sind, wenn es wirtschaftlich vorteilhaft eingesetzt werden soll.

Bei der folgenden Besprechung werkstoffwissenschaftlicher und -technischer Einzelheiten soll zunächst von allgemeineren Eigenschaften des Brennstoffkarbides ausgegangen werden, um später auf speziellere, mehr reaktorbezogene Eigenschaften und schließlich auf Fragen der Herstellung einzugehen.

3. System UC-PuC und physikalische Eigenschaften

Zum System UC-PuC /2/ seien folgende, als gesichert zu betrachtende Tatsachen erwähnt:

- UC und PuC bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen,
- PuC existiert nur unterstöchiometrisch,
- PuC existiert bereits bei niederen Temperaturen mit einer gewissen Phasenbreite.

Allerdings hat man z.B. beim Mischkristall UC mit 20 % PuC diese Phasenbreite nicht mehr zur Verfügung. Dies ist z.B. wichtig für die Herstellung von einphasigem (UPu)C, wobei man nicht mit Erleichterungen gegenüber reinem UC rechnen darf. Weiter muß man erwarten, daß bei einer eventuellen Kohlenstoff-

wanderung im radialen Temperaturgradienten eines Brennelementes schon bei geringen C-Verschiebungen eine zweite, d.h. höhere Karbidphase auftritt. Ebenfalls gesichert ist, daß im System (UPu)(CNO) in den uns interessierenden Bereichen keine neuen Phasen auftreten. Das gesamte Fünfstoffsystem ist im Europäischen Institut für Transurane, Karlsruhe /3/ in Untersuchung. Für die Darstellung der Phasenbeziehungen und offenbar auch für das Verhalten des Sauerstoffes und des Stickstoffes kann man bei 20 % Plutonium offenbar dieses in erster Näherung weglassen, da es in solchen Konzentrationen die Verhältnisse nicht wesentlich zu ändern scheint. Als wichtigstes Teilgebiet in diesem Zusammenhang ist das Verhalten des Sauerstoffes, insbesondere unter Bestrahlung, zu nennen. Ein höherer Sauerstoffgehalt kann möglicherweise zu folgenden "Schäden" führen:

- Verstärkter Kohlenstofftransport (über CO) zur Hülle,
- Entstehung freien Urans bei der CO-Bildung.

Müßte aus diesen oder aus anderen Gründen der Gehalt an Sauerstoff im Karbidbrennstoff niedrig spezifiziert werden, dann wäre u.U. ein erhöhter Herstellungsaufwand notwendig, der zweifellos in die Kosten eingehen würde. Zum Verhalten des Stickstoffes in solchen Mischsystemen kann man voraussehen, daß er eher nützlich als schädlich sein dürfte, wenn er in definierten bzw. kontrollierbaren Mengen vorliegt oder eingebracht werden könnte. Dieser Punkt kommt später noch zur Sprache. Der erhöhte Absorptionsquerschnitt des Stickstoffes für schnelle Neutronen wird bei den hier in Rede stehenden Stickstoffgehalten unbedeutend sein.

Die Wärmeleitfähigkeit /4/ von PuC ist gegenüber UC ziemlich unterschiedlich und liegt wesentlich niedriger. Auch UC mit 20 % PuC hat eine wesentlich schlechtere Wärmeleitfähigkeit als reines UC. Das Verhalten der Karbide unterscheidet sich von dem der Oxide UO_2 und $(UPu)O_2$. Neue Wärmeleitfähigkeitsmessungen ohne Bestrahlung dürften wohl für die Reaktortechnik keine überraschenden Ergebnisse mehr bringen. Messungen der Wärmeleitfähigkeit während der Bestrahlung, d.h. innerhalb des Reaktors, erscheinen jedoch außerordentlich interessant. Vom UC ist bekannt, daß die in-pile-Leitfähigkeit nur wenig niedriger liegt als die out-of-pile-Leitfähigkeit, da die durch Neutronenstrahlung und Spaltung hervorgerufenen Gitterschäden unter den Betriebstemperaturen des Brennelementes zum großen Teil rasch ausheilen. Die Wirkung steigender

Spaltproduktkonzentrationen während des Abbrandes ist aber noch unbekannt. Hier könnten sich stärkere zeitliche Änderungen der Wärmeleitfähigkeit ergeben. Solche Messungen sollten in der beim oxidischen Brennstoff vorgesehenen Weise^{x)} durchgeführt werden.

Als sehr wichtig muß man die Unterschiedlichkeit der Dampfdrucke und somit der Verdampfungsgeschwindigkeiten von UC und PuC ansehen. Schon vor längerer Zeit wurde festgestellt, daß auch in Mischkristallen von UC mit nur 20 oder 10 % PuC stets ein bevorzugtes Verdampfen des PuC auftritt /5/. Hierzu gibt es eine Reihe von Meßergebnissen, die jedoch im Hinblick auf ihre Bedeutung für die maximal möglichen Betriebstemperaturen eines Karbidbrennstabes noch nicht ausgewertet sind. Wahrscheinlich sind die hierdurch gegebenen Möglichkeiten der Entmischung beim Pellet mit Zentralkanal oder beim direkt als Hohlpellet gefertigten Brennstoff viel gravierender als beim Vollpellet, insbesondere wäre ein axialer Plutonium-Transport sehr unerwünscht, sofern er einen größeren Umfang annähme. Dies führt unmittelbar zu der Frage, wie hoch die Zentraltemperaturen eines karbidischen Brennstabes überhaupt sein dürfen, wiederum getrennt für Vollpellets und Hohlpellets. Bei welchen Brennstoffgeometrien limitiert der Dampfdruck des Plutoniums die Zentraltemperatur und gibt es Brennstoffgeometrien, bei denen dies ohne Bedeutung ist? Diese Fragestellungen müßten alsbald theoretisch wie experimentell angegangen werden.

