



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7154

**Materialspezifische Arbeiten
im Forschungszentrum Karlsruhe und in
Kooperation mit den Industriepartnern
ALKEM und Interatom zur Entwicklung
oxidischer Kernbrennstoffe
für Spaltungsreaktoren**

H. Kleykamp, G. Mühling

**Institut für Materialforschung
Programm Nukleare Sicherheitsforschung**

Oktober 2005

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7154

**Materialspezifische Arbeiten im Forschungszentrum Karlsruhe
und in Kooperation mit den Industriepartnern ALKEM und Interatom
zur Entwicklung oxidischer Kernbrennstoffe für Spaltungsreaktoren**

H. Kleykamp, G. Mühling

**Institut für Materialforschung
Programm Nukleare Sicherheitsforschung**

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-071540

Zusammenfassung

Uran-Plutonium-Oxid-Brennstoff wurde im Forschungszentrum Karlsruhe und bei der Fa. ALKEM zunächst für die Kritikalitätsexperimente im SNEAK-Reaktor sowie nachfolgend für stationäre Brennstabbestrahlungen in den Reaktoren FR2, BR2, DFR, Rapsodie, Phénix und KNK II hergestellt. Die Fertigungsschritte umfassten zuerst das mechanische Mischen von UO_2 und PuO_2 mit unmittelbar anschließendem Pressen und Sintern der Tabletten, später die verbesserten Methoden, wie das optimierte Comahlen und die Ammoniumuranylplutonyl-Cofällung. Es wurde überwiegend die Tablettenherstellung beschrieben, ferner wurden auch alternative Verfahren zur Brennstabherstellung durch Vibrations- und Heißschlagverdichtung diskutiert.

Die ersten Kapsel- und Prüflingsbestrahlungen im FR2 und BR2 dienten zur Absicherung der maximal möglichen Betriebsdaten, wie Stablängenleistung, Hülltemperatur und Abbrand im Rahmen der Brennstabentwicklung. Im späteren Verlauf wurden in Kooperation mit der Fa. Interatom Klein- und Großbündelbestrahlungen in den schnellen Reaktoren zur Kontrolle der Spezifikationen für den kommerziellen schnellen Brutreaktor SNR 300 durchgeführt. Meilensteine waren der in einem Brennelement des Reaktors KNK II erzielte maximale Abbrand von 175 GWd/t Metall, entsprechend 18,6 % der schweren Atome, und die im Phénix-Reaktor erreichten Schädigungsraten der Hüllwerkstoffe von 140 dpa NRT. Zunehmende Bedeutung gewannen später die stationären Bestrahlungen defekter Mischoxid-Brennstäbe sowie die Transientenexperimente im Leistungszyklrierbetrieb, die lokalen Kühlungsstörungen und die schweren Reaktorstörfälle in den Reaktoren Siloe, HFR, BR2 bzw. CABRI, die alle in internationaler Partnerschaft durchgeführt wurden. Ein weiteres Aufgabenfeld war die chemische Analytik an den festen Rückständen und den Nachfällungen von bestrahlten Mischoxid-Brennstoffen im Headend der Wiederaufarbeitung. Diese Arbeiten wurden im damaligen Projekt Schneller Brüter koordiniert.

Darüber hinaus wurden bestrahlte Oxidbrennstäbe für andere Reaktortypen untersucht, wie LWR- UO_2 -, LWR-MOX-, HTR- und Cermet-Brennstoffe, deren wichtigste Ergebnisse ebenfalls in diesem Bericht dargestellt sind.

Materials specific work at Forschungszentrum Karlsruhe and in cooperation with the industrial partners ALKEM and Interatom for the development of nuclear oxide fuels for fission reactors

Abstract

The fabrication of uranium-plutonium oxide fuel started in Forschungszentrum Karlsruhe and at ALKEM company to begin for the criticality experiments in the SNEAK reactor and subsequently for stationary fuel pin irradiations in the FR2, BR2, DFR, Rapsodie, Phénix and KNK II reactors. The production methods comprised first the mechanical blending of UO_2 and PuO_2 followed by direct pressing and sintering of the pellets, later the advanced methods such as optimized comilling and ammonium uranyl plutonyl coprecipitation. The fabrication of pellets was described in the main, further the alternative fuel pin manufacturing processes by vibrational compaction and hot-impact densification were discussed.

The first capsule and pin irradiations in the FR2 and BR2 reactors contributed to the assessment of the maximum operation parameters within the fuel pin development such as linear heat rating, cladding temperature and burnup. Subsequently, small-bundle and large-bundle irradiations were made in fast reactors in cooperation with Interatom company in order to verify the specifications for the commercial fast reactor SNR 300. Milestones were the maximum burnup of 175 GWd/t metal, corresponding 18.6 % of the heavy atoms, obtained in one of the KNK II fuel pin assemblies, and the displacement rates in the cladding materials of 140 dpa NRT attained in the Phénix reactor. Higher implications gained later the stationary irradiations of defected mixed-oxide pins, the mild fuel pin transient operations, the local blockage experiments and the severe hypothetical accidents in the respective Siloe, HFR, BR2 and CABRI reactors. These experiments were made solely in international partnership. Further activities were the chemical analyses of solid residues and coprecipitations of irradiated mixed-oxide fuels in the head-end of the reprocessing. All these actions were coordinated in the then fast breeder project.

Furthermore, irradiated fuels and fuel pins of other reactor types were investigated such as LWR- UO_2 , LWR-MOX, HTR and Cermet fuels. The most important results were also presented in this report.

Inhaltsverzeichnis

	Zusammenfassung	I
	Abstract	II
1	Oxidbrennstoffe für schnelle Reaktoren	1
1.1	Anforderungen an den Brennstoff und Spezifikationen	4
1.1.1	Sicherheitstechnische und ökonomische Anforderungen	4
1.1.2	Materialspezifische Anforderungen	5
1.1.3	Spezifikationen	6
1.2	Herstellung von (U,Pu)-Mischoxiden mit niedriger Dichte (Typ Mk Ia)	9
1.2.1	Das SNEAK-Herstellungsverfahren	9
1.2.2	Das Standard-Herstellungsverfahren	14
1.2.3	Herstellung von Brennstäben durch Vibrationsverdichtung	27
1.3	Stationäre Bestrahlungen von Mk Ia-Brennstoffen im thermischen Fluss	35
1.3.1	Kapselexperimente im FR2 Reaktor in Karlsruhe	35
1.3.2	Loop-Experimente im FR2 Reaktor in Karlsruhe	38
1.4	Stationäre Bestrahlungsexperimente von Mk Ia Brennstoffen im epithermischen Fluss	42
1.4.1	Die Kapselexperimente Mol 8 im BR2	42
1.4.2	Loop-Experimente im BR2	46
1.4.3	Das Bestrahlungsexperiment TRABANT 1 im HFR	53
1.5	Stationäre Bestrahlungen von Mk Ia-Brennstoffen im schnellen Neutronenfluss	60
1.5.1	Bündelexperimente im DFR-Reaktor in Dounreay	60
1.5.2	Die Bündelexperimente Rapsodie I und Rapsodie II	68
1.5.3	Die Bündelexperimente in KNK II/1 und KNK II/2	76
1.6	Herstellung von (U,Pu)-Mischoxiden mit hoher Dichte (Typ Mk II)	91
1.6.1	Übergang zu höherer Brennstoffdichte	91
1.6.2	Verbesserung des Löslichkeitsverhaltens	93
1.6.3	Neue Herstellungsverfahren	95
1.6.4	Das Verfahren der Heißschlagverdichtung	101
1.7	Stationäre Bestrahlungen von Mk II-Brennstoffen	115
1.7.1	Bestrahlungsexperimente im thermischen Fluss	116
1.7.2	Das Bestrahlungsexperiment POUSSIX im schnellen Fluss	122
1.7.3	Die Bestrahlungsexperimente SNR-Phénix, Saphir und ECRIN im schnellen Fluss	126
1.8	Die Verträglichkeitsexperimente CIRCE, Mol 16, und GIGONDAS	131
1.9	Stationäre Bestrahlungen defekter Brennstäbe	138

1.10	Transientenexperimente im Leistungszyklrierbetrieb	145
1.10.1	Die Bestrahlungsexperimente DUELL	146
1.10.2	Die Bestrahlungsexperimente KAKADU	147
1.10.3	Die Bestrahlungsexperimente SUPERKAKADU	151
1.10.4	Die Bestrahlungsexperimente Mol 10	152
1.10.5	Die Bestrahlungsexperimente Mol 18	152
1.10.6	Das Bestrahlungsexperiment MEDINA	154
1.10.7	Die Bestrahlungsexperimente RELIEF	155
1.10.8	Die Bestrahlungsexperimente POTOM	156
1.10.9	Das Bestrahlungsexperiment OPEQU	161
1.10.10	Das Bestrahlungsexperiment OPOST	162
1.10.11	Das Bestrahlungsexperiment HYPERKAKADU	163
1.10.12	Folgerungen aus den Betriebstransienten-Versuchen	163
1.11	Lokale Kühlungsstörungen	166
1.12	Schwere Reaktorstörfälle	172
1.13	Auflösungsversuche zur Wiederaufarbeitung	182
1.13.1	Auflösbarkeit von unbestrahlten Kernbrennstoffen und von Spaltprodukten	182
1.13.2	Auflösungsversuche zur Wiederaufarbeitung bestrahlter SBR-Brennstoffe	185
2	Oxidbrennstoffe für andere Reaktortypen	195
2.1	LWR-UO ₂ -Brennstoffe	196
2.1.1	Stationär bestrahlte UO ₂ -Brennstoffe	196
2.1.2	Transientenexperimente mit UO ₂ -Brennstoffen	200
2.1.3	Auflösungsversuche zur Wiederaufarbeitung bestrahlter UO ₂ -Brennstoffe	205
2.2	LWR-MOX-Brennstoffe	211
2.2.1	Chemische Analytik unbestrahlter MOX-Brennstoffe	211
2.2.2	Stationär bestrahlte MOX-Brennstoffe	214
2.2.3	Auflösungsversuche zur Wiederaufarbeitung bestrahlter MOX-Brennstoffe	217
2.3	HTR-Brennstoffe	221
2.4	Cermet-Brennstoffe	225
3	Schlussfolgerungen	229
4	Glossar der im Text mehrfach auftretenden Akronyme	235

Anhang 1: Spezifikation

Die mit einem Stern (*) versehenen Literaturstellen in diesem Bericht sind als Originale oder Kopien in der Bibliothek des Programms Nukleare Sicherheitsforschung (NUKLEAR) hinterlegt.

The references in this report marked by an asterisk (*) are deposited in form of originals or hard copies in the library of the Programme Nuclear Safety Research (NUKLEAR).

1 Oxidbrennstoffe für schnelle Reaktoren

Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Brennstoffe für Kernreaktoren begannen im Forschungszentrum bereits 1961. Zu diesem Zeitpunkt wurde von der damaligen „Projektgruppe Schneller Brüter“ die Konzeption eines Brennelementes mit plutoniumhaltigem Mischoxidbrennstoff festgelegt. Maßgebend für diese Entscheidung war vor allem der Wunsch zur Erreichung hoher Stablängenleistungen und eines sehr hohen Abbrandes, um möglichst kurze Verdopplungszeiten zu erreichen (zum damaligen Zeitpunkt war der Abbrand von Brennelementen mit metallischem Brennstoff wegen des großen Brennstoffschwellens auf maximal 15000 MWd/t begrenzt). Weiterhin angestrebt waren eine möglichst geringe Zahl von Kernumladungen (und damit möglichst kurze Stillstandzeiten) und niedrige Herstellungskosten. In Kauf genommen wurden die deutlich schlechtere Wärmeleitfähigkeit und die geringere thermische Ausdehnung gegenüber dem metallischen Brennstoff und damit einige schlechtere inhärente Sicherheitseigenschaften (negativer Leistungskoeffizient).

Für die Herstellung des Brennstoffes und später der Brennelemente war diese Entscheidung jedoch von außerordentlicher Bedeutung. Dadurch wurde es möglich, die bei der Herstellung von oxidischen Uranbrennstoffen für thermische Reaktoren gewonnenen Erfahrungen weitgehend auf das plutoniumhaltige Mischoxid zu übertragen, und es wurde nicht notwendig, eine grundlegende neue Technologie zu entwickeln. Alle wesentlichen Arbeitsschritte zur Pulver-, Tabletten- und Brennstabherstellung konnten übernommen werden, nur die Übertragung und Anpassung der Fertigungsschritte an die sog. „Handschuhkastentechnologie“ war zur sicheren Handhabung des Plutoniums erforderlich.

Dass es dann immerhin noch mehr als zwei Jahrzehnte gedauert hat, ehe die Entwicklung weitgehend abgeschlossen und die wesentlichen Brennstoffdaten für ein „Hochabbrandelement“ eines schnellen Reaktors mit einem Zielabbrand von ca. 15-20 at. % festgelegt werden konnten, zeigt in aller Deutlichkeit, mit welchem Zeitrahmen man bei der Auswahl eines neuen Brennstoffes oder eines Brennstabkonzeptes in Deutschland zu rechnen hat.

Von Beginn an wurden die Arbeiten zur Entwicklung oxidischer Kernbrennstoffe im Forschungszentrum vom Projekt Schneller Brüter (PSB) koordiniert und hauptsächlich im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) durchgeführt. Ergänzend dazu beteiligten sich andere Institute an der Bearbeitung spezieller Brennstoffthemen (IHCh, INR,

IRCh) und an der Durchführung von Nachuntersuchungen an bestrahlten Proben (RB-Heiße Zellen). Der Schwerpunkt der Arbeiten lag dabei auf den Brennstoffen mit hohem Gehalt an Plutonium ($>15\%$ Pu), wie sie im Rahmen des Projektes Schneller Brüter für den Einsatz im SNR 300 vorgesehen waren. Daneben wurden aber auch materialspezifische Einzelaufgaben für Brennstoffe anderer Reaktortypen bearbeitet.

Ebenfalls sehr früh wurden in die Entwicklungsarbeiten die beiden Industriefirmen NUKEM und ALKEM eingebunden. Letztere Firma hatte im IRCH Räume angemietet und begann dort 1964 mit der Verarbeitung von Pu-haltigen Brennstoffen und Brennelementen, zuerst für die SNEAK-Anlage. Bei der Fa. ALKEM und in dem etwa gleichzeitig errichteten Prototyp-Labor des Forschungszentrums (PTL) wurden dann anschließend auch bis 1971 alle oxidischen Brennstoffe für Bestrahlungsexperimente des Projektes hergestellt.

Ende 1971 erfolgten der Umzug der ALKEM nach Hanau und dort der Aufbau einer neuen, größeren Fertigungsanlage, in der sowohl Mischoxide mit niedriger Pu-Anreicherung (LWR-MOX) als auch Mischoxide mit höheren Anreicherungen für schnelle Reaktoren hergestellt werden konnten. In dieser Anlage wurden dann die Mischoxidbrennelemente für die Reaktoren KNK II und SNR 300 gefertigt. Auch die gemeinsamen Arbeiten zur Weiterentwicklung des oxidischen Brennstoffes wurden dort durchgeführt. Grundlage dieser gemeinsamen Entwicklungen war die 1977 erfolgte Gründung einer „Entwicklungsgemeinschaft“ zwischen dem Forschungszentrum, den Firmen Interatom (IA) und ALKEM und damit eine schwerpunktmäßige Aufteilung der verschiedenen Arbeitsgebiete. So waren die Fa. Interatom im wesentlichen verantwortlich für die Auslegung, Spezifikation und Qualitätskontrolle der Brennstoffe und Brennstäbe, die Fa. ALKEM für die Herstellung und Verfahrensentwicklung und das Forschungszentrum für Analytik, Charakterisierung, Eigenschaftsmessungen und die Nachuntersuchung der bestrahlten Mischoxid-Brennstoffe und -Brennstäbe.

Abgesehen von dem Zeitraum der Fertigung der Brennelemente für den SNR 300, in dem eine kurzzeitige Zusammenarbeit mit der belgischen Industriefirma Belgonucléaire bestand, waren in allen anderen gemeinsamen Vorhaben und Zusammenarbeitsverträgen die Bereiche Brennstoffherstellung und Wiederaufarbeitung aus kommerziellen Interessen der Industriepartner ausgeklammert; d.h. ein internationaler Erfahrungsaustausch fand auf diesen beiden Gebieten daher nicht statt.

Inzwischen wurden weltweit die Arbeiten zur Entwicklung schneller Reaktoren abrupt gestoppt (Westeuropa und USA) oder sie werden nur noch stark eingeschränkt weitergeführt (Russland, Japan und Indien), und es besteht die Gefahr, dass die mit großem Aufwand und hohen Kosten erworbenen Ergebnisse verloren gehen, da die meisten Forschungseinrichtungen und die dazugehörigen Wissenschaftler in Kürze nicht mehr verfügbar oder auf anderen Tätigkeitsgebieten eingesetzt sein werden. Es erscheint daher zweckmäßig im Sinne einer Kompetenzerhaltung, die Informationen und Ergebnisse von mehr als 40 Jahren intensiver Forschung zur Materialentwicklung zu sichten und zu dokumentieren, damit es auch in der Zukunft für Interessierte leichter möglich ist, Zugang zu den Daten zu erhalten und die entsprechenden Informationen möglichst sinnvoll zu nutzen. Es soll dadurch auch vermieden werden, dass zukünftige Versuchsprogramme für Dinge erstellt werden, die bereits seit längerem bekannt sind.

Ziel des folgenden Berichtes ist es, eine Übersicht und Bewertung über die durchgeführten Arbeiten, über die wesentlichen Ergebnisse und über aufgetretene Probleme bei der Herstellung, bei der Bestrahlung und beim Auflöseverhalten unbestrahlter und bestrahlter Mischoxid-Brennstoffe mit hohem Plutonium-Gehalt ($>15\%$) zu geben. Daneben enthält der Bericht Arbeiten, die im IMF an verschiedenen Brennstoffen anderer Reaktortypen durchgeführt wurden.

1.1 Anforderungen an den Brennstoff und Spezifikationen

1.1.1 Sicherheitstechnische und ökonomische Anforderungen

Wie bei allen Konzepten für Brennstäbe und Brennelemente von Kernreaktoren gelten auch für schnelle Reaktoren grundlegende Anforderungen für den Normalbetrieb. So müssen gewährleistet sein:

- die sichere und ökonomische Abfuhr der erzeugten nuklearen Wärme durch das Kühlmittel,
- der sichere und dichte Einschluss von Brennstoff und Spaltprodukten im Brennstab,
- die Vermeidung einer wesentlichen Brennstoffumverteilung im Brennstab (wegen eventueller Reaktivitätsänderungen),
- mit dem ausgewählten Brennstoff sollte es möglich sein, unter hoher spezifischer Leistung bei langen Standzeiten hohe Abbrände zu erzielen,
- und der bestrahlte Brennstoff sollte unter etablierten Verfahren (Purex-Prozess) wiederaufarbeitbar sein (Auflösbarkeit in HNO_3).

Aus diesen funktionalen Anforderungen ergaben sich die zwei wesentlichen Auslegungskriterien für den Brennstab eines schnellen Reaktors. Dies waren:

- **kein Schmelzen des Brennstoffes**; d.h. die Brennstofftemperatur muss unter dem Schmelzpunkt von PuO_2 (2430 °C) bleiben, obwohl durch zahlreiche power-to-melt-Experimente nachgewiesen werden konnte, dass lokales Brennstoffschmelzen unter moderaten Überlastbedingungen nicht zu Stabdefekten führt,
- **kein Hüllrohrversagen**, weder durch Festkörperdruck des Brennstoffes (Schwellen) noch durch Gasinnendruck (Druckaufbau durch Spaltgasfreisetzung); d.h. sowohl die elastische als auch die Kriechdehnung der Hülle muss kleiner als 0,2 % sein, und auch kein Versagen durch chemische Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle. Hüllrohrversagen führt nur dann zu Konsequenzen, sobald radiologische Grenzwerte durch Spaltproduktfreisetzung oder größere Brennstoffverluste überschritten werden. Durch erfolgreichen Betrieb von defekten Brennstäben im KNK II-Reaktor und im Siloe-Reaktor konnte dies nachgewiesen werden.

Um mit Sicherheit die angegebenen Kriterien einhalten zu können, wurden folgende Auslegungsgrenzen eingeführt [1]:

- Zur Vermeidung von Brennstoffschmelzen wurde eine maximale lineare Stablängenleistung festgelegt, für den SNR 300 z. B. maximal 460 W/cm.
- Um die Hüllrohrintegrität zu bewahren, wurde eine maximale Hüllwandmittentemperatur festgelegt, nämlich 650 °C für den SNR 300.
- Im nichtstationären Betrieb sollten Leistungsrampen zur Vermeidung größerer mechanischer Wechselwirkung zwischen Hüllrohr und Brennstoff begrenzt werden.
- Der maximale Druck im Stabinnern wurde ebenfalls auf 70 bar bei Betriebstemperatur begrenzt. Dabei wurden 100% Spaltgasfreisetzung und Abbrandwerte von 10 at. % vorausgesetzt.

Am Beispiel der linearen Stablängenleistung ist in Abb 1.1.1.1 der Einfluss von Unsicherheiten bei den Auslegungsmethoden für das Betriebsverhalten dargestellt. Auch bei einer angenommenen Überlast der Stablängenleistung von 12 % werden mit einer Sicherheit von 99,9 % weder die Auslegungsgrenzen noch viel weniger Brennstoffschmelzen erreicht.

1.1.2 Materialspezifische Anforderungen

Berücksichtigt man die oben genannten sicherheitstechnischen und ökonomischen Anforderungen, bestehen daneben weitere physikalische und chemische Bedingungen für den Brennstoff, die für ein fehlerfreies Verhalten des Systems Brennstoff–Hülle eingehalten werden müssen. Als kritische Mechanismen, die zu einem eventuellen Stabversagen führen können, werden angesehen:

- Die mechanische Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle.
Sie wird hervorgerufen durch Festkörperschwellen des bestrahlten Brennstoffes. Die beeinflussenden Größen sind dabei Brennstoffdichte, Spaltweite und bestimmte Bestrahlungsparameter wie lineare Stablängenleistung, hoher Abbrand und auch chemische Reaktionen, deren Produkte zu einem hohen spezifischen Volumen führen. Aus diesem Grund beinhaltet die Auslegung freies verfügbares Volumen im Brennstab

durch Auswahl der Brennstoffdichte, der Brennstoffporosität und eines Spaltes zwischen Brennstoff und Hülle.

- Die chemische Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle.
Hierbei handelt es sich um einen oxidativen spaltproduktinduzierten Angriff auf der Hüllrohrinnenseite. Einflussgrößen sind hier vor allem das O/Me-Verhältnis und das Sauerstoffpotential im Brennstab, der Pu-Gehalt, die Brennstoffdichte und die Bestrahlungsbedingungen. Daraus resultieren die Forderung für den Einsatz von unterstöchiometrischem Brennstoff ($O/Me < 2,00$) und eine Begrenzung des Wassergehaltes im Brennstoff und Brennstab.
- Der Druckaufbau durch Spaltgasfreisetzung.
Die während der Bestrahlung freigesetzten flüchtigen Spaltprodukte können zu einem erheblichen Druckanstieg im Brennstab führen. Maßgeblich dafür sind die Spaltgasfreisetzung, der Ausgangsgasgehalt im Brennstab, die Brennstoffdichte, sowie Abbrand und Stablängenleistung. Eine Begrenzung des Druckaufbaus kann durch entsprechendes freies Volumen (Spaltgasplenum) berücksichtigt werden.

1.1.3 Spezifikationen

Ausgehend von diesen grundlegenden Kriterien wurden die jeweiligen Spezifikationen für Brennstoff und Brennstab der verschiedenen Bestrahlungsexperimente erstellt. Als Beispiel dafür sind die den Brennstoff betreffenden Seiten aus der für das Bestrahlungsexperiment SNR im Phénix-Reaktor geltenden Spezifikation als Anhang 1 beigefügt.

Eine wichtige Grundlage der Spezifikation war, da die Auslegungsgrenzen nur auf einer geringen Zahl an relevanten Bestrahlungsexperimenten basierten, dass die Herstellung des Brennstoffes und der Brennstäbe eng an die vorgegebenen Spezifikationswerte anzupassen war. Weiterhin war ein hoher Aufwand notwendig, um eine möglichst vollständige Dokumentation aller Werte zu erhalten, die Einfluss auf das operative Verhalten haben könnten [2, 3].

Literatur zu Anforderungen an den Brennstoff

- * [1] K. Kummerer, Brennstäbe der Schnellbrüter-Prototypreaktoren, Atomwirtschaft 12, (1972) 574-579
- * [2] K.R. Kummerer, G. Mühling, Fast Reactor Fuel Development in Germany: Irradiation Experience, J. Nucl. Mater. 171 (1990) 113-119
- [3] W.K. Biermann, K. Ehrlich, G. Mühling, in Intl. Proc. ASTM Symp.on Effects of Radiation on Materials, Boston, USA (1988)
- [4] P. Grasshoff, G. Patzer, H.-J. Heuvel, Ph. Dünner, Optimierung des Schnellbrüterbrennstoffes mit Hilfe eines Datenbanksystems zur Erfassung fertigungs- und betriebspezifischer Daten, J.Nucl.Mater. 106 (1982) 287

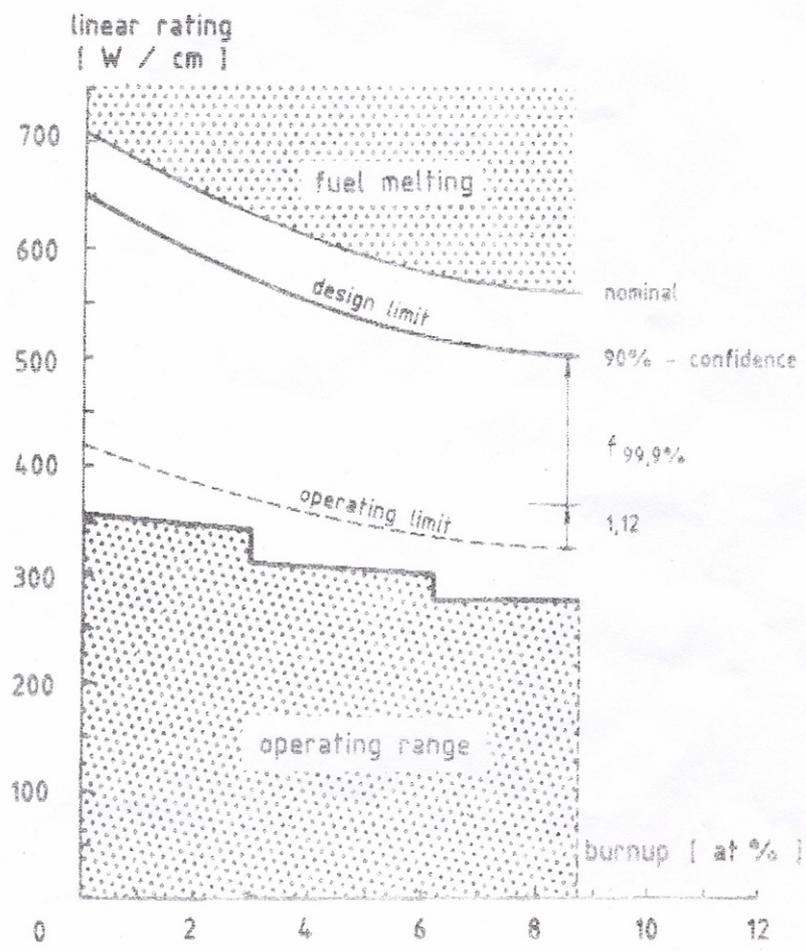


Abb. 1.1.1.1: Vergleich der berechneten Stablängenleistungen für die Bereiche Normalbetrieb und Brennstoffschmelzen im Erstkern des SNR 300

1.2 Herstellung von (U,Pu)-Mischoxiden mit niedriger Dichte (Typ Mk Ia)

1.2.1 Das SNEAK-Herstellungsverfahren

Die Herstellung von Mischoxiden mit Plutonium begann 1964 auf dem Gelände des Forschungszentrums Karlsruhe. Die neugegründete Firma ALKEM erhielt den Auftrag zur Verarbeitung von 175 kg Pu in Form von Mischoxidplättchen für die Schnelle Nullenergie-Anordnung Karlsruhe (SNEAK). In dieser Anlage sollten schnelle Kerne in variabler Größe, Geometrie und Zusammensetzung aufgebaut werden, um physikalische Daten wie kritische Massen, Kontrollstabwerte, Brutraten und vor allem Leistungskoeffizienten zu bestimmen. Im Gegensatz zu anderen „Nullenergieanlagen“ (MASURCA in Frankreich, ZPR in USA) wurde bei SNEAK die Pu-Komponente nicht in metallischer Form sondern als Mischoxid eingesetzt [1, 2, 3]. Dieser Auftrag an die Fa. ALKEM, der später auf die Verarbeitung von insgesamt 300 kg Pu erweitert wurde, war lange Zeit weltweit der größte nichtmilitärische Fertigungsauftrag für die Verarbeitung von Plutonium zu (U,Pu)-Mischoxid.

Bei diesen „SNEAK-Plättchen“ handelte es sich um kleine, quadratische Stahlschachteln (Werkstoffnummer 1.4301 und in folgenden Dimensionen: Breite 50,75 x 50,75 mm², Höhe 6,30 mm), gefüllt in quadratischer Anordnung mit 3 x 3 hochdicht gesinterten Oxidtabletten aus (U, Pu)O₂ mit 27 % Pu. Die Oxidtabletten waren 5 mm hoch und 16 mm quadratisch mit abgerundeten Ecken (siehe Abb. 1.2.1.1).

Die Fertigung der Keramikkörper erfolgte nach einem damals bei der Fa. NUKEM entwickelten Verfahren für UO₂-Brennstofftabletten für thermische Reaktoren. Die wesentlichen Verfahrensschritte waren dabei:

- Da UO₂ ex ADU nicht rieselfähig war, musste die Rieselfähigkeit durch „Aufbaugranulierung“, d.h. durch Zugabe von flüssigen Gleit- und Bindemitteln (z.B. Zinkstearat, Polyvinylalkohole) zum UO₂ erst hergestellt werden,
- Verpressen des getrockneten Granulates in einer mechanischen Pulverpresse,
- Entwachsen (Entfernung der zugesetzten organischen Stoffe) bei 600-800 °C,
- Sinterung in H₂-Atmosphäre (1 bar) bei 1650-1750 °C,

- Nachbearbeitung der Sintertabletten durch Schleifen zur Einhaltung der engen Durchmessertoleranz (10 μm).

Ausgehend von diesen grundlegenden Verfahrensschritten mussten die Änderungen eingeführt werden, die durch das Einbringen der Zweitkomponente PuO_2 erforderlich waren. Die ersten Vorversuche dazu wurden ebenfalls noch bei der Fa. NUKEM durchgeführt. Dabei wurde CeO_2 anstelle von PuO_2 verwendet. Als wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Verfahren stellten sich heraus:

- Bedingt durch die spezifischen Eigenschaften des Plutoniums (Radiotoxizität) mussten alle Verfahrensschritte des neuen Prozesses auf den Umgang und die Handhabung im Handschuhkasten angepasst werden. Durch den hohen Gehalt an Pu (27 Gew. %) war die in den einzelnen Handschuhkästen erlaubte Umgangsmenge aus Kritikalitätsgründen mengen- und volumenmäßig stark begrenzt. Dadurch musste die Fertigung chargenweise in Einzelschritten erfolgen, wobei z. B. die Größe des Mischers hinsichtlich Volumen und Füllmenge oder auch die maximale Beladung des Sinterofens streng begrenzt waren.
- Das PuO_2 -Ausgangspulver wurde in Blechdosen mit einem Inhalt von ca. 1,0 kg angeliefert. Da die für das spätere Sinterverhalten verantwortlichen Pulvereigenschaften (BET-Oberfläche, Korngröße und -größenverteilung, etc.) und die jeweiligen Isotopenzusammensetzungen (wichtig für die Einhaltung des streng limitierten Verhältnisses zwischen spaltbaren und nichtspaltbaren Anteilen) von Dose zu Dose stark schwankten, war es notwendig, eine Reihe von zusätzlichen Voruntersuchungen (Analysen, Sinter-tests, etc.) durchzuführen.
- Im Anschluss daran wurden die PuO_2 -Pulver abgesiebt ($< 45 \mu\text{m}$), größere Pulverteilchen im Mörser zerkleinert und nochmals gesiebt.
- Vor dem Granulierprozess mussten die beiden oxidischen Ausgangspulver (UO_2 und PuO_2) sorgfältig gemischt werden.
- Zum Granulieren wurden die benötigten Binde- und Gleitmittel in wässriger bzw. organischer Lösung zugegeben. Aus Kritikalitätsgründen (vollmoderiert) musste die Umgangsmenge auf ein Volumen von 2 Liter begrenzt werden, was die Zahl der Fertigungschargen stark erhöhte.
- Ebenfalls aus Sicherheitsgründen wurde die Sinterung unter reinem H_2 (wie bei UO_2) ersetzt durch ein Ar-6% H_2 -Gemisch.

