

# KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

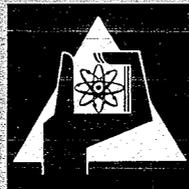
April 1969

KFK 1081

Institut für Material- und Festkörperforschung

Wechselwirkungen von möglichen Hüllwerkstoffen  
des schnellen Brütters mit UN und  $UO_2$

O. Götzmann, F. Thümmler



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.  
KARLSRUHE



SONDERDRUCK AUS

## HOCHTEMPERATUR - WERKSTOFFE

6. Plansee-Seminar, 24. bis 28. Juni 1968, Reutte/Tirol

Herausgegeben von F. BENESOVSKY, Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol 1969

XXIII.

### *Wechselwirkungen von möglichen Hüllwerkstoffen des schnellen Brütters mit UN und UO<sub>2</sub>*

Von O. GÖTZMANN\* und F. THÜMMLER

*Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums  
Karlsruhe und Lehrstuhl für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe*



### Zusammenfassung

Untersucht wurde das Verträglichkeitsverhalten von Vanadin, Vanadin-Titan-Legierungen, Eisenbasis- und Nickelbasislegierungen mit den Kernbrennstoffen UN und  $UO_2$ . Die Glühtemperaturen lagen, für die einzelnen Systeme verschieden, zwischen  $750^\circ\text{C}$  und  $1500^\circ\text{C}$ . Die Glühzeiten erstreckten sich bis zu 144 Stunden.

Die Versuche wurden mit „offenen“ und mit gekapselten Proben durchgeführt.

Als Ergebnis der Untersuchungen wurden Temperaturgrenzen für die Verträglichkeit der Hüllmaterialien mit den Kernbrennstoffen angegeben. Die auftretenden Wechselwirkungen wurden beschrieben und, wo möglich, die kinetischen Daten für die Reaktionen errechnet.

Urandiffusion in die Hülle findet in stärkerem Umfang bei den Vanadin-Titan-Legierungen schon ab  $800^\circ$  bis  $900^\circ\text{C}$  statt. Mit höherem Titangehalt nimmt die Diffusion zu. Die Stickstoffdiffusion führt zu starken TiN-Ausscheidungen in der Hülle, die wahrscheinlich die Urandiffusion erleichtern.

Oxydationserscheinungen im UN lassen den Schluß zu, daß eine stärkere Sauerstoffdiffusion bei Reinvanadin als bei den Vanadin-Titan-Legierungen stattfindet. Mit zunehmendem Titangehalt nimmt die Oxydation des UN ab.

Der Zusatz von Titan bei den Vanadinlegierungen setzt die Verträglichkeit mit UN stark herab; mit  $UO_2$  wirkt sich die Verschlechterung erst bei höheren Titangehalten aus.

Bei den Eisen- und Nickelbasislegierungen wird in Verbindung mit UN die Reaktion zu  $UNi_5$  als Kriterium für die Verträglichkeit betrachtet. Die Urandiffusion in das Gitter des Hüllmaterials ist hier sehr gering, während die Diffusion von  $UNi_5$  entlang der Korngrenzen z. T. sehr beträchtlich ist. Auch hier wirken sich Titangehalte ungünstig auf das Verträglichkeitsverhalten mit UN aus. Mit zunehmendem Nickelgehalt wird die Verträglichkeit von UN mit den Eisen- und Nickelbasislegierungen schlechter.

Gegenüber den „offenen Systemen“ wird bei den „geschlossenen Systemen“ (gekapselten Proben) die  $UNi_5$ -Bildung stark vermindert bzw. sogar unterdrückt, während die Titanreaktionen stärker hervortreten.

$UO_2$  zeigte, mit Ausnahme der titanreichen VTi20-Legierung, mit allen untersuchten Hüllmaterialien wesentlich bessere Verträglichkeit als UN.

\* Gekürzte Fassung einer von der Fakultät für Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Universität (TH) Karlsruhe genehmigten Dissertation.

### *Einleitung und Problemstellung*

Neben dem nun schon als „klassisch“ zu bezeichnenden oxidischen Kernbrennstoff erlangen seit einigen Jahren auch die Karbide und Nitride des Urans und des Plutoniums mehr und mehr technologisches Interesse. Besonders die höheren Spaltstoffdichten und die bessere Wärmeleitfähigkeit sind vorteilhaft, andererseits sind ihre freien Bildungsenthalpien und somit ihre chemische Stabilität bedeutend geringer als die der Oxide. Dies macht sich beim Brennelement besonders im Korrosionsverhalten gegen Kühlmittel, vor allem gegen Wasser und Dampf, sowie im Verträglichkeitsverhalten gegen den Umhüllungswerkstoff bemerkbar.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, besonders die Wechselwirkungen des UN mit möglichen Hüllwerkstoffen des schnellen Brütters bei höheren Temperaturen zu untersuchen und mit dem Verhalten des  $\text{UO}_2$  zu vergleichen. Da im Hinblick auf die Verträglichkeit alle Wechselwirkungen interessieren, wurden sowohl Phasenbildung als auch Diffusionsvorgänge im Hüllmaterial, an der Phasengrenze und im Kernbrennstoff in Betracht gezogen. Drei Gruppen von Umhüllungen wurden verwendet: Vanadin und Vanadinlegierungen, Eisen-Nickel-Chrom- und Nickelbasislegierungen. Wir versuchten, einen etwaigen schädlichen Einfluß bestimmter Legierungsanteile herauszustellen und ihren Einfluß auf die maximale Temperatur, die ohne nennenswerte Wechselwirkung ertragen wird, zu zeigen. Neben den Phänomenen wurde in einigen Fällen auch die Kinetik der Diffusion oder Reaktion verfolgt.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Untersuchung solcher Reaktionen das Verträglichkeitsverhalten im praktischen Brennelement noch nicht hinreichend beschreibt, sie bilden jedoch die notwendige Voraussetzung für weitere Arbeiten, in denen der Einfluß der Strahlung und (besonders im Hinblick auf hohe Abbrände) die Wirkung bestimmter Spaltprodukte zu berücksichtigen sind. Es gibt Hinweise, daß eine stärkere Beeinflussung der Verträglichkeit hierdurch auftreten kann<sup>1,2</sup>.

### *Übersicht*

Eine tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse bisher veröffentlichter Verträglichkeitsuntersuchungen von Metallen mit UN und  $\text{UO}_2$  zeigt Tafel 1<sup>3</sup>.

Außer an reinen Metallen wurden umfangreichere Untersuchungen hauptsächlich an Eisen- und Nickelbasislegierungen durchgeführt<sup>4, 5, 6, 7</sup>. Es hat sich gezeigt, daß das Verträglichkeitsverhalten bestimmt wird von den einzelnen Legierungskomponenten. Bestandteile, die im reinen Zustand schlechte Verträglichkeit gegenüber dem Brennstoff zeigen, verschlechtern mit zunehmender Konzentration die Verträglichkeit der Legierung. Auf der anderen Seite wird das Verhalten verbessert durch hohe Konzentrationen an Komponenten, die in reinem Zustand gute Verträglichkeit zeigen. Dies führt dazu, daß im allgemeinen für bestimmte praktische Beanspruchungsfälle Konzentrationsgrenzen für kritische Legierungspartner angebar sein müssen, die nicht über- oder unterschritten werden dürfen. Zur Gewinnung charakteristischer Daten verfährt man jedoch meist in der Weise, daß man bestimmte, z. B. aus

Festigkeitsgründen in Betracht kommende Legierungen Verträglichkeitstesten unterwirft und die noch zumutbaren Beanspruchungsbedingungen absteckt. Die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungen selbst wird, wie bei chemischen Reaktionen allgemein, durch thermodynamische und kinetische Größen gesteuert.

**Tafel 1**  
**Ungefähre Verträglichkeitsgrenzen von UN und UO<sub>2</sub>**  
**mit verschiedenen Metallen<sup>3</sup>**

bis T° C heißt: Unterhalb T° verträglich, bei T° schwache Reaktion  
 bei T° C heißt: Bei T° wurde keine Reaktion festgestellt  
 < T° C heißt: starke Reaktion bei T° C

Metall	UN	UO <sub>2</sub>
Al	bis 500° C	bis 500° C
Be	—	bis 600° C
Fe	bei 1260° C	bis 1550° C*
nichtrost. Stahl	bis 1100° C	bis 1550° C*
Ni	bis 800° C	bis 1400° C
Ti	< 1000° C	—
V	bis 1000° C	—
Cr	bis 1000° C	bis 1100° C
Zr	bis 600° C	bis 700° C
Mo	bei 1200° C*	bis Tm
Nb	bei 1200° C*	bis 1000° C*
Ta	< 1230° C	bis 2300° C
W	bis 2800° C	bis 2000° C*

\* Daten sind unsicher!

**Tafel 2**  
**Zusammensetzung der Kernbrennstoffe**

	U %	N %	O %	C ppm	H ppm
UN (nuklearrein)	94	5,5	0,16	420	25
UO <sub>2</sub> (erschmolzen) (nuklearrein)	87,8	0,15	11,87	50	75
UO <sub>2</sub> (gesintert) (nuklearrein)	87,8	0,24	11,87	50	25

### Ausgangsmaterialien

### Kernbrennstoffe

In Tafel 2 sind die Analysenwerte der verwendeten Kernbrennstoffe angegeben. Das UN wurde nach bekannten Verfahren aus Uranmetall und Stickstoff ohne den Umweg über das Hydrid hergestellt. Die Zersetzung des

zunächst erhaltenen  $U_2N_3$  geschah bei  $1100^\circ$  bis  $1200^\circ$  C. Das so erhaltene Produkt ist grobkörnig ( $\sim 50 \mu m$ ), weitgehend oxydationsbeständig und nahezu stöchiometrisch (5,52 Gew.-% N).