Dampfdruck, spezifische Wärmen und Umwandlungswärmen sind im wesentlichen die Eingangsdaten, aus denen sich die Zustandsgleichungen aufbauen. Die Beurteilung der Auswirkung mehr oder minder hypothetischer Reaktorunfälle geht von nuklearen Exkursionen aus und fragt nach dem maximalen Druck- und Temperaturaufbau im adiabatisch angenommenen Brennstoffvolumen. Die theoretischen Ansätze für eine Zustandsgleichung der Karbidkernbrennstoffe /6/ sind bisher nur durch sehr wenige experimentelle Daten gestützt.

Im Zusammenhang mit einem radialen Kohlenstofftransport im Temperaturgradienten interessieren die Werte der Kohlenstoffselbstdiffusion in UC und (UPu)C sowie Werte der Thermodiffusion in diesen Systemen.

^{x)} Derartige Untersuchungen sind im Institut für Reaktorentwicklung des Kernforschungszentrums Karlsruhe in Planung und Vorbereitung.

Während Selbstdiffusionsdaten in einigem Umfange bekannt sind /7/, - wobei die bekannten Werte allerdings ziemlich streuen, - sind Daten der Thermodiffusion anscheinend überhaupt noch nicht gemessen worden. Ebenfalls unbekannt ist die Beeinflussung dieser Werte durch Stickstoff- und Sauerstoffgehalte im Karbid. Es wäre wünschenswert, daß im Anschluß an die schon seit längerer Zeit in Karlsruhe laufenden Untersuchungen zur Thermodiffusion in Oxiden auch Arbeiten auf dem Karbidgebiet aufgenommen werden.

4. Verträglichkeit mit Hüllwerkstoffen

Über das Gebiet der Verträglichkeit /8/ ist schon in verschiedenen Laboratorien gearbeitet worden. Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß die ΔG -Werte (freie Enthalpie) für UC und PuC weniger als 1/10 der Werte für UO_2 und PuO_2 betragen. Dies gilt für die stöchiometrischen Produkte. Hieraus ergibt sich eine viel geringere chemische Stabilität des Karbidbrennstoffes. Auch hier seien zunächst einige qualitative Zusammenhänge genannt, die als gesichert angesehen werden können:

- Einphasiges (UPu)C verhält sich gegenüber Hüllwerkstoffen am besten. Bis zu Temperaturen, wie sie im praktischen Betrieb eines Brennelementes an der Hüllrohrinnenfläche auftreten, gibt es keine Probleme. Dies gilt allerdings nicht für alle denkbaren Brüter-Hüllwerkstoffe, sondern zunächst für die in Betracht kommenden Sorten von nichtrostendem Stahl.
- Auch (UPu)C mit 10 bis 12 % Me_2C_3 verhält sich zufriedenstellend. Entsprechende Versuche, wie sie z.B. bei der United Nuclear Corporation in den USA durchgeführt wurden, besagen, daß keine Wechselwirkungen bis $800^\circ C$ und 4000 h festgestellt wurden. Allerdings wurden diese Untersuchungen nur metallographisch ausgewertet und die Hüllwerkstoffe etwa hinsichtlich stattgefundener Versprödung nicht untersucht.
- (UPu)C mit höheren Me_2C_3 -Gehalten scheint Schwierigkeiten zu machen, da stärkere Reaktionen oder Diffusionszonen auftreten. (UPu)C mit nennenswerten Gehalten an MeC_2 ist auszuschließen, da letzteres ein zu hohes Kohlenstoffpotential hat. (UPu)C mit freiem Metall (U oder Pu) ist ebenfalls auszuschließen, und zwar schon aus Gründen des Brennstoffschwellens, wie später zu erörtern sein wird.

Bei den meisten Untersuchungen beschränkte man sich auf die Erfassung der chemischen Reaktionen und der Diffusionszonen, die Versprödung des Hüllwerkstoffes wurde als Kriterium weniger herangezogen. Bei zukünftigen Untersuchungen muß dieser Punkt stärker berücksichtigt werden. Außer nichtrostendem Stahl sollten auch Vanadinlegierungen in das Programm der Verträglichkeitsuntersuchungen mit aufgenommen werden, da diese eine Art Reserve-Hüllwerkstoff darstellen. Hier ist besonders die Untersuchung des Einflusses bestimmter Legierungselemente von größtem Interesse. So ist bereits bekannt, daß z.B. Titan die Verträglichkeit erheblich herabsetzt.

