

Lawrence Berkeley National Laboratory

Recent Work

Title

CHEMISCHER MECHANISMUS ZUR VERSPRODUNG VON ZIRCALOY DURCH FLUSSIGES KADMIUM

Permalink

<https://escholarship.org/uc/item/8t44s702>

Author

Kohli, R.

Publication Date

1981-12-01



Lawrence Berkeley Laboratory

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

RECEIVED
LAWRENCE

Materials & Molecular Research Division

JAN 20 1982

LIBRARY AND
DOCUMENTS SECTION

Submitted for presentation at the Jahrestagung
Kerntechnik '82 of the Deutsches Atomforum e.V.,
May 4-6, 1982, Mannheim, West Germany

CHEMISCHER MECHANISMUS ZUR VERSPRÖDUNG
VON ZIRCALOY DURCH FLÜSSIGES KADMIUM

Rajiv Kohli

December 1981

TWO-WEEK LOAN COPY

*This is a Library Circulating Copy
which may be borrowed for two weeks.
For a personal retention copy, call
Tech. Info. Division, Ext. 6782*



LBL-13811
112

DISCLAIMER

This document was prepared as an account of work sponsored by the United States Government. While this document is believed to contain correct information, neither the United States Government nor any agency thereof, nor the Regents of the University of California, nor any of their employees, makes any warranty, express or implied, or assumes any legal responsibility for the accuracy, completeness, or usefulness of any information, apparatus, product, or process disclosed, or represents that its use would not infringe privately owned rights. Reference herein to any specific commercial product, process, or service by its trade name, trademark, manufacturer, or otherwise, does not necessarily constitute or imply its endorsement, recommendation, or favoring by the United States Government or any agency thereof, or the Regents of the University of California. The views and opinions of authors expressed herein do not necessarily state or reflect those of the United States Government or any agency thereof or the Regents of the University of California.

CHEMISCHER MECHANISMUS ZUR VERSPRÖDUNG

VON ZIRCALOY DURCH FLÜSSIGES KADMIUM

Rajiv Kohli

Materials and Molecular Research
Division of the Lawrence Berkeley
Laboratory and the
Department of Nuclear Engineering
University of California Berkeley
Berkeley, California 94720

Paper for Presentation at the Jahrestagung Kerntechnik '82 of
of the Deutsches Atomforum e.V., May 4 - 6, 1982, Mannheim,
West Germany

This work was supported by the Director, Office of Energy Research,
Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division of the
U. S. Department of Energy under Contract # W-7405-ENG-48.

CHEMISCHER MECHANISMUS ZUR VERSPRÖDUNG VON ZIRCALOY DURCH FLÜSSIGES KADMIIUM

Erweiterte Zusammenfassung

Im Rahmen des PCI-Problems eines LWR-Brennstabes wird neben Jod auch Kadmium als versprödende, chemische Spezies der Zircaloy-Hülle in Betracht gezogen. Nach thermodynamischen Betrachtungen der Chemie des Brennstabes /1/ wird während des Abbrandes Spaltprodukt-Kadmium in metallischer Form zur Hülle transportiert, wo es als flüssiges Kadmium vorhanden sein dürfte (Schmelzpunkt von Cd: 594K). Laborversuche /2-4/ haben gezeigt, dass Zircaloy durch flüssiges Kadmium stark versprödet wird, auch unter Cd-Mengen die die Cd-Spaltausbeute bei 10% FIMA entsprechen /4/.

Nach Preece /5/ und Old /6/ ist in jenen metallischen Systemen mit Flüssigmetallversprödung zu rechnen, wenn im System

- (a) die gegenseitige Löslichkeit gering ist;
- (b) keine intermetallische Verbindungen gebildet werden; und
- (c) die Elektronegativitäten der Metalle ähnlich sind.

Im Zr-Cd-System /7/ ist die Löslichkeit von Cd in α -Zr verhältnismässig hoch, und es existieren mehrere Verbindungen. Ausserdem sind die Elektronegativitäten von Zr (1.6) und Cd (1.1) auch unterschiedlich /8/. Eine Versprödung von Zircaloy durch flüssiges Kadmium sollte unter diesen Gesichtspunkten daher nicht auftreten.