Das Urandioxid wurde von der Firma Nukem bezogen. Es fanden zwei verschiedene Pulversorten Verwendung. Die eine Sorte wurde aus lichtbogenschmolzenem  $UO_2$  hergestellt, die andere aus Sinterpellets gemahlen. Die Zusammensetzung beider lag bei  $UO_{2,004}$ ; die Teilchengröße entsprach der des UN. Die Anwendung von feinteiligem, d. h. hochreaktivem Kernbrennstoffpulver wurde vermieden. Andererseits wurden auch keine Sinterpellets verwendet, da bei keramischen Stoffen die Erzielung geeigneter Reaktionskontakte mit Grobpulvern viel leichter ist.

### Hüllmaterialien

Reinvanadin und Legierungen lagen als Stabmaterial vor (10 mm Durchmesser, 250 mm lang). Die Stäbe waren von der Firma Metallgesellschaft AG. aus zweifach-lichtbogenschmolzenen Ingots durch Rundhämmern hergestellt und wurden anschließend getempert ( $950^\circ$  C,  $10^{-4}$  Torr). Die Eisen- und Nickelbasislegierungen lagen als gezogene Stäbe (10 bis 18 mm Durchmesser) vor. Die Analysenwerte aller Legierungen sind in Tafel 3 aufgeführt.

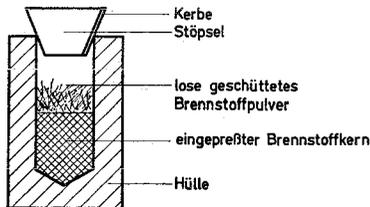


Abb. 1. Probe.

### Versuchsdurchführung

#### Probenherstellung

Aus dem Hüllmaterial wurden Näpfcchen mit einer Bohrung von 5 mm gefertigt, in die der pulverförmige Brennstoff eingepreßt wurde ( $10 \text{ Mp/cm}^2$ ). Die Höhe betrug 10 bis 12 mm. Die Dichten der eingepreßten Brennstoffkerne waren nicht ganz einheitlich; beim UN waren sie allgemein etwas niedriger (70 bis 75% TD) als beim  $UO_2$  (75 bis 80% TD). Auf dem eingepreßten Pulver lag eine Pulverschüttung als Getter (Abb. 1).

Abweichend von den in den wirklichen Brennelementen vorliegenden Verhältnissen und von den in der Literatur üblicherweise beschriebenen Methoden wurden die einseitig offenen Näpfcchen nicht zugeschweißt, sondern nur verstöpselt („Offenes System“). An den aus dem Hüllmaterial gefertigten Stößeln war seitlich eine Kerbe angebracht, über die eine Verbindung zwischen der Reaktionszone und der Vakuumatmosphäre des Ofens bestand. Den Anlaß hierzu gaben die in der Literatur<sup>8</sup> gefundenen Unterschiede zwischen den nach thermodynamischen Berechnungen gemachten Vorher-

**Tafel 3**  
**Typische Analysenwerte der Hüllmaterialien**

Bestandteile	V	Cr	Ni	Ti	Nb	Mo	Fe	N	O	C	S+P	Mn	Si	Al
Reinvanadin	99,74						0,09	0,03	0,1	0,013			0,05	
VTi10	89,55			10,45				0,02	0,1					
VTi20	79,6			20,3				Spuren	0,05					
VTi5Nb20	75			5,0	20			Spuren	0,05					
X10CrNiTi18/9 (V2A-Typ)		17,5	10,97	0,42			68,6			0,6	0,05	1,34	0,45	
Nicrofer		20,6	34,8	0,43			42,7			0,03	0,004	0,7	0,5	0,24
Inconel 625		21	63,5	0,5	3,5	8,5	2,65			0,032	0,015		0,2	
Inconel 718		18,7	53,5	1,1	4,8	3,0	20,77			0,032		0,23	0,36	0,35

sagen und den Versuchsergebnissen. Die Gründe für diese Unterschiede müssen jedoch nicht in der Ungenauigkeit der thermodynamischen Daten liegen. Wahrscheinlicher ist, daß die Zustandsbedingungen, die sich in geschlossenen Systemen einstellen, nicht jenen entsprechen, die bei der Berechnung mit den thermodynamischen Standardwerten vorausgesetzt werden. Durch die Reaktion des UN mit dem überall in Spuren vorhandenen Sauerstoff zu  $\text{UO}_2$  wird Stickstoff frei. Die Stickstoffaktivität steigt dadurch über die des UN; maximal bis zu der des  $\text{U}_2\text{N}_3$ . Im offenen System kann der Druck über der Reaktionszone etwa kontrollierbar gehalten werden. Die Unterdrückung eines partiellen Druckanstiegs kann allerdings die Verträglichkeitsaussagen im Hinblick auf reale Brennelemente verfälschen. Es wurden deshalb weitere Versuchsreihen mit „Geschlossenen Systemen“ durchgeführt, indem die Näpfcchen — je nach Versuchstemperatur — in Quarz oder Molybdän eingekapselt wurden.

Die offenen und die molybdänverschlossenen Näpfcchen wurden in einem widerstandsbeheizten Hochvakuumofen geglüht (Vakuum:  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Torr), die Quarzampullen in einem Muffelofen.

#### Auswerteverfahren

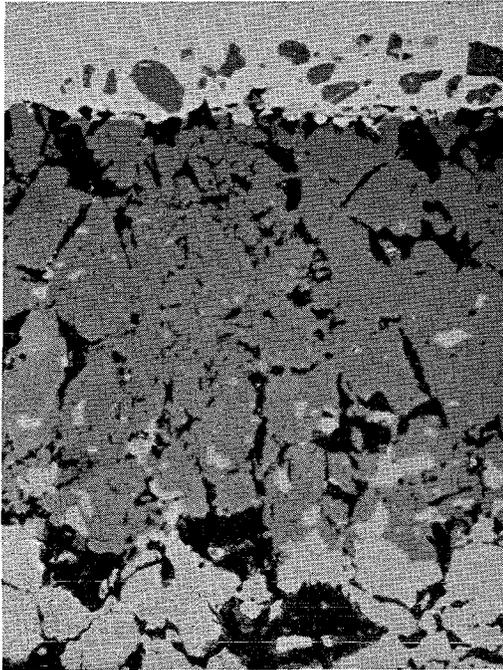
Zur Auswertung wurden die Proben metallographisch präpariert und die Wechselwirkungen, wie Bildung neuer Phasen und Lösungsvorgänge durch Diffusion, mit Hilfe metallographischer Methoden, Mikrohärtmessungen, Mikrosondenanalysen und Röntgenfeinstrukturuntersuchungen untersucht. In den meisten Fällen wurden sowohl die in der Hülle als auch die im Brennstoff aufgetretenen Veränderungen festgestellt.

#### Ergebnisse

##### Reinvanadin und UN

Die Untersuchungen mit Vanadin und UN fanden bei Temperaturen zwischen  $750^\circ$  und  $1500^\circ$  C statt, mit Glühzeiten bis zu 144 Stunden. Die augenfälligste Wechselwirkung war die Oxydation des UN und bei höheren Temperaturen (über  $1200^\circ$  C) die Urandiffusion in die Hülle. Unter  $1000^\circ$  C wurde nur wenig beobachtet. Die Oxydation des UN war zwar auch bei  $750^\circ$  C schon zu erkennen, beschränkte sich jedoch auf die unmittelbare Phasengrenznahe. In der Hülle trat in diesem Temperaturbereich auch ein Reaktionsprodukt auf, das als längliche Einschlüsse (1 bis  $2\ \mu\text{m}$  dick) an der Phasengrenze vorlag. Bei  $1000^\circ$  C und darüber wurde diese Reaktionsphase nicht beobachtet.

Ab  $1000^\circ$  C war eine zeit- und temperaturabhängige Zunahme der Oxidzone im Kern festzustellen (Abb. 2). Diese rührt offenbar zunächst von einer Reaktion des im Metall vorhandenen Sauerstoffs und bei höheren Temperaturen von einer Sauerstoffdiffusion durch die Hülle her. Bei  $1050^\circ$  C und darüber erschien neben dem  $\text{UO}_2$  in der Phasengrenze Hülle—Keramik ein zweites Reaktionsprodukt mit gelber Farbe, das bei  $1300^\circ$  C und 144 Stunden maximal  $10\ \mu\text{m}$  Dicke erreichte.



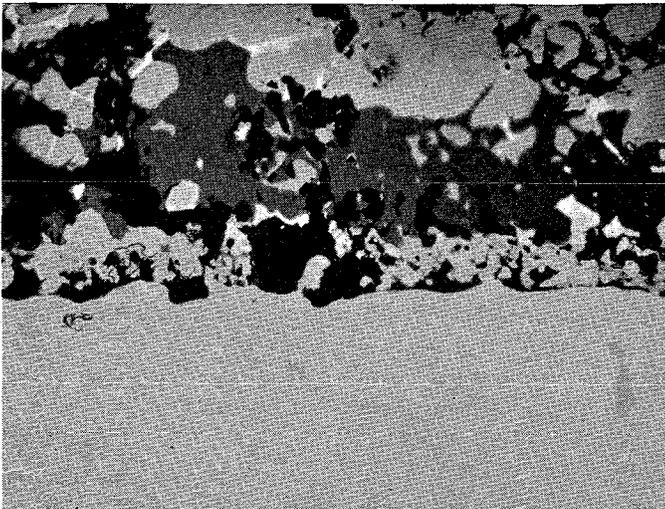
Hülle mit hellen Einschlüssen (UO)  
Dunkle Einschlüsse UO<sub>2</sub>

Phasengrenze

Oxidzone (UO<sub>2</sub>)

UN

Abb. 2. Vanadin + UN 1300° C/144 h, poliert. × 500.



UN (hellgrau)  
mit freiem Uran  
(weiße  
Einschlüsse in  
Zwickel)

UO<sub>2</sub>  
(dunkelgrau)

Reaktionszone  
(TIN)

Hülle mit gelben  
Einschlüssen  
(uranreich)

Abb. 3. VTi20 + UN 1200° C/144 h, poliert (in den Poren Araldit). × 500.