Es gibt Aussagen, wonach wirkliche Kompatibilitätsprobleme beim karbidischen Element für schnelle Reaktoren gar nicht existieren, falls der Brennstoff richtig hergestellt ist. Dieser Aussage kann man sich wohl für das out-of-pile-Verhalten im wesentlichen anschließen. Es erscheint aber völlig offen, inwieweit dies auch für das In-Reaktor-Verhalten gültig ist. Unter den folgenden Bedingungen wäre das in-pile-Verträglichkeitsverhalten in der Tat problematisch:

- a) Bei Stöchiometrieverschiebungen mit steigendem Abbrand,
- b) bei radialen, Temperaturgradient-bedingten Kohlenstoffverschiebungen in Richtung höherer Kohlenstoffgehalte in den kälteren Zonen,
- c) bei ungünstigem Einfluß von Spaltprodukten (z.B. Cs),
- d) beim Einfluß der Strahlung auf die Verträglichkeitsreaktionen selbst.

Die ersten beiden Punkte müssen wohl als am wichtigsten betrachtet werden und entsprechende Messungen sind erforderlich. So erscheint es durchaus möglich, daß die Versagensursachen bei den bisherigen Karbidbrennstabbestrahlungen /9/ nicht allein schwellbedingt sind, sondern eine beginnende chemische Wechselwirkung an der Phasengrenze Hülle - Brennstoff für den Hüllwerkstoffbruch mit auslösend war. Man darf dies zumindest nicht ausschließen, und ein mechanisch und chemisch bedingter Schaden nach Art der Spannungsrißkorrosion ist durchaus im Bereich der Möglichkeit. Sollten sich die ersten beiden Punkte als gravierend herausstellen, dann würde das stöchiometriestabilisierte (UPu)C /8/ stärkeres Interesse gewinnen. Bei diesem soll bekanntlich überschüssiger Kohlenstoff durch geeignete Karbidbildner, die eine höhere Kohlenstoffaffinität als Uran oder Plutonium aufweisen, abgefangen werden. Unter diesem Gesichtspunkt sind auch Arbeiten an stabilisiertem UC bzw. (UPu)C nötig, wie sie z.B.

in Belgien bereits durchgeführt werden. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß Bestrahlungsergebnisse eine wesentlich stärkere Schwellrate am stabilisierten Produkt gegenüber unstabiliertem Karbidbrennstoff gezeigt haben. Vielleicht wäre es zweckmäßig, nicht nur die Stabilisierung im üblichen Sinne, d.h. durch Zumischen der Karbidbildner, sondern auch das Aufbringen von Oberflächenschichten, z.B. von Chrom oder Vanadin, auf dem Karbidbrennstoff in Betracht zu ziehen. Natürlich dürfen hierbei nicht neue Verträglichkeitsprobleme mit dem Hüllwerkstoff entstehen.

5. Chemische Veränderungen mit steigendem Abbrand

Richtung und Umfang möglicher Stöchiometrieverschiebungen mit steigendem Abbrand /10/ können durch systematische Fortsetzung der Untersuchungen auf dem Gebiet der Spaltstoff - Spaltprodukt-Systeme geklärt werden, d.h. in der Beantwortung der Frage, in welcher chemischen Form die Spaltprodukte vorliegen. Unsere eigenen Untersuchungen verlaufen hier auf drei Ebenen, nämlich bezüglich

- a) der Untersuchung der Systeme selbst (quasibinär, ternär, Mischkristallbereiche, neue Phasen),
- b) der Gewinnung von Stabilitätskriterien, besonders von ΔG -Werten,
- c) der Untersuchung hochabgebrannter Kernbrennstoffe mit der Mikrosonde und der Korrelation der Ergebnisse von a) und b) mit c).

Besonders das Verhalten der Seltenen Erden ist entscheidend für die C-Bilanz des durch Abbrand sich verändernden Kernbrennstoffes. Ihr Einfluß ist noch nicht gesichert und bedarf der Untersuchung.

6. Brennstoffschwellen und Kriechen

Mit dem Schwellen des karbidischen Brennstoffes /11/ soll im folgenden eine technisch besonders wichtige Detailfrage behandelt werden. Schwellvorgänge sind möglicherweise lebensdauerbegrenzend für das Brennelement. Das Schwellen kommt durch folgende Spaltproduktanteile zustande

- a) durch feste Spaltprodukte,
- b) durch gasförmige Spaltprodukte, in fester Lösung bzw. in Form von Blasenkeimen,
- c) durch Spaltgasblasen.

Beeinflußbar ist im wesentlichen nur der unter Punkt c) genannte Anteil und zwar durch Steuerung der Spaltgasabgabe. Punkt a) ist völlig unbeeinflußbar. Die Schwellraten sind temperatur- und abbrandabhängig und in bestimmten Bereichen für UC und (UPu)C etwas verschieden. Unterhalb 1000°C wird für beide die gleiche Schwellrate, nämlich etwa 1,7 % pro % Abbrand angegeben. Oberhalb 1200°C steigen die Schwellraten etwa auf 3,5 % pro % für (UPu)C und auf über 5 % pro % für UC. Diese Zahlen führen zur Feststellung folgender Tatsachen:

- 1. Man beobachtet de facto ein wesentlich größeres Schwellen als beim oxidischen Brennstoff (Erhöhung um ca. 50 %). Direkte Vergleiche, d.h. bei gleichen Temperaturen und Temperaturgradienten liegen aber nicht vor, sondern man konnte bisher immer nur zwischen den jeweils beim Oxid- und beim Karbidbrennstab vorliegenden Betriebsbedingungen vergleichen.
- 2. Es erfolgt eine geringere Inanspruchnahme der inneren Hohlräume durch den Schwellvorgang als beim Oxid.