- Da eine Nachbearbeitung der gesinterten Formkörper, wie sie durch Schleifen bei den Tabletten für thermische Reaktoren durchgeführt wird, wegen der speziellen Form der Plättchen nicht möglich war, mussten die geforderten engen Toleranzen für Höhe und Breite der Sinterkörper durch „Maßsintern“ eingehalten werden. Das wiederum bedeutete, dass kein automatisches Füllen der Preßmatrize möglich war, sondern die einzufüllende Pulvermenge wurde vorher in einer halbautomatischen Dosierwaage abgewogen und dann einzeln in die leere Pressmatrize eingefüllt, um eine möglichst konstante Pulvermenge pro Pressvorgang vorliegen zu haben. Nur mit dieser genauen Dosierung der Pulvermenge beim Pressen war es auch später möglich, reine PuO₂-Tabletten mit halber Höhe (2,5 mm) maßgerecht ohne Nachbearbeitung herzustellen.
- Ein ganz wesentlicher Punkt war zum damaligen Zeitpunkt die Entwicklung geeigneter Prüf- und Analysenverfahren zur Qualitätskontrolle. Ein Großteil der analytischen Verfahren wurde dabei im Institut für Radiochemie erprobt und ausgearbeitet [4].

Da es sich bei SNEAK um ein neutronenphysikalisches Experiment handelte, enthielten die Anforderungen an die Mischoxid-Keramik spezielle Punkte, die bei der Herstellung von Brennstoffen für Reaktoren keine bzw. nur eine untergeordnete Rolle spielten (dafür waren einige Anforderungen entfallen, die auf der anderen Seite wichtig sind für das Verhalten des Brennstoffes unter Bestrahlung, wie z.B. Brennstoffschwellen, Wärmeleitfähigkeit, mechanische und chemische Wechselwirkung, usw.).

So war das Verhältnis zwischen spaltbaren und nicht spaltbaren Isotopen sehr eng spezifiziert, das dazu führte, dass keine Vermischung von Tabletten verschiedener Sinterchargen möglich war, was wiederum zu beträchtlich hohen Ausschussraten führte. Ebenfalls war die maximale Größe erkennbarer Pu-Teilchen im α -Autoradiogramm ursprünglich auf 100 μm festgelegt, die dann im Verlauf der Fertigung auf 50 μm reduziert wurde. Um diese Forderung einhalten zu können, war es notwendig, die PuO₂-Ausgangspulver vor dem Mischen sehr fein zu sieben (< 45 μm).

Zusammenfassung:

- Die erfolgreiche Fertigung der Plättchen zeigte, dass es möglich war, Verfahren und Apparaturen, die im Uranbetrieb entwickelt und erprobt wurden, an die Bedingungen der Pu-Handhabung im Handschuhkasten anzupassen. Diese Erfahrung bildete die Grundlage, dass auch bei den nachfolgenden Fertigungen die Verfahrensentwicklung zuerst mit Uran erprobt und durchgeführt und anschließend auf Pu-Bedingungen übertragen wurde (siehe Kap.1.2.2).
- Die in den Spezifikationen geforderten Werte konnten eingehalten werden. Problematisch war zum damaligen Zeitpunkt die Bestimmung der Pu-Homogenität und der maximalen Pu-Teilchengröße. Mit dem zum Nachweis angewendeten Verfahren der α -Autoradiographie war es nicht möglich, die Größe dicht nebeneinander liegender Pu-Pulverteilchen exakt zu bestimmen. Dies führte dazu, dass die tolerierbare Teilchengröße deutlich verkleinert werden musste, da eine genauere Meßmethode (z.B. Mikrosonde) noch nicht zur Verfügung stand.
- Insgesamt wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren im Zeitraum 1965-1968 ca. 3000 Schachteln mit 416 kg Plutonium hergestellt. Darin enthalten waren ca. 750 Schachteln, bei denen die Höhe der eingefüllten Brennstofftabletten nur 2,5 mm betrug.

Literatur zur Herstellung von SNEAK-Plättchen

- [1] P. Engelmann, W. Bickerl, U. Daeunert, F.W.A. Habermann, P.L. Velze, H. Van Walze, G. Wittek, Construction and experimental equipment of the Karlsruhe Fast Critical Facility, SNEAK, Bericht KFK-471 (1966)
- [2] P. Engelmann, R. Boehme, G. Bruhn, R. Durans-Smet, W.K. Foell, F.W.A. Habermann, R. Schroeder, D. Wintzer, Initial experiments in the Karlsruhe Fast Critical Facility, SNEAK, Bericht KFK-472 (1966)
- [3] P. Engelmann, Physikalische Aufgaben der Schnellen Null-Energie-Anordnung Karlsruhe, SNEAK, Atomwirtschaft 12 (1967) 186-190
- [4] E. Mainka, W.Coerdt, W. König, H.G. Müller, Entwicklungsstand chemisch-analytischer Kernbrennstoffuntersuchungen, J. Nucl. Mater. 81 (1979) 193

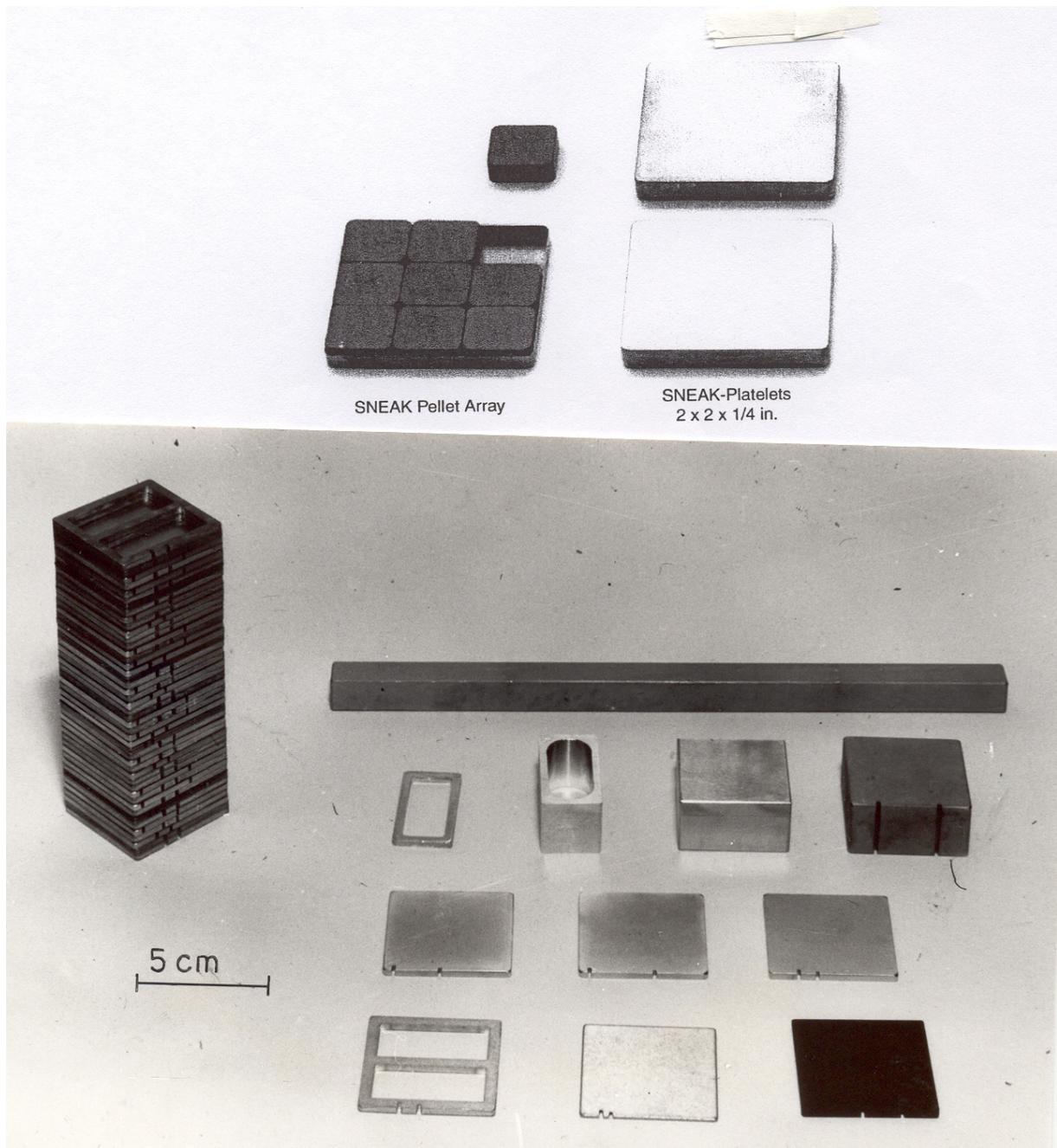


Abb.1.1.2.1

oben: SNEAK-Schachteln mit $(U,Pu)O_2$ -Tabletten

unten: Verschiedene Schachtelformen für die SNEAK-Anordnung

1.2.2 Das Standard-Herstellungsverfahren

Nach Abschluss der SNEAK-Fertigung begannen bei der Fa. ALKEM die ersten Vorversuche zur Herstellung von Sintertabletten aus $(U,Pu)O_2$ für Bestrahlungsexperimente. Grundlage war, wie schon im Falle der SNEAK-Fertigung, das bei der Fa. NUKEM entwickelte und dort schon seit längerem eingesetzte Verfahren zur Tablettenherstellung für thermische Reaktoren.

Gegenüber SNEAK hatte sich aber inzwischen die Herstellung der einen Ausgangskomponente UO_2 geändert. Wie fast sämtliche Hersteller weltweit hatte auch die NUKEM seit Mitte der 60er Jahre die Herstellung von UO_2 aus ADU (Ammoniumdiuranat) aufgegeben und ein neues Verfahren zur Herstellung entwickelt. Bei diesem neuen Ausgangsprodukt AUC (Ammoniumuranylcarbonat) handelt es sich im Gegensatz zum ADU um ein Fällungsprodukt mit definierter chemischer Zusammensetzung und Kristallstruktur. Durch Reduktion mit H_2 bei Temperaturen von 550-650 °C im Wirbelbettofen entsteht daraus ein frei fließendes, stöchiometrisches UO_2 -Pulver (O/U-Wert = 2,00), das ohne jegliche Vorbehandlung (wie Granulation, Sieben etc.) zu den gewünschten Pressdichten (ca. 55-65 % theor. Dichte) in den verwendeten Pulverpressen verpresst werden kann [1]. In Abb. 1.2.2.1 ist schematisch die Herstellung von UO_2 aus AUC dargestellt.

Plutonium wurde bei ALKEM fast ausschließlich als PuO_2 -Pulver angeliefert. Diese Pulver wurden durch Oxalatfällung aus $Pu(NO_3)_4$ -Lösungen und anschließende Kalzination bei Temperaturen um 500-600 °C in den jeweiligen Aufarbeitungsanlagen (USA, Frankreich) hergestellt. Für die ersten Bestrahlungsexperimente des PSB-Projektes (z. B. SNEAK, DFR, Rapsodie) stammten die Pu-Pulver aus Material-Testreaktoren der USA und hatten einen sehr hohen Anteil am spaltbaren Isotop Pu-239 (typischer Gehalt an Pu-239 > 90%, an Pu-240 \approx 7 %, und an Pu-241 <1 %). Die später aus Frankreich (La Hague) nach Abtrennung gelieferten Pulver stammten entweder aus aufgearbeiteten Brennelementen von Magnox-Reaktoren (typische Analyse für Pu-239 \approx 70 %, für Pu-240 \approx 2 5 %, für Pu-241 >1 %) oder später von LWR-Reaktoren (typische Analyse für Pu-239 > 60-65 %, für Pu-240 \approx 25-30 % und für Pu-241 \approx 4 %).

Während des Betriebes der WAK-Karlsruhe wurden einige bestrahlte Brennelemente aus verschiedenen deutschen LWR-Reaktoren dort aufgearbeitet und das abgetrennte Pu direkt als $Pu(NO_3)_4$ -Lösung in speziellen Transportbehältern von Karlsruhe zur ALKEM transportiert.

Anfänglich wurde dort das PuO₂-Pulver aus dem Nitrat durch Oxalatfällung und anschließende Kalzination hergestellt. Nach der Entwicklung des AUPuC-Verfahrens (s. Kap. 1.6.3 dieses Berichtes) wurde das angelieferte Pu-Nitrat direkt zum Mischoxid umgewandelt.

Die neue Herstellungsvariante für die Mischoxidtabletten bestand im wesentlichen aus folgenden Verfahrensschritten:

Die beiden oxidischen Ausgangspulver UO₂ ex AUC und PuO₂ wurden trocken gemischt, und die resultierende Pulvermischung besaß noch genügend Fließfähigkeit, um direkt und ohne jegliche Zugabe von Gleit- oder Bindemitteln nur durch Ölschmierung der Pressmatrize verpresst zu werden. Anschließend wurden die Presslinge direkt unter Ar/6 % H₂ bei 1650 – 1700 °C und einer Haltezeit von ca. zwei Stunden anfänglich in einem Mo-beheizten Topf-ofen und später in einem kontinuierlichen Durchstoßofen gesintert.

Durch den Verzicht auf den Granulierungsschritt beim neuen Standardverfahren entfiel auch die vor dem Sintern notwendige Entfernung der beim Granulieren zugesetzten organischen Verbindungen (Entwachsen), und das Verfahren vereinfachte sich wesentlich, wie die Gegenüberstellung der Fließschemata der SNEAK-Fertigung (mit ADU) und des neuen Standard-Verfahrens (mit AUC) deutlich macht (Abb. 1.2.2.2).

Das geschilderte Verfahren zeichnete sich daher durch eine sehr geringe Anzahl an benötigten Verfahrensschritten aus, was aus ökonomischen und auch aus sicherheitstechnischen Gründen (Strahlendosisaspekte) besonders für die Mischoxidherstellung für wichtig erachtet wurde.

Nach diesem sog. Standardverfahren wurde im Zeitraum zwischen 1968 und 1977 eine große Anzahl von verschiedenen Mischoxiden für Bestrahlungsexperimente gefertigt und für Parameterstudien des PSB-Projektes zunächst in den Reaktoren FR2 und BR2 bestrahlt. Die Mk Ia-Bündelbestrahlungen dieses Brennstofftyps in den Reaktoren DFR und Rapsodie waren grundlegend für die Bestätigung des Mk Ia-Konzeptes und für später erfolgte Fertigungen der Brennstoffe und Brennstäbe zu verschiedenen Bestrahlungsvorhaben des Projektes.

Die Herstellung des Brennstoffes und der Brennstäbe für den Erstkern des Reaktors KNK II erfolgte ebenfalls nach diesem Verfahren, wobei einige KNK-spezifische Änderungen zu berücksichtigen waren.

- Aus reaktorphysikalischen Gründen war eine sehr hohe Anreicherung der UO_2 -Komponente (83 % U-235) erforderlich. Dadurch musste peroxidgefälltes UO_2 -Pulver anstelle von UO_2 ex AUC verwendet werden (s. unten).
- Der als Gutachter eingesetzte TÜV verlangte die Erstellung qualitätsgesicherter Spezifikations- und Fertigungsunterlagen, was zu sehr erheblichem Mehraufwand an Personal, Zeit und Kosten führte.

Insgesamt wurden für die erste KNK II-Kernladung 1800 Brennstäbe (enthaltend 183 kg Mischoxid) hergestellt, die bei einer Stablängenleistung von 400-450 W/cm einen Abbrand von 100000 MWd/t M erreichten. Ein in den zweiten Kern der KNK II eingesetztes und dort weiterbestrahltes Erstkernelement erreichte einen Spitzenabbrand von 18,6 at.% und bestätigte damit den für den SNR 300 vorgesehenen Zielabbrand (s. Kap.1.5.3).

In Abb. 1.2.2.3 sind ein keramographisches Schliffbild und eine α -Autoradiographie und in Abb. 1.2.2.4 ein mit der Mikrosonde erstelltes Konzentrationsprofil einer unbestrahlten Mk-Ia Mischoxidtablette (aus der KNK-Erstkernfertigung) wiedergegeben. In der α -Autoradiographie treten deutlich die diskreten UO_2 - und PuO_2 -Zonen hervor, ein Zeichen dafür, dass bei diesem Brennstofftyp nahezu keine Mischkristallbildung der eingesetzten Oxide vor der Bestrahlung stattfindet. Die geforderte Homogenität der Plutoniumverteilung wird jedoch entsprechend der vorgegebenen Spezifikation eingehalten. Das Mikrosonden-Profil dagegen zeigt starke Unregelmäßigkeiten und Konzentrationsschwankungen im Gehalt der beiden Elemente.

Wie bei KNK II/1 wurde auch der Brennstoff für den ersten Kern des SNR 300 nach dem Standard-Verfahren gefertigt. Auch hier trat eine Reihe von spezifischen Problemen auf, die großen Einfluss auf den Verlauf der Fertigung hatten [2].

- Das Hauptproblem war die Einhaltung der niedrig spezifizierten Tablettendichte von 86,5 % th. D. Dazu musste das Fertigungsverfahren in aufwendigen Vorversuchen ausgearbeitet und erprobt werden (siehe unten: Allgemeine Fertigungsprobleme für Mk Ia-Brennstoffe).
- Im Verlauf der Herstellung der Tabletten für das Erstcore des SNR 300 änderte sich sehr stark das Isotopenverhältnis des angelieferten PuO_2 -Pulvers. Während anfänglich PuO_2

aus aufgearbeiteten Magnox-Elementen zur Verfügung stand, musste später PuO₂ aus der Aufarbeitung von LWR-Hochabbrandelementen verarbeitet werden. Da im Brennstoff aber nur der spaltbare Pu-Anteil festgelegt war, erhöhte sich dadurch der Gesamtgehalt an Pu im Mischoxid von ursprünglich 27 Gew.% auf maximal 40,5 Gew.% Pu/(U+Pu) und gleichzeitig die Wärmeentwicklung der Pulver von 4 W/kg auf 12 W/kg Pu.

- Diese unterschiedliche Herkunft der Ausgangspulver beeinflusste einmal das jeweilige Sinterverhalten der Mischoxide und zum anderen führte die starke Wärmeentwicklung zusätzlich zu einer schwer zu kontrollierenden O/Me-Verschiebung zu höheren Werten bei Lagerung der gesinterten Tabletten im Handschuhkasten.
- Die zu Beginn der Fertigung definierten Auslegungsgrenzen basierten nur auf wenigen Bestrahlungsexperimenten. Daher musste diese geringe Kenntnis durch besondere Sorgfalt bei Einhaltung der Spezifikationen und durch erhebliche Anstrengungen bei der Dokumentation aller Einflussgrößen ausgeglichen werden, um eventuell auftretende Unregelmäßigkeiten bei der Bestrahlung später erklären zu können.

Für den ersten Kern des SNR 300-Reaktors wurden insgesamt 20418 Brennstäbe, die ca. 800 kg Pu enthielten, nach diesem Standard-Verfahren gefertigt, die aber nicht mehr in den Reaktor eingesetzt und bestrahlt werden konnten, da die Arbeiten am SNR 300 aus politischen Gründen vorzeitig eingestellt wurden.

Im Zeitraum zwischen 1964–1966 wurde im Forschungszentrum Karlsruhe das sog. Prototyp-Labor (PTL) aufgebaut, in welchem ebenfalls Arbeiten zur Herstellung von Pu-haltigen Mischoxiden durchgeführt wurden. Die Leitung des Labors wurde ursprünglich von drei verschiedenen Institutionen wahrgenommen. Seitens des Forschungszentrums vom Institut für Radiochemie, von der Fa. ALKEM und vom Institut für Transurane, welches sich aber bereits nach sehr kurzer Zeit aus dem Vorhaben zurückzog. In diesem Labor wurden teilweise parallel mit der Fa. ALKEM, teilweise getrennt davon, verschiedenartige Mischoxidbrennstoffe vom Typ Mk Ia für einige PSB-Bestrahlungsvorhaben in den Reaktoren FR2 und BR2 hergestellt. Dabei erfolgte die Fertigung der Mischoxid-Proben ebenfalls nach dem oben genannten Standard-Verfahren.

Allgemeine Fertigungsprobleme für Mk Ia-Brennstoffe

a) Niedrige Brennstoffdichte

In den Spezifikationen aller Experimente mit Brennstoffen vom Typ Mk Ia war die Sinterdichte des Oxidbrennstoffes mit $9,3\text{--}9,5\text{ g/cm}^3$ entsprechend 85–87 % der theoretischen Dichte festgelegt. Diese niedrige Dichte resultierte aus den hohen Anforderungen an die Brüter-Brennstäbe für den ersten Kern des SNR 300 (Zielabbrand von 90000 MWd/t und spezifische Stablängenleistung von 360 W/cm). Um auch noch bei Bestrahlungsende einen Festkörperdruck des schwellenden Brennstoffes auf die Hülle zu vermeiden, wurde gemäß den bei der Konzeptfestlegung damals gültigen Kriechgesetzen und dem zu erwartenden Brennstoffschwellen ein Leervolumenanteil im Brennstoff von 13,5 %, d.h. eine Pelletdichte von 86,5 % theoretischer Dichte benötigt.

Für die Herstellung des Oxidbrennstoffes bedeutete die Einhaltung einer so niedrig spezifizierten Sinterdichte einen erheblichen Entwicklungsaufwand. Die Verarbeitungseigenschaften des UO_2/PuO_2 -Gemisches wurden wesentlich von den Eigenschaften des dominierenden UO_2 -Anteils bestimmt. Da dieses UO_2 -Pulver ursprünglich für die Herstellung von hochdichten Sintertabletten für thermische Reaktoren vorgesehen und dementsprechend gefertigt war, sinterten die hergestellten UO_2 - PuO_2 -Pulvergemische anfänglich zu sehr hohen Enddichten.

Prinzipiell existieren mehrere Möglichkeiten zur Herstellung von Sinterkörpern mit der gewünschten niedrigen Dichte [3]: Am einfachsten erscheint es, die geforderte, niedrige Dichte durch eine Sinterung bei niedrigen Temperaturen zu erzielen. Da aber die so hergestellten Tabletten sowohl bei einer erneuten Temperaturbehandlung als auch unter Bestrahlungsbedingungen ihre Poren- und Kornstrukturen und auch ihre Dichte durch „Nachsintern“ stark ändern, kommt dieses Verfahren für die Herstellung nicht infrage.

Ebenfalls relativ einfach erscheint die Verwendung eines UO_2 -Pulvers als Ausgangsmaterial, das bereits eine verminderte Sinterfähigkeit aufweist. Die reproduzierbare Herstellung eines „schlecht sinternden“ Pulvers bereitet aber technisch sehr große Schwierigkeiten. So wird die Sinterfähigkeit des Ausgangspulvers durch die Parameter bei der Fällung aus den Ausgangslösungen und durch die sich anschließende Temperaturbehandlung des ausgefällten Zwischenproduktes stark beeinflusst.

„Schlecht sinterfähige“ Pulver können auch durch Vorpressen, Vorsintern, Zerkleinern und Mahlen hergestellt werden. Verfahren dieser Art wurden vor allem in den USA in den 60er Jahren entwickelt (NUMEC, General Electric). Vorteil dieser Verfahren ist es, dass die Mischkristallbildung zwischen den beiden Oxidkomponenten bereits durch Vorsintern eingeleitet wird, so dass im fertigen Sinterkörper eine gute Endhomogenität erreicht werden kann. Nachteilig ist, dass diese Verfahren zusätzlich eine separate Kompaktier-, Sinter- und Zerkleinerungslinie erfordern.

Andere Methoden gehen vom sinterfähigen UO_2 -Pulver aus. Das Sintervermögen wird dabei durch Zugabe von nicht sinterfähigen Komponenten herabgesetzt, die den entsprechenden Porenanteil im keramischen Körper erzeugen. So lässt sich die Sinteraktivität durch Beimengungen von gemahlenem Sinterschrott zum UO_2 deutlich herabsetzen. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen auf der Hand. Einmal fällt bei jedem Herstellungsverfahren Schrott an, so auch bei der Herstellung von Mischoxid, zum anderen müssen Plutonium-Rückstände in jedem Falle aufgearbeitet werden. Von der Fa. Belgonucléaire wurde dieses Verfahren für die Herstellung des belgischen Brennstoffanteils im SNR 300-Erstkern ausgewählt.

Sehr ähnlich ist eine weitere Methode, bei welcher zum sinterfähigen Pulver porenbildende Substanzen zugegeben werden (bewährt haben sich U_3O_8 , unkalziniertes AUC oder organische Substanzen, wie Zinkstearat oder Oxalsäurediamid), die sich bereits bei niedrigen Temperaturen ($< 500\text{ °C}$) zersetzen und daher mit dem Sintergas ausgetrieben werden.

Nach zahlreichen Untersuchungen, die bei der Fa. NUKEM mit reinem UO_2 und bei der Fa. ALKEM mit $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ durchgeführt wurden, erfolgte die endgültige Verfahrensauswahl [4]. Die Zugabe von Rücklaufpulver (Mischung aus Grünlingsschrott und oxidiertem Sinterschrott) sowie einem Anteil von unkalziniertem AUC als Porenbildner wurde danach festgelegt. Erst mit dieser neu entwickelten Verfahrensvariante war es möglich, die Dichtespezifikationen für die meisten PSB-Bestrahlungsvorhaben reproduzierbar einzuhalten.

Ein weiteres Problem ergab sich dadurch, dass UO_2 mit hoher U-235-Anreicherung bei einer Reihe von Bestrahlungsexperimenten benötigt wurde, so z.B. für alle Elemente des KNK II-Reaktors. Angereicherte UO_2 - Pulver konnten aber aus apparativen Gründen nicht aus AUC hergestellt werden (die bei der Firma NUKEM/RBU vorhandenen Einrichtungen waren nur

bis zu einer U-235 Anreicherung von maximal 5 % genehmigt), sondern mussten in einer separaten Fällungslinie, die für höhere U-235 Anreicherungen ausgelegt war, als Peroxid ($\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) batchweise ausgefällt und anschließend zum UO_2 kalziniert werden. Um auch mit diesem Ausgangspulver die geforderte niedrige Sinterdichte einhalten zu können, war es notwendig, die Sinteraktivität des peroxidgefällten UO_2 -Pulvers durch eine thermische Vorbehandlung bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ herabzusetzen. Anschließend wurden auch ähnliche Untersuchungen wie oben beschrieben mit diesem Ausgangspulver durchgeführt, um die entsprechenden Anteile von Schrott und Porenbildner (AUC) festlegen zu können [5].

b) O/Me-Verhältnis

Als Wert für das Sauerstoff-zu-Metall-Verhältnis im SBR-Brennstoff enthielten die Spezifikationen für gesinterte Mischoxide mit höheren Gehalten an Pu im Allgemeinen

$$\text{O/Me} = 1,96.$$

Das jeweilige O/Me-Verhältnis im gesinterten Mischoxid beeinflusst stark wichtige physikalische und chemische Eigenschaften des Brennstoffes, wie Schmelzpunkt, Wärmeleitfähigkeit, Dichte, Gitterkonstante, Sauerstoffpotential, usw. Vor allem die Herabsetzung des Sauerstoffpotentials durch eine niedrigere Ausgangstöchiometrie im Mischoxid, die eine wesentliche Rolle bei der Reaktion zwischen Brennstoff und Hüllrohr spielt, war der Anlass für die Definition eines unterstöchiometrischen ($\text{O/Me} < 2,00$) Sauerstoff/Metall-Verhältnisses.

Die Herstellung eines unterstöchiometrischen Brennstoffes ist für Mischoxide mit höheren Pu-Anteilen nicht schwierig, da unter den üblichen Sinterbedingungen ($1600\text{-}1700\text{ }^\circ\text{C}$, Ar- oder N_2/H_2 -Gas) Pu^{IV} zu Pu^{III} reduziert wird, wobei die Einhaltung eines definierten Feuchtegehaltes im Sinterofen zur Einstellung des gewünschten O/Me-Wertes verwendet werden kann.

Das Problem bei der Herstellung entstand erst bei Lagerung dieser Brennstofftabletten in den Handschuhkästen und deren Weiterverarbeitung (Einfüllen der Tablettensäulen in die Hüllrohre). Da ein definierter H_2O -Gehalt in den Tabletten und im Füllgas spezifiziert war, wurden üblicherweise die Sintertabletten vor dem Einfüllen im Vakuum getrocknet. Bei den niedrigdichten Tabletten mit einem Wassergehalt von ca. 100 ppm erfolgte im Verlauf der Trocknung eine Aufoxidation, so dass der O/Me- Wert der ursprünglich unterstöchio-

metrischen Tabletten vor dem Einfüllen in die Hüllrohre auf 1,99-2,00 wieder anstieg. Ebenso zeigte sich, dass auch bereits bei längerer Lagerung der gesinterten Tabletten in normaler Handschuhkasten-Atmosphäre ein ähnlicher Anstieg des O/Me-Wertes erfolgte.

Ein zusätzliches Problem stellte sich während der Fertigung des Brennstoffes für den SNR 300-Erstkern ein. Da das zur Verfügung stehende Plutonium höhere Anteile an Pu-238 und Am-241 enthielt und daraus eine höhere Wärmeerzeugung (12 W/kg statt 6 W/kg wie vorgesehen) resultierte, beschleunigte sich die Aufoxidation in Abhängigkeit von der Temperatur des Brennstoffes zusätzlich.

Um beide Effekte auszuschließen wurden Trocknungs- und Lagerversuche durchgeführt. So wurden gesinterte Tabletten nicht mehr frei im Handschuhkasten, sondern nur noch in evakuierten Behältern möglichst unter Inertgas gelagert. Für die Trocknung vor dem Einfüllen in die Hüllrohre wurde ein Verfahren unter strömendem Reinststickstoff bei 70 °C angewendet, bei welchem keine Aufoxidation gefunden wurde.

c) Gehalt an Verunreinigungen

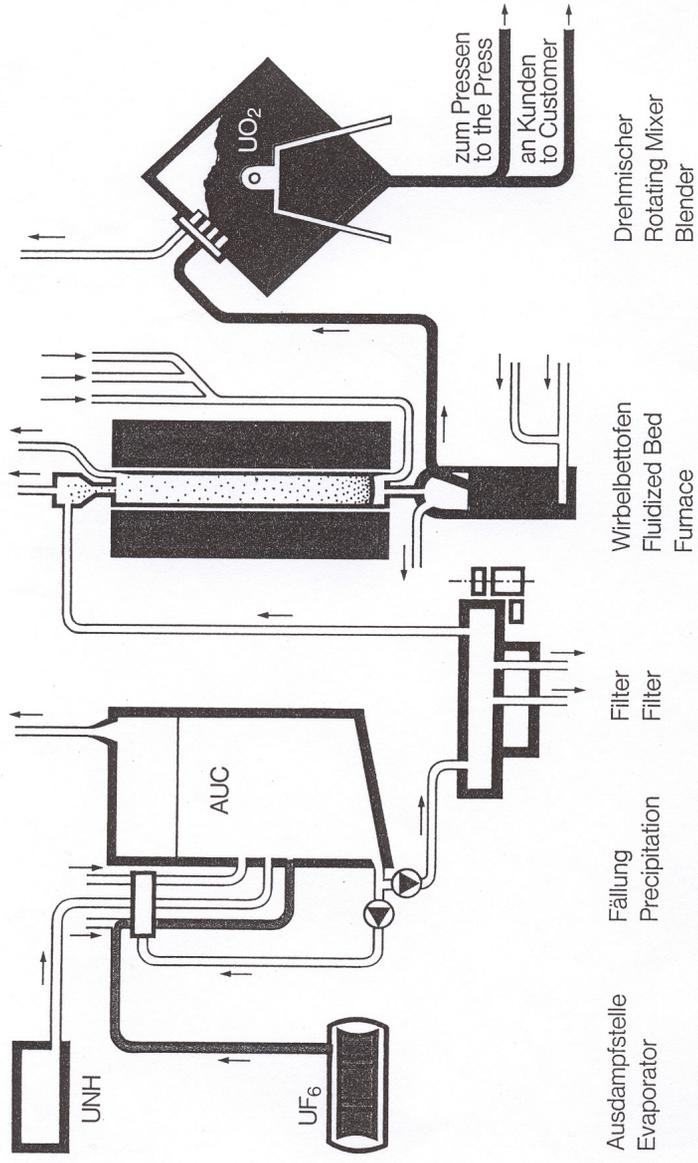
Verunreinigungen im Brennstoff können sowohl die Neutronenökonomie des Reaktors als auch den Ablauf chemischer Reaktionen wie z. B. die Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle beeinflussen. Während in Anlehnung an die Spezifikationen von LWR-Brennstoffen der Gehalt einer großen Zahl an metallischen und nicht-metallischen Elementen im Mischoxid-Brennstoff anfänglich streng limitiert war, wurden die Anforderungen an die Reinheit des Brennstoffes inzwischen wesentlich reduziert. Im Gegensatz zum thermischen Reaktor spielt der parasitäre Neutroneneinfang (und damit die Beeinflussung der Neutronenökonomie) durch die Verunreinigungen im Brennstoff beim schnellen Reaktor wegen der viel kleineren Wirkungsquerschnitte keine große Rolle. Als ausreichend hatte es sich bei allen Herstellungskampagnen gezeigt, den Gesamtgehalt an Verunreinigungen zu bestimmen. Daneben können einige sog. "Leitelemente" wie Al, Co, Mo, Ni und Si (hauptsächlich um die eventuelle Aufnahme bestimmter Elemente während der Fertigung zu überwachen) und das Element Bor spezifiziert und analysiert werden.