1200° C war die niederste Versuchstemperatur, bei der eine Uran-Diffusion in die Hülle nachgewiesen werden konnte. Bei 1300° C war die Diffusion so stark, daß sich uranreiche Ausscheidungen ( $\text{UO}_2$ ) in der Hülle bildeten. Bei 1500° C war Hüllmaterial in den Kern eindiffundiert.

Eine Stickstoffdiffusion in die Hülle konnte beim System V/UN nicht nachgewiesen werden.

Bei den Versuchen mit geschlossenen Proben (in Quarzampullen geglüht) waren neben dem  $\text{UO}_2$  bei 1000° C und 1100° C im Unterschied zu den offenen Proben geringe Mengen einer vanadinreichen Phase im Kernbrennstoff aufgetreten. Die durch Mikrosondenanalyse festgestellte Intensität läßt vermuten, daß es sich um Vanadinitrid (VN) handelt.

### VTi-Legierungen und UN

Die Untersuchungen an VTi10, VTi20 und VTi5Nb20 mit UN wurden zwischen 750° und 1300° C bis zu 144 Stunden durchgeführt. Die Art der Wechselwirkungen war bei allen drei Systemen gleich, ihr Umfang hing jedoch offensichtlich vom Titangehalt ab. Die charakteristischen Erscheinungen waren hier die Uran- und die Stickstoffdiffusion in die Hülle (Abb. 4).

Die Stickstoffdiffusion konnte deutlich an den Titanitridausscheidungen, die Uran-Diffusion durch Mikrosondenanalyse und auch durch  $\text{UO}_2$ -Ausscheidungen verfolgt werden. Die ersten Anzeichen für die Stickstoffdiffusion waren beim VTi20 schon bei 800° C erkennbar; bei den anderen beiden Legierungen bei etwas höherer Temperatur (900° C). Ab 1100° C waren auch Titanreaktionsprodukte (TiN) im UN in der Nähe der Phasengrenze zu finden. Bei 1300° C traten in kleinem Ausmaß auch vanadinreiche Reaktionsprodukte im UN auf, und die Titanphasen zeigten geringe Vanadinkonzentrationen.

Die Oxydation des UN zu  $\text{UO}_2$  war bei den VTi-Legierungen weit geringer als beim Reinvanadin. Eine stärkere, zeitabhängige Sauerstoffreaktion wurde erst ab 1200° C beobachtet.

Neben den bisher erwähnten Produkten waren im UN noch zwei weitere Phasen festzustellen: Die eine war hellweiß, konnte ab 1000° C vornehmlich in den Korngrenzenzwickeln des UN, bei höheren Temperaturen aber auch in der Oxidzone des Kerns beobachtet werden. Nach langen Glühzeiten und hohen Temperaturen (1300° C/144 Stunden) war sie beim VTi20 noch in 1 mm Tiefe im UN anzutreffen. Ihre Identifizierung gelang nicht eindeutig; wahrscheinlich handelt es sich um freies Uran. Die andere hatte bernsteingelbe Farbe und befand sich ausschließlich in Phasengrenznähe (10  $\mu\text{m}$ ); sie trat erst ab 1200° C auf (Abb. 3).

Die tiefste Versuchstemperatur, bei der das Eindringen von Uran in die Hülle beobachtet wurde, war 800° C beim VTi20. Bei 750° C war nach 144 Stunden noch kein Uran in der Hülle zu finden. Mit VTi10 und VTi5Nb20 wurden erst bei 900° C Urankonzentrationen in der Hülle festgestellt. Die Uran-Diffusion führte ab 900° C in VTi10 und VTi5Nb20 zu  $\text{UO}_2$ -Ausscheidungen in der Hülle. Weitere Folge der Uran-Diffusion waren bei allen drei Legierungen ab 1200° C Ausscheidungen einer bernsteingelben

Phase, ähnlich dem Reaktionsprodukt, das bei gleicher Temperatur im UN in Phasengrenznähe entstand. Diese Phase konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Es handelt sich wahrscheinlich um ein vanadin- bzw. titanstabilisiertes niederes Uranoxid.

Die Versuche mit den geschlossenen Systemen (in Quarz gekapselte Proben) brachten gegenüber den offenen Systemen keine wesentlich unterschiedlichen Ergebnisse. Die Wechselwirkungen waren allgemein etwas stärker, sowohl die Titan-Stickstoff-Reaktion als auch die Urandiffusion in der Hülle. Bernsteingelbe Uranausscheidungen zeigten sich bei VTi20 schon bei 1100° C.

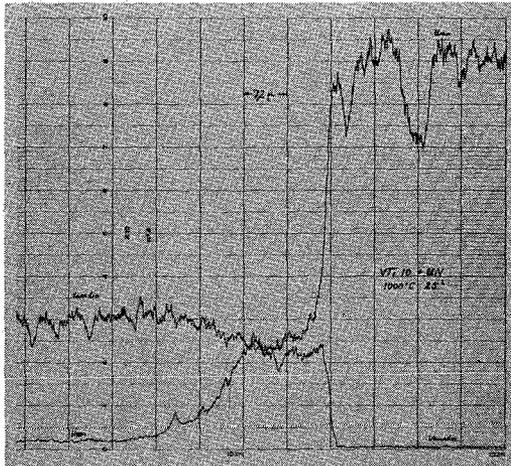
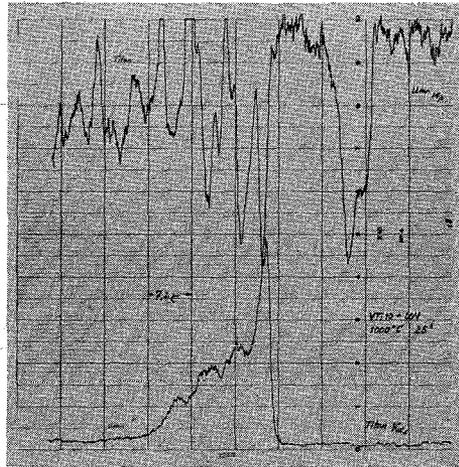


Abb. 4. Röntgenintensitätsschriebe (linear scan) von Uran, Vanadin und Titan über die Phasengrenze einer VTi10/UN-Glühprobe (1000° C/144 h).

Intensitätsspitzen in der Hülle kennzeichnen Titanausscheidungen. Links Hülle, rechts Kern.

Vanadinwerkstoffe und  $\text{UO}_2$ 

Reinvanadin und  $\text{VTi5Nb20}$  zeigten gegenüber dem  $\text{UO}_2$  zwischen  $1000^\circ$  und  $1500^\circ \text{C}$  gute Verträglichkeit. Es konnten während 144 Stunden keine Wechselwirkungen beobachtet werden.

Zwischen  $\text{VTi10}$  und  $\text{UO}_2$  waren die Reaktionen nur unbedeutend. Bei  $1200^\circ$  und  $1300^\circ \text{C}$  konnte an den Kontaktstellen Hülle—Kern eine neue Phase mit  $3 \mu\text{m}$  Dicke beobachtet werden, die bei  $1400^\circ$  und  $1500^\circ \text{C}$  nicht mehr zu sehen war. Geringe Urankonzentrationen (ca. 1%) wurden bei  $1300^\circ \text{C}$  in der Hülle gemessen. Die entstandenen Titanausscheidungen hatten keine meßbaren Sauerstoffkonzentrationen, enthielten überraschenderweise aber Stickstoff. Man kann sie deshalb nicht als Wechselwirkungsprodukte mit  $\text{UO}_2$  betrachten. Sie sind über den Hüllenquerschnitt homogen verteilt, im Gegensatz zu den Reaktionen mit UN.

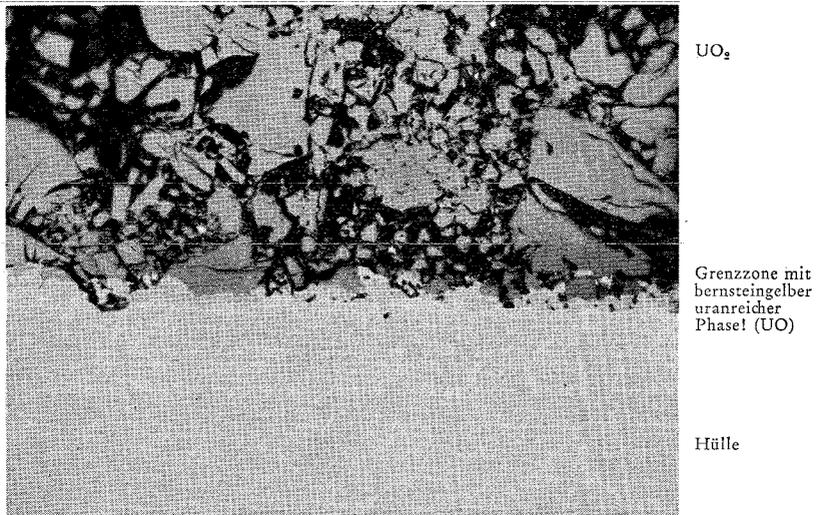


Abb. 5.  $\text{VTi20} + \text{UO}_2$   $1300^\circ \text{C}/144 \text{ h}$ , poliert.  $\times 500$ .

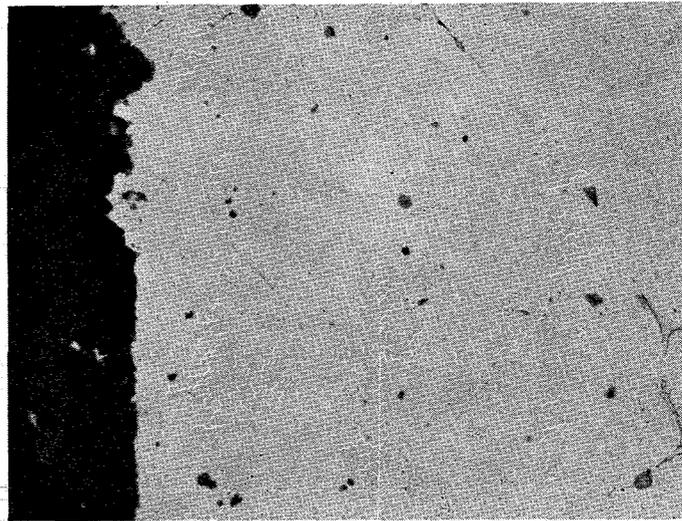
Anders lagen die Verhältnisse bei  $\text{VTi20}$ . Schon bei  $800^\circ \text{C}$  konnten beträchtliche Urankonzentrationen in der Hülle gemessen werden. Die Urandiffusion nahm mit der Temperatur zu, führte jedoch erst bei  $1500^\circ \text{C}$  zu Ausscheidungen im Metall. Wie beim  $\text{VTi10}$  trat bei  $1200^\circ$  und  $1300^\circ \text{C}$  in der Phasengrenzfläche in geringen Mengen ein bernsteingelbes Produkt auf (Abb. 5).