Die Schwierigkeit eines Vergleiches im echten Sinne darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß sich das Schwellproblem beim Karbidbrennstoff in jedem Falle schärfer stellt als beim Oxid. Es seien im folgenden einige Fakten genannt, die als Ansatzpunkte zur Überwindung dieses Problemes und somit auch als Forschungs- und Entwicklungsgegenstand für die Auslegung von Brennstäben zu betrachten sind:

- 3. (UPu)C schwillt bei hohen Temperaturen weniger als UC.
- 4. Vergleiche zwischen Proben mit starker Hülle einerseits und schwacher Hülle andererseits zeigen deutlich Unterschiede im Schwellverhalten, d.h. in der Inanspruchnahme innerer Hohlräume.
- 5. Versuche mit vibrierten Brennstäben aus mechanischen Mischungen von UC und PuC zeigen eine viel geringere Schwellung als Vibrationsbrennstäbe aus UC-PuC-Mischkristallen. Die Ursache ist eine höhere Plastizität des PuC unter Betriebsbedingungen, verbunden

mit einer hohen Inanspruchnahme der inneren Hohlräume. Offen bleibt zunächst, ob diese Plastizität thermisch oder strahlungsbedingt ist.

- 6. Möglicherweise nimmt die Schwellung bei sehr hohen Temperaturen (etwa über 1800°C) wieder ab, falls eine hohe Spaltgasabgabe erzwungen werden kann. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist eine hohe Spaltgasabgabe jedoch an die Bildung eines Zentralkanales geknüpft, für welche wahrscheinlich nicht nur eine hohe Temperatur, sondern auch ein hoher Temperaturgradient erforderlich ist.

Diese qualitativen Ergebnisse und Vermutungen führen zu einer Kette von Bestrahlungsversuchen mit verschiedenen Fragestellungen, teils mehr grundsätzlicher, teils mehr praktischer Natur. Diese Fragestellungen sind z.B.

- Wie muß eine optimale Hohlraumverteilung im Brennstoff aussehen? Für Pelletbrennstoff bedeutet dies insbesondere die Erprobung des Hohlpelletkonzeptes, gegebenenfalls auch anderer Geometrien. Für Vibrationspulver ist hier die Verwendung verschiedener Teilchengrößen bzw. Teilchengrößenverteilungen angesprochen.
- Kann man die Plastizität des PuC technisch nützen? Hier ist die Verwendung von reinem PuC oder PuC-reicher Mischkristalle gemeinsam mit reinem oder PuC-armem UC gemeint.
- Gibt es als realistisch anzusehende "starke Hüllen" für Karbidbrennstoff? Diese Frage stellt sich sowohl vom Material als auch vom Standpunkt der Neutronenökonomie.
- Unter welchen Bedingungen wäre ein Hochtemperaturkarbidkonzept zu realisieren? Dies bedeutet Hochtemperaturbestrahlungsversuche mit zeitlicher Temperaturkontrolle. Hierbei auftretende Unterfragen sind z.B.: In welcher Breite kann man einen Schwellraum als Spalt zur Verfügung stellen /12/, d.h. wie hoch sind die wirklich zulässigen Temperaturen im Zentrum des Brennstoffes? Diese Frage wurde bereits oben angesprochen. Ist ein Zentralkanal in karbidischem Brennstoff überhaupt erzielbar und ist er aus Verdampfungsgründen tolerierbar? Unter welchen Bedingungen ist die hohe Temperatur über die Lebensdauer des Karbidbrennstabes zu halten? Was führt zur Temperaturerhöhung, was zur Erniedrigung im Verlaufe des Abbrandes?

Alle diese Punkte sind unter der mehr generellen Fragestellung zu subsumieren, wie man die mechanischen Wechselwirkungen und Spannungen zwischen Brennstoff und Hülle im karbidischen Element beherrschen kann. In diesem Zusammenhang sind auch Ideen bemerkenswert, die auf Pelletsonderformen, z.B. Mehrzonenpellets oder keilförmige Aussparungen hinauslaufen /12/, entweder um auch die äußeren Zonen des Brennstoffes genügend zu plastifizieren oder um die mechanischen Wechselwirkungen übersichtlicher zu machen. Alles dies wird zu einem mehrjährigen mühevollen Bestrahlungsprogramm führen, das zweifellos der kostspieligste Teil der Karbidentwicklung sein wird.