Für die Hüllinnenkorrosion sind praktisch nur die Elemente der Halogengruppe, Wasser(dampf) und der Wasserstoff von Bedeutung. Die freien Halogene sind gegenüber den

rostfreien Stählen stark korrosiv [6], aber eben nur in Gegenwart von Wasser. Seitens der Fertigung traten gewisse Schwierigkeiten dadurch auf, dass bei einem Kontakt zwischen Brennstoff und halogenhaltigen Kunststoffen (z.B. bei Lagerung der Brennstofftabletten in PVC-Behältern) Abrieb entsteht, aus dem durch Radiolyse Halogene oder Halogenwasserstoffe erzeugt werden. Diese Stoffe können vom Brennstoff aufgenommen und anschließend bei Bestrahlung wieder freigesetzt werden und können dann mit dem Hüllmaterial reagieren [7]. Deshalb musste für alle Fertigungs- und Lagerschritte die Eliminierung von halogenhaltigen Kunststoffen gewährleistet werden (s. Kap.1.5.1, Experiment DFR 455).

Literatur zum Standard-Herstellungsverfahren

- [1] H. Assmann, M. Becker, Technology of UO₂ Fuel Fabrication by the AUC-Powder-Process, European Nuclear Conference, May 6-11, Hamburg (1979)
- [2] W. K. Biermann, H.J. Heuvel, S. Pilate, Y. Vanderborck, E. Pelckmans, G. Vanhellemont, H. Roepenack, W. Stoll, Fabrication of fuel elements. Interplay between typical SNR Mk Ia specifications and the fuel element fabrication, Nuclear Technology 78 (1987) 278-283
- * [3] H. Assmann, H. Kroll, H. Roepenack, Preparation and properties of lower density UO₂ pellets, AED-CONF-71-100-27, Mai 1971
- [4] G. Mühling, R. Löb, H. Kroll, Verfahrensentwicklung für die Herstellung von UO₂ / PuO₂-Tabletten niedriger Dichte, ALKEM-PuT-8 (1968)
- [5] G. Mühling, F. Hille, Entwicklung und Herstellung von Brennstäben und Brennstoffen für Bestrahlungen, ALKEM-Bericht 662/1/207193 (1969)
- * [6] O. Götzmann, H.J. Heuvel, Einfluss von Verunreinigungen auf die Hüllinnenkorrosion von stahlumhüllten oxidischen Brennstäben, J. Nucl. Mater. 81 (1979) 231-239
- * [7] O. Götzmann, Die Bedeutung der Brennstoff-Verunreinigungen für das Brennstabverhalten, J. Nucl. Mater. 106 (1982) 301-308



UO₂ ex-AUC Konversion
UO₂ ex-AUC Conversion Process

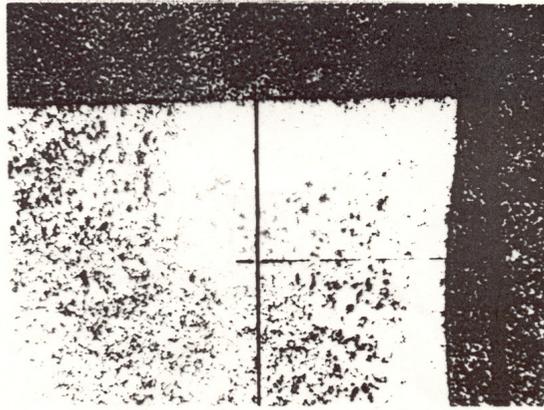
Abb.1.2.2.1: Herstellung von UO₂-Pulver aus AUC

<u>SNEAK-Verfahren</u>		<u>Standard-Verfahren</u>	
UO ₂ -Pulver	PuO ₂ -Pulver	UO ₂ -Pulver	PuO ₂ -Pulver
Sieben			
Mischen		Mischen	
Granulieren			
Trocknen			
Dosieren			
Pressen		Pressen	
Sintern		Sintern	
		Schleifen	

Abb. 1.2.2.2: Vergleich der Fertigungsschritte beim SNEAK- und Standard-Verfahren

KNK II/2, Los 1978

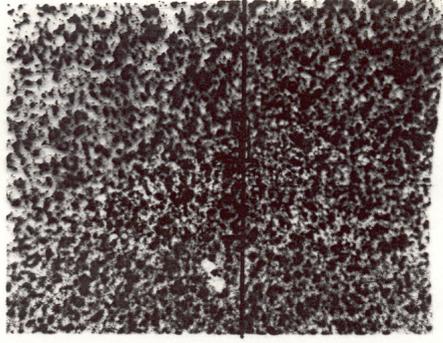
Richtung des U-Pu-Profiles



Gefüge 1mm



Gefüge-Detail 250µm

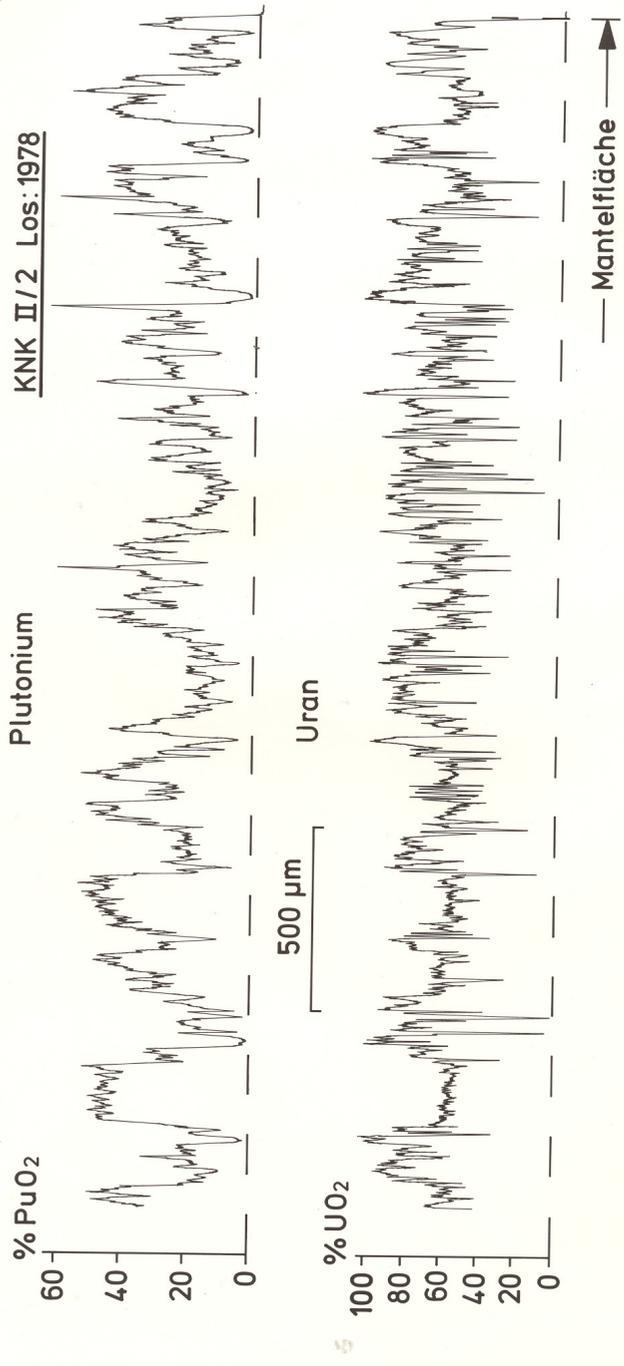


α - Autoradiographie 1mm



Microstructure, α-autoradiography of a $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2-x}$ pellet (88% T.D.) manufactured by "Dry Standard" procedure

Abb. 1.2.2.3: Keramographie und Autoradiographie einer unbestrahlten Mischoxidtablette hergestellt nach dem Standardverfahren



KJK

U- und Pu-Verteilung in einer $\text{U}_{0,75}\text{Pu}_{0,25}\text{O}_{2-x}$ -SNR-Brennstofftablette
hergestellt aus UO_2 , PuO_2 und RVP

Abb. 1.2.2.4: U-Pu-Verteilungen in einer unbestrahlten Mischoxidtablette mit niedriger Dichte, hergestellt nach dem Standardverfahren

1.2.3 Herstellung von Brennstäben durch Vibrationsverdichtung

Schon seit Anfang der 60er Jahre wurden an verschiedenen Stellen und Institutionen Arbeiten zur Entwicklung eines Verfahrens zur Brennstabherstellung durch Vibrationsverdichtung durchgeführt. Dies sowohl mit reinem UO_2 als auch mit $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Brennstoffen. Das Interesse an diesem Verfahren ist darin begründet, dass eine geringere Zahl an Fertigungsschritten im Vergleich zur Tablettenherstellung benötigt werden und diese Schritte außerordentlich gut geeignet für eine Automatisierung sind (ein Argument, das besonders für die Pu-Technologie wichtig war und große Vorteile versprach).

Basis dieses Prozesses ist die Verdichtung einer Pulverschüttung im Innern des Hüllrohres durch axiale Vibrationskräfte. Am einfachsten gelingt die Verdichtung mit einer Mischung aus verschiedenen Fraktionen kugelförmiger Teile. Derartige kugelförmige Partikel können entweder durch Schmelzen von keramischen Ausgangspulvern im Lichtbogen oder durch einen Sol-Gel-Fällungsprozess hergestellt werden. Im Falle nicht kugelförmiger Partikel werden entweder nur geringere Enddichten erreicht und die axialen Dichteschwankungen im Hüllrohr werden größer, oder es werden wesentlich stärkere Vibrationskräfte benötigt.

Das allgemeine Verfahrensschema besteht aus folgenden Fertigungsschritten:

- Herstellung der Ausgangspartikel bzw. Ausgangs-Pulvermischungen,
- Auswahl geeigneter Siebfraktionen (je nach Verfahren 3-5 Fraktionen),
- Einfüllen der Fraktionen in den Brennstab und Verdichtung unter Vibration,
- Nachverdichtung zur spezifizierten Enddichte durch verstärkte Vibration.

Der Hauptunterschied zwischen den verschiedenen Verfahrensvarianten liegt nur beim ersten Verfahrensschritt, der Herstellung geeigneter Ausgangsmaterialien. Die folgenden Schritte, wie Sieben, Einfüllen und Verdichten sind bei allen Verfahren sehr ähnlich.

Die Arbeiten zur Vibrationsverdichtung in Karlsruhe begannen 1967 im Prototyp-Labor (PTL) des Forschungszentrums. Dort wurden für verschiedene Bestrahlungsexperimente im FR2-Reaktor (z.B. für das Experiment Vg. 4b) einige Brennstäbe mit einvibriertem Mischoxidbrennstoff hergestellt. Ausgangsprodukt für die Vibrationsverdichtung waren Pulver-

fraktionen, die sehr aufwändig durch Pressen, Brechen, Fraktionieren, Abrunden und anschließendes Sintern (1700 °C, Ar-5% H₂) hergestellt wurden [1]).

Gleichzeitig wurden bei der Fa. ALKEM Arbeiten zur Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung geschmolzener UO₂-PuO₂-Partikel begonnen. Man erwartete durch die höhere Materialdichte der geschmolzenen Partikelfraktionen eine leichtere Erzielung höherer Enddichten, auch für den Fall der dünnen Brüterstäbe mit 6,0 mm Durchmesser. Ab 1968 wurden die Arbeiten zur Vibrationsverdichtung in Zusammenarbeit zwischen der Fa. ALKEM und dem PTL durchgeführt, wobei die Herstellung der verschiedenen Pulver- bzw. Partikelmischungen bei ALKEM und die Vibrationsverdichtung im PTL erfolgten.

Grundlage für die Herstellung der geschmolzenen (U,Pu)O₂-Partikel bei der Fa. ALKEM war ein bei der Fa. NUKEM an reinem UO₂ entwickeltes Schmelzverfahren im direkten Stromdurchgang. Details über Apparaturen, Verfahren und Ergebnisse sind in den Referenzen [2,3] aufgeführt. Nach diesem Verfahren wurden mehrere Tonnen UO₂ für den deutschen Heißdampfreaktor in Kahl hergestellt [4].

In Karlsruhe wurden ein entsprechender Schmelzofen für den Einbau in einen Handschuhkasten umgebaut (siehe Abb. 1.2.3.1) und anschließend ca. 100 kg (U,Pu)O₂ in 25 Chargen erschmolzen. Die wesentlichen Ergebnisse waren dabei folgende:

- Da das Schmelzen in einem nach außen völlig abgeschlossenen System und unter Ar praktisch verdampfungsfrei erfolgte, spielen Dampfdruckunterschiede (wie sie z.B. beim Lichtbogen- oder Induktionsschmelzen auftreten und dort zu hohen Pu-Verlusten führen können) keine Rolle. Deshalb waren die hier aufgetretenen Pu-Verluste auch zu vernachlässigen.
- Als Ausgangsmaterial konnten sowohl reine Pulvergemische als auch bereits gesintertes und/oder zerkleinertes Material aus Fertigungsrückläufen (Sinterschrott) verwendet werden.
- Der erhaltene Schmelzregulus bestand aus einem einphasigen (U,Pu)O₂-Mischkristall mit völlig homogener Verteilung der beiden Komponenten, zumindest bis zur Auflösungsgrenze der Untersuchungsmethode (ca. 1 µm) [5]. Die Dichte gebrochener Partikel betrug 99,3-99,5 % th.D., das O/Me-Verhältnis schwankte zwischen 1,97 und

1,99. Gebrochenes Material mit einem Pu-Gehalt von 25 % war in 10 m HNO₃ rückstandsfrei auflösbar [5].

- In Abb. 1.2.3.2 sind jeweils die Rasterbilder (scanning electron image) und in Abb. 1.2.3.3 die Konzentrationsprofile von gesinterten und geschmolzenen Mischoxidproben gegenübergestellt. In beiden Fällen zeigt das geschmolzene Material im Gegensatz zur gesinterten Probe eine sehr homogene Verteilung der beiden Oxidkomponenten.
- Nach Abtrennung des ungeschmolzenen Anteils konnten die Schmelzreguli in einem Backenbrecher gebrochen und anschließend in vibrationsgerechte Kornfraktionen durch Sieben getrennt werden.

Die Brennstabherstellung durch Vibrationsverdichtung erfolgte danach im PTL mit folgenden Arbeitsschritten:

Die vier gemischten Kornfraktionen (1,2-2,0 mm, 0,8-1,2 mm, 0,2-0,5 mm und < 0,1 mm) wurden unter normaler Atmosphäre des Handschuhkastens (Luft oder N₂) und mit leichter Vibration in das Hüllrohr gefüllt und erst anschließend mit aufgesetztem Vibrationstempel bis zur gewünschten Enddichte nachverdichtet. Ein mechanischer Vibrator wurde verwendet, und die maximal erzielten Dichtewerte schwankten im Falle von Hüllrohren mit einem Außendurchmesser von 6,0 mm zwischen 85-86 % th.D. Nach Erreichen der angestrebten Enddichte wurde der noch offene Brennstab mehrfach evakuiert (ein sehr zeitaufwendiges Verfahren) und dann mit Reinsthelium mehrfach geflutet, anschließend wurde der Endstopfen aufgedrückt. Verschweißt wurden die Stäbe anfänglich mit einem Elektronenstrahl-Verfahren unter Vakuum, später mit dem WIG-Verfahren (**W**olfram-**I**ncertgas). Nach der Dekontamination der Staboberflächen wurden die geforderten Kontrollmessungen durchgeführt.

Nach diesem Verfahren konnten 1969 acht Brennstäbe mit einer Pu-Anreicherung von 25 Gew. % in Brüterdimensionen hergestellt und im Halden-Reaktor schadensfrei bis zu einem Abbrand von 70 000 MWd/t M bestrahlt werden.

Fertigungsprobleme:

- Während bei der Herstellung von einvibrierten LWR-Brennstäben die spezifizierten Dichtewerte bereits mit Partikelmischungen aus nur drei Kornfraktionen gut erreicht wurden, war es im Falle der SB-Hüllrohre mit dem wesentlich kleineren Innendurch-

messer deutlich schwieriger, mit vier Fraktionen die spezifizierte Dichte ($> 85 \%$) und auch eine gleichmäßige axiale Dichteverteilung zu erreichen. In vielen Fällen war es aber erforderlich, nach bereits erfolgter Dichtemessung eine nochmalige Nachverdichtung mit wesentlich erhöhter Vibrationsleistung durchzuführen. Eine Verbesserung zur Erzielung höherer Dichte und besserer Dichteverteilungen erbrachten Versuche, bei denen fünf statt der üblichen vier Kornfraktionen verwendet wurden.

- Das Einfüllen der Pulverfraktionen unter leichter Vibration führte neben der Staubentwicklung und der damit verbundenen Verschmutzung der Box zu beträchtlichen Materialverlusten. Als später der Einfüllvorgang unter Vakuum erfolgte, konnten die Staubentwicklung und die Materialverluste weitestgehend vermieden werden.
- Die Messungen und die Einhaltung der geforderten axialen Dichte und Dichteschwankungen im Hüllrohr waren ein wesentliches Problem aller durch Vibration hergestellten Brennstäbe.
- Als grundsätzliches Problem erwies sich die im Konzept des SNR 300-Brennstabes vorhandene untere Blanketsäule aus UO_2 -Tabletten. Da es nicht auszuschließen war, dass die bereits im Hüllrohr vorhandenen Tabletten während des Vibriervorgangs beschädigt werden, wäre eine Änderung des für KNK II und SNR 300 vorgesehenen Stabkonzeptes (z.B. separat abgetrennte Blanketstäbe wie beim Phénix-Reaktor) notwendig geworden. Dies führte dazu, dass die Arbeiten zur Herstellung von Brüterstäben durch Vibrationsverdichtung im Rahmen des PSB-Projektes 1970 eingestellt wurden.

Nach Umzug der Fa. ALKEM nach Hanau wurden dort sieben komplette Brennelemente für den MZFR-Reaktor nach der oben beschriebenen Methode gefertigt. Obwohl der größere Durchmesser der MZFR-Brennstäbe besser für die Vibrationsverdichtung geeignet war, wurden auch dabei vier Partikelfraktionen verwendet. Der wesentlich niedrigere Pu-Anteil beim MZFR-Brennstoff befand sich dabei nur in der „Feinfraktion“, während die drei restlichen Fraktionen aus reinen geschmolzenen UO_2 -Partikeln bestanden.

Da zum damaligen Zeitpunkt eine axiale Pu-Messung mit der benötigten Genauigkeit nicht verfügbar war, konnte der geforderte Nachweis einer gleichmäßigen axialen und radialen Verteilung des Pu-Anteils im Stab nicht erbracht werden. Aus diesem Grunde konnte in den Reaktor nur ein Brennelement als „Vorläufer“ eingesetzt werden, das schadensfrei einen Abbrand von 30000 MWd/t erreichte. Der Betrieb des Reaktors wurde dann aber kurzfristig

eingestellt. Daher konnten weitere Bestrahlungen von einvibrierten Brennstäben in Deutschland nicht mehr durchgeführt und zusätzliche Erfahrungen mit dem Verfahren der Vibrationsverdichtung nicht mehr gewonnen werden.

An anderen Stellen wurde aber die Vibrationsverdichtung als Herstellungsmethode für Brennstäbe weitergeführt. So z. B. sehr intensiv in Russland (Dimitrovgrad), wo mehr als 11000 Mischoxid-Brennstäbe für den Reaktor BOR 60 und einige Brennelemente für BN 600 gefertigt wurden. Hier wurden vor allem Untersuchungen zum Verhalten nicht-kugelförmiger Partikel bei der Vibration durchgeführt.

Versuche im Labormaßstab mit karbidischen oder nitridischen Sol-Gel-gefällten Ausgangsprodukten wurden beim EIR (Würenlingen) und bei PNC in Japan durchgeführt. Vor allem die Vergleichsbestrahlungen mit karbidischem Tablettenbrennstoff im BR2 (in Zusammenarbeit zwischen EIR und dem Forschungszentrum) und im FFTF (zwischen EIR und DOE) zeigten ein sehr gutes Verhalten der einvibrierten Brennstäbe. Schließlich sei auf die Arbeiten im ITU (Karlsruhe) hingewiesen, wo Brennstoffe mit höheren Anteilen an minoren Aktiniden wegen der hohen Strahlenbelastung bei der Tablettenherstellung mit einem teil-automatisierten Vibrationsverfahren in Brennstäbe gefüllt werden sollen.

Literatur zum Verfahren der Vibrationsverdichtung

- [1] P. Weimar, Th. Dippel, D. Freund, Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung der UO_2/PuO_2 -Brennstab-Bestrahlungsexperimente der FR2-Kapsel-Versuchsgruppe 4b, Bericht KFK- 1952 (1974)
- [2] N. Müller, L. Schikarski, H. J. Teiwes, Geschmolzene UO_2 -Partikel als Kernbrennstoff, Reaktortagung Berlin, April 1970
- [3] R. Christ et al., Herstellung von Uranoxidpulvern hoher Schüttdichte durch Schmelzen und Mahlen, EUR 2693.d (1966)
- [4] B. Liebmann, H. Höchel, Herstellung von Brennelementen, atw, (1966) 530
- * [5] G. Mühling, W. Stoll, R. Theisen, Plutoniumverteilung in geschmolzenen $(U,Pu)O_2$ Kernbrennstoffen, J. Nucl. Mater. 24 (1967) 323-327

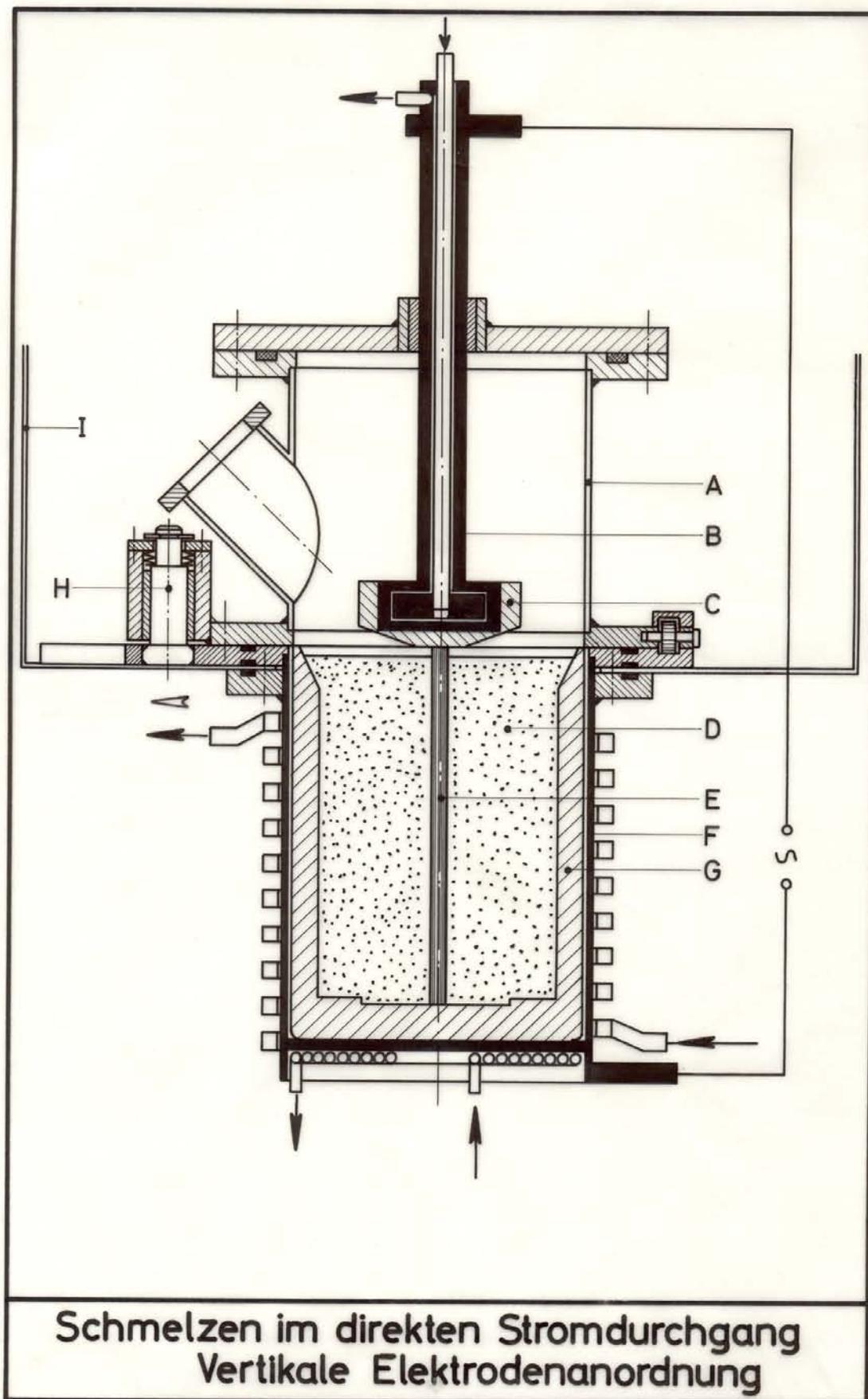


Abb. 1.2.3.1: Schmelzen im direkten Stromdurchgang – Vertikale Elektrodenanordnung

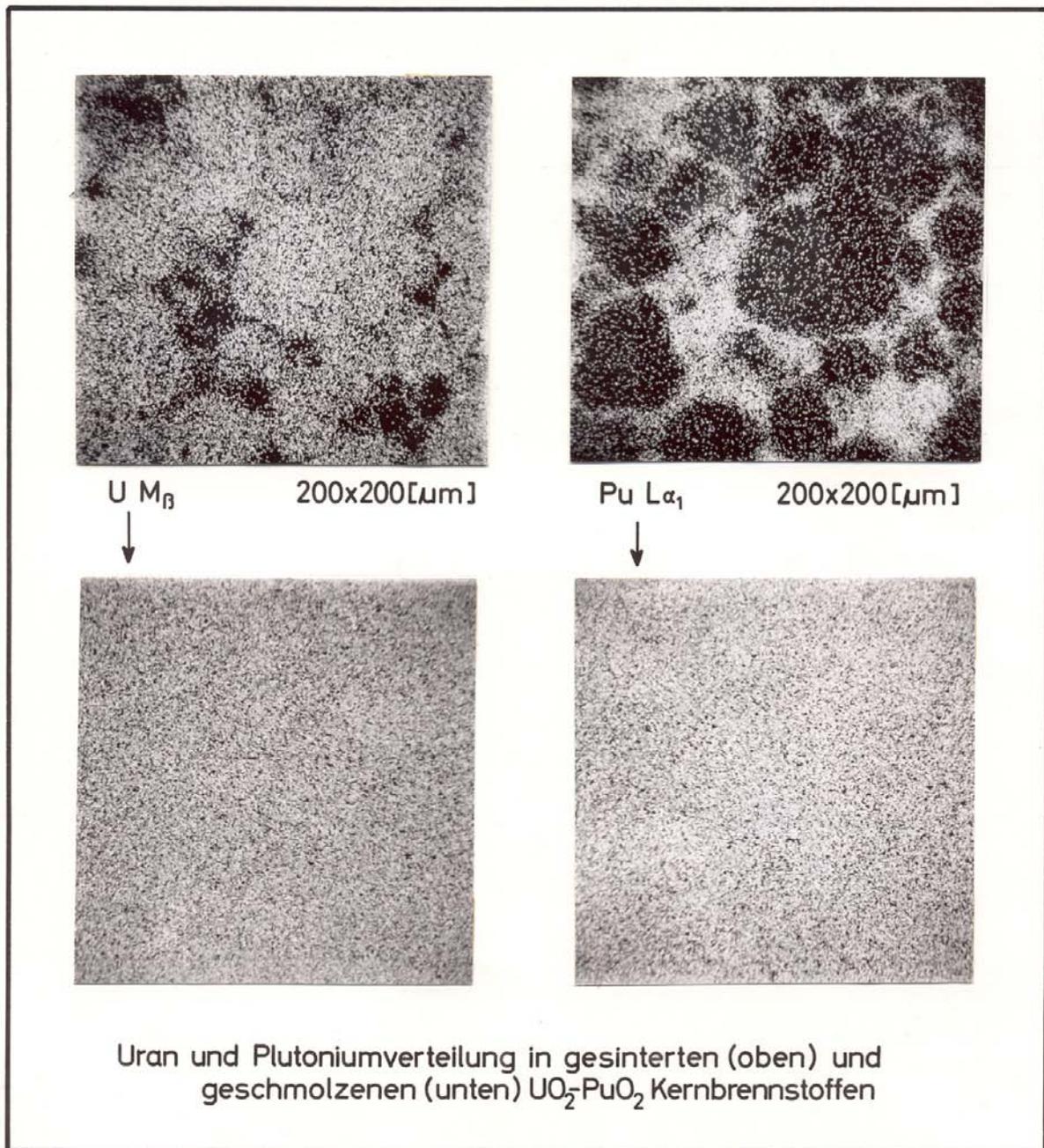


Abb. 1.2 3.2: Uran- und Plutoniumverteilung in gesinterten (oben) und geschmolzenen (unten) $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Kernbrennstoffen

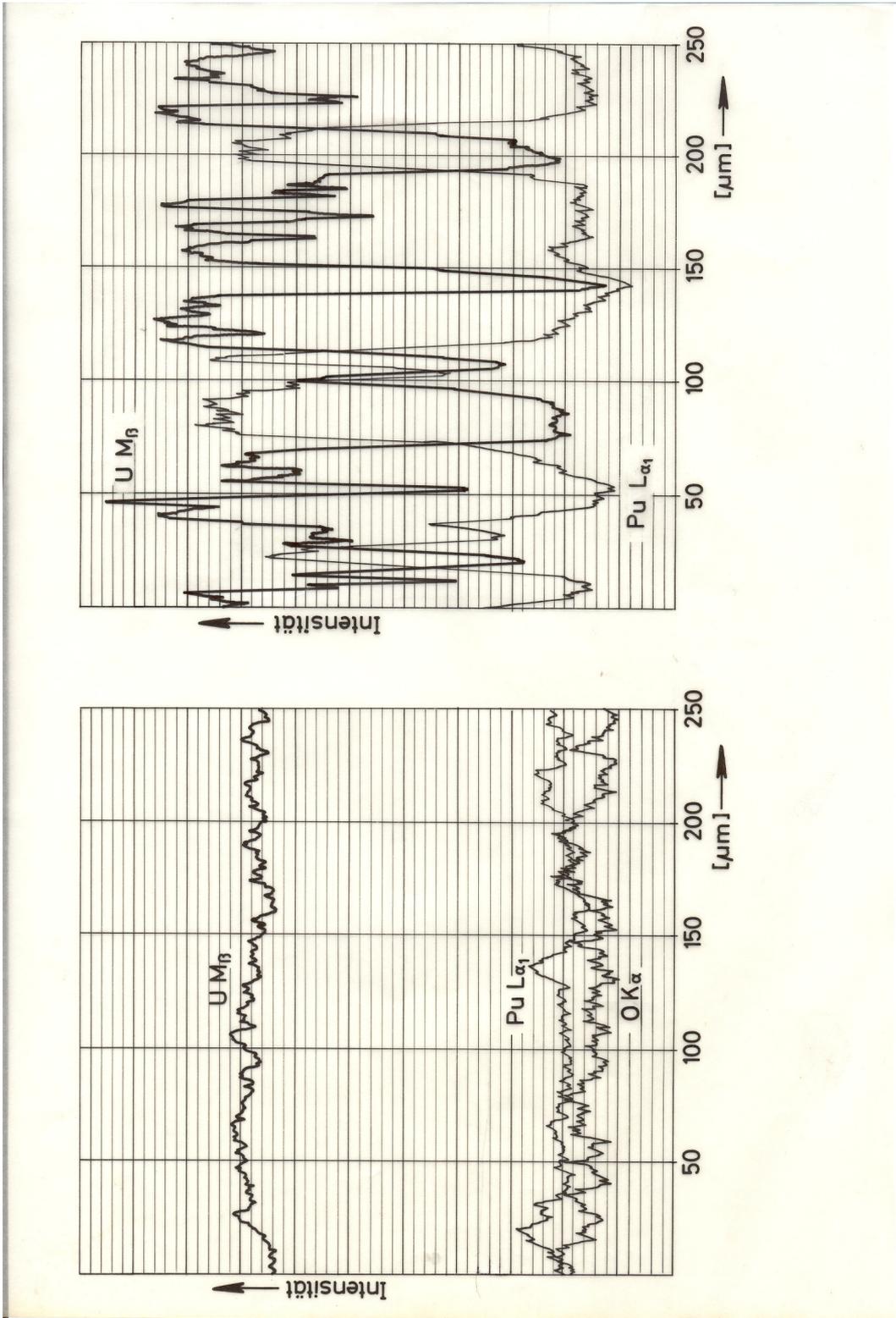


Abb. 1.2.3.3: Vergleich der U- und Pu-Konzentrationsprofile in Proben, hergestellt durch mechanisches Mischen (rechts) und durch Schmelzen (links)

1.3 Stationäre Bestrahlungsexperimente von Mk Ia-Brennstoffen im thermischen Fluss

Nach der bereits sehr früh (1963) erfolgten Festlegung auf einen oxidischen Referenzbrennstoff für den schnellen Reaktor konzentrierten sich die Arbeiten im Forschungszentrum und bei den Industriepartnern neben der Auslegung und der Herstellung vor allem auf das Verhalten des Mischoxidbrennstoffes unter Bestrahlung. Dazu wurden zuerst in den thermischen Reaktoren FR2 und BR2 grundlegende Eigenschaftsuntersuchungen zum Schwellen, Kriechen, zur Innenkorrosion und Umstrukturierung usw. an Einzelstäben (in den sog. Kapselbestrahlungen) durchgeführt, die dann ergänzt wurden durch die Bestrahlung von kleineren Stabbündeln in speziellen Loops des BR2-Reaktors unter epithermischen Bedingungen.