Die Versuche in geschlossenen Systemen brachten keine unterschiedlichen Ergebnisse.

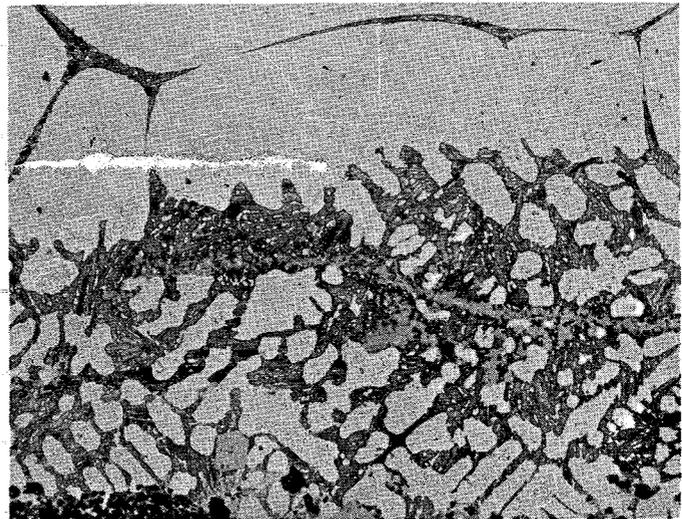
## Eisenbasislegierungen und UN

Bis  $1200^\circ \text{C}$  waren die Wechselwirkungen zwischen V2A und UN sehr gering. Lediglich eine Anhäufung von Titanausscheidungen in der Hülle in

der Phasengrenznähe und geringe Diffusion von Hüllmaterial in den Kern ( $4 \mu\text{m}$  nach 25 Stunden) waren zu beobachten. Bei  $1250^\circ \text{C}$  entstand  $\text{UNi}_5$ , das zusammen mit Hüllmaterial 30 bis  $60 \mu\text{m}$  in den Kern und etwa  $300 \mu\text{m}$  in die Hülle entlang der Korngrenzen eindrang. Außerhalb der Korngrenzen wurden nur minimale Urankonzentrationen ( $< 1\%$ ) in der Hülle gemessen. Die Diffusion von Hüllmaterial bzw.  $\text{UNi}_5$  in den Kern wirkte dort als Sinterhilfe für das UN. Es entstand infolge Schwindung ein größerer Spalt zwischen dem Metall und UN.



Hülle mit  $\text{UNi}_5$  in den Korngrenzen



Hülle mit  $\text{UNi}_5$  in Korngrenzen

Reaktionszone aus  $\text{UNi}_5$  und Hüllmaterial

Ursprüngliche Phasengrenze mit TiN als Marker

Abb. 6. Reaktionen von V2A-Stahl mit UN (oben), Nicrofer + UN (unten)  $1250^\circ \text{C}/25 \text{ h}$  offenes System, elektrolyt. geätzt in 5%iger Schwefelsäure, anodisch, 5 V. V2A-Stahl: 4 sec.; Nicrofer: 1 sec.  $\times 500$ .

## 6. PLANSEE SEMINAR

Die Wechselwirkungen zwischen dem höher nickelhaltigen Nicrofer (Incoloy 800) und UN waren stärker als beim rostfreien Stahl. Die erste Reaktion zu  $\text{UNi}_5$  wurde bei  $1200^\circ\text{C}$  beobachtet; bei  $1250^\circ\text{C}$  war die Reaktionszone mit  $500\ \mu\text{m}$  etwa zehnmal größer als beim V2A mit ca.  $50\ \mu\text{m}$ . Die Eindringtiefe von  $\text{UNi}_5$  entlang der Korngrenzen in die Hülle betrug  $2300\ \mu\text{m}$ . Zwischen dem  $\text{UNi}_5$  und dem Hüllenmaterial war ein Eutektikum entstanden (Abb. 6).

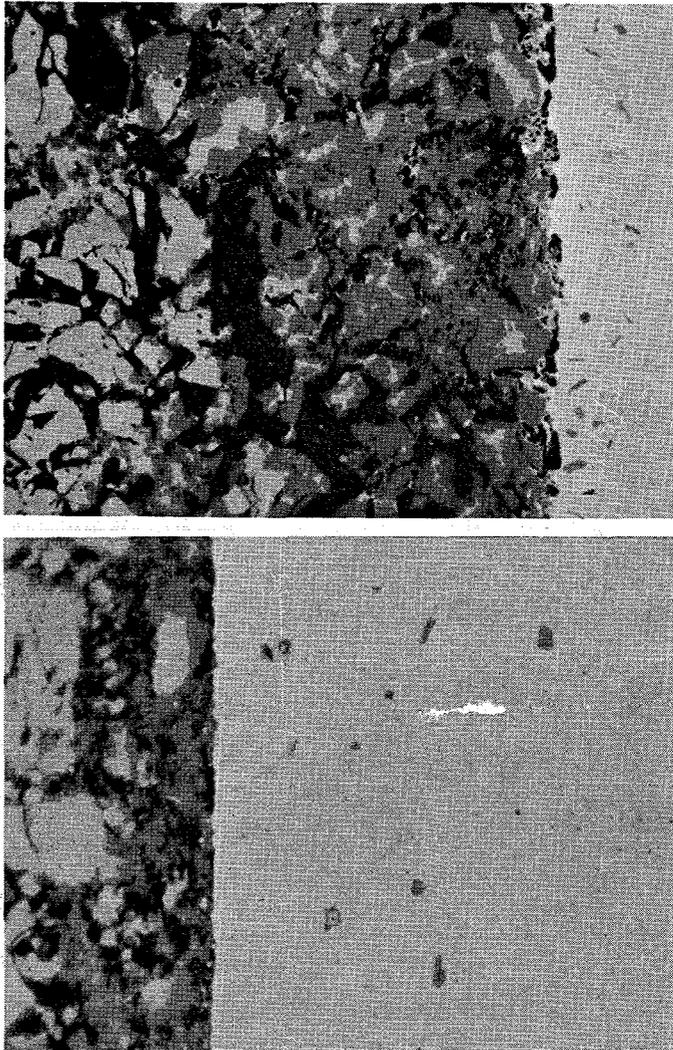


Abb. 7.  
V2A-Stahl mit UN (oben); Nicrofer mit UN (unten)  $1200^\circ\text{C}/120\text{ h}$ ; geschlossenes System, poliert.  
Helle Zone im Kern: UN.  
Dunkle Zone im Kern und dunkle Einschlüsse in Hülle:  $\text{UO}_2$ .  $\times 500$ .

Die Versuche mit den gekapselten Proben brachten neben vermehrten Titanausscheidungen noch geringe  $\text{UO}_2$ -Ausscheidungen in der Hülle. Bei beiden Hüllmaterialien waren sie schon bei  $1000^\circ\text{C}$  zu erkennen. Beim V2A war die Ausscheidungsdichte etwas größer, beschränkte sich aber bei  $1000^\circ\text{C}$  auf etwa  $10\ \mu\text{m}$  und bei  $1200^\circ\text{C}$  auf  $30\ \mu\text{m}$  von der Grenzfläche (jeweils nach 144 Stunden). Beim Nicrofer war die Eindringtiefe größer. Bei  $1000^\circ\text{C}$  betrug sie  $40\ \mu\text{m}$  und bei  $1200^\circ\text{C}$   $100\ \mu\text{m}$  (Abb. 7).

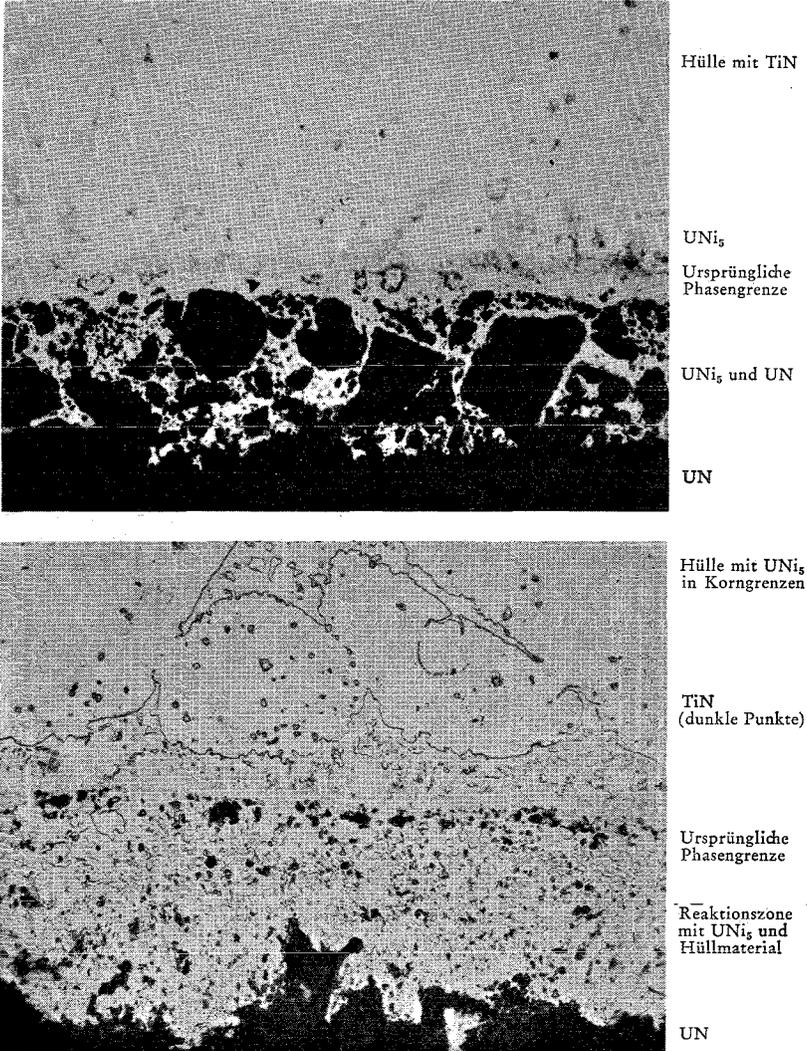


Abb. 8. Inconel 625 + UN (oben); Inconel 718 + UN (unten)  $1100^\circ\text{C}/25\ \text{h}$  (offenes System). Elektrolyt: geätzt in 5%iger Schwefelsäure, anodisch, 5 V Inconel 625: 30 sec.; Inconel 718: 40 sec.  $\times 500$ .