Das Problem des Schwellens führt unmittelbar zu den mechanischen Eigenschaften des Karbidbrennstoffes, besonders zum Gebiet des Kriechens unter geringen Lasten /13/. Hierüber gibt es bereits mehrere Untersuchungen an UC. Es wurde eine höhere Kriechgeschwindigkeit als bei UO_2 bei gleichen Temperaturen sowie ein anderer Spannungsexponent festgestellt, der auf einen verschiedenen Mechanismus des thermischen Kriechens hindeutet. Freies Uran erhöht, UC_2 vermindert die Kriechgeschwindigkeit. Eine höhere thermische Kriechgeschwindigkeit bedeutet aber keinesfalls, daß das Schwellen beim Karbidbrennstoff unkritischer sei als beim Oxid. Wie eben erörtert, ist das Gegenteil der Fall. Beim Karbidbrennstoff herrschten ja bei den bisherigen Bestrahlungsversuchen innen viel niedrigere Temperaturen als beim Oxid und unter diesen Bedingungen ist natürlich beim Karbid mit einem geringeren Kriechen zu rechnen. Außerdem ist beim Karbid kein "starrer Ring" in der Weise zu definieren wie beim Oxid. Das Verhältnis der Fließspannungen $\sigma_{\text{innen}} : \sigma_{\text{außen}}$ ist ungefähr 1 : 2 beim Karbid und 1 : 20 beim Oxid. Unter Zugrundelegung dieser Verhältnisse, die allerdings nur das thermische Kriechen und nicht das gegebenenfalls strahleninduzierte Kriechen berücksichtigen, muß man beim Oxid ein viel besseres Fließen in die eigenen Poren erwarten als beim Karbid.

Analoge Messungen des thermischen Kriechens an (UPu)C fehlen bisher völlig. Außer der Temperaturabhängigkeit und der Untersuchung verschiedener Parameter interessiert die Abhängigkeit vom Plutoniumgehalt, auch das thermische Kriechen von reinen PuC. Wie ist die Kriechgeschwindigkeit von reinem PuC oder PuC-reicher Mischkristalle gegenüber dem "üblichen" UC mit 20 % PuC? Sowohl für vibrierte Brennstäbe als auch für Mehrzonenpellets wären solche Daten von großem Interesse. Neben den out-of-pile-Untersuchungen müssen in-pile-Messungen

angesetzt werden /11/. Hier könnten unsere eigenen In-Reaktor-Kriechexperimente an Oxid, die bereits Ergebnisse liefern, auf Karbid übertragen werden. Weiter wäre sehr interessant, die theoretischen Vorstellungen über strahleninduziertes Kriechen an Hand von Experimenten auch am Karbidbrennstoff zu überprüfen.

7. Natriumbindung

Alles Bisherige in diesem Beitrag stand unter dem Aspekt des gasgebundenen oder des vibrierten Brennstabes. Da es in der Tat unsicher ist, zu welchen Abbränden und Stableistungen man mit diesen Konzepten kommen wird, muß auch der natriumgebundene Brennstab behandelt werden. Bisher wurde hierzu wenig an technischen Fakten beigebracht, sondern es wurden im wesentlichen Vermutungen über die technischen und wirtschaftlichen Schwierigkeiten genannt. Das Fehlen genauerer Aussagen ist auch nicht verwunderlich, da sich in Deutschland bisher offenbar niemand intensiv mit natriumgebundenen Brennstäben beschäftigt hat. Wenigstens einer der Interessenten auf dem Gebiet der Karbidbrennelemente sollte dies jedoch sehr bald tun. Die Natriumbindung würde mit einem Schlage das Schwellproblem beseitigen, da größere Spaltbreiten gewählt werden können, die das Schwellen auch bei hohem Abbrand aufzufangen in der Lage sind. Dies wurde kürzlich bei Nitridbrennstäben mit Natriumbindung demonstriert /14/, zumindest bis zu Abbränden zwischen 60 000 und 70 000 Mwd/t. Man muß sofort hinzufügen, daß die Natriumbindung neue Probleme mit sich bringt, unter denen die Zuverlässigkeit über längere Betriebszeiten das Entscheidende ist. Die Frage nach den Störungen, wenn Natrium stellenweise und temporär abwesend ist, muß intensiv bearbeitet werden und damit im Zusammenhang die Frage nach der kritischen Blasengröße im Natrium. Die Herstellungstechnologie der Na-gebundenen Brennstäbe hingegen scheint keine entscheidende Schwierigkeit darzustellen. Bei der United Nuclear Corporation, USA, wird z.B. festes Natrium mittels einer Strangpresse in beiderseits offene Brennstäbe eingepreßt, anschließend eine Seite zugeschweißt, dann die (UPu)C-Tabletten eingebracht und schließlich unter geeigneten Bedingungen das zweite Ende verschlossen^{x)}. Das mit geringem Sauerstoffgehalt (z.B. 20 ppm) eingebrachte Natrium verändert sich zwar in Richtung weit höherer Sauerstoffgehalte (genannt werden ca. 500 ppm), jedoch scheint dies nicht sehr gravierend zu sein. In diesem Rahmen müßte auch das Verträglichkeitsverhalten natriumgebundener Brennstäbe untersucht werden.

x) persönliche Mitteilungen

8. Herstellungsfragen

Sowohl laboratoriumsmäßig /15,16/ als auch industriell /17/ ist die karburierende Reduktion des Oxides das wichtigste Herstellungsverfahren für Uran- und Plutoniumkarbid. Man wird sich infolgedessen im wesentlichen diesem Verfahren zuwenden müssen. Für die Herstellung von Pellets oder Vibrationsbrennstoff sind zwei Ziele definierbar, nämlich

- 1. die baldige Herstellung von Mischkarbid geeigneter Spezifikationen zur Ausrüstung von Bestrahlungsuntersuchungen,
- 2. die wirtschaftlichste Herstellung.