Im Anschluss daran erfolgten die ersten Bestrahlungen von Brennstabbündeln in den schnellen Reaktoren DFR und Rapsodie. Primäres Ziel dieser Bündelbestrahlungen war der Nachweis, dass die an den Brennstoff und Brennstab gestellten Anforderungen wie z. B. Hülltemperatur, Stablängenleistung, Standzeit und Abbrandziel (siehe Kap. 1.1 dieses Berichtes) und damit die Grundlagen für die zu erteilenden Betriebsgenehmigungen für KNK II und SNR 300 erfüllt werden konnten.

Für alle nachfolgend aufgeführten Bestrahlungsexperimente erfolgte die Herstellung der Mk Ia Mischoxidbrennstoffe nach dem Standardverfahren entweder im Prototyplabor des Forschungszentrums (hier vor allem für die Bestrahlungen im Reaktor FR2) oder bei der Firma ALKEM. Dies galt auch für die bei einigen Versuchen eingesetzten Tabletten mit höherer Dichte. In diesen Fällen wurde die Zugabe der Menge an Porenbildnern bzw. Sinterschrott so reduziert, dass die angestrebten höheren Dichtewerte (> 93 % th. D.) erreicht wurden.

Die in einigen Versuchsgruppen eingesetzten Stäbe mit einvibriertem Mischoxidbrennstoff wurden nach dem in Kap.1.2.3 beschriebenen Verfahren ebenfalls im PTL des Forschungszentrums hergestellt.

1.3.1 Kapselexperimente im FR2 Reaktor in Karlsruhe

Die Experimente im FR2 begannen 1965 mit der Bestrahlung von Brennstäben mit UO₂-Brennstoff (entweder in Tablettenform oder als einvibriertes Pulver) und wurden dann weiter-

geführt mit UO_2 /Mo- und UO_2 / CeO_2 -Gemischen (Kapselversuchsgruppen 1-3). Da noch kein Plutonium zur Verfügung stand, sollte Cer das Plutonium simulieren .

Die ersten Bestrahlungen mit Pu-haltigen Brennstoffen begannen 1968. Dabei wurden Mischoxide mit unterschiedlichen Pu-Gehalten sowie verschiedene Brennstofftypen (Tabletten und einvibrierte Proben) unter variierenden Bedingungen (Stablängenleistung, Hülltemperatur und Abbrand) in Pb/Bi-Kapseln bestrahlt (Kapselversuchsgruppen 4-5).

Im gleichen Zeitraum erfolgten auch in einem He-Loop des Reaktors (Loop-Versuchsgruppen 1-3) überwiegend Kurzzeitbestrahlungen mit UO_2 und später auch hier mit U-Pu-Mischoxiden.

Die Tabellen 1.3.1.1 und 1.3.1.2 geben einen Überblick über die wichtigsten Parameter der in den verschiedenen Experimenten im FR2 eingesetzten UO_2 / PuO_2 -Brennstoffe und den jeweiligen Bestrahlungsbedingungen der einzelnen Versuchsgruppen.

Ergänzend zu den oben genannten Versuchen wurden noch zahlreiche weitere Experimente in Bestrahlungskapseln hauptsächlich zur Untersuchung des Kriech- und Schwellverhaltens dieser Brennstoffe durchgeführt. Eine Zusammenstellung der wesentlichen Versuche enthält [1]. Hier sind auch die durchgeführten Bestrahlungsversuche mit nichtoxidischen Brennstoffen (vor allem Mischkarbide und -Nitride) aufgeführt.

Die Mischoxidbestrahlungen in den Kapselinsätzen begannen 1968 mit der **Versuchsgruppe Vg. 4a**. Hierbei handelte es sich um 28 Brennstäbe mit UO_2 -15 % PuO_2 -Tablettenbrennstoff und einem Außendurchmesser von 7,4 mm.

Als Parameter wurden untersucht: zwei unterschiedliche Dichten der Brennstofftabletten (83-85,5 und 92 % th. D.) und zwei diametrale Spaltweiten (200-230 μm für die Tabletten mit niedriger Dichte und 280 μm für die höherdichten Tabletten). Die Stablängenleistung betrug maximal 500-700 W/cm und die erzielten Abbrände 10-95,5 MWd/kg M.

Wesentliche Ergebnisse [2,3]: Alle Stäbe blieben intakt, signifikante Änderungen der Brennstabdimensionen wurden nicht beobachtet. Die Brennstoffzentraltemperatur überschritt besonders in der Anfahrphase in einigen Fällen den Schmelzpunkt. Die im Temperaturgra-

dienten stattfindende radiale U/Pu-Entmischung führte zu einer Pu-Anreicherung am Zentralkanal, die im Falle des niederdichten Brennstoffes zwischen 23-26 % Pu lag (Ausgangskonzentration betrug 15 Gew.%) und für den Brennstoff höherer Dichte deutlich niedriger war. Bei den Tabletten mit der niedrigen Dichte wurde starkes Nachsintern beobachtet, nicht aber bei den hochdichten Tabletten. Eine chemische Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle wurde nur beobachtet, wenn die Temperatur der Hüllinnenseite längere Zeit über 500 °C betrug. Eine Abhängigkeit vom Abbrand war nicht erkennbar.

Im Experiment **FR2-Vg. 4b** wurden 35 Brennstäbe mit einem Außendurchmesser von 6,0 mm bestrahlt [4]. Zielsetzung war die Erprobung eines Stabkonzeptes bis hin zu hohen Abbränden, wobei einige SNR 300-typische Merkmale (Stabdurchmesser 6,0 mm, 20 % Pu-Anreicherung, Tabletten mit ein- bzw. doppelseitigem Dishing) getestet wurden.

Versuchsparameter: Bestrahlt wurden jeweils 24 Stäbe mit Tablettendichten von 84 bzw. 90 % th.D. (entsprechend 80 bzw. 85 % Schmierdichte) und elf einvibrierte Stäbe mit 80 % Schmierdichte. Stablängenleistung 620 W/cm, Abbrand 10 bis 120 MWd/kg M (siehe Tab. 1.3.1.1 und 1.3.1.2).

Wesentliche Ergebnisse: Die Bestrahlung musste infolge überhöhter Temperatur und des Ausfalls der Thermoelemente vorzeitig abgebrochen werden. Die angestrebten Werte für Stablängenleistung, Hülltemperatur und Abbrand konnten aber erreicht bzw. sogar überschritten werden (maximal 120 MWd/kg M). Mit zunehmenden Abbrand erhöhte sich der Anteil des freigesetzten Spaltgases auf bis zu 80 %; bei zwei Brennstäben wurde zentrales Schmelzen des Brennstoffes beobachtet. Stabschäden beim Tablettenbrennstoff traten nicht auf, dagegen wurden zwei der einvibrierten Stäbe infolge Überhitzung der Kapsel defekt.

Die Brennstäbe der **FR2-Vg. 4c** wurden im Institut für Transurane gefertigt und dort auch nachuntersucht. Ergebnisse hierzu liegen im Forschungszentrum nicht vor.

Ziel der Versuchsgruppe **FR2-Vg. 5a** [5] war ein Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Brennstoffdichten auf Brennstoffverlagerungen im Brennstab und Änderungen der Porositätsverteilung besonders für den Bereich niedriger Abbrände.

Bestrahlt wurden neun Brennstäbe, enthaltend ein Mischoxid mit 19,5 Gew.% PuO₂ und Natururan. Die eingesetzten Sinterdichten betragen 84, 87, 90 und 93 % th.D., das O/Me-Verhältnis war 1,98. Die erreichten Abbrandwerte waren 0,6, 1,8 und 5,0 at.% und die über den Abbrand gemittelten Stablängenleistungen 400-450 W/cm (Tab. 1.3.1.1 und 1.3.1.2).

Wesentliche Ergebnisse: Zwei Brennstäbe wurden während der Bestrahlung defekt, wahrscheinlich infolge mechanischer Beanspruchungen während der Bestrahlung. Bei 5 at.% Abbrand wurden Hüllaufweitungen beobachtet, die mit ansteigender Tablettendichte zunahmten. Bei allen Stäben wurde Hüllinnenkorrosion festgestellt, die aber keine Abhängigkeit von Abbrand und Bestrahlungszeit erkennen ließ. Dagegen zeigten im Bereich kleinerer Abbrände die Prüflinge mit niedrigdichtem Brennstoff stets einen stärkeren Hüllangriff als die Stäbe mit höherdichtem Brennstoff.

Die Kapselversuchsgruppe **FR2-Vg. 5b** [6] war als Brennstabtest für den geplanten Hochfluss-Testreaktor FR3 vorgesehen. Dabei sollte bei vorgegebener Stablängenleistung ein möglichst kleiner Stabdurchmesser gewählt werden, um den gewünschten hohen Neutronenfluss zu erreichen.

Insgesamt wurden 18 Stäbe bestrahlt, sechs davon bis zu einem Abbrand von ca. 2 at.% und zwölf bis zu einem Abbrand von 10 at. %. Der Brennstoff war (U,Pu)O₂ mit Natururan und einem Pu-Gehalt von 35 %. Die Tablettendichte betrug 86,2 % th.D., der Stabdurchmesser nur 4,7 mm mit 0,3 mm Wandstärke der Hüllrohre (Tab. 1.3.1.1 und 1.3.1.2).

Wesentliche Ergebnisse: Alle Stäbe blieben intakt; sowohl die angestrebten Stablängenleistungen (max. 500 W/cm) als auch die Abbrände (max. 120 MWd/kg M) wurden erreicht. Bedingt durch die hohe Leistungsdichte und des damit verbundenen hohen Temperaturgradienten kam es zu starken U/Pu-Entmischungen bzw. Brennstoffumlagerungen am Zentralkanal. Als Folge der hohen Leistungsdichte (damit auch der hohen Brennstofftemperatur) wurde eine sehr hohe Spaltgasfreisetzungsrates von > 90 % beobachtet.

1.3.2 Loop-Experimente im FR2 Reaktor in Karlsruhe

Zielsetzung der Experimente in den Loop-Versuchseinsätzen war in der Hauptsache die Untersuchung des Verhaltens von Brennstäben unter instationärer Belastung (Anfahr- und Ab-

schaltphasen, Lastwechsel usw.). Während in den Loop-Versuchsgruppen 1 und 2 nur Stäbe mit UO₂-Brennstoffen bestrahlt wurden, kam bei der Loop-Versuchsgruppe 3 U/Pu-Mischoxidbrennstoff zum Einsatz.

Zielsetzung der **He-Loopversuchsgruppe 3** [7] war die Bestimmung des Einflusses zyklischer Betriebsbedingungen auf Brennstoffstruktur und Veränderungen des Spaltes zwischen Brennstoff und Hülle.

Parameter: Bestrahlt wurden 34 Brennstäbe mit zwei Brennstoffdichten (83 % und 90 % th.D.) und zwei Spaltweiten (100 µm und 300 µm diametral) in Kurzzeitbestrahlungen von 10 Minuten bis 144 Stunden und mit Stablängenleistungen von 500 bis 1000 W/cm (siehe Tab. 1.3.1.1 und 1.3.1.2).

Wesentliche Ergebnisse: Alle Stäbe blieben intakt, Hüllaufweitungen wurden nicht beobachtet. Bei Stablängenleistungen von > 700 W/cm trat zentrales Schmelzen auf.

Zusammenfassung der FR2-Experimente:

Insgesamt wurden mehr als 130 Brennstäbe mit Mischoxidbrennstoff in den verschiedenen Bestrahlungseinrichtungen des FR2-Reaktors bestrahlt. Abgesehen von wenigen Brennstabdefekten, deren Ursache in den meisten Fällen im Versagen der Bestrahlungskapseln zu suchen war, zeigten die Brennstäbe ein gutes Verhalten unter den stark variierenden Bestrahlungsbedingungen. Auch bei den Kurzzeitbestrahlungen im He-Loop blieben die Brennstäbe intakt, die mit Stablängenleistungen bis maximal 1000 W/cm bestrahlt wurden und bei denen zentrales Schmelzen auftrat.

Die Bedeutung der Bestrahlungen im FR2-Reaktor lag aber vor allem darin, dass zum damaligen frühen Zeitpunkt bereits eigene Ergebnisse im Forschungszentrum zum Verhalten des Mischoxidbrennstoffes unter relevanten Bestrahlungsbedingungen hinsichtlich Stablängenleistung, Hülltemperatur und sehr hohen Abbränden (> 12 at.%) erzielt wurden. Als vorteilhaft erwies sich dabei, dass nur Natururan als Komponente im Mischoxid verwendet wurde, d.h. die Spaltungsprozesse unter Bestrahlung fanden, wie im SNR 300 vorgesehen, fast ausschließlich in den Pu-Isotopen statt.

Von großer Bedeutung war auch der Beginn der Arbeiten zur Nachuntersuchung der bestrahlten Brennstoffe und Brennstäbe in den Heißen Zellen des Forschungszentrums. Zahlreiche neue Untersuchungsmethoden wurden anhand der FR2-Experimente ausgearbeitet. Deren Anwendungen bildeten die Grundlagen zur Bewertung der erzielten Ergebnisse und zur Verifizierung und Verfeinerung modelltheoretischer Ansätze.

Literatur zu stationären Bestrahlungen von Mk Ia Brennstoffen im thermischen Fluss

- [1] H. E. Häfner, Brennstoffbestrahlung mit Kapselversuchseinsätzen im FR2-Reaktor, Atomwirtschaft, Juni 1972, 314
- [2] W. Dienst, O. Götzmann, H. Kleykamp, G. Ondracek, B. Schulz, H. Zimmermann, Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Brennstäben der Versuchsgruppe FR2-4a, Bericht KFK-1727 (1973)
- [3] H. Kleykamp, Nachuntersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde an Mischoxidbrennstoff nach sehr hohem Abbrand, Reaktortagung Berlin 1974, Tagungsbericht S.253
- [4] P. Weimar, Th. Dippel, D. Freund, Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung der $\text{UO}_2\text{/PuO}_2$ -Brennstab-Bestrahlungsexperimente der FR2-Kapselversuchsgruppe 4b, Bericht KFK-1952 (1974)
- [5] W. Dienst, O. Götzmann, B. Schulz, $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Brennstab-Kapselbestrahlungen der Versuchsgruppe FR2-5a, Bericht KFK-2134 (1975)
- [6] P. Weimar, D. Freund, H. Steiner, FR2-Kapselversuchsgruppe 5b, Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung der $\text{UO}_2\text{/PuO}_2$ Brennstabprüflinge, Bericht KFK-2222 (1976)
- * [7] D. Freund, Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung der Oxidbrennstabproben im FR2, Bericht KFK-1376 (1972)
- [8] H. Huber, H. Kleykamp, Nachbestrahlungsuntersuchungen mit der Mikrosonde an UO_2 - und $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Brennstäben der Versuchsgruppen 3 und 4a der FR2-Kapselbestrahlungen, Bericht KFK-1324 (1972) und Dounreay Trans 628 (1972)

Tab. 1.3.1.1. Datenliste der FR2 Mischoxidbestrahlungen

Versuchs- gruppe	Anzahl Stäbe	Gehalt an PuO ₂	Dichte % th.D.	O/Me- Verhältnis	Spaltw. µm (diam.)	Brennstoff- form	Hüll- material	Stabdurchm. mm
Vg. 4a	28	15 %	85, 95	1,98	200, 280	Tabletten	1.4988	7,4
Vg. 4b	24	20 %	84, 90	1,98	110, 170	Tabletten	1.4988	6,0
	11	20 %	80		-	einvibr.Pulv.	1.4988	6,0
Vg. 4c	12	20 %	93	1,98	50, 150	Tabletten	1.4970 1.4981	6,0
Vg. 5a	9	19,5 %	84, 87, 90, 93	1,98	95	Tabletten	1.4988	7,0
Vg. 5b	18	35 %	86,2	1,98	150	Tabletten	1.4988	4,7
Loop Vg. 3	34	11,5 %	85, 93	1,98	100, 300	Tabletten	1.4988	10,0

Tab. 1.3.1.2. Betriebsdaten der FR2 Mischoxidbestrahlungen

Versuchs- gruppe	Anzahl Stäbe	Defekte	max. Stablängenleist. W/cm	Abbrand MWd/kg M	max. Hüll- innentemp. °C	Zeit der Bestrahl.	Referenzen
Vg. 4a	28	-	512 - 701	10,3 - 85,2	425 – 600	1968 - 70	[2], [8]
Vg. 4b	24 Tab. 11Vibr.	- 2	424 - 770	9,7 - 110	445 – 800	1968 - 71	[3], [4]
Vg. 4c	12	3	323 - 666	45 - 54	510 – 827	1969 - 71	ITU
Vg. 5a	9	2	500 - 657	5,8 - 49,4	598 – 756	1970 - 71	[5]
Vg. 5b	18	-	411 - 553	24,7 - 117	394 – 517	1970 - 71	[6]
Loop Vg. 3	34	-	400 - 1000	(4 h - 29 d)	424 – 500	1969 - 70	[7]

1.4 Stationäre Bestrahlungsexperimente von Mk Ia-Brennstoffen im epithermischen Fluss

Bestrahlungen im belgischen Reaktor BR2 in Mol

Mit dem Experiment Mol 7A begannen die Bestrahlungen 1968 in diesem Reaktor. Im Vergleich zum FR2 besitzt der BR2-Reaktor einige Vorteile. So erfolgte die Bestrahlung im epithermischen Fluss (der Anteil an thermischen Neutronen wurde durch einen Cd-Schirm unterdrückt) und dabei konnten hier wesentlich längere Brennstäbe eingesetzt werden (Brennstofflänge 500 mm, dazu jeweils noch 100 mm oberes und unteres Blanket aus UO_2 -Tabletten). Dies sowohl in den Kapselversuchen wie z.B. in den Experimenten Mol 8 A-D und Mol 16 als auch bei den Bestrahlungen kleinerer Stabbündel in speziellen Bestrahlungs-Loops des Reaktors wie z.B. in den Experimenten Mol 7A, 7B und 7D. Weiterhin vorteilhaft war bei den Bestrahlungen, die in einem Loop des Reaktors durchgeführt wurden, dass die Kühlung durch fließendes Kühlmittel und nicht wie bei den Kapselversuchen durch stagnierendes Na erfolgte.

1.4.1 Die Kapselexperimente Mol 8 im BR2

Die Kapselbestrahlungen mit $\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2}\text{O}_2$ -Brennstabkurzprüflingen unter stagnierendem Na-K im epithermischen Fluss des BR2 waren in der zeitlichen Reihenfolge die letzten dieser Art zur Brennstabentwicklung für schnelle Reaktoren. Der mechanisch gemischte Brennstoff mit 93 % U-235/U-ges wurde zu Volltabletten mit 84 bis 92 % theor. Dichte verpresst. Die radiale Spaltbreite betrug 70 bis 100 μm , die 6 mm-Hülle bestand aus dem Stahl 1.4988 (Mol 8A, 8B und 8C). Die identische axiale Lage des Maximums der Stablängenleistung, der Hülltemperatur und des Abbrands befand sich jeweils in der Mitte der Prüflinge. Die Stäbe im Experiment Mol 8D waren zur Aufnahme von Thermoelementen im Brennstabzentrum den geometrischen Bedingungen angepasst: Hüllaußendurchmesser 8,00 mm, Lochtabletten mit 3,0 mm Innendurchmesser, Tablettendurchmesser 6,7 bis 6,9 mm bei einer Tablettendichte von 92 und 85 % th. D. Die Zielsetzung und die wichtigsten Parameter der vier Experimente sind in Tab. 1.4.1.1 zusammengestellt.

Im Experiment Mol 8A wurde kein Stabdefekt beobachtet. Die maximale Hülldurchmesseraufweitung betrug 0,5 %. Die maximale Hüllinnentemperatur lag bei etwa 650 °C mit

einer Hüllinnenkorrosionstiefe von 100 μm . Der radiale Spalt war geschlossen [1]. Im Experiment Mol 8B wurde bei 9 % Abbrand ein Stabschaden beobachtet, der eindeutig auf Gasblasenagglomerationen auf der äußeren Staboberfläche unter den Abstandshaltern und an den Thermoelementen zurückgeführt wird. Am zweiten, intakten Stab wurde bei etwa 5 % Abbrand ein Ausfall des Druckaufnehmers und der Registrierung des Spaltgases beobachtet. Die Spaltgasfreisetzung war nach Beendigung der Restrukturierungsphase bezogen auf den bis dahin erzielten Abbrand konstant, der bei Betriebstemperatur gemessene Spaltgasdruck im Plenum betrug 39 bar nach 5 % Abbrand [2]. Fünf Stäbe wurden im Experiment Mol 8C defekt, was zurückgeführt wird auf die identische Lage von maximaler Hülltemperatur und Stablängenleistung sowie auf häufige Lastwechsel des Reaktors und einen damit verbundenen Ratcheting-Effekt des Brennstoffs in den Brennstäben. In den Schlussfolgerungen wurde ausdrücklich darauf hingewiesen: „Das Anfahren des Reaktors muss spezifiziert sein“ [3]. Die maximale Hülldurchmesseraufweitung nach Bestrahlungsende betrug 1,9 %. Eine nennenswerte Zunahme $\Delta d/d > 0,2 \%$ wurde aber erst oberhalb 9 % Abbrand beobachtet. Der maximale Spaltgasdruckaufbau im Stab mit dem höchsten Abbrand betrug 58 bar, die maximale Hüllinnentemperatur wurde mit 720 °C angegeben. Im Experiment Mol 8D wurden drei Stäbe mit je vier Kurzprüflingen eingesetzt. Einwandfrei arbeitende Zentralthermoelemente zeigten im Abbrandmaximum Brennstoff-Zentraltemperaturen um 2190 °C an. Die Pu-Konzentration am Zentralkanal stieg mit zunehmender Stablängenleistung an; mit niedriger Brennstoffdichte stärker als mit hoher. Ebenso war die Spaltgasrückhaltung höher bei höherer Dichte des Brennstoffs als bei niedriger Dichte [4].

Folgerungen

Als Schadensursache an einem Stab des Experiments Mol 8B wurden eindeutig die Bildung von Gasblasen an der Hüllaußenoberfläche in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Abstandshaltern und den angeschweißten Thermoelementen und damit eine Hüllüberhitzung erkannt. Eine Hüllinnenkorrosion kommt als Erklärung nicht in Betracht. Zur Verringerung der Wahrscheinlichkeit einer Stabdefektbildung wird ein Anfahrverhalten des Reaktors mit geringer Aufheizrate der Brennstäbe empfohlen.

Die Experimente Mol 8B und 8C sind zwei der wenigen, in denen zuverlässige in-pile Spaltgasdruckmessungen durchgeführt wurden. Bei der vom Abbrand nahezu unabhängigen Spaltgasfreisetzung von 65 % des erzeugten Spaltgases entstand ein Spaltgasdruck von etwa 6

bar pro % Abbrand. Dieser Wert ist jedoch nicht zu verallgemeinern, weil er noch vom Volumen des Spaltgasplenums abhängt.

Bei Hülltemperaturen unter 550 °C wurde in metallographisch-keramographischen Untersuchungen zuweilen eine oxidische Reaktionsschicht im Spalt beobachtet (Mol 8D), die als Kornflächenangriff der Hülle gedeutet wird. Elementanalytische Untersuchungen ergaben jedoch die Zusammensetzung $(\text{Cs,Ba})_2 \cdot (\text{U,Pu,Te})_4 \text{O}_{\approx 12}$. Diese Schicht führt nicht zu einer chemischen Wechselwirkung mit der Hülle, jedoch wegen der sehr niedrigen Wärmeleitfähigkeit zu einer Erhöhung der Brennstoffoberflächentemperatur.

Literatur zu den Kapselexperimenten Mol 8 im BR2

- [1] H. Herrmann, H. Hoffmann, D. Geithoff, Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung des Bestrahlungsexperimentes Mol 8A, Bericht KFK 1520(1972)
- [2] P. Weimar, H. Sebening, Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung des UO_2/PuO_2 -Brennstab-Bestrahlungsexperimentes Mol 8B, Bericht KFK 2106(1975)
- [3] P. Weimar, H. Steiner, H. van den Boorn, BR2-Kapselversuchsgruppe Mol 8C – Zerstörungsfreie Nachuntersuchung, Bericht KFK 2306(1976); P. Weimar, K. Keller, F. Bauer, BR2-Kapselversuchsgruppe Mol 8C – Zerstörende Nachuntersuchung, Bericht KFK 2772(1979)
- [4] H. Kleykamp, R. Fritzen, H. Späte, Forschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlichter Bericht (1983)

Tabelle 1.4.1.1. Zielsetzung und charakteristische Daten der Bestrahlungsexperimente Mol 8.

Experiment	Ziel	Zahl der		Bestrah- lungsjahre	Max.		Ref.
		Prüflinge	Schäden		Stabl.Leistung	Abbrand	
Mol 8A	Leistungsfähigkeit	2	0	1968-1970	59 kW/m	7 %	[1]
Mol 8B	Spaltgasdruck	2	1	1970-1972	48 kW/m	9 %	[2]
Mol 8C	Parametertertest	10	4	1970-1974	55 kW/m	12 %	[3]
Mol 8D	Zentraltemperatur	12	2	1975-1977	52 kW/m	9 %	[4]

1.4.2 Loop-Experimente im BR2

Im Experiment **Mol 7A** [1,2] wurden sieben Brennstäbe in einem Kleinbündel mit hexagonaler Anordnung bestrahlt; der Brennstoff bestand aus UO_2 (mit 79 % U-235 im U-Anteil) und 20 % PuO_2 ; die Tablettendichte betrug 88,4 % und die Schmierdichte 80,6 % th. D. Ebenfalls untersucht wurden drei verschiedene Hüllmaterialien; nämlich die Stahlsorten 1.4961, 1.4988 und AISI 316.

Mit dieser Bestrahlung sollten die wesentlichen Bedingungen von brüterspezifischen Brennstäben wie z.B. der integrale Stabaufbau (mit Brennstoff- und Brutstoffzonen sowie Spaltgasplenum) und repräsentative Bedingungen für Stablängenleistung, Hülltemperatur und Abbrand simuliert werden. Die längeren Brennstäbe ermöglichten zum ersten Mal Aussagen über den axialen Einfluss der Stablängenleistung auf Hülltemperatur und Brennstoffverhalten.

Die wichtigsten Parameter des Experimentes sind in den Tabellen 1.4.2.1 und 1.4.2.2 enthalten.

Die Bestrahlung im BR2 erfolgte von September 1968 bis September 1969. Dabei wurde der spezifizierte Wert für die Stablängenleistung infolge ungenauer Berechnung der radialen Flussabsenkung und der Reaktionsraten für die Cd-abgeschirmte Zone des Loops mit max. 590 W/cm deutlich überschritten. Das angestrebte Abbrandziel von 60 MWd/kg M konnte dagegen nicht erreicht werden, da bei ca. 35 MWd/kg M ein Stabfehler auftrat und die Bestrahlung kurz danach abgebrochen wurde.

Ergebnisse und Folgerungen des Experiments Mol 7A:

Die technologischen Folgerungen waren stark beschränkt durch den nur mäßigen Abbrand von max. 44 MWd/kg M (mittlerer Abbrand 35 MWd/kg).

Die Bestrahlung im epithermischen Fluss zeigte bezüglich Porenwanderung und Rissbildung keine systematischen Unterschiede gegenüber solcher im thermischen Fluss.

Die U-Pu-Entmischung im radialen Temperaturgradienten führte zu einer Pu-Anreicherung am Zentralkanal, die am oberen Übergang zum Brutstoff Werte bis zu 28 % PuO₂ (gegenüber ursprünglich 20 % PuO₂) erreichte.

Die chemische Reaktion zwischen Brennstoff und Hülle begann ab 500 °C, stieg dann mit der Temperatur stark an und erreichte bei einer Hüllinnentemperatur von 620 °C etwa 100 µm Angriffstiefe bei 3,7 % Endabbrand. In vielen Fällen fand der jeweils stärkste Angriff im Stab am Übergang Brennstoff/Brutstoff statt. Unterschiede im Verhalten zwischen den verschiedenen Hüllmaterialien waren nicht erkennbar.

Beim defekten Stab führte der Na-Einbruch zu einer besonders starken Pu-Anreicherung im Stabzentrum und dort zur Bildung von U-Pu-Platinmetallphasen (Ursache dafür ist die starke O/Me-Absenkung) und einer Na₃(U,Pu)O₄-Schicht an der Brennstoffoberfläche.

Die Ursache des Stabschadens konnte durch die verschiedenen Nachuntersuchungen nicht eindeutig ermittelt werden. Es wird angenommen, dass es sich um einen Material-, Fertigungs- oder Betriebsfehler (zu hohe Hülltemperatur) handelt und das Versagen nicht konzeptbedingt war.

Im Experiment **Mol 7B** [3,4] wurden 18 Brennstäbe, die in ihrer Auslegung für den ersten Kern des SNR 300 typisch waren, in einem Bündelverband bestrahlt. Zielsetzung waren dabei eine Optimierung der Auslegungsgrenzen für das Brennstabbündel des SNR 300 in Hinblick auf erreichbare Obergrenzen für das Materialverhalten und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Stabfehlern. Für das Experiment war daher beabsichtigt, einige der maximalen Betriebsbedingungen des vorangegangenen Bestrahlungsexperimentes Rapsodie I (siehe Kap. 1.5.2 dieses Berichtes) zu verifizieren, um dabei in die Nähe der auslegungsgemäßen Extrembedingungen zu kommen. So sollten Stablängenleistung (470 W/cm) und Hüllinnentemperatur (maximal 700 °C) den Extremwerten von Rapsodie I entsprechen, für die bleibende Hülldehnung aber sollte ein erweiterter Bereich von 0,2-0,5 % zulässig sein (für Rapsodie I waren dagegen nur 0,2 % spezifiziert).

Insgesamt wurden 16 Brennstäbe mit Tablettenbrennstoff (neun Stäbe davon wurden von der Fa. ALKEM, zwei Stäbe vom PTL des Forschungszentrums und fünf Stäbe von der Fa. Belgonucléaire hergestellt), sowie zwei Stäbe mit einivibriertem Brennstoff eingesetzt

(ebenfalls von der Fa. Belgonucléaire gefertigt). Zwei verschiedene Hüllmaterialien wurden verwendet; nämlich zehn Brennstäbe mit dem Werkstoff 1.4970 und acht Brennstäbe mit dem Werkstoff 1.4988.

In den Tabellen 1.4.2.1 und 1.4.2.2 sind die wichtigsten Parameter zusammengestellt.

Die Bestrahlung erfolgte in einem geschlossenen Natrium-Versuchskreislauf, dem sog. „In-Pile-Sodium-Loop IPSL“ des BR2-Reaktors von Juli 1972 bis Februar 1974 mit 383,9 Volllasttagen. Nach 186 Tagen wurde nach einer Schnellabschaltung des Reaktors ein Schadenssignal im Loop registriert. Trotz dieses frühen Stabschadens wurde das Bündel aber bis zum spezifizierten Abbrandwert von nominal 9 at. % weiterbestrahlt.

Nach der Demontage und Zerlegung des Bündels wurden an 17 Stäben teilweise erhebliche Schäden festgestellt; nur ein tablettengefüllter Stab (mit dem Hüllmaterial 1.4970) blieb defektfrei.