Die zeitlich abnehmenden Konzentrationen an den Phasengrenzflächen und die Konzentrationsverteilung entlang dem Diffusionsweg deuteten darauf hin, daß die Urandiffusion über die Phasengrenzfläche Kern—Hülle während der ganzen Glühzeit nicht ungestört verlief. Die Störungen können durch die veränderten Kontaktverhältnisse zwischen dem Kern und der Hülle durch Phasen- oder Porenbildung in der Grenzfläche und auch durch

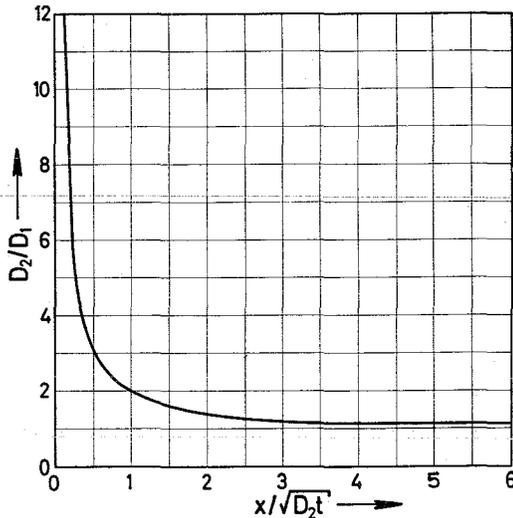


Abb. 10. Koeffizientenverhältnis als Funktion der relativen Eindringtiefe (10).

die von der Stickstoffdiffusion hervorgerufenen Titanausscheidungen in der Hülle verursacht worden sein. Das Diffusionsmodell mit zwei unendlichen Halbräumen, für das der Diffusionskoeffizient aus der Beziehung

$$c/c_0 = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2)$$

errechnet wird, trifft daher nicht uneingeschränkt zu. Für lange Glühzeiten entsprechen die Diffusionsvorgänge mehr dem Modell einer Punktquelle, für die der Diffusionskoeffizient berechnet wird nach der Gleichung:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3)$$

bzw. nach Logarithmieren von (3):

$$\ln c = A - \frac{x^2}{4Dt} \quad (4)$$

Wird für das gleiche Konzentrationsprofil der Diffusionsvorgang nach bei-

den Methoden errechnet, so besteht zwischen beiden erhaltenen Werten folgende Beziehung<sup>10</sup>:

$$\frac{1}{4D_1t} = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_2t}} \frac{\exp\left(-\frac{x^2}{4D_2t}\right)}{x \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2t}}\right)} \quad (5)$$

wenn  $D_1$  der mit Gleichung (4) errechnete Wert des Diffusionskoeffizienten und  $D_2$  der mit Gleichung (2) errechnete Wert darstellt. Mit der Gleichung (5) kann nun das Verhältnis  $D_2/D_1$  als Funktion von der relativen Eindringtiefe  $\frac{x}{\sqrt{Dt}}$  angegeben werden. In Abb. 10 ist diese Funktion graphisch dargestellt.

Man sieht, daß für große Werte von  $\frac{x}{\sqrt{Dt}}$  das Verhältnis  $D_2/D_1$  dem Wert 1 zustrebt, man also keinen großen Fehler macht, wenn das eine statt des anderen Modells zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten verwendet wird, sofern dabei nur die Konzentrationswerte bei großen Abständen von der Phasengrenze berücksichtigt werden. Da die beiden angeführten Diffusionsmodelle für die Diffusionsvorgänge in den Proben extreme Grenzfälle darstellen (für kurze Zeiten ist das Modell der zwei unendlichen Halbräume Grenzfall, für lange Zeiten das Punktquellenmodell), dürften die für  $\frac{x}{\sqrt{Dt}}$  - Werte von  $> 2$  mit Gleichung (2) errechneten Diffusionskoeffizienten dem wirklichen sehr nahe kommen. In Abb. 11 sind die so errechneten Werte in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Für die Temperaturabhängig-

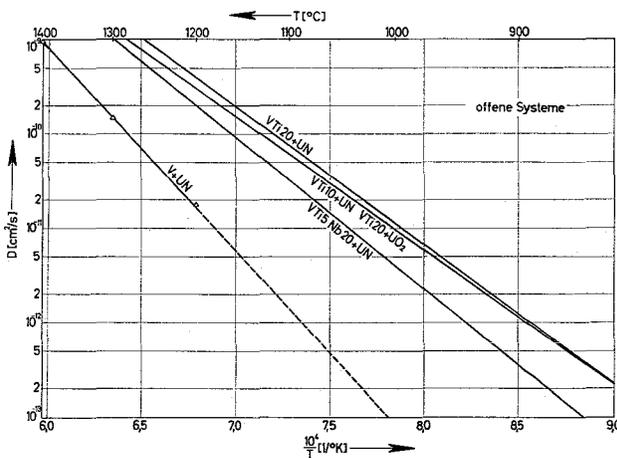


Abb. 11. Koeffizienten der Urandiffusion in den Vanadinwerkstoffen.

keit des Diffusionskoeffizienten ergaben sich für die einzelnen Systeme folgende Beziehungen:

System	
V + UN	$D = 5,8 \cdot 10^8 \cdot \exp \left( - \frac{97\,500}{RT} \right)$
VTi10 + UN	$D = 1 \cdot \exp \left( - \frac{64\,000}{RT} \right)$
VTi20 + UN	$D = 3,2 \cdot \exp \left( - \frac{66\,800}{RT} \right)$
VTi5Nb20 + UN	$D = 14,5 \cdot \exp \left( - \frac{73\,000}{RT} \right)$
VTi20 + UO <sub>2</sub>	$D = 1 \cdot \exp \left( - \frac{64\,000}{RT} \right)$

Die raschere Urandiffusion in den Legierungen mit höheren Titangehalten ist offensichtlich.

#### Stickstoffdiffusion in die Hülle

Die Stickstoffdiffusion konnte bei den Vanadinwerkstoffen weder mit der Mikrosonde noch durch Mikrohärtmessungen verfolgt werden. Sie ließ sich nur indirekt aus der deutlichen Abnahme der Titanausscheidungen entlang dem Diffusionsweg nachweisen. Eine quantitative Auswertung war nur mit großen Ungenauigkeiten möglich, da auch ohne diese Stickstoffdiffusion Titanausscheidungen beobachtet wurden. Auch vom Probenrand her waren

**Tafel 4**  
**Abstände von der Phasengrenze in  $\mu\text{m}$  von Titanausscheidungen**  
**auf Grund der Stickstoffdiffusion**  
 (Rd. = Rand der Probe)

Legierung	T°C	800	900	1000	1100	1200
	t[h]					
VTi10	4	—	—	—	—	250
	25	—	10	100—140	—	500
	64	—	—	180	350—700	750—Rd.(2500)
	144	—	70	250—300	550—Rd.	Rd.(2500)
VTi20	4	—	—	—	50	230—250
	25	—	28	60—100	200	400
	64	—	—	150—200	300—350	1000—Rd.
	144	15	40—100	200—400	500—Rd.	Rd.(2500)
VTi5Nb20	4	—	—	—	—	250
	25	—	—	—	250—300	—
	64	—	—	180	350—400	700
	144	—	—	300	700	100—1500

Ausscheidungszone festzustellen, die offensichtlich auf Grund der Stickstoffaufnahme aus der Ofenatmosphäre entstanden. Auf die Ermittlung kinetischer Daten wurde daher verzichtet. In Tafel 4 sind die Abstände von der Phasengrenze angegeben, bei denen noch Titanausscheidungen als Folge der Stickstoffdiffusion erkennbar waren.

Ebenfalls Titanausscheidungen verursachte die Stickstoffdiffusion in den Eisenbasis- und Nickelbasislegierungen. Dort waren sie jedoch allgemein weniger ausgeprägt wegen der viel niedrigeren Titangehalte der Hüllmaterialien. Deutliche Spuren jedoch hinterließ die Stickstoffdiffusion bei den Nicrofer-UN- und Inconel-718-UN-Proben, die in Quarzampullen geglüht wurden. Die auftretenden Streuungen waren hier wesentlich geringer als bei den Vanadinlegierungen. Eine kinetische Auswertung war hier möglich (vgl. Abb. 12).

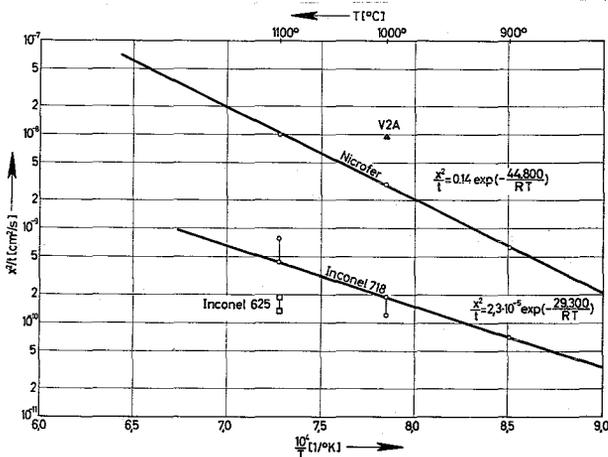


Abb. 12. Stickstoffdiffusion in Nicrofer, Inconel 718 (geschlossen).