Das erste Ziel hat eindeutig Vorrang vor dem zweiten, zumindest für die gegenwärtige, frühe Phase der Entwicklung. Es ist zweckmäßig, sich zunächst an die Erfahrungen der United Nuclear Corporation, USA, anzulehnen, was auch für Reinheitsfragen gültig sein dürfte. Man wird nicht ohne einen hochreinen Schutzgaskreislauf auskommen. Schon aus diesem Grunde wird die Herstellung von Brennstäben mit Mischkarbid teurer sein als die mit Mischoxid. Auf Grund der obigen Betrachtungen wird neben dem Pelletbrennstoff auch das Vibrationspulver von erheblicher Bedeutung sein. Im Labormaßstab wird man auch die Herstellung von reinem PuC bzw. PuC-reichen Mischkristallen in Betracht ziehen müssen, wie ebenfalls aus Obigem hervorgeht. Stark und nicht reproduzierbar verunreinigte Karbide werden nur eine Übergangsphase darstellen können. Hingegen kann man gezielten Stickstoffgehalten im Mischkarbid praktische Bedeutung beimessen. Von den genannten Modifizierungsmöglichkeiten von karbidischem Kernbrennstoff /18/ mit N, P, S oder O dürfte Stickstoff am ehesten in Betracht kommen. Man wird sich also, zunächst ebenfalls im Labormaßstab, bevorzugt diesem Gebiet widmen. Gelänge es, ein modifiziertes Karbid mit wesentlich größerer Oxidationsbeständigkeit und somit besserer Handhabbarkeit zu erhalten, dann könnte unter Umständen die Schutzgasqualität eines Gaskreislaufes wesentlich herabgesetzt sein. Dies würde sich wiederum auf die Wirtschaftlichkeit, gegebenenfalls auch auf die Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens positiv auswirken. Unsere zur Zeit laufenden eigenen Versuche zur Herstellung von modifiziertem Karbid sollen Material für Eigenschaftsmessungen liefern. Während wir zur Zeit die Herstellung im Überdrucklichtbogenofen durchführen, würde ein industriell verwertbares Verfahren wahrscheinlich auf ein Karburieren von Oxid unter Stickstoffpartialdruck hinauslaufen.

Es scheint die Frage offen zu sein, ob für die Herstellung von nicht hochdichten Mischkarbidpellets die Anwendung eines Nickelbinders notwendig ist. Da bei Verzicht auf Nickelbinder höhere Sintertemperaturen erforderlich werden, sind allerdings gleichermaßen technische wie wirtschaftliche Gesichtspunkte zur Entscheidung heranzuziehen. Einphasiges Karbid verlangt ohnehin den Verzicht auf Nickelbinder und macht auch offenbar die Vermeidung von Edelstahlgefäßen erforderlich. Die Herstellung von Vibrationspulver könnte grundsätzlich nach zwei Methoden erfolgen, einerseits aus hochdichten Pellets, zum anderen aus erschmolzenem Mischkarbid. Könnte man sich auf die Herstellung aus erschmolzenem Mischkarbid festlegen, dann wäre auch für Vibrationspulver die Anwendung des Nickelbinders überflüssig.

Eng gekoppelt mit den Herstellungsfragen sind in einem Brennstoffkreislauf die Probleme der mechanischen und chemischen Wiederaufbereitung. Es zeigt sich, daß die vom Oxid her mittlerweile gut bekannte und erprobte Technologie der flüssigen Aufbereitung in fast allen Stufen auf Karbidbrennstoff übernommen werden kann /19/. Lediglich der Eingangsschritt - die chemische Auflösung am "head-end" der Anlage - ist für Karbid zu modifizieren.

9. Abgrenzung und Zusammenarbeit

Nach diesen fachlichen Ausführungen sollen sich einige mehr generelle Bemerkungen anschließen, und zwar zunächst die Frage, welche Aufgaben sich im Rahmen der Karbidforschung und -entwicklung für ein Kernforschungszentrum stellen. Man muß davon ausgehen, daß wir mit unserer Arbeit zwischen den Instituten, die Grundlagenforschung im eigentlichen Sinn betreiben, und den industriellen Partnern auf dem Gebiet der Brennelementherstellung sowie der Reaktorbauenden Industrie stehen. Für ein Kernforschungszentrum stellt sich allgemein die Aufgabe, als Schrittmacher für neue Gebiete von technischem Interesse im nuklearen Bereich zu wirken. Die Arbeitsrichtung, die man damit verbinden muß und die wohl heute und auch später noch gültig sein dürfte, ist die der praxis- bzw. projektbezogenen Basisforschung und -entwicklung. Eine solche Aufgabenstellung kommt ja auch in dem in Karlsruhe laufenden Basisprogramm des Projektes Schneller Brüter zum Ausdruck. Bei solchen Themen, wie es in diesem Rahmen das Karbidprogramm darstellt, ist die Bildung von Schwerpunkten

erforderlich; ich versuchte solche für das Karbidgebiet anzudeuten. Abgrenzungen und Absprachen werden immer dann nötig, wenn die möglichen Partner auf dem in Rede stehenden Gebiet selbst an ähnlichen Arbeiten interessiert sind. Wir wissen seit einiger Zeit, daß auf dem Karbidgebiet mehrere unserer Partner schon seit Beginn der Entwicklung starkes Interesse an einschlägigen Arbeiten zeigen. Dies macht eine sorgfältige Vorbereitung und Pflege der Kooperation notwendig mit Absprachen oder Abstimmungen auf allen Gebieten gemeinsamen Interesses.