Ergebnisse und Folgerungen des Experimentes Mol 7B:

Bei den detaillierten Nachuntersuchungen und Auswertungen, speziell aber bei den Abbrandbestimmungen, ergab sich, dass die tatsächlichen Betriebsbedingungen während der Bestrahlung die Auslegungswerte ganz erheblich überschritten hatten. So wurde nachträglich ein max. Abbrandwert von 13 at. % (statt der vorgegebenen 9 at. %) radiochemisch bestimmt, und die max. Stablängenleistung betrug 586 W/cm (statt max. 470 W/cm). Als Grund für diese Abweichung müssen die zum Zeitpunkt der Auslegung zu ungenau bekannte Fluss- und Leistungsdichteverteilung des Reaktors angenommen werden.

Ein dominierender Korngrenzenangriff der Hülle wurde in keinem Bereich des Brennstabes beobachtet. Vielmehr handelte es sich besonders im mittleren Stabbereich um einen Kornflächenangriff mit Hüllmaterialabtrag. Die Hüllmaterialkomponenten Fe und Ni sowie in geringeren Anteilen das Spaltprodukt Pd haben sich bei den sehr hohen Hülltemperaturen als etwa 70 µm dickes metallisches Band etwa 100 µm von der verbliebenen Hüllinnenkante nach einem Van-Arkel-Prozeß über einen Halogenid-Gasphasentransport im Brennstoff abgeschieden. Mechanische Ursachen für die Loslösung der metallischen Schicht von der Hülle sind unwahrscheinlich. Möglicherweise war die zu geringe Restwandstärke bei dem hohen Innendruck die Ursache für das Auftreten der defekten Stäbe.

Da bei allen defekten Stäben (mit einer einzigen Ausnahme) die jeweilige Schadensstelle immer im Bereich des oberen Brennstoff-Brutstoff-Übergangs lag, wird für die Schadensursache auch angenommen, dass es an diesen Stellen durch Zusammenwirken verschiedener Mechanismen, wie durch verstärktes Brennstoffschwellen, starke Hüllkorrosion und stark erhöhten Spaltgasdruck (berechnet wurden Druckwerte bis zu 112 bar während der Bestrahlung) zu Hülldehnungen bzw. beim Überschreiten der Duktilitätsgrenze zum Bruch der Hülle kam. Als weitere mögliche Schadensursache wurde angenommen, dass bei den Stäben mit dem Hüllmaterial 1.4988 die Grenze der bleibenden Hülldehnung bereits durch thermisches Kriechen deutlich überschritten war (dies trifft aber auf die Stäbe mit dem Hüllmaterial 1.4970 nicht zu!).

Durch die Reaktion des in die Defektstäbe eingedrungenen Natriums mit dem Mischoxid kam es zur Bildung von $\text{Na}_3(\text{U,Pu})\text{O}_4$ und zu einer starken Volumenvergrößerung. Dies führte zu weiteren Stabaufweitungen und Ovalisierungen und durch die gegenseitige Berührung von Nachbarstäben zu einer Teilblockade in den Unterkanälen des Brennelementes. Für das Experiment bedeutete dies eine starke Erhöhung des Druckverlustes im Loop.

Aber trotz der hohen Stablängenleistung, der hohen Hülltemperatur und der Teilblockade im Bündel wurde kein Hüllschmelzen beobachtet, und die integrale Stabilität des Bündels blieb erhalten.

Aus der geplanten Testbestrahlung unter Heißkanalbedingungen wurde durch die Stabdefekte und deren langen Weiterbetrieb ein „Defektstabbündelexperiment“.

Das wesentliche Merkmal des Experimentes **Mol 7D** [5] war die Erprobung von Rippenrohren als eine Möglichkeit der Abstandshalterung in einem Brennstabbündel bzw. Brennelement. Die Vorteile von Rippenrohren gegenüber Wendeldrähten und anderen Abstandshaltertypen liegen in den günstigeren thermo- und fluiddynamischen Eigenschaften und in der ausgezeichneten mechanischen Stabilität, die besonders bei kleineren Stabdurchmessern zur Geltung kommen. Zielsetzung des Experimentes war daher die Erprobung eines aus 19 Stäben bestehenden Bündelverbandes mit 6-Rippenrohren bis zu hohen Abbränden unter SNR-300 typischen Bedingungen für Brennstoff, Stablängenleistung und Kühlmittel.

Die Tabellen 1.4.2.1 und 1.4.2.2 geben einen Überblick über die wichtigsten Parameter des Experiments.

Die Bestrahlung des Bündels fand im Kanal H1 des BR2-Reaktors unter Cd-Abschirmung statt. Zur Kontrolle der axialen und radialen Temperaturverteilung des Kühlmittels während der Bestrahlung waren in den Unterkanälen des Bündels sieben Thermoelemente angebracht. Bei Erreichen des angestrebten Zielabbrandes von 85 MWd/kg M wurde die Bestrahlung nach 14 Reaktorzyklen entsprechend 304 Volllasttagen planmäßig beendet.

Zusammenfassung des Ergebnisses von Mol 7D:

Die angestrebten Versuchsziele wurden ohne Auftreten eines Fehlers erreicht; der mittlere Abbrand betrug 80 und der maximale Abbrand der höchstbelasteten Stäbe 85 MWd/kg M. Die Bündeldemontage sowie die Vereinzelung der Stäbe konnte problemlos erfolgen.

Die durchgeführten Nachuntersuchungen zeigten alle Stäbe in einwandfreiem Zustand, Abstützstellen waren nicht zu erkennen, Stablängen und -gewichte waren unverändert, und es wurden keine Hüllaufweitungen beobachtet.

Obwohl das Experiment ein sehr gutes Verhalten der Rippenrohre unter Bestrahlung erbracht hatte, wurde diese Variante eines Abstandshalterkonzeptes im Rahmen des Projektes nicht weiter verfolgt. Hauptgrund dafür war, dass die von der Genehmigungsbehörde geforderten Prüfungen des metallurgischen Zustandes, ganz speziell des Grades der Kaltverformung an den Rippen und Rippenwurzeln, zum damaligen Zeitpunkt nicht befriedigend durchgeführt werden konnten. Ein weiterer Grund für die Einstellung der Entwicklungsarbeiten waren die höheren Fertigungskosten der Rippenrohre im Vergleich zu Glattrohren mit Abstandshaltern.

Zusammenfassung der BR2-Experimente:

Die Bedeutung der Bestrahlungen im BR2-Reaktor lag zum damaligen Zeitpunkt ihrer Durchführung vor allem darin, dass längere Brennstäbe mit brütterspezifischerem Aufbau und mit repräsentativen Dimensionen eingesetzt werden konnten und dass neben der Bestrahlung von Einzelstäben in den Kapselexperimenten auch die Bestrahlung von kleineren Stabbündeln

möglich war. Damit konnten erste Aussagen über das Verhalten kompletter Brennelemente mit Mk Ia-Design erhalten werden.

Stark beeinträchtigt in ihrer Bedeutung wurden die Bestrahlungen im BR2 jedoch durch die zahlreichen Stabdefekte, deren Ursachen in vielen Fällen nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden konnten (so z.B. bei Mol 7A, Mol 7B, Mol 8A-D und Mol 16). Eine wesentliche Rolle spielten dabei einmal die erheblichen Unsicherheiten bei Berechnung einiger neutronenphysikalischer Reaktordaten und die doch ziemlich unregelmäßige Betriebsweise des Reaktors, die sich besonders in den zahlreichen, schnell durchgeführten An- und Abschaltvorgängen bemerkbar machte und sich für schadensfreie Bestrahlungsexperimente nachteilig auswirkte.

Literatur zu den Loop-Bestrahlungen im epithermischen Fluss

- * [1] K. Kummerer, D. Geithoff, P. Weimar, Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung des $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Brennstab-Bündels Mol 7A, Bericht KFK-1522 (1972)
- * [2] W. Dienst, K. Ehrlich, O. Götzmann, H. Hoffmann, H. Kleykamp, L. Schäfer, B. Schulz, H. Zimmermann, $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Brennstab-Bündel-Bestrahlung Mol 7A. Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten Brennstäben, Bericht KFK-1736 (1973)
- * [3] K. Kummerer, P. Weimar, Das Bestrahlungsexperiment Mol-7B, Bericht KFK-3256 (1982)
- * [4] J. Van Miegroet, J. Dewandeleer, A. Michel, K. Kummerer, G. Van Massenhove, Design and Preparation of the MOL-7B irradiation experiment, Proc. of a Symposium on fuel and fuel elements for fast reactors, Brussels, 2.-4. Juli 1973, IAEA-SM-173/50,163-183
- * [5] H. Hoffmann, E. Baumgärtner, D. Freund, O. Jacobi, Mol-7D-Die Bestrahlung eines 19-Stab-Bündels im BR2 mit 6-Rippenrohren als Abstandshalterkonzept, Jahrestagung Kerntechnik, Mannheim, 4. -6. Mai, 1982, 476-480

Tab. 1.4.2.1. Datenliste der Kleinbündelbestrahlungen im BR2

Versuchsgruppe	Stabzahl	Gehalt an PuO ₂	Dichte % th.D.	O/Me-Verhältnis	Brennstoffform	Hüllmaterial	Stabdurchm. mm
MOL 7A	7	20 %	87,5	1,98	Tabletten	1.4961 1.4988 AISI 316	6,0
MOL 7B	18	30 %	86,8	1,98	Tabletten (16) Vibriert (2)	1.4970 1.4988	6,0
MOL 7D	19	30 %	86,5	1,98	Tabletten	1.4988	6,0

Tab. 1.4.2.2. Betriebsdaten der Kleinbündelbestrahlungen im BR2

Versuchsgruppe	Stabzahl	Defekte	max. Stab-längen-leist. W/cm	Abbrand MWd/kg M	max. Hüll-innentemp. °C	Zeit der Bestrahl.	Referenzen
MOL 7A	7	1	590	46,5	630	1968 - 69	[1], [2]
MOL 7B	18	17	586	125	716	1972 - 74	[3], [4]
MOL 7D	19	-	450	85	639	1975 - 76	[5]

1.4.3 Das Bestrahlungsexperiment TRABANT 1 im HFR

In den gemeinsamen Bestrahlungsexperimenten TRABANT (transmutation and burning of actinides in TRIOX) des CEA/Cadarache, ITU und Forschungszentrums Karlsruhe werden innerhalb des CAPRA-Programms (Consommation accrue de plutonium dans les rapides) Bestrahlungsexperimente an Brennstäben durchgeführt, in denen Plutonium in höherer Konzentration sowie die so genannten minoren Actiniden (Np, Am, Cm) nuklear verbrannt werden sollen. Im ersten Schritt soll die Brennstoffzusammensetzung optimiert werden, damit Brennstäbe ohne Schaden zu nehmen in schnellen Reaktoren bis zu hohen Abbränden bestrahlt werden können. Im TRABANT 1-Experiment wurde das Verhalten von (U,Pu)-Oxid mit einer höheren Pu-Konzentration als mit der bisherigen Grenze von 30 % PuO₂ ohne oder mit minoren Actiniden sowie von uranfreiem Brennstoff untersucht. Die drei Brennstäbe wurden in einer TRIOX-Kapsel im epithermischen Spektrum des Hochflussreaktors Petten (HFR) bestrahlt, s. Tab. 1.4.3.1. Jeder einzelne Stab war von statischem Natrium umgeben. Leider gab es kein on-line System zur Schadensdetektion der Stäbe innerhalb der Kapsel [1,2].

Ein besonderes Interesse bei der Nachuntersuchung besitzt der Stab Nr. 1 wegen der sehr viel höheren Pu-Konzentration in Fortführung der bisherigen Arbeiten im Forschungszentrum zur Brennstabentwicklung für schnelle Reaktoren. Auch in anderen Zentren ist der Einsatz von Mischoxid mit höheren Pu-Konzentrationen vorgesehen. Daher wurden in den Heißen Zellen des Forschungszentrums zwei Querschliffe aus dem mittleren Brennstabbereich metallographisch und durch Röntgenmikroanalyse nachuntersucht.

Das Mischoxid wurde vom CEA nach einem französischen Verfahren durch Co-Mahlen der Ausgangspulver UO₂ und PuO₂ hergestellt. Die Lochtabletten wurden unter H₂/Ar bei 1700 °C / 4 h gesintert. Sie hatten einen Außendurchmesser von 5,42 mm und einen Innendurchmesser von 2,5 mm sowie eine Brennstoffdichte von 96 % th.D. Die Brennstoffsäulenlänge betrug 340 mm, der Stabaußendurchmesser 6,55 mm, die Dicke der 1.4970-Hülle 0,45 mm und die radiale Spaltbreite 115 µm. Der Stab hatte an den Brennstoffenden keine Blankets, sondern Hohl-Zylinder aus ferritischem Stahl. Die Bestrahlung erfolgte zwischen Mai 1995 und Juni 1996. Sie begann mit einer Stablängenleistung von 55 kW/m; die axiale Verteilung hatte ein flaches Maximum in der Stabmitte. Unter den Bedingungen eines schnellen Neutronenflusses würde sich eine maximale Stablängenleistung von 44 kW/m ergeben. Vor

der Zwischenuntersuchung bei 4,2 % Abbrand lag die maximale Stablängenleistung kurzzeitig bei $\chi_{\max} = 62 \text{ kW/m}$. Der Stab war unbeschädigt. Danach wurde der Wert zeitweise auf 66 kW/m erhöht, der 52 kW/m im schnellen Fluss entspricht. Die angegebenen Stablängenleistungen sind vor dem Hintergrund der unsicheren Berechnung der radialen Flussabsenkung im HFR mit Werten von 45 % im Stabzentrum zu sehen, s. Kap. 1.10. Der Verlauf der Na-Temperatur während der Bestrahlung und die Neutronenradiographie bei Bestrahlungsende erwiesen einen Hüllschaden am oberen Brennstoffende, der bei etwa 7 % Abbrand auftrat. Dort wurde ein 60 mm langer axialer Hüllriss festgestellt. Der berechnete maximale Endabbrand betrug 9,5 %, die maximale Brennstoffzentraltemperatur 2200 °C. Die axiale γ -Spektrometrie ergab eine hohe Ru-106-Konzentration am oberen Brennstoffende. Zwei Querschliffe aus diesem Bereich wurden vom ITU metallographisch untersucht. Es hatte sich ein Ingot der ϵ -Phase durch axialen Spaltprodukttransport entlang des Zentralkanals der Lochtablette gebildet. Die Hülle war teilweise geschmolzen (Solidustemperatur des Stahls etwa 1433 °C). Die maximale Hüllangriffstiefe im nicht-zerstörten Bereich des Stabs betrug 100 μm .

Für quantitative Analysen mit der Röntgenmikrosonde wurden dem Forschungszentrum zwei Querschliffe aus dem Bereich maximaler Stablängenleistung (entsprechend maximaler Hüllinnentemperatur) zur Verfügung gestellt: Probe 1.2.4 in zwei Schliffebenen der Schnittlage 198 mm vom oberen Brennstoffende und Probe 1.1.1 in der Schnittlage 257 mm vom oberen Brennstoffende. Das flache Stableistungsmaximum lag bei etwa 180 mm. Ein Brennstoffschmelzen ist in diesem Bereich der Analysen nicht aufgetreten.

Das lichtoptische Gefüge und die bis zu 300 μm dicke Reaktionszone am Brennstoff-Hülle-Übergang im Bereich maximaler Stablängenleistung sind in Abb. 1.4.3.1 dargestellt. Die Restwandstärke der Hülle beträgt 0,40 mm. Der Anteil an der spaltproduktinduzierten Hüllkorrosionsschicht ist wegen der geringen Ausgangsstöchiometrie des Brennstoffs von $O/M = 1,96$ gering. Der größere Anteil beruht auf der Natrium-Brennstoff-Wechselwirkung nach der Defektbildung. Der Hüllangriff liegt in Abb. 1.4.3.2 zwischen 100 und 300 μm der Abszissenskalierung. Die Konzentrationsprofile der wichtigsten Elemente lassen eine Schichtstruktur erkennen: zweiphasiges Gefüge aus Hüllmaterial und Na-Uranat auf der Hüllseite mit 100 μm Dicke, gefolgt von Na-Uranoplutonat, einer dünnen Hüllmaterial-Schicht und schließlich dem bestrahlten Brennstoff mit Werten bis zu 59 % PuO_2 und 3,5 % AmO_2 in der dunkleren Schicht; Americium ist aus der äußeren Schicht nach innen verdrängt

worden (Abb. 1.4.3.2). Die Konzentrationen der wichtigsten Komponenten über dem Brennstabquerschnitt und am Zentralkanal sind in Tab. 1.4.3.2 zusammengestellt. Die flächengemittelten Werte beziehen sich auf den gesamten Brennstoffbereich bis zum Rand der nicht angegriffenen Hülle. Aus der flächengemittelten Nd-Konzentration ergibt sich ein lokaler Abbrand von 11 %, der höher als der aus thermischen Daten berechnete Wert ist. Das im Brennstoff wieder ausgeschiedene Hüllmaterialband weist auf eine Hüllinnentemperatur von mindestens 700 °C hin.

Da der Schaden am oberen Stabende erst nach der Zwischeninspektion bei etwa 7 % Abbrand aufgetreten war, ist eine Frühkorrosion der Hülle aus der Sicht des Forschungszentrums eher unwahrscheinlich, kann aber nicht ausgeschlossen werden, s. Kap. 1.8. Die Hüllinnentemperatur ist in diesem Bereich niedriger als im Bereich maximaler Stablängenleistung. Eine Korngrenzenreaktion an der Hüllinnenseite wurde im Gefügebild nicht beobachtet. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass bei gegebenem O/M-Verhältnis des Brennstoffs ein höherer Pu-Anteil zu einem höheren chemischen Potential bzw. Partialdruck des Sauerstoffs führt. Trotz der angegebenen maximalen Stablängenleistung von 66 kW/m in der zweiten Bestrahlungsperiode ist ein Brennstoffschmelzen im Bereich maximalen Neutronenflusses nicht aufgetreten. Die Hüllaußenrisse und das Hüllmaterialschnmelzen am oberen Brennstabende weisen aber eindeutig darauf hin, dass der Wärmeübergang Brennstoff-Kühlmittel gestört war. Die Bildung einer Gasblase auf der Hüllaußenseite oder gar kurzzeitiges Natriumsieden in diesem Bereich ist nicht auszuschließen und könnte für eine lokale Kühlungsstörung des Brennstabs verantwortlich sein. Das Gefüge des Brennstabquerschnitts im Hüllrissbereich weist eine starke Ähnlichkeit mit dem Gefüge des Bündelquerschnitts aus dem Experiment Mol 7C/5 auf, in dem lokale Kühlungsstörungen untersucht wurden, s. Kap. 1.11.

Nachuntersuchungen an den Stäben Nr. 2 und 3 der TRABANT 1-Experimente wurden im Forschungszentrum nicht mehr durchgeführt.

Literatur zum Bestrahlungsexperiment TRABANT 1 im HFR

- [1] E. Picard, J. Noirot, R.L. Moss, H. Plitz, K. Richter, J. Rouault, First in-pile experimental results of high plutonium content oxide fuel for plutonium burning in fast reactors, Nucl. Technol. 129(2000)129
- [2] H. Plitz, Bestrahlungsexperimente zur Transmutation von Aktiniden im HFR, in Berichten FZKA 6300(1999)621, FZKA 6653(2001)401

Tab. 1.4.3.1. Charakteristische Eigenschaften der Brennstoffe für die drei Brennstäbe in der TRIOX-Kapsel des Experiments TRABANT 1 [1].

Stab-Nr.	Zusammensetzung	Herstellung	Hersteller
1	$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{1,96}$	abger. U, Mischung der Ausgangspulver	CEA
2	$U_{0,55}Pu_{0,40}Np_{0,05}O_{1,98}$	abger. U, Sol-Gel-Verfahren	ITU
3	$Pu_{0,44}Ce_{0,56}O_2$	Sol-Gel-Verfahren	ITU
	O/M = 1,93 und 2,01	zwei Stabhälften	

Tab. 1.4.3.2. Zusammensetzung des $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{1,96}$ -Brennstoffs nach Abbrandende am Zentralkanal und bei Flächenmittelung in den beiden Schnittlagen der Proben 1.2.4 und 1.1.1, Werte in Massen-%.

Element	Probe 1.2.4, Schnittlage 198 mm ^a		Probe 1.1.1, Schnittlage 257 mm ^a	
	flächengemittelt	am Zentralkanal	flächengemittelt	am Zentralkanal
PuO ₂	30	51	32	54
UO ₂	51	40	61	42
AmO ₂	1,0	1,8	1,3	1,9
CmO ₂	0,1	0,2	0,1	0,4
NpO ₂	<0,03 (NWG)	-	< 0,03 (NWG)	-
Na	1,3	-	-	-
Spaltprodukte	≈ 7 ^b	≈ 7	-	-
Sauerstoff	3 ^c	0	-	-
Hüllmaterial	≈ 6	0	-	-

^a Abstand vom oberen Brennstoffende.

^b Davon 0,64 % Zr, 0,005 % Xe, 0,05 % Cs, 0,30 % Ba, 0,60 % Ce, 1,0 % Nd.

^c In den spaltproduktthaltigen Oxidphasen.

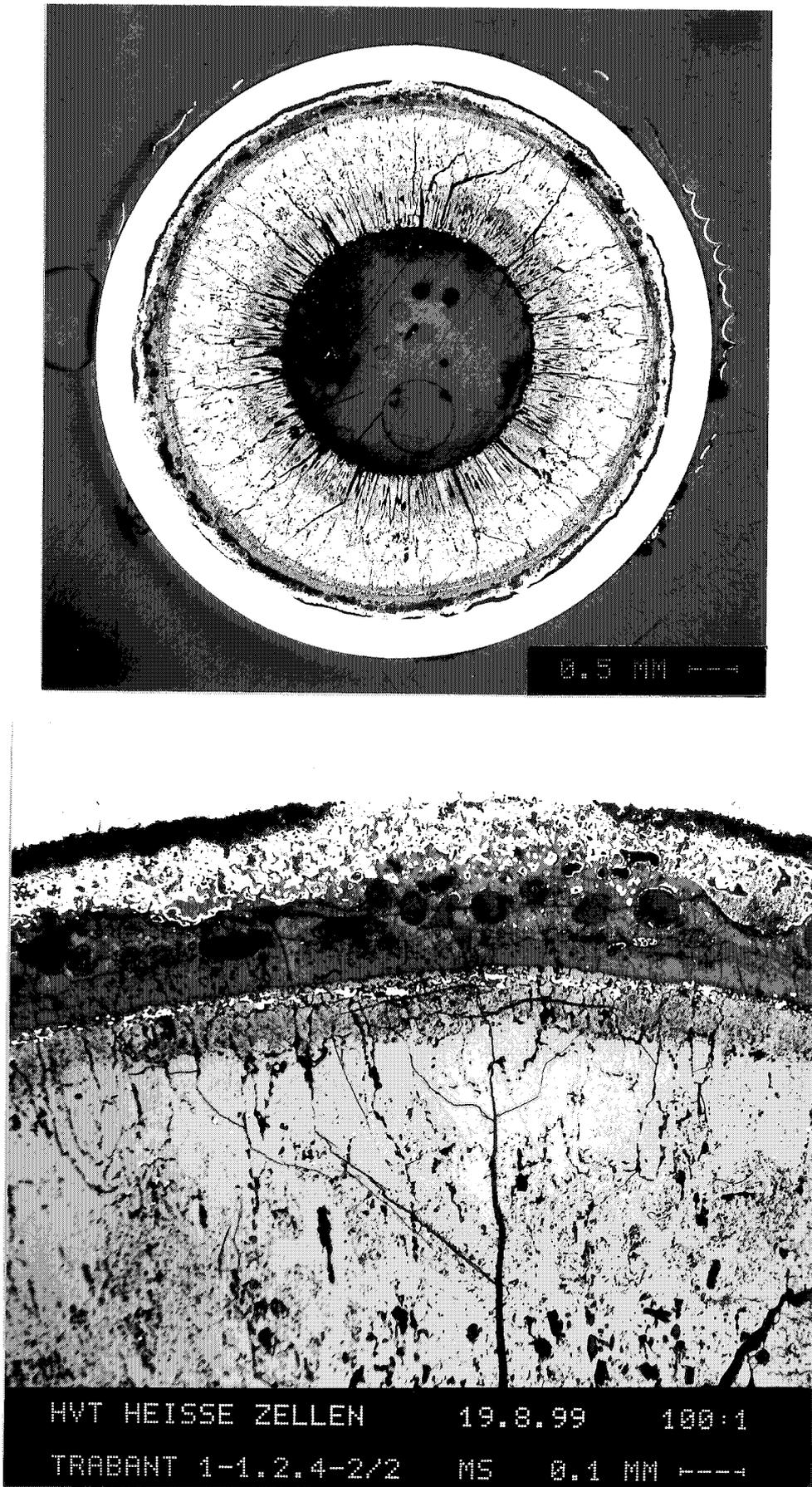


Abb. 1.4.3.1. Lichtoptisches Gefüge und Details der Reaktionszonen im Bereich maximaler Stablängenleistung des defekten Stabes TRABANT 1 nach 11 % Abbrand.

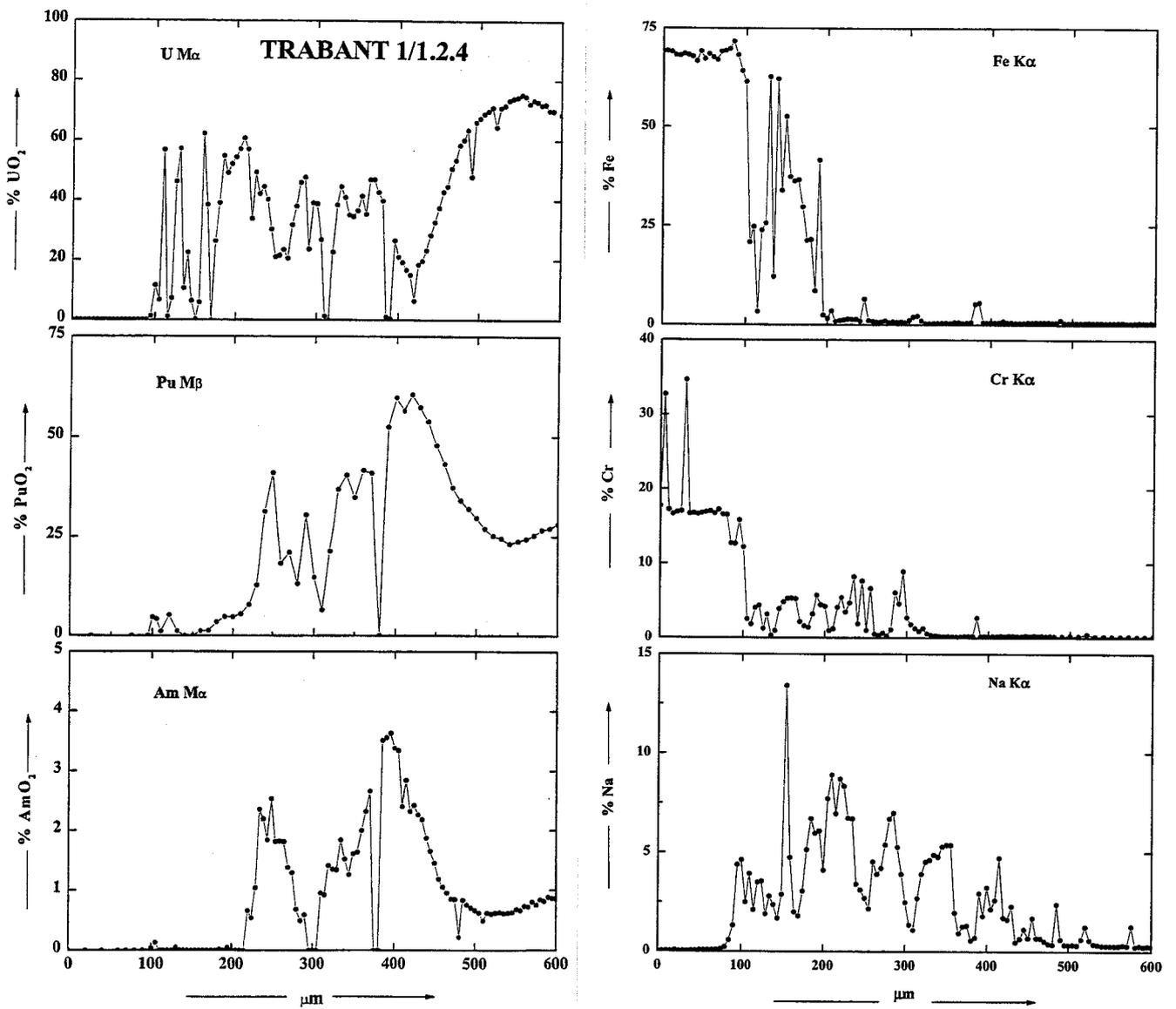


Abb. 1.4.3.2. Konzentrationsprofile der wichtigsten Elemente am Übergang Hülle - Brennstoff im oberen Bereich der Abb. 1.4.3.1.

1.5 Stationäre Bestrahlungen von Mk Ia-Brennstoffen im schnellen Neutronenfluss

Die Bestrahlungen im schnellen Neutronenfluss wurden erforderlich, da von Seiten der Genehmigungsbehörden die Erteilung einer Betriebsgenehmigung (sowohl für KNK II als auch für den SNR 300) unter anderem davon abhängig gemacht wurde, dass Ergebnisse aus Bestrahlungsexperimenten im schnellen Neutronenfluss vorliegen. Gefordert waren eine hinreichende Zahl an bestrahlten Brennstäben, die Verwendung brütertypischer Brennstoffe, eine repräsentative Stablängenleistung von 400-450 W/cm und ein Zielabbrand von mindestens 6 at.% [1].

Da die ursprünglich vorgesehenen Bestrahlungen von Schnellbrüter-Prototyp-Bündeln im amerikanischen Enrico-Fermi-Reaktor nach dem dort eingetretenen Störfall nicht mehr möglich waren, wurde gemeinsam mit dem CEA eine Bestrahlung im schnellen Versuchsreaktor DFR in Dounreay (Großbritannien) vereinbart (Experiment DFR 350). Die erfolgreiche Abwicklung des Experimentes und die außerordentlich gute Zusammenarbeit mit den wissenschaftlichen Mitarbeitern der UKAEA führten dann dazu, dass weitere Experimente in diesem Reaktor geplant und durchgeführt wurden.

1.5.1 Bündelexperimente im DFR-Reaktor in Dounreay

Die erste Bestrahlung im schnellen Neutronenfluss fand in einem „Trefoil-Einsatz“ des Versuchsreaktors DFR statt. Das Bestrahlungsexperiment **DFR 304** war dabei als Monitor für die nachfolgende Bündelbestrahlung (DFR 350) gedacht. Hierbei wurden drei Brennstäbe mit UO_2 -20% PuO_2 Brennstofftabletten bis zu einem max. Abbrand von 6,3 at.% bestrahlt. Hüllmaterial war der austenitische Stahl 1.4988. Die Stablängenleistung lag zwischen 380 W/cm am Stabende und 500 W/cm im Flussmaximum.

Die wichtigsten Parameter sind in den Tabellen 1.5.1.1 und 1.5.1.2 zusammengestellt.

Die Bedeutung des Experimentes lag darin, dass erstmals mit schnellen Neutronen bestrahlte Kernbrennstoffe zur Verfügung standen und sich auch die Möglichkeit bot, mit der Untersuchung des Hüllschwells durch bestrahlungsbedingte Porenbildung zu beginnen.

Ergebnisse und Folgerungen [2,3]:

Die Stäbe erreichten den vorgesehenen Zielabbrand defektfrei. Mit Ausnahme des durch Porenbildung erzeugten Schwellens des Hüllmaterials traten bis zu dem erreichten Abbrand keine gravierenden Unterschiede gegenüber den Bestrahlungen im thermischen/epithermischen Fluss auf. Beobachtet wurde eine im radialen Temperaturgradienten auftretende U-Pu-Entmischung, sie führte hier zu einer Anreicherung im Zentralkanal von max. 22 % Pu (gegenüber 20 % im Ausgangsbrennstoff). Eine Hüllrohrkorrosion trat erst bei Temperaturen über 550 °C ein; sie war auch bei dieser Bestrahlung am stärksten im Bereich des unteren Übergangs Brennstoff/Brutstoff und betrug maximal 100-110 µm. Da eine starke Variation des Neutronenflusses über die Stablänge auftrat, konnte in der Hülle nur die Temperaturabhängigkeit der Porenbildung gemessen werden. Für den lösungsgeglühten Stahl 1.4988 ergab sich dabei, dass bei höheren Neutronendosen mit Schwellen des Hüllmaterials zu rechnen ist.