### Phasenbildung im Kernbrennstoff

Eine deutliche Zeit- und Temperaturabhängigkeit für die Phasenbildung ließ sich bei den Vanadinwerkstoffen nur für die  $UO_2$ -Bildung aus UN angeben. Die Geschwindigkeit des Schichtwachstums ist in Abb. 14 aufgetragen. Aus der Zeitabhängigkeit geht, wenn auch nicht sehr genau, hervor, daß ein Diffusionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, wahrscheinlich die Sauerstoffdiffusion in der Oxidzone. Hierauf weist auch die früher angegebene Temperaturgrenze hin, unterhalb derer die Zeitabhängigkeit des Vorgangs nicht mehr erkennbar war.

Für die Eisenbasislegierungen und für die eisenreiche Nickellegierung Inconel 718 war es ebenfalls schwierig, für die Reaktion mit UN kinetische Gesetzmäßigkeiten zu erhalten. Die eisenreichen Legierungen zeigten eine ausgeprägte Temperaturgrenze, unterhalb der keine oder wenig Reaktion be-

obachtet wurde. Über dieser Temperatur war dann aber die Umsatzgeschwindigkeit so stark von der Temperatur abhängig, daß bei den verwendeten Temperatur- und Zeitschnitten eine kinetische Aussage zu unsicher wurde. Inconel 625, das nur sehr wenig Eisen enthält (ca. 2%), zeigte dieses Verhalten nicht. Bei ihm war der Reaktionsbeginn zwar erheblich tiefer (unter 900° C), die Umsatzgeschwindigkeit nahm mit der Temperatur jedoch stetig zu. Die Reaktion ist in Abb. 13 dargestellt.

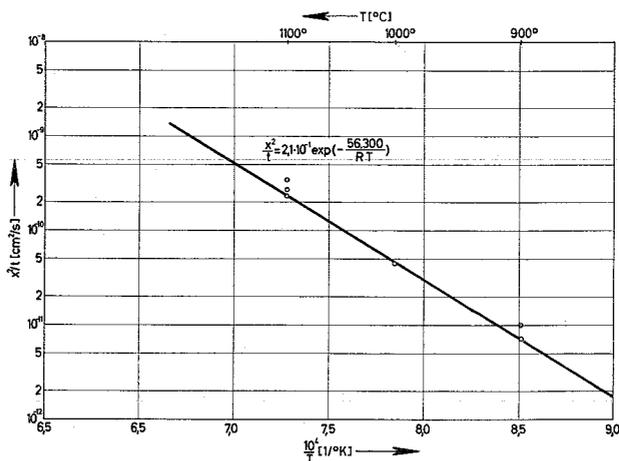


Abb. 13. UNi<sub>5</sub>-Reaktion in Inconel 625 + UN (offen).

### Diskussion und vergleichende Betrachtung

Alle Verträglichkeitsuntersuchungen sind tabellarisch in Tafel 5 zusammengefaßt.

Reinvanadin verhält sich bei 1100° C gegenüber UN noch stabil. Erst bei 1200° C ist es wegen der Urandiffusion durch die Hülle als unverträglich mit UN zu bezeichnen (Abb. 14). Wieweit die Oxydation des UN an der Phasengrenze infolge Sauerstoffdiffusion von außen durch die Hülle einen verträglichkeitserhöhenden Einfluß hat, konnte nicht genau festgestellt werden, da sowohl bei geschlossenen wie offenen Proben die UO<sub>2</sub>-Bildung nicht zu vermeiden war. In der Praxis dürfte mit einer solchen zeitabhängigen Oxydation ab ca. 1000° C stets zu rechnen sein, da eine ständige Sauerstoffzufuhr zur Hülle von außen sowohl bei Natrium als Kühlmittel (~ 20 ppm O<sub>2</sub>) als auch bei Dampf und Gas (~ 0,5 ppm) gegeben ist. Die schon bei 750° C beobachtete geringe UO<sub>2</sub>-Bildung an der Phasengrenze dürfte auf Grund des Gasgehalts der Legierung bei Vanadin immer auftreten. Sehr bemerkenswert ist die weit geringere UN-Oxydation in VTi-Legierungen gegenüber Reinvanadin; offenbar wird der Sauerstoffdurchtritt bei Anwesenheit des hochaffinen Titans stark behindert.

Die Vanadin-Titan-Legierungen sind etwa ab 800° C mit UN nicht verträglich. Bei diesen noch verhältnismäßig tiefen Temperaturen ist es vor allem die Urandiffusion durch die Hülle, die die Brauchbarkeit mit UN als Brennstoff einschränkt.

Gegenüber  $\text{UO}_2$  sind Reinvanadin und die Legierungen mit niederen Titangehalten (unter 10% Ti) verträglich bis zu hohen Temperaturen (1500° C). Die Urandiffusion bei der VTi10-Legierung war bei 1300° C,

Tafel 5

**Temperaturgrenzen für die Wechselwirkungen zwischen Hüllmaterialien und Kernbrennstoffen**

In Klammern gesetzte Werte gelten für geringe Reaktionen.

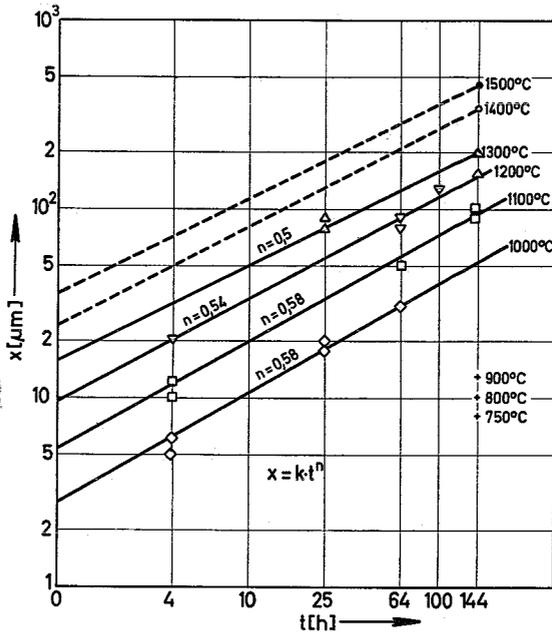
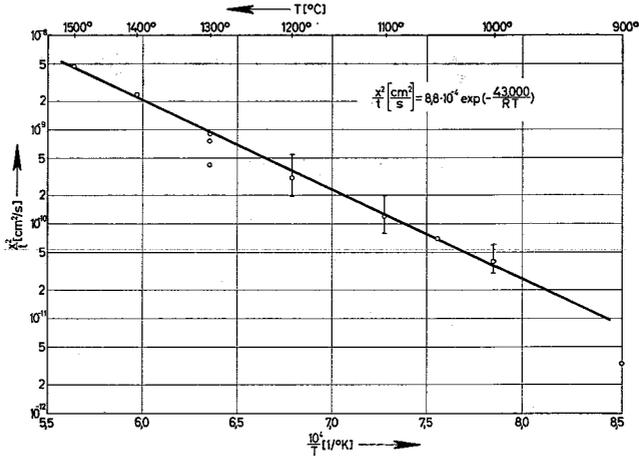
o. S. = offenes System

g. S. = geschlossenes System

Systeme Reaktionen	UN-				$\text{UO}_2$			
	Rein- vana- din °C	VTi5 Nb20 °C	VTi10 °C	VTi20 °C	Rein- vana- din °C	VTi5 Nb20 °C	VTi10 °C	VTi20 °C
<b>im Kern:</b>	(750)	(750)	(750)	(750)	—	—	—	—
UN-Oxyd. ( $\text{UO}_2$ )	1000	1200	1200	kaum	—	—	—	—
Ti-Rprd. (TiN)	—	1100	1100	1100	—	—	—	—
freies Uran	—	1000	1000	1000	—	—	—	—
VTi stab. (UO)	1100	1200	1200	1200	—	—	1200	1200
<b>in der Hülle:</b>							(1300)	
Uran-Diff.	1200	900	900	800	—	—	kaum	800
$\text{UO}_2$ -Ausscheidung	1300	1000	900	—	—	—	—	1500
(UO) <sub>VTi</sub> -Ausscheidung	1300	1200	1200	1200	—	—	—	—
Ti-Ausscheidung	—	1000	900	800	—	—	1000	900
Verträglich bis:	1100	850	800	750	1500	1500	(1200) 1500	750

Systeme Reaktionen	UN-				$\text{UO}_2$			
	V2A °C	Nicro- fer °C	Inco- nel 718 °C	Inco- nel 625 °C	V2A °C	Nicro- fer °C	Inco- nel 718 °C	Inco- nel 625 °C
<b>im Kern:</b>								
UNi <sub>5</sub> (o. S.)	1250	1200	1000	900	—	—	—	—
Hüllmat.-Diff.	1000	1000	1000	900	1300	1300	1100	1100
Ti-Rprd.	1000	1000	1000	900	—	—	—	—
Eutektikum	—	1250	1100	—	—	—	—	—
<b>in der Hülle:</b>								
UNi <sub>5</sub> -Kgr. (o. S.)	1250	1200	1100	1100	—	—	—	—
Ti-Ausscheidung	1000	900	900	900	g. S. 1100	g. S. 1100	g. S. 1000	g. S. 1000
$\text{UO}_2$ -Ausscheid. (g. S.)	1000	1000	—	—	—	—	—	—
Verträglich bis:	1200	1150	ca. 950	ca. 850	1300	1300	1300	1300

wo der größte Effekt festgestellt werden konnte, sehr gering. VTi20 ist jedoch ab 800° C wegen der hohen Urandiffusion in die Hülle unverträglich. Höhere Titangehalte setzen die Beständigkeit der Vanadinlegierungen gegen Kernbrennstoffe in jedem Falle stark herab, während Nb sich neutral verhält.