Eine solche Abstimmung bedeutet nicht, daß Überlappungen auf bestimmten Forschungsgebieten immer ausgeschlossen werden müssen; es bedeutet aber, daß kostspielige und unnötige Doppelarbeit zu vermeiden ist. Allgemeine Richtlinien, welche Art von Überlappung oder Doppelarbeit sinnvoll und welche unnötig ist, können hier nicht behandelt werden. Zweifellos wird man aber bei den sehr aufwendigen Bestrahlungsuntersuchungen die Abstimmung besonders intensiv betreiben müssen, während auf Gebieten mit weit geringerem Aufwand durchaus mehrere Stellen an ähnlichen Fragestellungen arbeiten können, möglichst aber aus verschiedenen Blickwinkeln und unter Anhehung des Zieles auf verschiedenen Wegen. Dies soll im Sinn einer allen Seiten dienlichen Kooperation geschehen, wobei in Detailfragen die am Problem Beteiligten direkt in Kontakt treten müssen.

10. Schlußbemerkungen

Obwohl sich die Beiträge in diesem Bericht fast ausschließlich mit der Entwicklung von karbidischen Brennstoffen und Brennelementen für schnelle Reaktoren beschäftigt haben, dürfen wir eine solche Entwicklung nicht isoliert betrachten oder betreiben. Die intensive Beschäftigung mit dem Karbid fordert geradezu heraus, die Optimierung des Oxidbrennelementes weiter und intensiv zu verfolgen. Im Kernforschungszentrum Karlsruhe werden solche Arbeiten laufend durchgeführt. Es erscheint mir jedoch angemessen, wenn auch die Industrie sich weiter mit der Vervollkommnung und der möglichen Leistungssteigerung von oxidischen Brennelementen in nicht zu geringem Umfang beschäftigen würde. Schließlich sind diese Elemente und keine anderen für die ersten Jahre des Schnellbrüter-Betriebes vorgesehen.

Die jüngsten Ergebnisse und Prognosen für UN bzw. (UPu)N, die zusammenfassend im Mai dieses Jahres auf der Tagung der American Ceramic Society in Washington vorgetragen wurden /14/, zwingen auch zu Überlegungen, in welchem Umfang und in welcher Weise man das Nitrid-Gebiet betreiben muß. Immerhin wurden Bestrahlungsuntersuchungen mitgeteilt, die bei Stableistungen oberhalb 1000 W/cm bis zu Abbränden von 60 000 - 70 000 MwD/t mit Natriumbindung erfolgreich verliefen. Ich glaube sagen zu müssen, daß man heute das Mischnitrid - vom materialkundlichen Standpunkt - als gleichberechtigt und mit gleichem Potential für zukünftige Brutreaktoren ansehen muß wie das Mischkarbid. Man muß wohl nicht eine ähnliche zeitliche Folge, wie man sie heute vom Oxid zum Karbid vor sich hat, etwa auch für den Weg vom Karbid zum Nitrid in Betracht ziehen. Von den Material- und Bestrahlungseigenschaften her erscheint das Nitrid dem Karbid absolut gleichwertig und auch die Herstellungsfragen dürften technisch wie wirtschaftlich lösbar sein. Welche Bedeutung die etwas geringere Brutrate auf Grund der stärkeren Neutronenabsorption des Stickstoffes in diesem Zusammenhang hat, müßte durch geeignete Studien festgestellt werden. Eine der mit dem Karbidgebiet beschäftigten Institutionen sollte sich auch ausführlich mit dem Mischnitrid beschäftigen.

Das ganze Seminar sollte eine Einführung in das Gebiet der karbidischen Kernbrennstoffe sowie eine Einschätzung der vorliegenden Ergebnisse bringen. Dies ist mit dem recht vielseitigen Inhalt der hier zusammengefaßten Beiträge einschließlich der Diskussionsbemerkungen wohl im wesentlichen auch gelungen. Bezüglich der eigentlichen Arbeiten auf dem Karbidgebiet stehen wir allerdings erst am Anfang. Es ist zu hoffen, daß die jetzigen Forschungsansätze sich bald in der Weise entfalten, wie es der wissenschaftlichen und anwendungstechnischen Bedeutung angemessen erscheint.