Beim nachfolgenden Experiment **DFR 350** [4] handelte es sich um die Bestrahlung von 77 Brennstäben in einem rhombischen Bündel, die gemeinsam mit dem CEA (38 Stäbe beigestellt), der Fa. ALKEM (23 Stäbe beigestellt) und der Fa. Belgonucléaire (16 Stäbe beigestellt) durchgeführt wurde. Da die französischen und belgischen Brennstäbe jeweils in den entsprechenden Ländern hergestellt und dort auch nachuntersucht wurden, werden nachfolgend nur die an den ALKEM-Stäben gewonnenen Ergebnisse diskutiert. Zielsetzung des Experimentes war die Simulation der Verhältnisse für Brennstäbe schneller Reaktoren.

Zwei unterschiedliche Hüllmaterialien wurden erprobt; nämlich die austenitischen Stähle 1.4961 und 1.4988. Der Mischoxid-Brennstoff bestand aus 20 % PuO₂ und 80 % UO₂ (mit 86,5 % U-235-Anreicherung). Die Tablettendichte betrug 89,4 % th. D. und die Schmierdichte 80,5 % th.D.

Die wichtigsten Bestrahlungsbedingungen des Experimentes sind in Tabelle 1.5.1.2 enthalten.

Ergebnisse und Folgerungen [5]:

Alle Stäbe des Bündels erreichten defektfrei Abbrände zwischen 5,2 und max. 5,7 at. %. Bei den Nachuntersuchungen zeigten sich ähnliche Ergebnisse wie beim Experiment DFR 304.

Die Pu-Anreicherung am Zentralkanal betrug hier bis zu 26 %, obwohl Stablängenleistung und Hülltemperatur etwas niedriger waren als im Falle DFR 304. Die jeweilig höchste Anreicherung wurde auch im Bereich der maximalen Hülltemperatur, d.h. im Bereich des Übergangs Brennstoff/Brutstoff gefunden. Ebenfalls beobachtet wurde ein axialer Pu-Transport über die Gasphase und ein starker axialer Transport von Cs zu den Enden der Brennstoffsäulen.

Wie bei DFR 304 wurden auch bei DFR 350 korrosive Hüllangriffe nur dort gefunden, wo die Hüllinnentemperatur über 550 °C lag. Die stärksten Angriffe wurden bei den Stäben mit Hüllen aus 1.4961 beobachtet; so lagen dort die max. Angriffstiefen bei 100-110 µm. Bei einem Vergleich der eingesetzten Hüllwerkstoffe erwies sich auch der Stahl 1.4988 wegen seiner höheren Kurz- und Langzeitfestigkeit dem Stahl 1.4961 überlegen.

In beiden Stählen wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Porenbildung gemessen. Sie ist für beide Werkstoffe stark ausgeprägt und deshalb erscheinen die beiden eingesetzten Werkstoffzustände (lösungsgeglüht, bzw. 2% kaltverformt) bezüglich differentiellen Schwellens ungünstig.

Das Bestrahlungsexperiment **DFR 435** [6] bildete die Fortsetzung von DFR 350. Acht vorbestrahlte Brennstäbe wurden aus diesem Experiment übernommen und in 3 „Treffs“ weiterbestrahlt. Da bei DFR 350 bis zu einem Abbrand von 5,7 % noch keine Schäden aufgetreten waren, sollten die ausgewählten Stäbe bis zu einem Abbrand von 9,5 % weiterbestrahlt werden, um damit in die Nähe des für den SNR-300 angestrebten Zielabbrandes zu kommen. Dabei ist aber zu bemerken, dass das Spaltgasplenum für den ursprünglichen Zielabbrand des Experimentes DFR 350 ausgelegt war, so dass sich bei 9,7 % Abbrand ein höherer Spaltgasdruck während des Betriebes von maximal 120 bar ergab. Die Stablängenleistung lag bei der Bestrahlung zwischen 275 und 390 W/cm und die Hüllwandtemperatur zwischen 290 und 650 °C. Alle anderen Stabparameter entsprachen den im Experiment DFR 350.

Der angestrebte Zielabbrand konnte nach drei DFR-Zyklen erreicht werden. Nach jedem Zyklus wurden die Einsätze jedoch demontiert, um Veränderungen an den Brennstäben auch vor Erreichen des Abbrandzieles feststellen zu können. Dabei wurden die Stäbe zur Kontrolle eventuell aufgetretener Längen- oder Durchmesseränderungen visuell untersucht und vermessen. Schon bei der ersten Zwischeninspektion (nach 6,9 % Abbrand) wurden Stab-

defekte gefunden und die entsprechenden Stäbe wurden ausgetauscht. Nur in einem Trefoil erreichten die ursprünglich eingesetzten drei Stäbe den vorgesehen Zielabbrand.

Insgesamt wurden von den acht im Experiment DFR 350 vorbestrahlten Stäben fünf Stäbe während der nachfolgenden Bestrahlung defekt; dabei wies jeder defekte Stab zwei Hüllrisse auf (am unteren heißen Stabende und in der Stabmitte), die jeweils in Abschnitten verschiedener Hülltemperaturen lagen. Daraus ließ sich auf unterschiedliche Ursachen bei der Rissbildung schließen. Die Hüllrisse am unteren, heißen Ende sind vermutlich durch Zusammenwirken verschiedener Faktoren, wie starker Korrosionsangriff, starker Festkörperdruck auf die Hüllinnenseite und starke lokale Hüllverformung entstanden. Wobei ein Verformungsbruch u.a. durch schnelle Leistungszyklen des Reaktors hervorgerufen werden kann. Dagegen scheinen für die oberen Risse Spaltgasblasen verantwortlich zu sein, die aus den unteren (primären?) Rissen ins Kühlmittel ausgetreten waren und zur Beeinträchtigung der Wärmeabfuhr von der Brennstaboberfläche und zu starker lokaler Überhitzung geführt haben („gas-blanketing“).

Im Experiment **DFR 455** wurden 60 Brennstäbe in der zentralen Position des DFR-Reaktors bestrahlt. 36 Brennstäbe wurden dazu von der Fa. ALKEM und 24 Stäbe von der Fa. Belgonucléaire gefertigt. Mit dem Experiment sollte nochmals das Brennstoff- und Brennstabkonzept für Mk Ia bestätigt und durch die größere Stabzahl statistisch stärker abgesichert werden.

Die max. Stablängenleistung sollte 500 W/cm und die Hüllmittentemperatur 638 °C betragen. Als Zielabbrand waren 10 at. % vorgesehen, entsprechend einer Bestrahlungszeit von ca. 300 Volllasttagen. Drei verschiedene Hüllmaterialien wurden zur Stabherstellung verwendet; einmal der Stahl 1.4970 kv und dann die Stähle 1.4988 und 1.4981 in verschiedenen Vorbehandlungszuständen.

Die wesentlichen Parameter enthalten die Tabellen 1.5.1.1 und 1.5.1.2.

Bei der Bestrahlung wurden bereits nach drei Tagen Fehlersignale beobachtet, die auf einen Stabschaden im Bündel schließen ließen. Nachdem im weiteren Verlauf der Bestrahlung neue Fehlermeldungen auftraten, wurde das Experiment nach drei Reaktorzyklen = 177,3 Volllasttagen abgebrochen.

Bei den ersten Nachuntersuchungen, die bereits in Dounreay durchgeführt wurden, zeigte sich, dass acht Brennstäbe defekt waren und diese Stäbe alle von der Fa. ALKEM gefertigt worden waren. Die von der Fa. Belgonucléaire hergestellten Stäbe blieben dagegen defektfrei. Die später in Karlsruhe durchgeführten Nachuntersuchungen bestätigten diese Ergebnisse. Detailuntersuchungen zeigten, dass alle Schäden in Bereichen hoher bzw. höchster Hüllwandtemperatur am unteren Stabende (Durchflussrichtung des Kühlmittels im DFR war von oben nach unten) und dort vorzugsweise am Übergang Brennstoff/Brutstoff aufgetreten waren. In allen Stäben wurden starke Korrosionsangriffe (teilweise bis zu 240 µm Tiefe) gefunden und die Hüllwandinnenseiten waren von tiefen Rissen durchzogen. Es wurde daher angenommen, dass ein außerordentlich starker Korrosionsangriff stattgefunden hatte [7]. Die Auswertung aller am Reaktor verfügbaren Messwerte während der Bestrahlung zeigte, dass sämtliche Daten innerhalb der spezifizierten Grenzen lagen. Daher schied die Möglichkeit aus, dass die aufgetretenen Schäden auf reaktorspezifische Phänomene zurückzuführen waren.

Nach umfangreichen Untersuchungen (teilweise an bestrahltem Material, hauptsächlich aber an unbestrahlten Proben aus Reservestäben), die an verschiedenen Stellen (ALKEM, Belgonucléaire, Interatom, ITU und im Forschungszentrum) durchgeführt wurden, ergab sich Folgendes:

- Alle von der Fa. Belgonucléaire gefertigten Brennstoffe und Brennstäbe entsprachen den Spezifikationen.
- Dagegen wurden bei den von der Fa. ALKEM gefertigten Stäben zahlreiche Spezifikationsüberschreitungen festgestellt. So wurden im Füllgas der Stäbe sehr hohe Anteile an H₂ und Reste von Kohlenwasserstoffen (CH₄) gefunden. In den Brennstofftabletten und in den Stäben wurden extrem hohe Cl-Werte analysiert (bis zu 213 ppm), die wahrscheinlich als Verunreinigungen in Form von an den Tabletten anhaftenden PVC-Resten oder chlorhaltigen, organischen Reinigungsmitteln eingebracht wurden. Weitere Analysen an den Tabletten ergaben, dass die Gehalte von C und Wasser ebenfalls außerhalb der Spezifikation lagen und die Brennstofftabletten nicht mehr, wie spezifiziert, ein unterstöchiometrisches O/Me-Verhältnis aufwiesen, sondern den stöchiometrischen Wert von 2,00 hatten.

Als Ursache für den starken Korrosionsangriff und damit für das Versagen der Stäbe, der in dieser extremen Form bisher bei keinem Bestrahlungsexperiment aufgetreten war, wurde

daher ein Zusammenwirken der genannten Verunreinigungen (vor allem von Cl, H₂ und H₂O) angenommen [8]. Bestätigt wurde diese Annahme einmal durch die Ergebnisse der Verträglichkeitsexperimente GIGONDAS 2 und 3 (siehe Kap. 1.8) und durch out-pile-Versuche, bei welchen verschiedene Stahlsorten mit Cl-dotierten UO₂-Tabletten und Wasserdampf bei 650 und 850 °C ausgelagert wurden und sehr ähnliche Korrosionseffekte auftraten.

Ein weiterer Befund, der nach einer dreijährigen Lagerzeit in den Heißen Zellen an bestrahlten Stäben der Fa. Belgonucléaire beobachtet wurde, war, dass die ursprünglich defektfreien Stäbe starke Außenkorrosion und Risse in den Hüllrohren zeigten, die zum Verlust des Spaltgases geführt hatten. Hier handelte es sich aber um eine andere Schadensursache. Da die Brennstäbe nach der Bestrahlung nicht vollständig vom anhaftenden Kühlmittel Na-K gereinigt wurden, erfolgte im Verlauf der langen Lagerung ein Laugenangriff auf der Stabaußenseite.

Zusammenfassung der Bestrahlungen im DFR

Obwohl keine gravierenden Unterschiede gegenüber den Bestrahlungen im thermischen/epithermischen Fluss auftraten (mit Ausnahme des Hüllmaterialschwellens), waren die Bestrahlungsexperimente im schnellen Fluss für die Weiterführung der Brennstoff- und Stabentwicklung von erheblicher Bedeutung.

Mit der erfolgreichen Durchführung der Experimente DFR 304, 350 und Rapsodie 1 konnten die angestrebten Zielwerte für Stablängenleistung und Abbrand erreicht und die Anforderungen seitens der Genehmigungsbehörde erfüllt werden. Gleichzeitig wurden damit das für KNK II und SNR 300 vorgesehene Brennstoff- und Brennstabkonzept (Mk Ia) bestätigt und die Grundlagen für die Spezifikationen und den Beginn der Brennstabfertigung für das Erstcore der KNK II festgelegt. Weiterhin erbrachten die Experimente auch die ersten eigenen Ergebnisse zum bestrahlungsinduzierten Schwellverhalten der eingesetzten Hüllmaterialien [9].

Die zur statistischen Absicherung vorgesehene Bestrahlung von 60 Brennstäben im Experiment DFR 450 musste wegen aufgetretener Stabdefekte vor Erreichen des angestrebten Zielabbrandes abgebrochen werden. Der als Fehlerursache erkannte zu hohe Gehalt an

Verunreinigungen, die bei der Herstellung und Lagerung des Brennstoffes eingebracht wurden, führte zu Änderungen und Verbesserungen im Herstellungsprozess und zu erweiterten Kontrollen bei Überprüfung der Spezifikationen.

Literatur zu den Bündelexperimenten im DFR

- [1] W. Marth, Die Geschichte von Bau und Betrieb des deutschen Schnellbrüter-Kernkraftwerks KNK II, Bericht KFK-5155 (1993)
- [2] K. Kummerer, D. Geithoff, Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung der UO₂-PuO₂-Brennstabprüflinge im Versuch DFR 304, Bericht KFK-1814 (1973)
- [3] K. Ehrlich, O. Götzmann, H. Hoffmann, H. Kleykamp, H. Zimmermann, W. Dienst, UO₂-PuO₂-Brennstab-Bestrahlung im Trefoil-Einsatz DFR 304. Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten Brennstäben, Bericht KFK-1864 (1974)
- [4] D. Geithoff, K. Kummerer, Auslegung, Bestrahlung und zerstörungsfreie Nachuntersuchung des UO₂-PuO₂-Brennstab-Bündels DFR 350, Bericht KFK-1377 (1972)
- [5] K. Ehrlich, O. Götzmann, H. Kleykamp, L. Schäfer, B. Schulz, H. Zimmermann, W. Dienst, UO₂-PuO₂-Brennstabbündel-Bestrahlung DFR 350. Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten Brennstäben, Bericht KFK-1960 (1974)
- [6] W. Dienst, O. Götzmann, H. Kleykamp, H. Zimmermann, UO₂-PuO₂-Brennstab-Bestrahlung DFR-435, Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten Brennstäben, Bericht KFK-2218 (1976)
- [7] D. Geithoff, Stationäre Bestrahlungsexperimente, in Seminar „Schnellbrüter-Brennelemententwicklung“, Bericht KFK-3505 (1983)180
- * [8] H.J. Heuvel, Kernforschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlichter Bericht, Juli 1978
- [9] H.-J. Bergmann, W. Dietz, K. Ehrlich, G. Mühling; M. Schirra, Entwicklung des Werkstoffs X10CrNiMoTiB 1515 als Strukturmaterial für Brennelemente, Bericht FZKA-6864 (2003)

Tab. 1.5.1.1. Datenliste der DFR-Bestrahlungen

Versuchs- gruppe	Stabzahl	Gehalt % PuO ₂	O/Me- Verhältnis	Dichte % th.D.	Spaltw. µm (diam.)	Brennstoff- form	Hüll- material	Stabdurchm. mm
DFR-304	3	20	1,99	89,2	125	Tabletten	1.4988	6,35
DFR-350	23	20,4	2,00	89,4	190	Tabletten	1.4961 1.4988	6,0
DFR-435	8	20,4	2,00	89,4	120 - 190	Tabletten	1.4988	6,0
DFR-455	60	30	2,00	85 – 87,5		Tabletten	1.4970 1.4981 1.4980	6,0

Tab. 1.5.1.2. Betriebsdaten der DFR-Bestrahlungen

Versuchs- gruppe	Stab- zahl	Defekte	max. Stableist. W/cm	Abbrand MWd/kg M	max. Hüll- innentemp. °C	Zeit der Bestrahl.	Referenzem
DFR-304	3	-	510	63	690	1967 - 69	[2 ,3]
DFR-350	23	-	450	60	650	1969 - 70	[4 ,5]
DFR-435	8	5	390	97	650	1971 - 72	[6]
DFR-455	60 (36)	8	500	50	650	1973 - 74	[8]

1.5.2 Die Bündelexperimente Rapsodie I und Rapsodie II

Die Rapsodie-I-Bestrahlungen

Die Bündelbestrahlungen des Forschungszentrums wurden in schnellen Reaktoren mit den Experimenten DFR 304 im Juni 1967 und DFR 350 im Januar 1969 sowie im epithermischen Fluss thermischer Reaktoren mit dem Experiment Mol 7A im September 1968 begonnen. Der Zweck dieser Bestrahlungen lag in der experimentellen Überprüfung der Auslegungsdaten für Brennstäbe in Mk Ia-Geometrie mit besonderer Beachtung der spezifizierten Stablängenleistung, der Hüllinnentemperatur und des Abbrands. Der Bedeutung der Brennstoffdaten Dichte und Stöchiometrie (O/M-Verhältnis) des Mischoxids wurde aber bis dahin nur eine geringe Aufmerksamkeit geschenkt. Mit der DeBeNe-Bündelbestrahlung Rapsodie I und ihrem Monitorexperiment im schnellen Reaktor Rapsodie/Cadarache, Frankreich, das im Januar 1971 begonnen wurde, ist zum ersten Mal der Einfluss der Brennstoffstöchiometrie auf das Entmischungsverhalten des Oxids und auf die Verträglichkeit mit der Stahlhülle untersucht worden (s. Tab. 1.5.2.1).

Der Brennstoff von 39 aus insgesamt 68 Brennstäben der Rapsodie-I-Bündelbestrahlung mit 6 mm Stabaußendurchmesser wurde von der Fa. ALKEM nach dem Standard-Verfahren gefertigt. Die Zusammensetzung war $U_{0,70}Pu_{0,30}O_{2-x}$ mit 92% Pu-spaltbar/Pu-ges, 83 % U-235/U-ges sowie einer Brennstoffdichte von 87 % und einer Schmierdichte von 80 % th.D. Der Belgonucléaire-Brennstoff wurde ebenfalls nach dem Standard-Verfahren hergestellt, die Brennstoffdichte betrug 86 bis 87 % und die Schmierdichte 80 % th.D. Es war bereits erkannt worden, dass die Stöchiometrie des Brennstoffs einen entscheidenden Einfluss auf das Bestrahlungsverhalten eines Brennstabs hat. Daher wurde das (U,Pu)-Oxid der beiden Hersteller zum ersten Mal für ein Bündelbestrahlungsexperiment mit unterschiedlichem O/M-Verhältnis hergestellt. Ausgewählte Stäbe mit den O/M-Werten 1,965 und 1,974 (Belgonucléaire), 1,977, 1,99 und 2,00 (ALKEM) wurden nach der Bestrahlung in den Heißen Zellen des Forschungszentrums Karlsruhe zerstörend untersucht. Die Bestrahlungsdaten sind in Tab. 1.5.2.1 angegeben.

Keiner der 68 Brennstäbe hatte einen Schaden erlitten. Die mittlere Längung der Brennstoffsäulen bei ursprünglich 320 mm Länge betrug für die Stäbe mit einer 1.4988-Stahlhülle 2,9 mm und für die Stäbe mit einer 1.4970-Stahlhülle 0,3 mm. Die Unterschiede

wurden durch einen mittelbaren Einfluss des an der Hülle anhaftenden Brennstoffs auf den stärker schwellenden Stahl 1.4988 erklärt. Die maximale Stabdurchmesserergrößerung im Stablängenleistungsmaximum wurde zu 4,5 % (1.4988) und 0,5 % (1.4970) bestimmt. Der größere Anteil dieser Werte beruht auf der Hüllschwellung, besonders im Stahl 1.4988. Die maximale Abnahme der Hülldichte $\Delta\rho/\rho_0$ wurde für den Stahl 1.4988 zu 12 %, für den Stahl 1.4970 zu 0,8 % ermittelt. Die Spaltgasfreisetzung bezogen auf das erzeugte Spaltgas lag zwischen 90 und 95 %. Der statistisch gemittelte Wert der Hüllinnenangriffstiefe am heißen Stabende ($T_{Hi} = 620 \text{ °C}$) wurde für $O/M = 1,98$ bis $2,00$ mit $140 \text{ }\mu\text{m}$ angegeben; sie war für die niedrigeren O/M -Werte mit $< 100 \text{ }\mu\text{m}$ aber geringer. Der Hüllangriff besteht aus einem Kornflächen- und einem Korngrenzenangriff, die dominierende Phase im letzteren ist Cs-Chromat. Die maximale Löslichkeit von Cäsium im Brennstoff liegt bei etwa 0,1 %. Cäsium wird überwiegend über die Gasphase radial zur Hülle und axial zum Brutstoff transportiert und reagiert im letzteren Fall in den Korngrenzen der einzelnen UO_2 -Körner des Brutstoffs zu Cs-Uranat, wahrscheinlich zu $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$. Die Korngrenzenreaktion führt zu einem Schwellen der gesamten Brutstofftablette und zu einer Aufweitung des ihr anliegenden Hüllrohrabschnitts am Brennstoff-Brutstoff-Übergang. Die Cs-Verteilung im Brennstab ist in Abhängigkeit vom O/M -Verhältnis in Abb. 1.5.2.1 dargestellt [1].

Im Brennstoff der bestrahlten Rapsodie-I-Brennstäbe treten bei einer Ausgangsstöchiometrie $O/M > 1,975$ starke radiale U/Pu-Entmischungserscheinungen auf, aus denen sich wegen des höheren UO_3 -Dampfdrucks eine Pu-Anreicherung von 45 % PuO_2 am Zentralkanal im Bereich maximaler Stableistung ergibt. Unterhalb des Wertes $O/M = 1,97$ ist der PuO-Dampfdruck dominant, der zu einem radialen Transport in den Außenbereich und zu einem axialen Transport zu den Brennstoffenden bis zu 40 % PuO_2 führt (Abb. 1.5.2.2, [2]). Rechnungen ergeben, dass die U/Pu-Entmischungserscheinungen in $\text{U}_{0,70}\text{Pu}_{0,30}\text{O}_{2-x}$ sich durch geeignete Wahl eines $O/(U+Pu)$ -Verhältnisses des Brennstoffs von 1,967 minimieren lassen. Dieser Wert ist jedoch noch vom PuO_2 -Anteil im Brennstoff abhängig: für $\text{Pu}/(U+Pu) = 0,15$ ergibt sich $O/(U+Pu) = 1,983$, für 0,25 der Wert 1,972, für 0,35 der Wert 1,961 und für 0,45 der Wert 1,950 [3]. Neben der radialen U/Pu-Entmischung tritt eine radiale $O/(U+Pu)$ -Entmischung auf, die nach unterschiedlichen experimentellen Methoden untersucht wurde (Abb. 1.5.2.3). Durch eine kürzlich gelungene radiale Sauerstoff-Analyse in Mikrobereichen des unterstöchiometrischen Brennstoffs ergab sich bei Abbrandende ein $O/(U+Pu)$ -Verhältnis von 2,00 an der Brennstoffoberfläche und von 1,92 mit horizontaler Tangente am Zentralkanal (Abb. 1.5.2.3, [4]). Dieser Wert ist die untere Grenze für die Stöchio-

metrieabsenkung, weil die Transportwärme für die Sauerstoff-Leerstellen hier den Wert Null annimmt [5]. Die dominierenden Spaltproduktausscheidungen im Brennstoff sind eine hexagonal kristallisierende metallische Phase mit den Komponenten Mo, Tc, Ru, Rh und Pd sowie eine kubisch kristallisierende oxidische Perowskit-Phase ABO_3 mit den Komponenten $A = Ba, Sr$ und $B = U, Pu, Zr, Mo$, Seltene Erden. Diese hochschmelzenden Phasen bilden mit dem Brennstoff ein Eutektikum, das bei etwa 2100 °C auftritt [1].

Das Bündelbestrahlungsexperiment Rapsodie I hat sich als ein erfolgreicher Parameterstest erwiesen, der zur Untersuchung des Einflusses der Brennstoffstöchiometrie auf das Brennstoffverhalten und die Verträglichkeit mit der Hülle bei hohen Abbränden unter gleichen Bestrahlungsbedingungen der Einzelstäbe besonders geeignet war. Ein Ausgangs-O/(U+Pu)-Verhältnis des Brennstoffs von 1,974 führt bereits zu einer wesentlich besseren Verträglichkeit mit der Hülle und einer geringeren Pu-Anreicherung am Zentralkanal. Bei weiterer Absenkung dieses O/(U+Pu)-Verhältnisses ist aber ein stärkerer axialer Transport des Cäsiums zu den Brutstoffzonen zu erwarten, der zu einem messbaren Schwellen der Brutstofftabletten und in diesem Stabbereich zu einer mechanischen Wechselwirkung mit der Hülle führt.

Die Rapsodie-II-Bestrahlungen

Unter der Bezeichnung Rapsodie II wurde im schnellen Reaktor Rapsodie/Cadarache ein gemeinsames DeBeNe-Bündel-Experiment durchgeführt, in dem zum ersten Mal ein Brennstabkonzept mit 7,6 mm Stabaußendurchmesser erprobt werden sollte. Hier kam erstmalig auch der Wendeldraht als Abstandshalter zum Einsatz. Dem eigentlichen 19-Stab-Bündelexperiment war ein 3-Stab-Monitorexperiment als Kapselversuch vorgeschaltet. Der von der Fa. Belgonucléaire nach dem Standard-Verfahren hergestellte Volltabletten-Brennstoff hatte eine spezifizierte Zusammensetzung $U_{0,70}Pu_{0,30}O_{1,97}$ mit nur 35 % U-235/U-ges, eine Brennstoffdichte von 86,5 % th.D. und eine Schmierdichte von 80 % th.D. Das im Forschungszentrum an unbestrahlten Tabletten gemessene O/M-Verhältnis lag jedoch zwischen 1,976 und 1,987. Der radiale Spalt der 1.4970 (sa,cw,a)-Stahlhülle betrug etwa 0,10 mm.

In beiden Experimenten trat kein Stabdefekt auf, die Brennstablängenänderung betrug etwa +0,2 % der Stablänge von 914 mm. Die maximale Vergrößerung des Stabdurchmessers durch Aufweitung und Ovalisierung lag bei 0,11 mm ($\cong 1,5$ %); der hohe Wert wurde durch die

Wechselwirkung mit dem Wendeldraht erklärt. Die Längenschrumpfung der Brennstoffsäulen erreichte nach Messungen im Forschungszentrum Werte bis zu 2,2 mm. Das Volumen des oberen und unteren Spaltgasplenums betrug insgesamt 10,4 cm³.

Für die Stäbe des Bündelexperimentes Rapsodie II wurde ein EOL-Spaltgasdruck von 44 bar berechnet. Von den 19 Stäben wurden 13 in das Forschungszentrum für Nachuntersuchungen transportiert. Davon wurden letztendlich die Stäbe 105 und 207 untersucht. Es wurde im axialen γ -Profil eine starke Cs-137-Wanderung zu den Stabenden beobachtet, was auf ein niedriges Ausgangs-O/M-Verhältnis $< 1,975$ des Brennstoffs hinweist [3]. Die maximale Angriffstiefe auf der Hüllinnenseite lag bei 30 μm im oberen Brennstabbereich. Eine analytisch-chemische Nachuntersuchung der Brennstäbe wurde nicht durchgeführt.

Das Bestrahlungsexperiment Rapsodie II mit 7,6 mm-Stäben hat keine vom Bestrahlungsexperiment Rapsodie I mit 6 mm-Stäben abweichenden Ergebnisse erbracht.

Literatur zu den Bündelexperimenten Rapsodie I und Rapsodie II

- * [1] H. Kleykamp, The chemical state of the fission products in oxide fuels, J. Nucl. Mater. 131(1985)221
- [2] H. Kleykamp, Die radiale Sauerstoff-Verteilung im Brennstoff bestrahlter Mischoxid-Brennstäbe unterschiedlicher Ausgangsstöchiometrie, J. Nucl. Mater. 66(1977)292
- * [3] H. Kleykamp, Folgerungen aus den Mikrosondenuntersuchungen an bestrahlten UO₂-PuO₂-Brennstäben für das SNR 300-Brennstabverhalten, Reaktortagung Nürnberg 1975, S. 451
- * [4] H. Kleykamp, Phase equilibria in the UO₂-PuO₂ system under a temperature gradient, J. Nucl. Mater. 294(2001)8
- [5] C. Sari, G. Schumacher, Oxygen redistribution in fast reactor oxide fuel, J. Nucl. Mater. 61(1976)192

Tab.1.5.2.1. Bestrahlungsdaten der Rapsodie-I- und Rapsodie-II-Experimente.

Experiment	Bestr.-Zeit	Stabzahl	VLT	max. Abbrand	T _{Hi, max}	χ _{max}
Rapsodie-I-Monitor	Jan. 1971-Nov. 1971	5	-	7,1 %	-	47 kW/m
Rapsodie-I-Bündel	Febr. 1971-Sept. 1972	68	366 d	10,6 %	620 °C	48 kW/m
Rapsodie-II-Monitor ^a	März 1976-Jan. 1979	3 ^b	511 d	9,1 %	-	42 kW/m
Rapsodie-II-Bündel	Mai 1976-Nov. 1980	19	535 d	9,7 % ^c	690 °C	49 kW/m

^a Kapselexperiment.

^b Ein Stab wurde nach Zwischeninspektionen durch einen frischen Stab ersetzt.

^c 52 dpa (NRT).

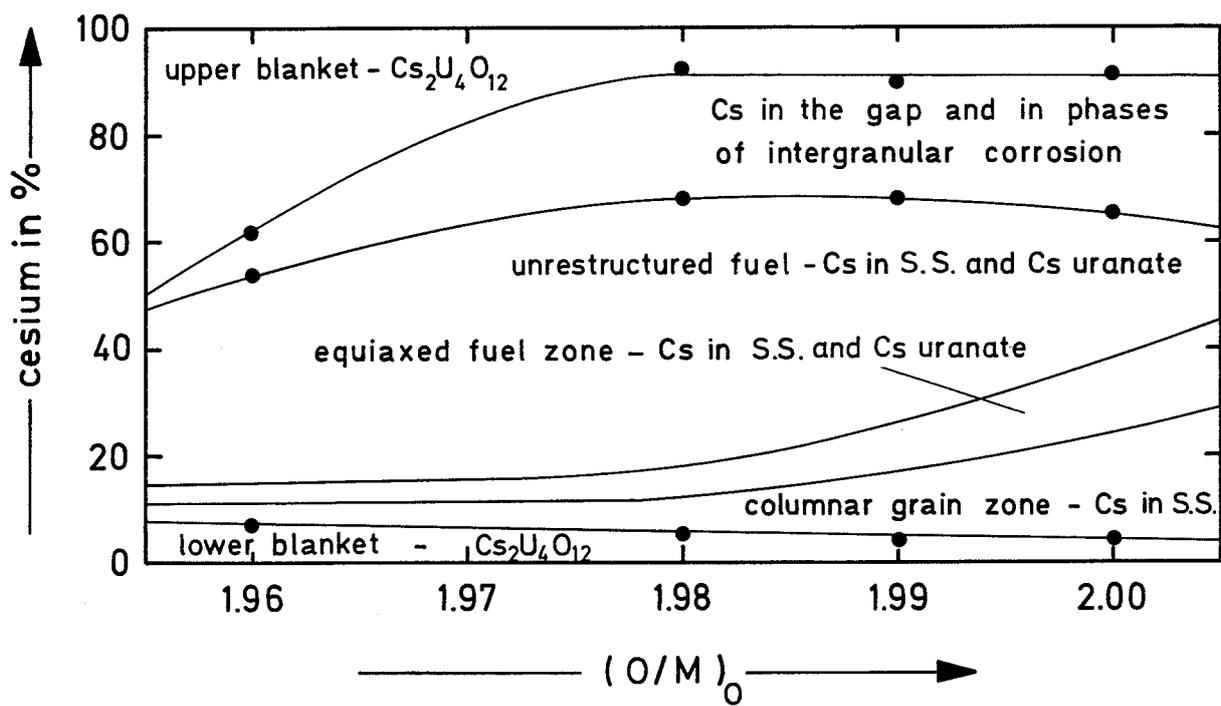


Abb. 1.5.2.1. Cäsium-Verteilung in $U_{0,70}Pu_{0,30}O_{2-x}$ -Brennstäben unterschiedlicher Ausgangsstöchiometrie aus der Rapsodie-I-Bündelbestrahlung [1].