UN Oxidation im System V+UN

Abb. 14.  $\text{UO}_2$ -Bildung im System V + UN (offen).

Die Verträglichkeit zwischen UN und nichtrostendem Stahl ist unter  $1200^{\circ}\text{C}$  gut, wenn man von Titanausscheidungen, die sich bei den titanhaltigen Stählen schon ab  $1000^{\circ}\text{C}$  bilden, absieht. Über  $1200^{\circ}\text{C}$  wird die Verträglichkeit wegen der  $\text{UNi}_5$ -Reaktion eingeschränkt. Die in geschlossenen Proben in der Hülle in Phasengrenznähe (10 bis  $20\ \mu\text{m}$ ) auftretenden uranhaltigen Einschlüsse ( $3\ \mu\text{m}$  Durchmesser,  $\text{UO}_2$ ) werden unter  $1200^{\circ}\text{C}$  nicht als kritisch angesehen. Da sie nur in geschlossenen Proben beobachtet wurden, wird angenommen, daß sie auf Grund der Titan-Stickstoff-Reaktion in der Hülle entstanden sind.

Das höher nickelhaltige Nicrofer ist nur bis etwa  $1150^{\circ}\text{C}$  mit UN verträglich. Hier wie beim nichtrostenden Stahl gilt die Einschränkung wegen der Titanausscheidung, die hier auch bei  $900^{\circ}\text{C}$  beobachtet wurde. Über  $1150^{\circ}\text{C}$  erfolgt starke  $\text{UNi}_5$ -Reaktion.

Die Nickellegierung Inconel 625 ist schon bei  $900^{\circ}\text{C}$  mit UN wegen der Reaktion zu  $\text{UNi}_5$  nicht verträglich, während Inconel 718 bei  $900^{\circ}\text{C}$  noch gute Verträglichkeit zeigt. Für letztere ist eine Verträglichkeitsgrenze etwas unter  $1000^{\circ}\text{C}$  zu definieren.

Mit  $\text{UO}_2$  sind die Eisen- und Nickelbasislegierungen bis zu der höchsten Versuchstemperatur ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) verträglich. Die bei den geschlossenen Proben beobachteten Titanreaktionsprodukte in der Hülle in Kernnähe und zum Teil auch in der Phasengrenze (Inconel 718 bei  $1300^{\circ}\text{C}$ ) sind nicht als kritisch zu betrachten.

Die Bildung von Titanitrid bei den Vanadin-Titan-Legierungen mit UN läßt sich durch den numerisch größeren Wert der freien Bildungsenthalpie ( $\Delta G$ ) für TiN gegenüber UN erklären. Für  $1000^{\circ}\text{C}$  betragen die Standardwerte:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}(\text{TiN}) &= -51,75\ \text{kcal} \\ \Delta G^{\circ}(\text{UN}) &= -43,75\ \text{kcal}.\end{aligned}$$

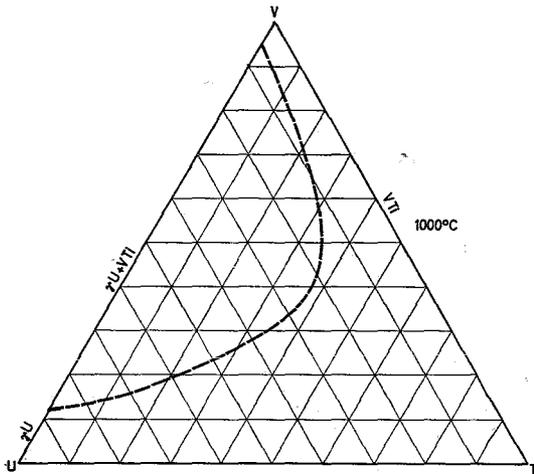


Abb. 15. Mögliches Zustandsdiagramm für V, Ti, U bei  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Da die Reaktionen jedoch nur zu einem geringen Teil in der Phasengrenze, in der Hauptsache aber in der Hülle stattfinden, spielt auch die Stickstoffaffinität zum Vanadin bzw. zum Vanadin-Titan-Mischkristall eine Rolle. Die Ausscheidungsfreudigkeit der Verbindungen von Titan mit interstitiellen Elementen ist bekannt<sup>11</sup>. Titan ist somit in der Lage, das Vanadingitter von dem gelösten Stickstoff bis zu einer bestimmten Konzentration zu befreien, bei der die Lösungsenthalpie des Stickstoffs in Vanadin der Bildungsenthalpie des TiN entspricht<sup>12</sup>. Bei diesem Gleichgewichtszustand ist aber die Stickstoffaktivität im UN viel größer als im stickstoffverarmten Vanadin. Die Zersetzung des UN und die Stickstoffwanderung wird aufrechterhalten, solange sich noch Titanreaktionsprodukte in der Hülle bilden. Da Vanadin eine beschränkte Uranlöslichkeit hat — im Vanadin-Titan-Mischkristall ist sie wahrscheinlich noch größer, vgl. Abb. 15 —, diffundiert außer dem Stickstoff auch das Uran in die Hülle.

Ein Vergleich der freien Bildungsenthalpien von VN und NbN mit der von UN läßt eine Reaktion zu diesen Produkten nicht als wahrscheinlich erscheinen. Vanadin- und Niobnitrid treten auch nicht als Reaktionsprodukte auf. Die vanadinreichen Produkte, die bei 1300°C beobachtet wurden, sind Mischphasen — (Ti, V)N — und wahrscheinlich Zerfallsprodukte von Mischphasen.

In den Eisen- und Nickelbasislegierungen sind die Titankonzentrationen sehr gering (0,5 bis 1%). Trotzdem wurden auch hier Titanreaktionen bei allen Systemen beobachtet. Die freie Lösungsenthalpie des Titans in den Legierungen scheint die Energiebilanz nicht wesentlich zugunsten der UN-Beständigkeit verändert zu haben.

Die verträglichkeitsbestimmende Komponente bei beiden Legierungssorten ist jedoch das Nickel, und die Verträglichkeitsgrenze wird von der UNi<sub>5</sub>-Reaktion bestimmt. Die möglichen Reaktionsprodukte der anderen maßgeblichen Legierungskomponenten mit UN besitzen alle eine freie Bildungsenergie, deren numerischer Wert unter dem für UN liegt.

Die Versuchsergebnisse haben gezeigt, daß bei den Nickelbasislegierungen die UNi<sub>5</sub>-Reaktion früher, d. h. bei niederen Temperaturen, einsetzt als bei den geringer nickelhaltigen Eisenbasislegierungen. Auch war die UNi<sub>5</sub>-Bildung bei den offenen Systemen viel ausgeprägter als bei den geschlossenen Proben.

Reaktion zwischen UN und dem Nickel des Hüllmaterials zu UNi<sub>5</sub> tritt ein, wenn

$$\Delta G(\text{UNi}_5) - \Delta G(\text{UN}) - \Delta G[5\text{Ni}]_{\text{Leg}} < 0 \quad (6)$$

ist.

Der mutmaßliche Verlauf der freien Bildungsenthalpie für UNi<sub>5</sub> mit der Temperatur ist in Abb. 21 dargestellt. Er wurde aus Ergebnissen von UN + Ni-Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen errechnet. Die molare freie Lösungsenthalpie von Nickel in den Legierungen nimmt um so höhere negative Werte an, je geringer der Nickelgehalt ist. Das oben angegebene Kriterium (6) wird von Legierungen mit geringen Nickelgehalten weniger

gut erfüllt. Die Versuchsergebnisse waren entsprechend: Die Temperaturgrenzen für die Urannitridverträglichkeit verhalten sich umgekehrt wie die Nickelgehalte der Legierungen.

Da der  $\Delta G$ -Wert für UN stark vom Stickstoffdruck abhängt (Abb. 16), der Wert für  $UNi_5$  davon aber praktisch unberührt bleibt, wird für höhere Stickstoffdrucke die Energiebilanz ungünstiger für die  $UNi_5$ -Bildung. Im Gegensatz zu den offenen Systemen war in den gekapselten Systemen der Aufbau eines höheren Stickstoffdruckes möglich, sei es durch Oxydation des UN oder durch die beginnende  $UNi_5$ -Reaktion. Die weit geringere bzw. zum

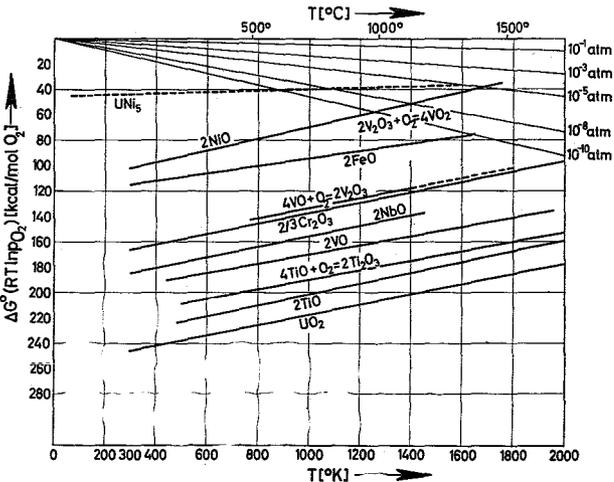
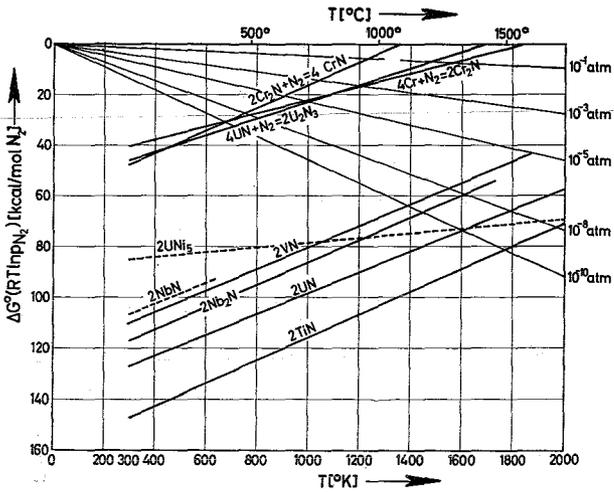


Abb. 16.  $\Delta G$ -Werte für Nitride und Oxide.