Literatur

- /1/ KUMMERER, K.: Beitrag I in diesem Bericht
- /2/ BLANK, H.: Beitrag II in diesem Bericht
- /3/ Halbjahresberichte des Europäischen Instituts für Transurane, Karlsruhe
- /4/ SCHMIDT, H.E.: Beitrag VII in diesem Bericht
- /5/ vgl. THÜMLER-GEBHARDT, Reaktorwerkstoffe, Band 2, Stuttgart, 1969
- /6/ HOFFMANN, H.: Beitrag VI in diesem Bericht
- /7/ BLANK, H.: Beitrag IV in diesem Bericht
- /8/ GÖTZMANN, O.: Beitrag VIII in diesem Bericht
- /9/ KARSTEN, G.: Beitrag X in diesem Bericht
- /10/ HOLLECK, H.: Beitrag III in diesem Bericht
- /11/ DIENST, W.: Beitrag IX in diesem Bericht
- /12/ KÄMPF, H.: Beitrag XI in diesem Bericht
- /13/ VOLLATH, D.: Beitrag V in diesem Bericht
- /14/ PARDUE, W.M., BAUER, A.A., KELLER, D.L.: Potential of Mixed Nitride (UPu)N as a Fast Reactor Fuel, Amer. Ceram. Soc., 71. Meeting, Washington, D.C., May 1969
- /15/ DIPPEL, Th.: Beitrag XII in diesem Bericht
- /16/ RICHTER, K.: Beitrag XIII in diesem Bericht
- /17/ MÜHLING, G.: Beitrag XV in diesem Bericht
- /18/ WEDEMEYER, H.: Beitrag XIV in diesem Bericht
- /19/ BAEHR, W.: Beitrag XVI in diesem Bericht

Diskussion

1. Nukleare Sicherheit

Für karbidische Brennstoffe gelten hinsichtlich des nuklearen Doppler-Koeffizienten die gleichen Gesichtspunkte wie für Oxide. Allerdings ist zu beachten, daß wegen des härteren Neutronenspektrums die Doppler-Rückwirkung auf die Reaktivität des Reaktors kleiner ist als beim Oxid.

2. Vergleich zu Nitridbrennstoff

Bei Abbränden bis zu 70 000 MWd/t hat sich reines Mischnitrid - im Gegensatz zu Karbonitriden - als sehr brauchbar erwiesen. Bei gleich hoher Stableistung wie beim Karbid haben die Mischnitride den Vorteil, daß beide Komponenten kongruent verdampfen, während bei Mischkarbiden die Verdampfungsrate des PuC wesentlich höher ist als die des UC. Wegen der spürbar höheren Neutronenabsorption nimmt in einem Nitridcore die Bruttoreate um ca. 0,06 ab. Es ist aber durchaus denkbar, daß ein im Hinblick auf die Verwendung von Mischnitrid gezielt ausgelegter Reaktor in seinen wirtschaftlichen Daten nicht ungünstiger liegt als ein Reaktor mit Karbidbrennstoff.

3. Natrium-Bindung

Nach den jetzt vorliegenden Berechnungen wird die Oberflächentemperatur des Karbidbrennstoffes um 800°C liegen. In diesem Temperaturbereich würde das Natrium in einer Natrium-Bindung bereits stark verdampfen. Diesem Umstand kann aber durch Erhöhung des Innendruckes im Brennstab auf wenige Atmosphären leicht abgeholfen werden. Die Frage, ob die Benetzungsfähigkeit des Natrium durch Verunreinigungen beeinträchtigt wird, ist offen.

Im Laufe des Seminars hat es sich deutlich herausgeschält, daß für die Fragen und Möglichkeiten einer Natrium-Bindung ein gezieltes Arbeitsprogramm aufgenommen werden muß. Alle bisherigen Überlegungen sind wegen des Fehlens experimenteller Grundlagen größtenteils spekulativ.

4. Stableistung und Stabdurchmesser

Es wäre wünschenswert, die Brennstabdurchmesser auch bei Karbidbrennstoff den von Leichtwasserreaktoren her bekannten Abmessungen von mindestens 10 mm annähern zu können. Bei konstant zu haltender spezifischer Leistung wäre dies

aber nur dann möglich, wenn die Stableistung spürbar über den jetzt als Obergrenze angesehenen Wert von 1300 W/cm erhöht werden könnte. Die Fragestellung, ob die jetzt in den Überlegungen eingehaltene maximale Brennstofftemperatur von 1800 - 2000°C bis hin in die Nähe des Karbidschmelzpunktes überschritten werden darf, hat von daher eine echte ökonomische Bedeutung. Es sind bis jetzt allerdings keine Überlegungen bekannt, die das begrenzende Hindernis der PuC-Verdampfung und der bei höheren Temperaturen stark ansteigenden Schwellrate überwinden können.

5. Maximal möglicher Abbrand

Um den ökonomischen Vergleich zu Oxidbrennstoff vorteilhaft zu gestalten, muß der mit Karbid erreichbare Abbrand etwa genau so groß sein wie beim Oxid. In jedem Fall aber können die bis jetzt noch meist nicht berücksichtigten ungünstigen Einflüsse im Brennstoffkreislauf - z.B. ein größerer Spaltstoffbedarf im äußeren Kreislauf oder größere Totzeiten wegen öfteren Ladungswechsels - in der Gesamtdiskussion nicht vernachlässigt werden. Demnach muß nach dem gegenwärtigen Stand für Brutreaktoren mit karbidischem Brennstoff ein Mindestabbrandziel von 80 000 MWd/t angestrebt werden.