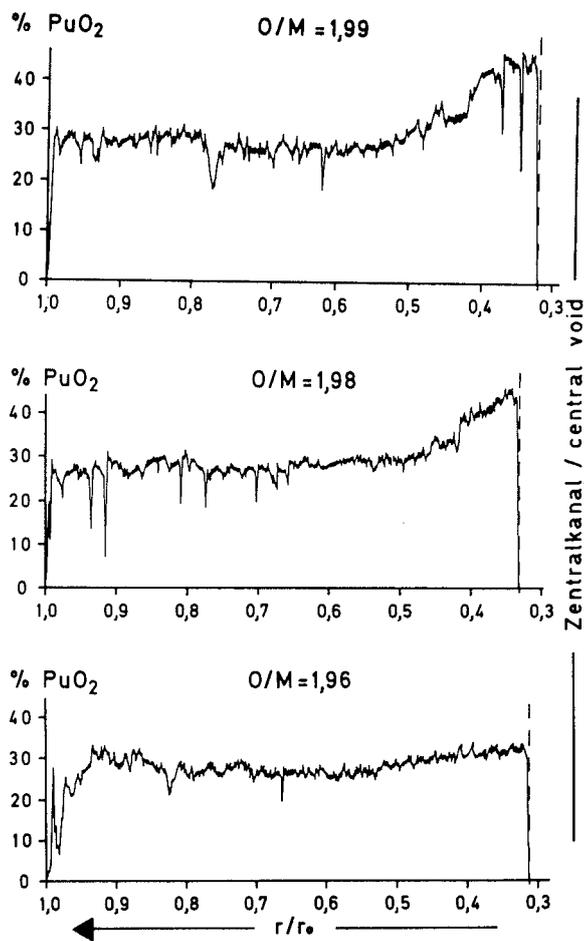


Abb. 1.5.2.2. PuO_2 -Konzentration in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius r/r_0 in Uran-Plutonium-Oxid $\text{U}_{0,70}\text{Pu}_{0,30}\text{O}_{2-x}$ mit unterschiedlicher Ausgangsstöchiometrie O/M im Zustand des Endabbrands, maximaler Abbrand 7,1 %, Rapsodie-I-Monitor [2].

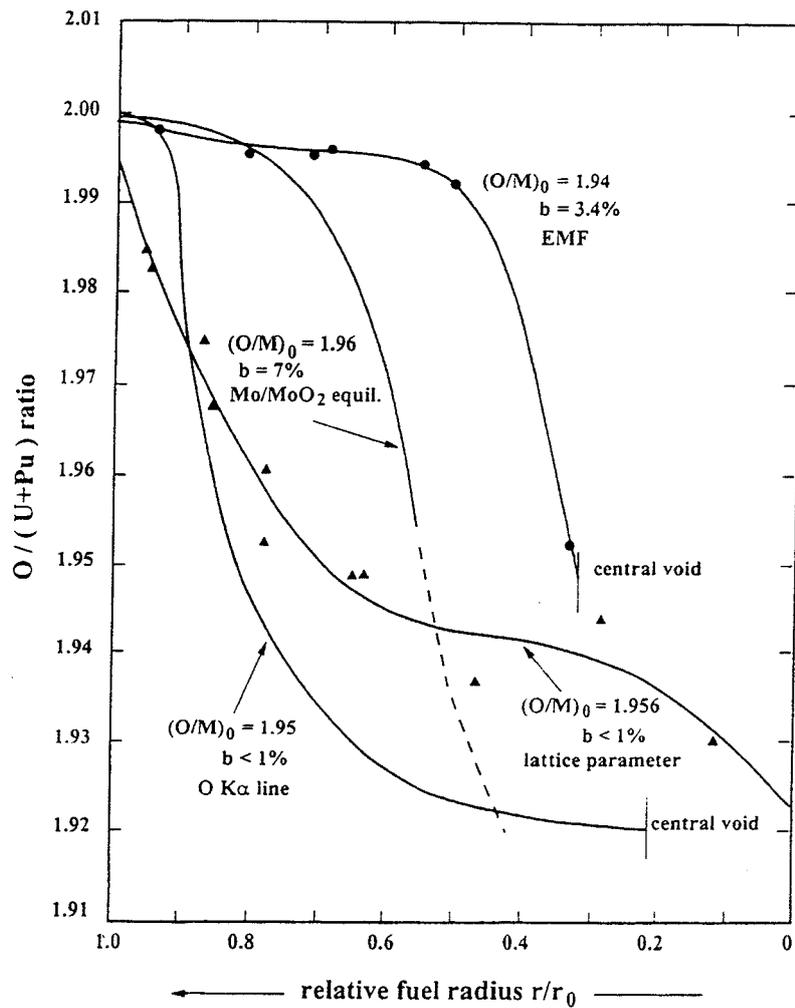


Abb. 1.5.2.3. Sauerstoff-Verteilung in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius r/r_0 in bestrahltem $(U,Pu)O_{2-x}$ nach verschiedenen Abbränden b . Die Verteilung wurde nach unterschiedlichen Methoden ermittelt [4].

1.5.3 Die Bündelexperimente KNK II/1 und KNK II/2

Die Bestrahlungsexperimente KNK II/1 und KNK II/2 sind die bedeutendsten, die zur Verifizierung des Brennstabkonzepts für den Reaktor SNR 300 im schnellen Neutronenfluss des Karlsruher Reaktors KNK II durchgeführt wurden. Im Erstkern mit sieben Brennelement-Positionen in der Testzone, davon sechs Kranzelement-Positionen und eine Zentralelement-Position, wurden Brennstäbe mit niedriger Brennstoffdichte (Mk Ia-Geometrie) in Bündeln seit Beginn der Kritikalität des Reaktors am 10. Oktober 1977 bis zur vorübergehenden Abschaltung im September 1982 bestrahlt. Hierzu gehörten die Brennelemente NY 201, NY 202 (später ersetzt durch NY 207), NY 203, NY 204, NY 205 und NY 208 (später ersetzt durch NY 206), s. Abb. 1.5.3.1. Der maximale Abbrand nach den genehmigten 400 Volllasttagen (VLT) betrug 100000 MWd/t Metall (10,6 %) und erfüllte somit eine der Voraussetzungen für die Betriebsgenehmigung des SNR 300 [1]. Die geforderte Zahl von 65 Verlagerungen pro Atom (dpa) in der Hülle wurde jedoch nicht erreicht. Es wurden 32 dpa (NRT) erzielt [2].

Im Zweitkern wurden Brennstäbe mit einer vorwiegend hohen Brennstoffdichte (Mk II-Geometrie) in Brennelementen auf der Zentralelement-Position und den sechs Kranzelement-Positionen der Testzone seit dem Wiederaufstart im Juni 1983 bestrahlt. Die letzteren waren belegt (Stand 11. Oktober 1985) mit den frischen I A-Brennelementen NY 301 (Ersatz für NY 308), NY 301, NY 305 (später ersetzt durch NY 303), NY 307 (BN) und NY 708/NGY 211 (KFK) mit Carbid-Bündel sowie mit NY 205 aus dem Erstkern. Letzteres wurde bis zu einem maximalen Abbrand von 18,6 % bestrahlt. Der Reaktor wurde mit dem eingesetzten Zweitkern nach genehmigten 455 Volllasttagen am 23. August 1991 endgültig abgeschaltet.

Während der Erstkern-Bestrahlung traten in der Testzone zwei Stabdefekte auf [3]; während der Zweitkern-Bestrahlung drei Defekte, davon ein Defekt im Brennelement NY 205 aus dem Erstkern. Die wahrscheinlichste Ursache für die Defektbildung ist eine Reibmarken-Abrasion der Hüllen durch die Abstandshalter [1]. Eine zum Stabversagen führende Schwächung der Hülle durch chemische Einflüsse ist weniger wahrscheinlich. Die hauptsächlichen Unterschiede in den Brennstäben der beiden Kern-Beladungen liegen in der Herstellung, Zusammensetzung und Dichte der Brennstoffe sowie im Durchmesser der Brennstabhüllen. Einzeldaten sind in Tab. 1.5.3.1 zusammengestellt. Brennstoffdichte und Stablängenleistung beeinflussen entscheidend die Größe des Zentralkanals (Abb. 1.5.3.2). Einige Brennstoff- und

Brennstabdaten ändern sich signifikant mit dem Abbrand. Hierzu gehören vor allem die radiusgemittelte PuO_2 -Konzentration und das $\text{O}/(\text{U}+\text{Pu})$ -Verhältnis des Brennstoffs, seine Auflösbarkeit in Salpetersäure sowie die spaltproduktinduzierte Korrosion der Hülle.

Der Brennstoff der Erstkern-Beladung ist in allen Brennelementen (BE) identisch, s. Tab. 1.5.3.1. Somit konnte die Abbrandabhängigkeit seines Verhaltens untersucht werden, da die BE nach verschiedenen Abbrandstufen entladen wurden. Im Folgenden soll zusammenfassend über die zerstörenden Untersuchungen am Brennelement NY-205 berichtet werden. Für die Analysen und für die Bewertung des Brennstabverhaltens wurden sechs Proben aus dem Brennelement ausgewählt, deren lokale Bestrahlungsdaten und Werkstoffkennwerte in Tab. 1.5.3.2 angegeben sind.

Der lokale Abbrand wurde durch quantitative Röntgenmikroanalyse der Spaltprodukte Ce und Nd und durch Vergleich mit den Spaltausbeuten bestimmt. Der Stab 5008 war in der zweit-äußersten Reihe des Bündels mit Richtung zum Corezentrum positioniert, gehört also zu den Stäben mit dem höchsten Abbrand, der im Stablängenleistungsmaximum zu $(18,9 \pm 0,7) \%$ bestimmt wurde. Die lokalen Abbrandwerte sind in Abb. 1.5.3.3 und Tab. 1.5.3.2 angegeben. Der über die gesamte Brennstofflänge der untersuchten Stäbe gemittelte Abbrand in diesem Brennelement wird zu $(15,5 \pm 1,0) \%$ abgeschätzt. Die Position der maximalen Hüllaufweitung liegt geringfügig unterhalb des Bereichs maximaler Stablängenleistung. Die Durchmesserzunahme beträgt 0,38 mm (= 6,3 %). Der Brennstoff in der Ausgangszusammensetzung $\text{U}_{0,70}\text{Pu}_{0,30}\text{O}_{2,00}$ mit 93 % U-235/U-gesamt und 84 % Pu-spaltbar/Pu-gesamt hat nach einem stabgemittelten Abbrand von 15 % die Zusammensetzung $(\text{U},\text{Pu})_{0,85} \cdot 2 \text{SP}_{0,15}\text{O}_{2,00}$. Der beobachtete stabgemittelte Wert des Plutoniums liegt nach Abbrandende bei 26,5 % PuO_2 (s. Abb. 1.5.3.3). Der stabgemittelte Wert des Urans liegt bei 59 % UO_2 , des Americiums bei 1,2 % AmO_2 und des Curiums bei etwa 0,1 % CmO_2 . Der Rest von etwa 13 Massen-% stellt die Summe der kondensierten Spaltprodukte SP dar.

Durch die Temperaturgradienten im Brennstab wird eine radiale, aber auch eine axiale Entmischung der Brennstoffkomponenten bewirkt. In stöchiometrischem Brennstoff wird vorwiegend Uran durch das UO_3 -Molekül über die Gasphase in kältere Bereiche transportiert, so dass Plutonium am Zentralkanal angereichert zurückbleibt. Der Massefluss steigt hierbei mit niedrigerer Dichte des Brennstoffs stärker als mit höherer Dichte an. Thermodiffusion über die feste Phase hat bei den vorliegenden Temperaturen nur eine untergeordnete

Bedeutung. Die radiale Umverteilung ist nach der Restrukturierungsphase des Brennstoffs weit unterhalb 1 % Abbrand im Wesentlichen abgeschlossen; die axiale Umverteilung längs des Zentralkanals ist als Langzeiteffekt zu betrachten. Die Plutonium-Konzentration am Zentralkanal des Brennstabs ist in Abhängigkeit von der axialen Lage in Abb. 1.5.3.3 dargestellt. Eine relativ geringe Anreicherung wird mit 37 % PuO₂ gegenüber der Ausgangskonzentration von 30 % PuO₂ im Bereich maximaler Stablängenleistung und maximalen Abbrands beobachtet, während am unteren Zentralkanalboden der Stäbe maximale Werte bis zu 50 % PuO₂ nachgewiesen wurden.

Es ist bekannt, dass bei einer Stablängenleistung von 43 kW/m und höherem Abbrand über 90 % der gebildeten Spaltgase freigesetzt werden [4]. Der in Blasen und in den Korngrenzen des Brennstoffs gebundene Anteil unter 10 % befindet sich vorwiegend in den äußeren Brennstoffbereichen. Dieser Anteil erhöht sich jedoch während der Zweitkern-Bestrahlung des Bündels, da in diesem Bestrahlungsabschnitt die maximale Stablängenleistung nur noch 40 kW/m beträgt und die Freisetzungsrates somit niedriger liegt. Der Brennstoffschwelldruck auf die Hülle wird für andere Bestrahlungsexperimente (Mol 8C) mit ähnlichen Abbrand- und Stablängenleistungswerten zu < 4 MPa abgeschätzt und ist somit für eine plastische Hülldehnung unerheblich [4]. Die lokale Xe-Freisetzung wurde durch Röntgenmikroanalyse des gebundenen Xe und durch Abbrandanalyse des insgesamt gebildeten Xe bestimmt. Die Freisetzung beträgt nach Bestrahlungsende 89 % des gebildeten Xe unabhängig von der Lage im Brennstab (Abb. 1.5.3.2). Das Maximum der querschnittsgemittelten Konzentration des gebundenen Xe liegt im Stablängenleistungsmaximum und beträgt 0,21 Massen-% bezogen auf den Brennstoff (s. Abb. 1.5.3.3).

Die während des Abbrands gebildeten kondensierten Spaltprodukte werden zum Teil im Brennstoff gelöst, zum Teil bilden sie metallische Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen mit hexagonaler Struktur (ϵ -Phase) und keramische Phasen im kubischen ABO₃-Perowskit-Typ mit der geringfügig schwankenden Zusammensetzung (Ba_{0,91}Sr_{0,09}Cs_{0,002})·(U_{0,61}Pu_{0,25}Zr_{0,13}SE_{0,005}Mo_{0,003})O₃. Die Zusammensetzung der metallischen Phase ändert sich in größeren Konzentrationsbereichen, weil Mo mit der höchsten Affinität zu Sauerstoff je nach lokalem Sauerstoffpotential des Brennstoffs aus ihr herausoxidiert wird: Je höher der Mo-Anteil in der metallischen Phase, desto niedriger das O/(U+Pu)-Verhältnis des Brennstoffs bei Bestrahlungsende. Abb. 1.5.3.3 stellt den querschnittsgemittelten Wert der Mo-Konzentration in Abhängigkeit von der Brennstofflänge dar. Bei Kenntnis der lokalen

Mo-Konzentration in der ϵ -Phase und in den keramischen Ausscheidungen kann man das O/M-Verhältnis des Brennstoffs quantitativ berechnen, es ist an seiner Oberfläche in Abhängigkeit von der Brennstofflänge in Abb. 1.5.3.3 dargestellt. Das O/M-Verhältnis ist im Bereich des Hüllangriffs auf den Wert 1,98 abgesunken, weil die Phasen $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cs}$ -Chromat/Cs-Molybdat an der Hülle diesen Wert erzwingen. Diese Phasen bilden eine Sauerstoffsinke für den Brennstoff. In den übrigen Bereichen der Brennstoffoberfläche liegt das O/M-Verhältnis bei dem Wert 2,00. Weitere beobachtete metallische Ausscheidungen im Brennstoff sind $\text{Pd}_3(\text{Te},\text{Sn},\text{Sb})$, $\text{Pd}_2(\text{Fe},\text{Sn})$ und eine feste Lösung Pd-Fe-Te. Der Spalt im Stabbereich mit einer Hüllmittentemperatur ≤ 550 °C ist mit Phasen der flüchtigen Spaltprodukte, vorwiegend der Hauptgruppenelemente Cs, Ba und Te, sowie O und U gefüllt; eine chemische Wechselwirkung zwischen den Phasen und der Hülle wurde in diesem Bereich nicht beobachtet. Es wird eine axiale Umverteilung flüchtiger Spaltprodukte, insbesondere des Cäsiums, zu den Stabenden beobachtet, die bei starkem Hüllschwellen infolge eines breiteren radialen Spalts verstärkt wird. Cäsium bildet in den Korngrenzen des Brutstoffs Uranate, die wegen ihres höheren spezifischen Volumens in diesem Bereich zu einem Schwellen der Brutstofftablette und schließlich zu einer Hüllaufweitung führen können. Am heißen Stabende mit einer Hüllmittentemperatur >550 °C wird ein Angriff der Stahlhülle festgestellt, der sich aus einem Korngrenzen- und einem Kornflächenangriff sowie einem Hüllabtrag der Komponenten mit Transport in den Brennstoff zusammensetzt und eine mittlere Tiefe von 130 μm nicht übersteigt. Durch Vergleich mit Hüllangriffstiefen von KNK II/1-Brennelementen mit geringerem maximalen Abbrand folgt, dass der Hüllangriff bei höherem Abbrand als 10 % im wesentlichen abgeschlossen ist.

An Probe 2 des Stabes 6094 mit dem Hüllwerkstoff 1.4981 (s. Tab. 1.5.3.2) wurde durch Röntgenmikroanalyse der Kohlenstoff-Gehalt über der Hüllwanddicke bestimmt. Er steigt im Außenbereich geringfügig an. Der Mittelwert beträgt $(0,064 \pm 0,006)$ % C gegenüber dem für das Ausgangsmaterial genannten Wert 0,054 % C. Die über die Hüllwand gemittelte Vickershärte (Prüflast 0,5 N) der Hülle ist für verschiedene Probenquerschnitte in Tab. 1.5.3.2 angegeben. Sie liegt bei HV 220 bis HV 250 und ist höher nur im unteren kalten Stabbereich infolge einer Bestrahlungsverfestigung der Hülle durch Defektbildung im Temperaturbereich bis zu etwa 550 °C. Kohlenstoff-Konzentration und Vickershärte liegen in einem schmalen Außenbereich der Hülle um bis zu 20 % höher als die Mittelwerte infolge Eindiffusion von Kohlenstoff aus dem Kühlmittel Natrium.

Die Untersuchungen an den KNK II/1-Brennstäben mit sehr hohem Abbrand und der Vergleich mit anderen Bestrahlungsexperimenten haben gezeigt, dass das hohe Ausgangs-O/M-Verhältnis [5] und die niedrige Dichte des Brennstoffs [6] sich auf die Entmischung der Brennstoffkomponenten, den Transport der Spaltprodukte und deren Verträglichkeit mit der Hülle nicht schädlich, aber ungünstig ausgewirkt haben. Geringere Einflüsse werden durch ein niedrigeres O/M-Verhältnis [5] und eine höhere Dichte des Brennstoffs erwartet [6]. Ein ausgeprägtes axiales Leistungsprofil und ein sehr niedriges O/M-Verhältnis des Brennstoffs führen bei einer maximalen Stablängenleistung $> 43 \text{ kW/m}$ aber zu starken axialen Entmischungseffekten der Brennstoffkomponenten und zu einer makroskopischen Koaleszenz metallischer Spaltprodukte im Zentralkanal. Der unrestrukturierte Anteil des mechanisch gemischten KNK II/1-Brennstoffs hat auch nach sehr hohem Abbrand nur unwesentlich abgenommen und beträgt bei 18,6 % Abbrand noch etwa ein Drittel des gesamten Brennstoffs (s. Abb. 1.5.3.4). Dieser hohe Anteil wirkt sich ungünstig auf die anzustrebende geringe Menge an ungelöstem Brennstoff im Rückstand nach der Auflösung in Salpetersäure aus.

Aus dem Zweitkern konnten nur wenige Brennstäbe der BE NY 308 und NY 305 nachuntersucht werden. Hierzu wurden Stäbe mit OCOM-Brennstoff, einem $\text{PuO}_2/(\text{UO}_2+\text{PuO}_2)$ -Verhältnis von 26,4 % bzw. 25,3 % und einem maximalen Abbrand von 4,2 % bzw. 6,3 % ausgewählt. Das Ausgangs-O/(U+Pu)-Verhältnis dieser Stäbe wurde in internen ALKEM-Berichten mit 1,963 angegeben. Die Position der maximalen Hüllaufweitung der Brennstäbe liegt geringfügig unterhalb des Bereichs maximaler Stablängenleistung. Die Durchmesserzunahme aus dem BE NY 308 beträgt 0,012 mm ($\equiv 0,16 \%$). Der Kaltspalt bei Abbrandende ist nahezu geschlossen. Der konzentrisch gelegene Zentralkanal hat hier einen Durchmesser von 1,0 mm (Abb. 1.5.3.4). Seine Berandung mit dem Radius r_c liegt bei $r_c/r_0 = 0,16$, wobei r_0 der Brennstoffradius ist.

Wegen der höheren Brennstoff- und Schmierdichte des Brennstoffs in der Zweitkern-Beladung ist der Zentralkanal enger als der in der Erstkern-Beladung, s. Abb. 1.5.3.4. Die Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal beträgt nur 28 bis 30 % PuO_2 im Bereich maximaler Stablängenleistung, der Effekt beruht auf dem niedrigen Ausgangs-O/(U+Pu)-Verhältnis des Brennstoffs. Bei Bestrahlungsende ist es in diesem Stabbereich am Zentralkanal auf den O/(U+Pu)-Wert 1,91 abgesunken. Die Brennstoffzentraltemperatur ist stark angestiegen. Am heißen und kalten Stabende tritt kein Zentralkanal mehr auf, die Pu-Konzentration im Brennstoffzentrum liegt mit 24 % PuO_2 sogar unter der Ausgangs-

konzentration. Der innere Teil des Brennstoffs im Bereich $r/r_0 < 0,5$ ist an den keramischen und metallischen Ausscheidungen stark abgereichert. Diese Beobachtungen weisen auf einen axialen Brennstofftransport zum oberen und unteren Brennstabende hin, der wahrscheinlich über die Gasphase in späteren Zeitabschnitten des Bestrahlungsprozesses auftritt und den Zentralkanal verstopft (s. Abb. 1.5.3.2 und 1.5.3.5). Die Xe-Freisetzung aus dem Brennstoff der Zweitkern-Beladung ist geringfügig geringer als aus der Erstkern-Beladung wegen der geringeren Stablängenleistung und der höheren Brennstoffdichte, s. Abb. 1.5.3.2. Die Zweitkern-Beladung liefert wegen der niedrigeren Werte des Ausgangs-O/M-Verhältnisses und der maximalen Stablängenleistung (s. Tab.1.5.3.1) einen geringeren Beitrag zum Hüllangriff. Der Mechanismus ist auch hier als cäsiuminduzierter oxidativer Korngrenzenangriff anzunehmen. Bei den Nachuntersuchungen wurde beobachtet, dass Te in der Reaktionsfront der Hülle nur in geringen Konzentrationen auftritt und auf der Brennstoffseite des Spalts vorwiegend schichtförmig als Cs- und Ba-Oxite tellurid vorliegt. Die in den radialen Brennstoffrissen in Hüllnähe beobachteten kondensierten Pd-Fe-Ni-Ausscheidungen sind für das Verträglichkeitsverhalten zwischen Brennstoff und Hülle ohne Bedeutung. Die Hüllinnenkorrosion weist im Bereich maximaler Stableistung einen 40 μm starken, meist interkristallinen Hüllangriff auf, während am oberen Stabende ein bis zu 50 μm starker transkristalliner Hüllangriff beobachtet wurde.

Die Ergebnisse aus den wenigen Untersuchungen an Brennstäben aus der Zweitkern-Beladung zeigen, dass die Effekte des radialen Brennstoffkomponenten- und Spaltprodukttransports und der Hüllinnenkorrosion geringer ausgeprägt sind als jene aus der Erstkern-Beladung. Eine Ausnahme bildet die starke axiale Brennstoffverlagerung zu den Brennstabenden, die vorwiegend auf der geringen Ausgangsstöchiometrie des Brennstoffs mit $O/(U+Pu) = 1,96$ beruht.

Folgerungen

Der maximale Abbrand nach den genehmigten 400 Volllasttagen der KNK II-Erstkernbestrahlung betrug 100000 MWd/t Metall ($\equiv 10,6\%$) und überschritt sogar eine der Voraussetzungen für die Betriebsgenehmigung des SNR 300. Es wurden jedoch nur 32 Verlagerungen pro Atom statt der geforderten Zahl von 65 dpa erreicht. Durch Weiterbestrahlung eines Brennelements im zweiten Kern wurden Maximalwerte von 175 MWd/t Metall und 61 dpa erzielt; letzterer Wert in den Brennstabhüllen nahe den geforderten

Verlagerungen pro Atom. Bei einer maximalen Stablängenleistung von 43 kW/m wurde kein Brennstoffschmelzen beobachtet. Bei niedriger Brennstoffdichte und großer Brennstoff-Hülle-Spaltbreite scheint eine Destabilisierung der Brennstoffsäule vorzuliegen; die Entmischungserscheinungen im Brennstoff und die Unverträglichkeit mit der Hülle nehmen zu. Ein hohes Ausgangs-O/M-Verhältnis hat ebenfalls einen ungünstigen Einfluss auf diese Phänomene. Eine Erniedrigung ist zu empfehlen. Allerdings sollte es bei 25 % $\text{PuO}_2/(\text{U}+\text{Pu})\text{O}_2$ nicht unter $\text{O/M} = 1,970$ liegen, weil sich dann axiale Brennstoffverlagerungen zunehmend ungünstig auswirken. Die maximale Hüllrohraufweitung ist bei niedrig dichtetem Brennstoff stärker ausgeprägt als bei einem Oxid hoher Dichte. Wenn auch die Spaltgasfreisetzung bei hohem Abbrand bis zu 95 % des erzeugten Spaltgases ausmacht, hat der Spaltgasdruck keine Auswirkung auf eine plastische Hüllrohraufweitung. Die aufgetretenen Stabfehler beruhen vorwiegend auf der Reibung der Abstandshalter mit der Außenoberfläche der Hülle infolge ihrer freien axialen Rotation. Die Ursache einer chemischen Wechselwirkung des Brennstoffs mit der Hülle scheint weniger wahrscheinlich zu sein. Der Rückstand des hochbestrahlten, nach dem Standardverfahren hergestellten Brennstoffs liegt nach Auflösung in HNO_3 bei etwa 15 %. Der Brennstoffanteil im Rückstand nimmt mit zunehmendem Abbrand geringfügig ab, der Anteil der Spaltprodukte jedoch überproportional mit dem Abbrand zu. Der Brennstoffanteil im Rückstand des nach den fortgeschrittenen Verfahren hergestellten Mischoxids liegt dagegen etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger als im Rückstand des nach dem Standardverfahren hergestellten Oxids.

Literatur zu den Bündelexperimenten KNK II/1 und KNK II/2

- [1] W. Marth, Die Geschichte von Bau und Betrieb des deutschen Schnellbrüter-Kernkraftwerks KNK II, Bericht KFK 5155 (1993)
- [2] K. Ehrlich, K. Anderko, Werkstoffentwicklung für Schnellbrüter-Brennelemente hoher Abbrände, J. Nucl. Mater. 124(1984)229
- [3] D. Geithoff, Stationäre Bestrahlungsexperimente – KNK-Brennelemente NY 208 BN und NY 202 IA, in Schnellbrüter-Brennelemententwicklung, Hrg.: W. Marth, G. Mühling, Bericht KFK 3505 (1982) S. 178
- * [4] H. Zimmermann, Fission gas behaviour in oxide fuel elements of fast breeder reactors, Nucl. Technol. 28(1976)127

- [5] H. Kleykamp, Die radiale Sauerstoff-Verteilung im Brennstoff bestrahlter Mischoxid-Brennstäbe unterschiedlicher Ausgangsstöchiometrie, J. Nucl. Mater. 66(1977)292
- * [6] O. Götzmann, POUSSIX CEA/DEBENE irradiation experiment in Phenix, Bericht KFK 5419 (1994)

Tab. 1.5.3.1. Brennstoff- und Brennstabdaten der Kranzelemente (Pos. 201 bis 206) der
Erstkern- und Zweitkernbeladung im Reaktor KNK II.

Eigenschaft	Reaktorkern	
	KNK II/1	KNK II/2
Zahl der Brennstäbe pro Element	211	127
Stahlhülle	1.4970/1.4981/1.4988	1.4970
Außendurchmesser	6,0 mm	7,6 mm
Hüllwandstärke	0,38 mm	0,5 mm
Mischoxidherstellung	Standard	Einsint, OCOM, AUPuC; wiederaufgearbeitetes Oxid als Zwiesint
O/(U+Pu)	1,99 – 2,00	1,96 – 1,97
PuO ₂ /(UO ₂ + PuO ₂)	30 %	25 – 30 %
U-235 / U-ges	93 %	63 %
Pu-239-241 / Pu-ges	84 %	80 %
Volltabletten, Durchmesser	5,1 mm	6,4 mm
Brennstoffdichte	86,5 % th.D.	92-94 % th.D.
Schmierdichte	80,0 % th. D.	85,0 % th.D.
Brennstoffsäulenlänge	600 mm	600 mm
Genehmigte Bestrahlungszeit	400 VLT	455 VLT
Max. Neutronendosis	32 dpa (NRT)	30 dpa (NRT)
Max. Abbrand (radiochem. Best.)	10,6 %	8,6 %
Max. lokale Stablängenleistung (exp. Werte)	43 kW/m	40 kW/m *
Max. Hüllinnentemperatur	650 °C	630 °C

* BE NY 308 IA.

Tab. 1.5.3.2. Bestrahlungs- und Werkstoffdaten der untersuchten Proben aus dem Brennelement NY 205, IA.

Stab Nr.	Probe Nr.	Abstand vom oberen Brennstoffende	Abbrand in %	Max. lok. Stablängenleistung	Max. Hüllinnentemp.	Hüllwerkstoff	Mittl. Vickers-Härte
6094	1	70 mm	10*	24 kW/m	630 °C	1.4981	HV 250
5008	2	115 mm	13,1±1,0*	31 kW/m	640 °C	1.4970	HV 220
6094	2	275 mm	17	41 kW/m	620 °C	1.4981	HV 250
5137	6	345 mm	18	43 kW/m	590 °C	1.4970	-
5008	5	374 mm	18,9±0,7*	43 kW/m	570 °C	1.4970	HV 250
5008	9	587 mm	10,1±1,0*	29 kW/m	480 °C	1.4970	HV 330

* Bestimmung über die Neodym-Konzentration durch Röntgenmikroanalyse.

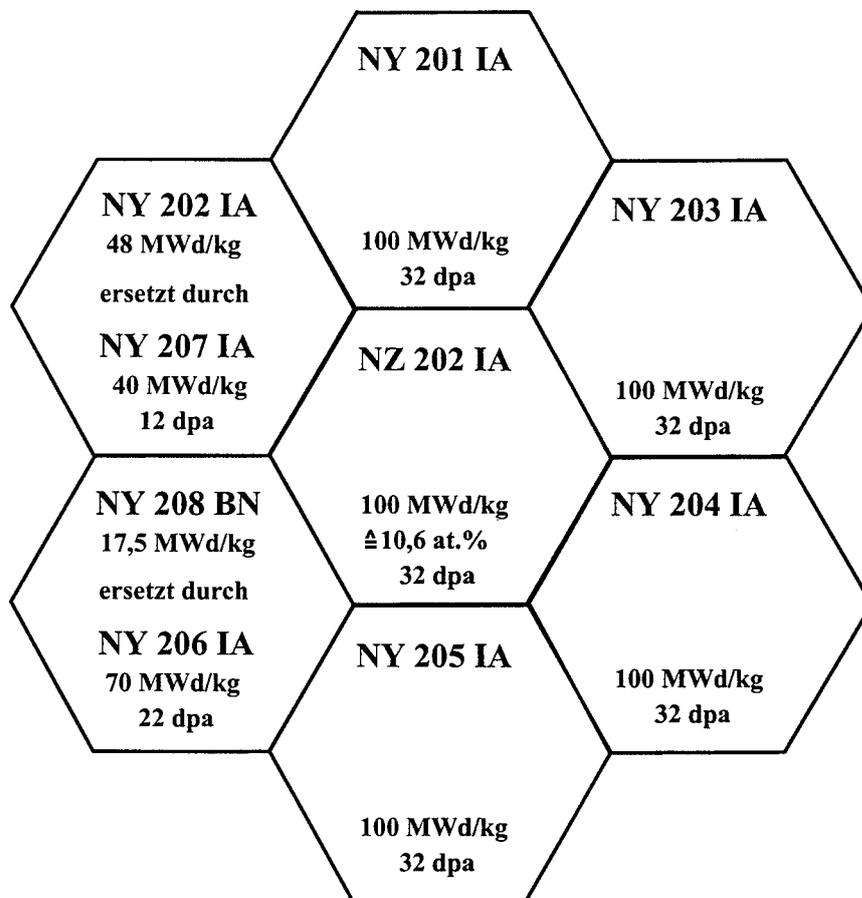


Abb. 1.5.3.1. Brennelementbelegung der KNK II/1-Testzone nach 400 VLT, Stand 30.8.1982. Angegeben sind der maximale Abbrand und die Verlagerungen pro Atom in dpa (NRT).