Teil unterdrückte  $UNi_5$ -Reaktion in den gekapselten Proben läßt sich dadurch erklären. Die Tatsache eines höheren Stickstoffdrucks in den geschlossenen Systemen kommt auch durch die stärkere TiN-Bildung in der Phasengrenze und der Hülle deutlich zum Ausdruck.

$UO_2$  hat, verglichen mit den möglichen Reaktionsprodukten, in allen Systemen die niederste freie Bildungsenthalpie. Die Verträglichkeit der untersuchten Hüllmaterialien mit  $UO_2$  war daher auch weit besser als mit UN. Die bei den geschlossenen Proben in geringen Mengen auftretenden Produkte rühren wahrscheinlich von Reaktionen mit überschüssigem Sauerstoff her. Die einzige Verträglichkeit mit  $UO_2$  zeigte sich im System VTi20/ $UO_2$  wegen der Urandiffusion in die Hülle. Dieses von den bei den anderen Vanadin-Titan-Legierungen abweichende Verhalten wird seinen Grund in der höheren Uranlöslichkeit des VTi20 haben (vgl. Abb. 16), unterstützt von der hohen Sauerstoffaffinität zum Titan.

### Danksagung

Besonderer Dank gilt den Herren Dr. Hein, Dr. Giacchetti und R ä n s c h für die Durchführung der Mikrosondenanalyse und den Damen Fr. Ludwig, Fr. Schindler und Fr. Unglaub für die freundliche Hilfe bei der Herstellung der Schiffe und Schlibilder sowie der Feinstrukturaufnahmen.

### Schrifttum:

- <sup>1</sup> Dienst, W.: Bestrahlungsverhalten von Dispersionsbrennstoffplatten auf Al-Basis für Höchstflußreaktoren. Kernforschungszentrum Karlsruhe, externer Bericht 6/67-1 (1967).
- <sup>2</sup> Wedemeyer, H., F. Thümmeler u. P. Hoffman: Einfluß simulierter Spaltprodukte auf die Wechselwirkungen von  $UO_2$  mit Hüllmaterialien, unveröffentlicht.
- <sup>3</sup> Götzmann, O., u. F. Thümmeler: Vergleich der Verträglichkeit der Kernbrennstoffe UN, UC und  $UO_2$  mit Metallen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 435 (1966).
- <sup>4</sup> Price, D. E., et al.: The Compatibility of Uranium Nitride with Potential Cladding Metals, BMI-1760 (1966).
- <sup>5</sup> Pascard, P.: Properties of Carbides and Carbonitrides. Symposium Nuclear Technologie, Plutonium Fuels Technology, Phoenix, Arizona, 1967.
- <sup>6</sup> Pardue, W. M., et al.: Uranium-Plutonium Nitrides: Fabrication and Properties. Symposium Nuclear Technologie, Plutonium Fuels Technology, Phoenix, Arizona, 1967.
- <sup>7</sup> Paprocki, S. J., u. R. F. Dickerson: Nucleonics 18 (1960), Nr. 11, S. 154/61.
- <sup>8</sup> Katz, S.: J. Nucl. Mat. 6 (1962), S. 172/81.
- <sup>9</sup> Allbut, M., u. R. M. Dell: J. Nucl. Mat. 24 (1967), S. 1/20.
- <sup>10</sup> Mortlock, A. J.: Acta Met. 12 (1964), S. 675.
- <sup>11</sup> Lazarus, D.: Diffusion in Body-Centered Cubic Transition Metals — A Theoretical Critique: In: Diffusion in Body-Centered Metals, Am. Soc. Met. (1965).
- <sup>12</sup> Kubaschewski, O., E. L. L. Evans and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 4th Edition, Pergamon Press, London 1967.

### DISKUSSION:

H. NICKEL, Jülich: Wie wirkt sich die von Ihnen beobachtete Sauerstoffdiffusion durch das Hüllmaterial auf Urandioxid aus? Findet hierbei eine Reaktion zum überstöchiometrischen  $UO_{2+x}$  statt?

F. THÜMMLER, Karlsruhe: Das Sauerstoffpotential des  $UO_2$  erfährt im Bereich der stöchiometrischen Zusammensetzung eine sehr starke Änderung; d. h. es ist sehr wahrscheinlich, daß sich bei Sauerstoffangebot bei unseren

Versuchstemperaturen schon für sehr kleine  $x$  des  $UO_{2+x}$  ein Gleichgewicht einstellt.

Das von uns verwendete Urndioxid war praktisch stöchiometrisch. Änderungen der Stöchiometrie nach den Verträglichkeitsglühungen wurden von uns nicht untersucht.

K. MATTHIAS, Karlsruhe: Sie erwähnten in Ihrem Vortrag, daß Sie als Probekörper kleine Nöpfchen aus verschiedenen Hüllmaterialien verwendeten, in die pulverförmiger Kernbrennstoff bei Raumtemperatur eingepreßt wurde. Die erreichten Pulverdichten lägen dabei zwischen 70 und 80% TD. Die Diffusions- bzw. Verträglichkeitsversuche wurden anschließend drucklos bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Gleichartige, eigene Verträglichkeits- bzw. Diffusionsversuche wurden in einer Heißpresse — bei Verwendung der Paarung  $MoSi_2$ -Pulver/Mo-Scheiben — ausgeführt. Die Si-Abdiffusion in den Mo-Kern war dann bei einer Glühbehandlung unter Druck (Heißpressen) um etwa einen Faktor 2, bei Vorpressen (72% TD) und druckloser Glühbehandlung um fast eine Zehnerpotenz langsamer als die wahre Si-Abdiffusion. Diese wahre Si-Abdiffusion wurde an Probekörpern ermittelt, bei denen während einer Silizierung homogene  $MoSi_2$ -Schichten auf Mo-Scheiben aufgewachsen waren.

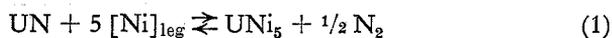
Ich möchte daher fragen, ob Sie Abweichungen Ihrer quantitativen Angaben zur Verträglichkeit und zur Diffusionskinetik gegenüber angenommenen wahren Werten erwarten?

F. THÜMLER: Wir stehen bei Verträglichkeitsuntersuchungen immer vor der Notwendigkeit, die im wirklichen Brennelement vorliegenden Bedingungen möglichst optimal zu simulieren. Somit können solche Untersuchungen nicht wie „echte“ Diffusionsversuche ausgelegt werden, bei denen z. B. über einen ebenen, flächenförmigen Kontakt die Diffusion über den gesamten Zeitraum ungestört verläuft. Erörterungen, welches Modell am Anfang und welches am Ende der Versuchszeiten besser zutrifft und welche Störungen der Diffusion auftreten, finden sich im Abschnitt 6 des Berichtes.

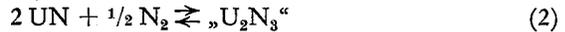
Die verwendete Probeform mit grobdisperssem Brennstoffpulver scheint den praktischen Verhältnissen eines im Betrieb zerbröselnden Kernbrennstoffes noch am ehesten zu entsprechen: Die Verwendung von  $UO_2$ - und UN-Feinstpulver hätte eine zu große Aktivität seitens des Kernbrennstoffes mit schwer reproduzierbarem Metall: Metalloid-Verhältnis eingeführt; massiver Brennstoff hätte die Kontaktverhältnisse zum Metall in unerlaubter Weise verschlechtert.

Wir müssen in der Tat annehmen, daß die von uns ermittelten Daten, die man als „Eindringkoeffizienten“ bezeichnen könnte, von wirklichen Diffusionswerten abweichen, bei denen während der ganzen Versuchsdauer nur ein geometrisches Modell ungestört wirksam ist.

A. NAOUMIDIS, Jülich: Bei der Reaktion zwischen Uranmononitrid und legiertem Nickel entsteht, wie Sie auch erwähnt haben, die intermetallische Verbindung  $UNi_5$  nach der Reaktion



Der Stickstoffpartialdruck dieser Reaktion hängt von der Temperatur und dem Anteil des Nickels in der Legierung ab. Es ist daher verständlich, daß Sie im geschlossenen System eine geringere Bildung von  $UNi_5$  als im Vakuum beobachtet haben, da im geschlossenen System ein Stickstoffdruck aufgebaut wird, der den weiteren Ablauf der Reaktion (1) hemmt oder verhindert. Der entstehende Stickstoff kann mit dem Uranmononitrid zu höheren Nitriden reagieren.



Meine Frage lautet: „Haben Sie irgendwann bei Ihren metallographischen Untersuchungen höhere Urannitride identifizieren können?“ Man kann nach den vorstehenden Überlegungen annehmen, daß vor allem bei Ihren Versuchen im geschlossenen System zwischen UN und den Nickelbasislegierungen solche Phasen entstehen.

F. THÜMLER: Die Möglichkeit, daß in den geschlossenen Systemen zwischen UN und Nickelbasislegierungen  $U_2N_3$  auftritt, wurde auch von uns angenommen. Wir konnten jedoch kein  $U_2N_3$  identifizieren. Vielleicht waren Glühzeiten von 144 h zu kurz, um für die Identifizierung genügend große Mengen zu erzeugen. Andererseits muß das Auftreten von  $UNi_5$  aus einer Reaktion von UN mit Nickel nicht unbedingt zur Bildung von  $U_2N_3$  führen. Nach Ergebnissen von BMI ist anzunehmen, daß die Bildung von  $UNi_5$  aus UN und Ni bei Temperaturen unter  $1000^\circ C$  zum Stillstand kommt, bevor sich ein für das Entstehen von  $U_2N_3$  notwendig hoher Stickstoffpartialdruck gebildet hat. Für Nickellegierungen wird diese Temperaturgrenze eher höher liegen.