Der physikalische Mechanismus der Cd-Versprödung ist der, dass Kadmium direkten Zugang zur Rissspitze hat und dort die Energie der ungebrochenen Bindung der Zirkonium-Atome herabsetzt. Die Abnahme dieser Bindungskraft wird durch chemische Faktoren beeinflusst, die in ihren Mechanismen aber noch ungeklärt sind.

Die Cd-Zr-Wechselwirkung kann man aufgrund thermodynamischen Überlegungen

folgendermassen betrachten: die Cd- und Zr-Atome werden von ihrer Grundebene zu der Bindungsebene promoviert, wo die Bindung gebildet wird. Mit Hilfe der Engel-Brewer-Methode /9/ werden jeweils die Bindungsenergie und die Promotionsenergie der Cd-Zr-Bindung berechnet. Aus spektroskopischen Daten kann man ausserdem die Atomisierungsenergie für die Cd- und Zr-Atome berechnen. Für die Cd-Zr-Bindung haben wir folgende Werte berechnet:

Bindungsenergie, E_B , kcal/mol:	161
Promotionsenergie, E_P , kcal/mol:	65
Zr-Atomisierungsenergie, E_A , kcal/mol:	146

Die Abnahme der Bindungskraft der Z(s)-Zr(s)-Bindung durch den Einfluss von flüssigen Cd-Atomen ist daher

$$\frac{\text{Energie der Cd(1)-Zr(s)-Bindung}}{\text{Energie der Zr(s)-Zr(s)-Bindung}} = \frac{E_B - E_P}{E_A} = 66\%$$

sodass Versprödung stattfinden wird.

Definitionsgemäss ist die Bindungskraft der Cd-Zr-Bindung eine Funktion der Grenzflächenenergie, welche ihrerseits mit der Mischungsenthalpie zusammenhängt. Mit Hilfe des Miedema-den Broeder-Modells /10/ haben wir die Mischungsenthalpie eines Cd(1)-Zr(s)-Paares als 1.7 kcal/g-atom berechnet. Dieser relativ kleine, positive Wert weist auf eine kleine Grenzflächenenergie, und dabei auf eine starke Versprödungstendenz von Zircaloy durch flüssiges Kadmium, hin. Ein negativer Wert der Mischungsenthalpie würde auf eine chemische Reaktion zwischen den jeweiligen Elementen hinweisen.

Durch die hier aufgesetzten Mechanismen kann die experimentell beobachtete Versprödung von Zircaloy durch flüssiges Kadmium geklärt werden. Diese Mechanismen gehen von chemischen Grundlagen aus, sind aller-

dings in ihren Aussagen noch eher qualitativ. Für quantitative Aussagen sind weitere gezielte Untersuchungen notwendig.

Literatur

1. R. Kohli "Ein thermodynamischer Beitrag zum Verständnis des Vielstoffsystems Urandioxid - Spaltprodukte - Zircaloy", Bericht SGAE-3014, Dezember 1978.
2. W. T. Grubb und M. H. Morgan III, in: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP-681 (1979) s. 145.
3. D. Cubicciotti und R. L. Jones "EPRI-NASA Cooperative Project on Stress Corrosion Cracking of Zircalloys", Bericht EPRI NP-717, März 1978.
4. R. Kohli und F. Holub, J. Nucl. Mater. 98 (1981) 116.
5. C. M. Preece, Research/Development 23 (1972) 30
6. C. F. Old, J. Nucl. Mater. 92 (1980) 2.
7. O. Kubaschewski-von Goldbeck, in: Zirconium, Atomic Energy Review Sonderheft Nr. 6, 1976, Teil II.
8. L. S. Darken und R. W. Gurry, Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill, New York, 1953.
9. L. Brewer, in: High Strength Materials, John Wiley, New York, 1965, s. 12-103.
10. A. Miedema und F. J. A. den Broeder, Z. Metallk. 70 (1979) 14.

This report was done with support from the Department of Energy. Any conclusions or opinions expressed in this report represent solely those of the author(s) and not necessarily those of The Regents of the University of California, the Lawrence Berkeley Laboratory or the Department of Energy.

Reference to a company or product name does not imply approval or recommendation of the product by the University of California or the U.S. Department of Energy to the exclusion of others that may be suitable.

TECHNICAL INFORMATION DEPARTMENT
LAWRENCE BERKELEY LABORATORY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
BERKELEY, CALIFORNIA 94720