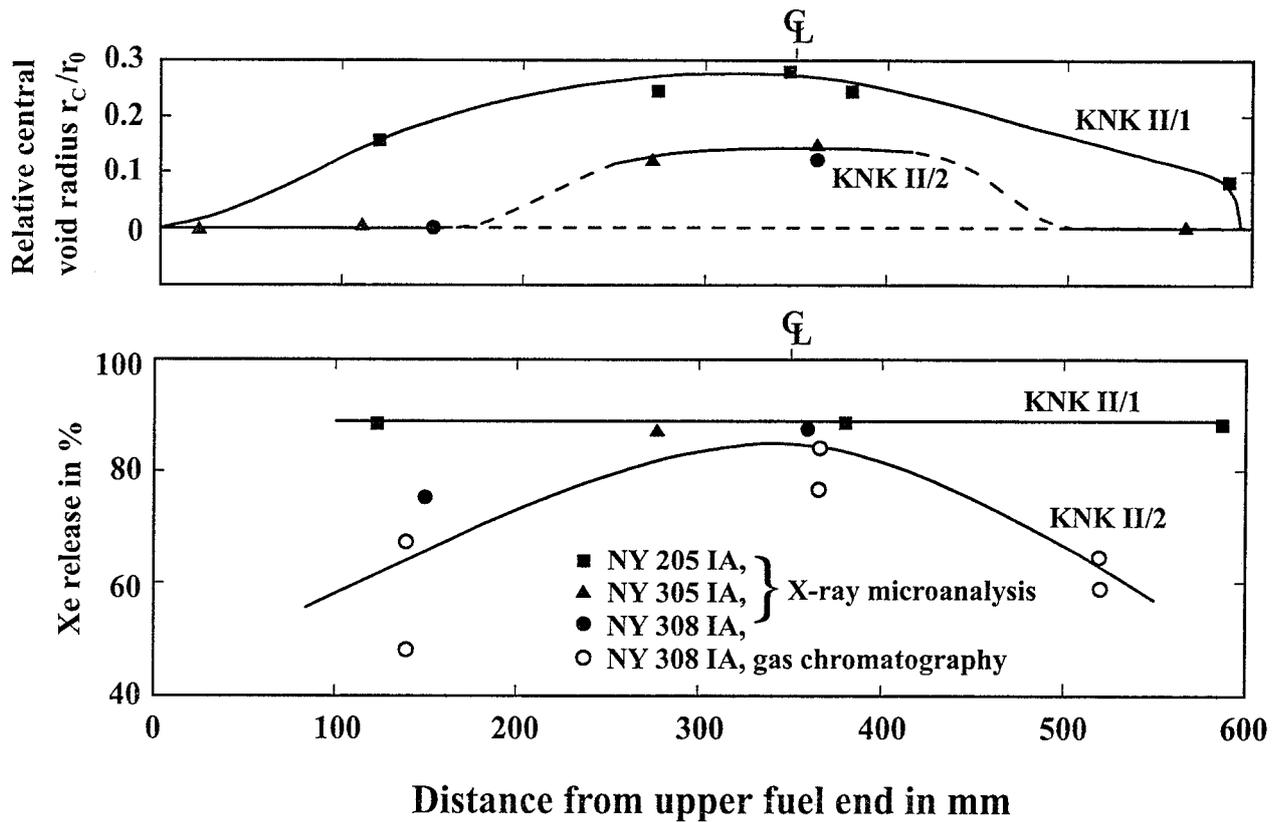


Abb.1.5.3.2. Relativer Zentralkanalradius r_c/r_0 (r_0 ist der Brennstoffradius) und Xenon-Freisetzung in % des gebildeten Xenons in Abhängigkeit von der Brennstofflänge. Vergleich zwischen der Erstkern-Bestrahlung mit niederdichtem, stöchiometrischem Brennstoff und der Zweitkern-Bestrahlung mit hochdichtem, stark unterstöchiometrischem Brennstoff.

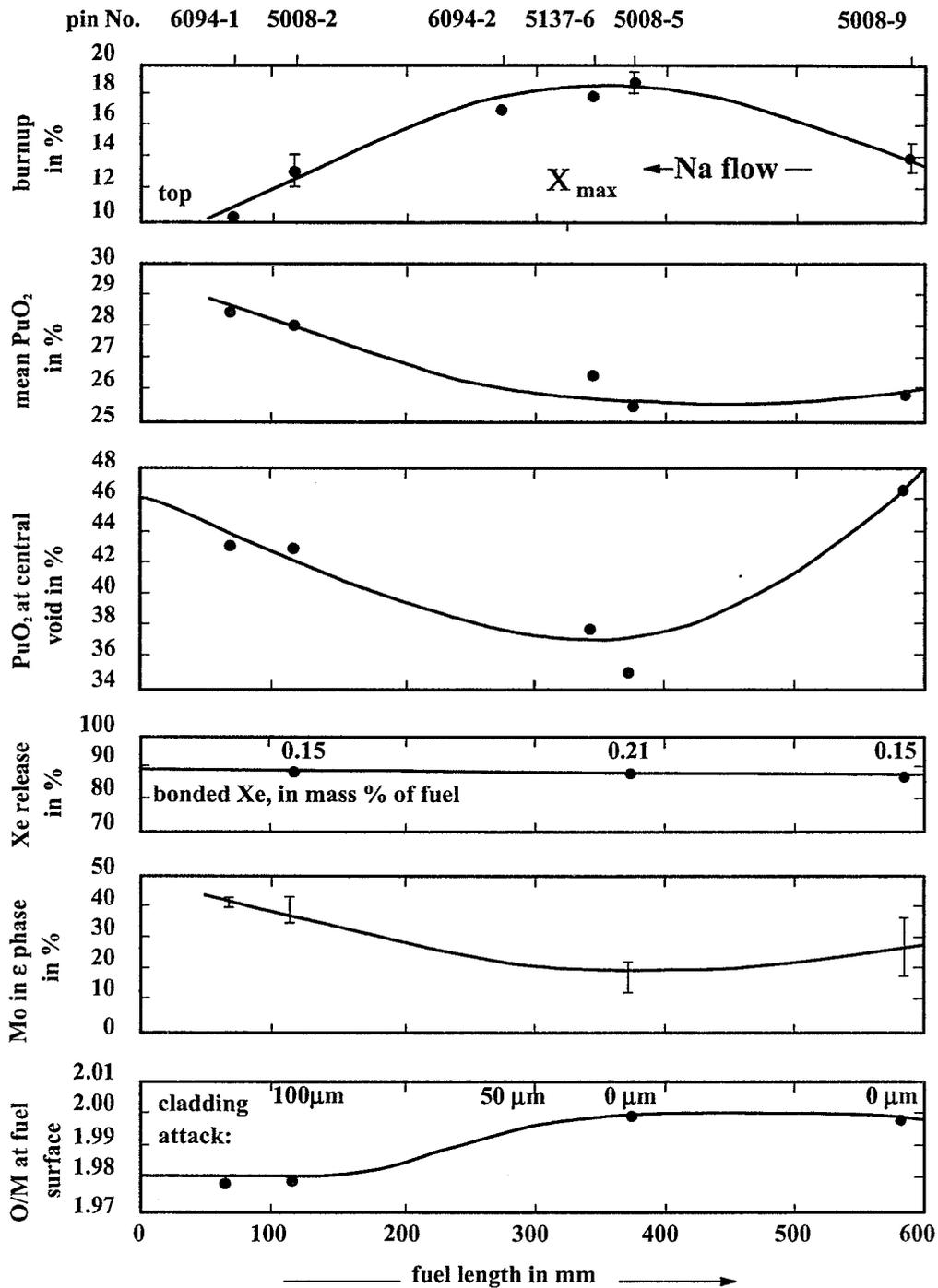
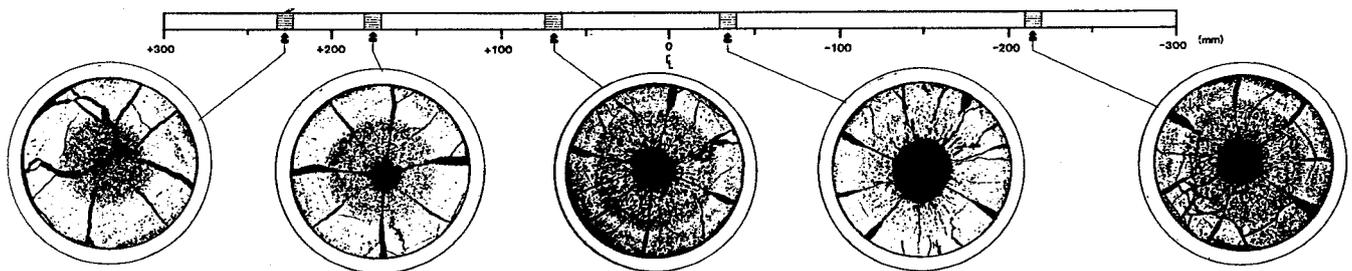


Abb.1.5.3.3. Abbrand, mittlere PuO_2 -Konzentration, PuO_2 -Konzentration am Zentralkanal, Xe-Freisetzung, Mo-Konzentration in den ϵ -Ausscheidungen, O/M-Verhältnis an der Brennstoffoberfläche und Hüllangriffstiefe in Abhängigkeit von der Brennstofflänge des Brennelements NY 205 aus der KNK II-Bestrahlung.

INTERATOM
 KNK II / 1. CORE LOAD
 FUEL ELEMENT NY 202 IA
 FUEL PIN A1 2004



INTERATOM
 KNK II / 2. CORE LOAD
 FUEL ELEMENT NY 308 IA
 FUEL PIN 250

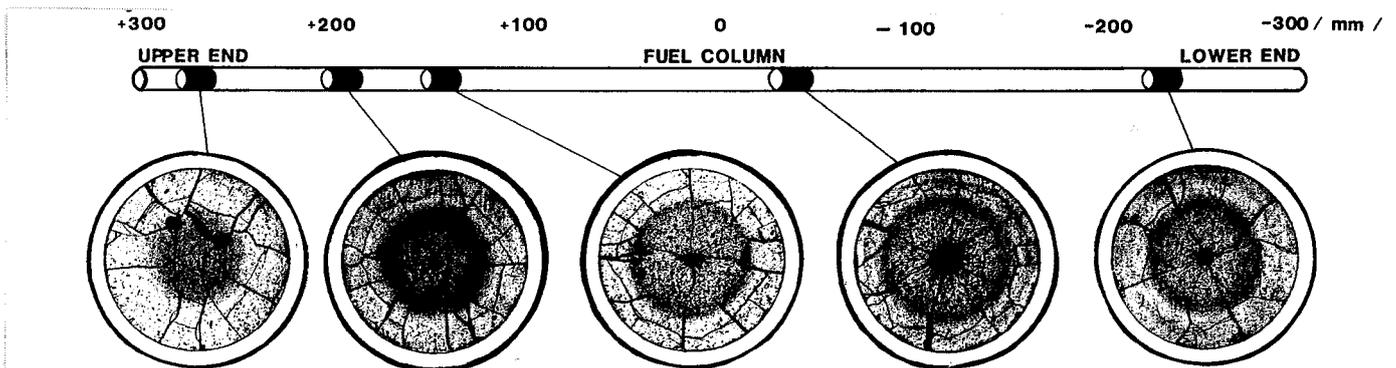


Abb. 1.5.3.4. End-of-life (EOL)-Brennstoffstruktur in Abhängigkeit von der Länge der Stäbe aus den Brennelementen NY 202 IA (Mk Ia-Geometrie, Erstkern, niedrige Brennstoffdichte, oberes Bild) und NY 308 IA (Mk II-Geometrie, Zweitkern, hohe Brennstoffdichte, unteres Bild).

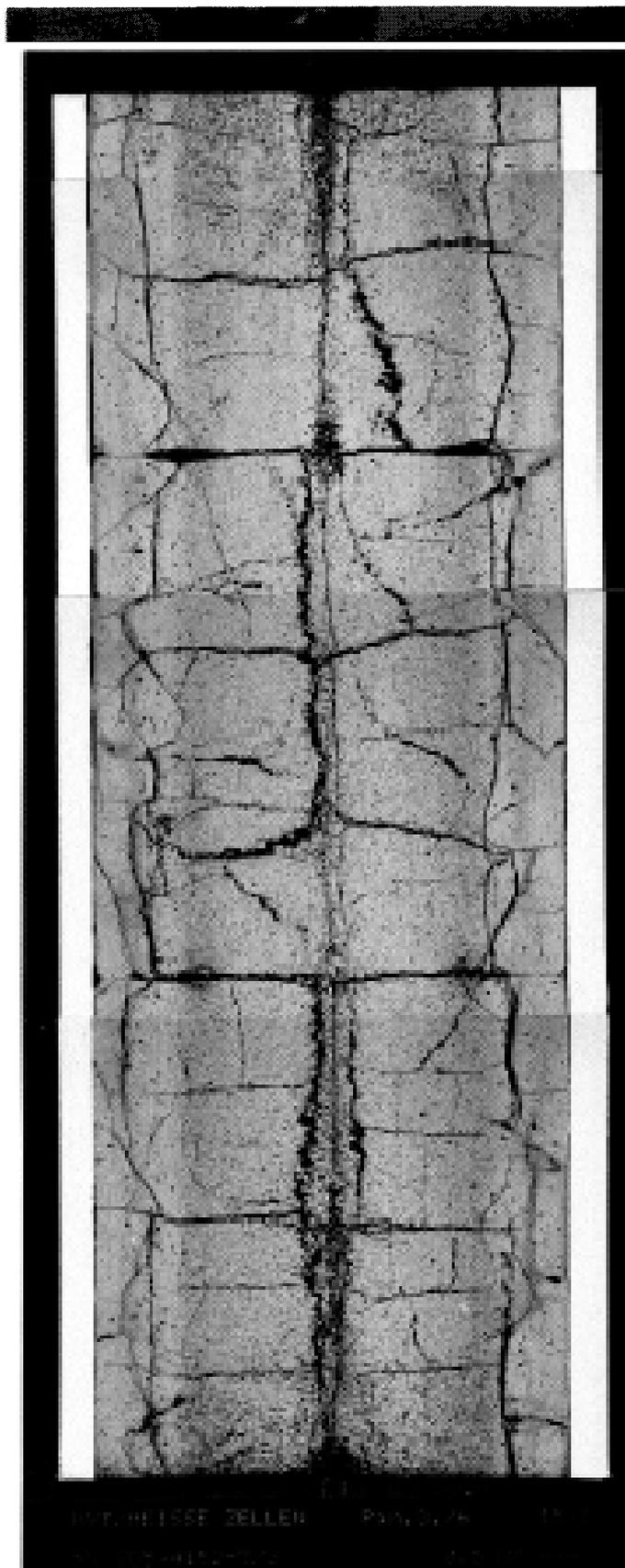


Abb. 1.5.3.5. Längsschliff am unteren Ende (Brennstoff-Brutstoff-Übergang) des Stabs 4152 aus dem Brennelement NY 305 der KNK II/2-Bestrahlung. Wegen des niedrigen O/M-Verhältnisses im hochdichten Brennstoff, des hohen PuO-Dampfdrucks und der hohen Temperatur erfolgt ein axialer Brennstofftransport zu den Brennstoffenden, der den Zentralkanal und den Spalt verstopft.

1.6 Herstellung von (U,Pu)-Mischoxiden mit hoher Dichte (Typ Mk II)

1.6.1 Übergang zu höherer Brennstoffdichte

Als 1976 feststand, dass für die Brennstoffe des Superphénix-Reaktors und für Nachladungen des Phénix-Reaktors vom CEA Brennstoffdichten von 95 % th. Dichte spezifiziert worden waren, wurde auch seitens des Forschungszentrums vorgeschlagen, für die KNK-Nachladungen und eventuell auch für die restlichen, bisher noch nicht gefertigten SNR-Brennstäbe des Erstcores die Dichte des Mischoxidbrennstoffes zu erhöhen. Für diese Erhöhung sprach eine Reihe von Gründen:

- Die ursprünglich als Ziel vorgesehenen hohen Abbrände von > 10 at. % lassen sich aufgrund des unerwartet hohen Schwellens der bisher verwendeten austenitischen Hüllmaterialien (1.4981, 1.4988 und auch 1.4970) nicht verwirklichen. Daher könnten der verfügbare Leervolumenanteil deutlich verringert und die Brennstoffdichte erhöht werden.
- Höhere Dichtewerte stehen in Übereinstimmung mit zahlreichen Spezifikationen internationaler Konzepte für verschiedene schnelle Reaktoren, wie Superphénix, Rapsodie, FFTF und JOYO. Besonders die Festlegung auf hohe Brennstoffdichten durch das CEA basiert auf zahlreichen erfolgreich durchgeführten Bestrahlungsversuchen bis hin zu hohen Abbränden (> 20 at. %) in den Reaktoren Rapsodie und Phénix.
- Bedingt durch den wesentlich geringeren Anteil an offener Porosität im hochdichten Brennstoff ist der Gehalt an H_2O und Restgas deutlich niedriger (so konnten vom Hersteller für Brennstoffe mit 86,5 % th.D. nur $0,2 \text{ Ncm}^3$ Restgas/g Brennstoff eingehalten werden, für Brennstoffe mit 93,5 % th.D. waren es dagegen $0,01 \text{ Ncm}^3/\text{g}$).
- Eine Reihe von physikalisch-chemischen Eigenschaften des Mischoxids werden durch eine höhere Brennstoffdichte verbessert (Wärmeleitfähigkeit, Zentraltemperatur, Schwermetallanteil, Brutrate, usw.).
- Die bei der höheren Dichte ausgesinterten Tabletten zeigen beim Nachsintern nur noch sehr geringe Dichtezunahmen (ähnlich wie bei den hochdichten LWR-Brennstoffen), und die Neigung zur Aufoxidation beim Vorliegen unterstöchiometrischer Oxide ist deutlich geringer (erbringt Verringerung der Lagerungsprobleme, wie sie bei den mit niedriger Dichte gefertigten Sintertabletten auftreten können).

- Da bei der Bestrahlung von Tabletten mit höherer Dichte der Sauerstofftransport zur Hülle in der Gasphase langsamer verläuft, ist mit einer geringeren Innenkorrosion unter Bestrahlungsbedingungen zu rechnen.

Auch für die Herstellung wurden Vorteile erwartet:

- Es entfallen die speziellen Verfahren zur Erzielung und Einhaltung der niedrigen Dichte, engere Dichtetoleranzen (ähnlich wie bei den LWR-Brennstoffen) können spezifiziert und eingehalten werden, und damit sollte gleichzeitig eine kostengünstigere Fertigung erreicht werden.

Bis 1976 waren nur sehr wenige eigene Bestrahlungsexperimente mit hochdichtem Mischoxid im FR2-Reaktor durchgeführt worden (s. 1.3.1. Kapselversuchsgruppen 4a, 4c und 5a). Bedingt durch die früh erfolgte Festlegung auf das Mk Ia-Konzept mit niedriger Brennstoffdichte waren keine Folgerungen aus den Ergebnissen mit hochdichtem Material mehr gezogen worden. Da auch ausländische Ergebnisse nicht hinreichend verfügbar waren, mussten theoretische Aussagen zum Einfluss der höheren Brennstoffdichte auf das Verhalten der Brennstäbe erarbeitet werden, ehe mit den zuständigen Gutachtern und Genehmigungsbehörden die geplante Änderung des neuen Brennstoff- und Brennstabkonzeptes (Mk II) diskutiert werden konnte. Diese Arbeiten wurden in den damaligen Instituten INR und IRE des Forschungszentrums und bei der Fa. Interatom durchgeführt.

Ausgehend von diesen Betrachtungen und deren Ergebnissen wurden anschließend in eingehenden Diskussionen mit dem für die Auslegung und Spezifikation verantwortlichen Industriepartner und mit dem Brennstoffhersteller die Möglichkeiten zur Verfahrensänderung untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Herstellung eines Brennstoffes mit hoher Dichte für die geplanten Bestrahlungsexperimente des PSB-Projektes und für KNK-Nachladungen noch möglich war; nicht jedoch für den SNR, da seitens der Genehmigungsbehörde bestätigende Vorversuche, wie sie für den Erstkern Mk Ia vorlagen (z.B. die Bestrahlungen in DFR und Rapsodie), verlangt wurden und diese im vorgegebenen Zeitrahmen nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Neben der Änderung der Tablettendichte sollte beim neuen Mk II-Konzept gleichzeitig auch der Durchmesser der Brennstofftabletten und der Brennstäbe vergrößert werden. Während

beim Mk Ia-Konzept die Bruttoreichhaltigkeit und damit einhergehend der Bruttogewinn stärker berücksichtigt wurde, traten bei Mk II der Wert des Plutoniums etwas zurück und die Fabrikationskosten pro Stab stärker in den Vordergrund, was zu einer Vergrößerung des Stabdurchmessers von 6 mm (bei Mk Ia) auf 7,6 mm (bei Mk II) führte.

In Tabelle 1.6.1.1 sind die wichtigsten Daten der beiden Konzepte für Mk Ia und Mk II einander gegenübergestellt.

1.6.2 Verbesserung des Löslichkeitsverhaltens

Die ersten Ergebnisse von Auflösungsversuchen an bestrahlten LWR-Mischoxidproben, die in Karlsruhe im IHCh 1977 durchgeführt wurden, zeigten ein sehr schlechtes Auflösungsverhalten (siehe Kap. 2.2.3). Da diese LWR-Brennstoffe, ebenso wie alle niedrigdichten SBR-Brennstoffe vom Typ Mk Ia nach dem sog. ALKEM-Standardverfahren hergestellt wurden, war anzunehmen, dass auch die SBR-Mischoxide nach Bestrahlung nur ein unbefriedigendes Auflösungsverhalten zeigen würden. Diese Annahme bestätigten alle nachfolgenden Auflösungsversuche in HNO_3 an bestrahlten Brennstoffen mit niedriger Dichte aus den verschiedensten Bestrahlungsexperimenten. Die gefundenen unlöslichen Rückstandsmengen lagen bei allen Auflösungsversuchen zwischen 15 und 38 % bezogen auf den Brennstoff (siehe Kap. 1.13.2 dieses Berichtes).

Zwar war bekannt,

- dass sich reines PuO_2 (hergestellt durch Kalzination aus Pu-Oxalat bei Temperaturen zwischen 350 und 550 °C) in konz. HNO_3 ohne Zusatz von HF in angemessener Zeit nicht löst [1],
- dass die durch Kofällung hergestellten SBR-Mischoxide der UKAEA in HNO_3 rückstandsfrei auflösbar waren [1], und dass sich auch homogene Mischkristalle aus beiden Oxiden bis zu einem Gehalt von ca. 35 % Pu in 10n HNO_3 rückstandsfrei lösen [2,3],
- dass der Mischkristallanteil in unbestrahlten Brennstoffen, die durch mechanisches Mischen (ohne zusätzliche Mahlschritte) hergestellt wurden, maximal bei 50- 75 % liegt [4],
- dass der Mischkristallanteil durch Mischen und Mahlen der Oxidpulver auf ca. 90 % im unbestrahltem Brennstoff erhöht werden kann (Angabe der CEA).

Aber man war auf Seite des Projektes bis 1976 davon ausgegangen, dass es während der Bestrahlung des Brennstoffes durch Umstrukturierung zu einer vollständigen Mischkristallbildung kommen würde und dass deshalb die bestrahlten Brennstoffe sich in HNO_3 vollständig auflösen würden. Daher wurde bis zum Vorliegen der ersten Ergebnisse von Auflösungsversuchen (1976) das Löseverhalten des Mischoxidbrennstoffes weder im unbestrahlten noch im bestrahlten Zustand spezifiziert.

Nach Vorliegen der oben genannten Ergebnisse aus den Auflöserversuchen an bestrahlten LWR-Brennstoffen wurden bei der Fa. ALKEM eingehende Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten unbestrahlter SBR-Mischoxide niedriger Dichte (Mk Ia-Typ) durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.6.2.1 für einige Brennstoffchargen aus der SNR 300-Fertigung aufgeführt. Dabei wurden ähnliche Auflösebedingungen gewählt, wie sie in der WAK angewendet wurden (siedende 7n oder 10n HNO_3 , Auflösezeit 6 Stunden). Die Ergebnisse zeigten, dass im unbestrahlten Zustand der unlösliche Auflösungsrückstand zwischen 8,62 % und 19,39 % lag: Zu erwarten war daher, dass für den niedrigdichten Mk-Ia-Typ auch im bestrahlten Zustand mit großen Anteilen an unlöslichen Rückständen zu rechnen war. So hatten Nachuntersuchungen an bestrahlten Mischoxiden gezeigt, daß es im äußeren kälteren Brennstoffbereich der Tabletten durch die Bestrahlung zu keiner zusätzlichen Mischkristallbildung kam, und dass durch die Pu-Entmischung im Temperaturgradienten eine starke Pu-Anreicherung am Zentralkanal erfolgte. Diese Bereiche mit geringem Anteil an Mischkristall und mit hohen Pu-Gehalten würden ebenfalls von konz. HNO_3 nicht gelöst. Die zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführten Löseversuche an bestrahlten Proben bestätigten dies (s. Kap. 1.13.2).

Die Fertigung des Brennstoffes für den KNK II-Erstkern war 1977 bereits beendet, deshalb standen für die nachträglichen Auflöserversuche nur noch zwei unbestrahlte Archivproben zur Verfügung. Auch hier wurden nichtaufgelöste Rückstandsmengen zwischen 15 und 18 % des eingesetzten Brennstoffes gefunden.

Da aber für den Brüter-Brennstoffkreislauf die Wiederaufarbeitung und die Rückgewinnung des Plutoniums unverzichtbare Bestandteile darstellen, waren Brennstoffverluste, wie sie im Falle des Mk-Ia-Brennstoffes zu erwarten waren, nicht tolerierbar. Man war bisher von Pu-

Verlusten von maximal 2% ausgegangen, wobei jeweils 1% für die Fertigung und für die Wiederaufarbeitung angesetzt waren. Es war daher auch aus diesem Grunde notwendig, neue Herstellungsverfahren zu entwickeln, die neben einer höheren Brennstoffdichte vor allem auch ein besseres Auflösungsverhalten zeigen sollten.

1.6.3 Neue Herstellungsverfahren

Ausgehend von den unter 1.6.2 genannten Bedingungen erschienen zwei Methoden besonders geeignet, um gut lösliche Mischoxidbrennstoffe mit hoher Dichte herzustellen:

- Entweder durch Einführung intensiver Mahlschritte, um die Partikelgröße der Ausgangspulver so zu homogenisieren und zu verkleinern, dass bereits beim Sintern eine weitgehende Mischkristallbildung erreicht werden kann.
- Oder durch eine gezielte Kofällung, bei der die Mischkristallbildung bereits bei der Fällung oder in einem späteren Vorprodukt der Pulverherstellung erzielt wird.

Von der Fa. ALKEM wurden ab 1978 beide Richtungen verfolgt und zwei unterschiedliche Herstellungsverfahren entwickelt, angepasst an den jeweiligen Anlieferungszustand der Pu-Komponente: ein „trockenes“ Verfahren für angeliefertes PuO_2 -Pulver (OCOM-Verfahren) und ein „nasses“ Verfahren für angeliefertes Pu-Nitrat (AUPuC-Verfahren).

Vorstufen zum OCOM-Verfahren (Granulat-Einsint und Granulat-Zwiesint Verfahren)

Bei dem bis 1977 angewendeten Standardverfahren wurden die Ausgangspulver vor dem Pressen nicht gemahlen, um die Rieselfähigkeit der Oxidpulver zu bewahren und direktes Pressen zu ermöglichen. Als erster Schritt wurde daher versucht, das bisherige Mischverfahren im Schaufelmischer (Typ LÖDIGE), bei dem zwar gute Mischergebnisse, aber keine Zerkleinerung der Pulverpartikel erzielt wurden, durch einen Mahlschritt in einer Kugelmühle (ähnlich den Verfahren bei CEA, PNC oder HEDL) zu ersetzen. Das „Feinmahlen“ der Pulver führte aber zu nicht-rieselfähigen Produkten, die durch zusätzliche Verarbeitungsschritte (z.B. Kompaktieren, Granulieren) erst wieder riesel- und pressfähig gemacht werden mussten. Mit diesem Verfahren (**Granulat-Einsint-Verfahren**) wurde die Auflösbarkeit der Mischoxide im unbestrahlten Zustand zwar verbessert, aber der angestrebte Zielwert von $< 1\%$ konnte nicht erreicht werden [5].

In einer weiteren Variante wurden dem Einsint-Verfahren die Teilschritte Mahlen, Kompaktieren, Sintern und Brechen vorgeschaltet, um mit einer zweiten Sinterung (**Granulat-Zwiesint-Verfahren**) den Mischkristallanteil noch weiter zu erhöhen. Mit dieser Methode wurden an unbestrahlten Mischoxidproben bei der Auflösung erstmalig Rückstandswerte von 1 % erreicht [5].

Die Abb. 1.6.3.1 zeigt im Vergleich mit dem Standard-Verfahren schematisch die einzelnen Teilschritte der neuen Herstellungsvarianten.

In der Bestrahlungsserie FR2-Vg. 7/1 (s. Kap. 1.7.1) wurden vier unterschiedliche Brennstofftypen eingesetzt, die nach den oben genannten Verfahren hergestellt wurden, nämlich Granulat-Einsintbrennstoffe mit 15, 25 und 30 % PuO₂ und Granulat-Zwiesintbrennstoffe ebenfalls mit 15, 25 und 30 % PuO₂. Dabei zeigte sich, dass bei den nach der Bestrahlung durchgeführten Auflöseversuchen zwar geringere unlösliche Rückstände gefunden wurden, die in den neuen Spezifikationen angestrebten Rückstandswerte (< 1%) aber nicht erreicht werden konnten. So blieben bei der Einsintprobe 2,8 % ungelöster Rückstand und bei der Zwiesintprobe 2,3 % (s. Kap. 1.13.2).

Das OCOM-Verfahren

Die Einführung einer zweiten Sinterbehandlung bedeutete aber eine Verdoppelung der erforderlichen Arbeitsschritte und verteuerte die Herstellung erheblich. Deshalb wurde nach einem wirtschaftlicheren Verfahren gesucht, das eine ausreichende Verkleinerung der Pulverpartikel und eine gleichmäßigere Verteilung der beiden Oxidkomponenten ohne zusätzliches Kompaktieren und zweite Sinterung erbringen sollte. Dies gelang mit der Entwicklung des OCOM-Verfahrens (**Optimiertes-Co-Mahlen**). Dazu wurden die Oxidpulver in einer Kugelmühle unter Zugabe von Mahlhilfsmitteln (z.B. Oxalsäurediamid) mehrere Stunden gemahlen und anschließend unter Zugabe von Bindemitteln (z.B. Zinkstearat) im Rollfass (ähnlich wie bei dem Verfahren zur Herstellung von SNEAK-Tabletten) granuliert. Es wurde ein so hoher Aufmahlungsgrad und eine so feinteilige Vermischung erreicht, dass beim Sintern der aus diesen Pulvern hergestellten Tabletten eine vollständige Mischkristallbildung erzielt wurde und damit auch die Aussicht auf ein sehr gutes Auflöseverhalten zu erwarten

war. Die jetzt wieder rieselfähigen Pulver konnten in üblicher Weise wie beim früheren Standard-Verfahren direkt verpresst werden.

In Abb. 1.6.3.2 sind die wesentlichen Verfahrensschritte des Standard- und des OCOM-Verfahrens einander gegenübergestellt. Die Abb. 1.6.3.3 und 1.6.3.4 zeigen die U- und Pu-Verteilungen an zwei nach den unterschiedlichen Methoden hergestellten Sintertabletten. Im Konzentrationsprofil der OCOM-Tablette ist die Verteilung des Urans und Plutoniums nahezu homogen [5].

Auch die am unbestrahlten Mischoxid gemessenen Auflösungswerte zeigen, dass die Entwicklung des neuen Verfahrens erfolgreich war. Die wiederum bei der Fa. ALKEM spezifikationsgemäß durchgeführten Auflösungsversuche an unbestrahlten Proben ergaben in allen Fällen Pu-Auflösbarkeitswerte von 99,0 bis 99,5 % [6]. Im Experiment FR2-Vg. 7/2 wurden Brennstoffe, die nach diesem OCOM-Verfahren gefertigt wurden, bis zu einem Abbrand von max. 4 at.% bestrahlt. Dabei wurden bei allen anschließend durchgeführten Auflöserversuchen Werte zwischen 99,4 und 99,8 % des eingesetzten Pu-Anteils gefunden und damit die Erfüllung der Spezifikation bestätigt.

Ebenfalls konnten bereits in die erste Nachladung von KNK II/2 Brennstäbe eingesetzt werden, die nach dem OCOM-Verfahren gefertigt und bis zu einem Abbrand von 6 at. % bestrahlt wurden. In den Bestrahlungsexperimenten SNR-Phénix 1 und Saphir erreichten OCOM-Brennstäbe (insgesamt 130 Stäbe) einen maximalen Abbrand von 9,5 at.% und in dem Experiment ECRIN (ebenfalls im Phénix-Reaktor) einen maximalen Abbrand von 14,5 at. %.

Nach Abschluss der genannten Bestrahlungen wurden einige Stäbe mit OCOM-Brennstoff zur Nachuntersuchung in die Heißen Zellen des Forschungszentrums gebracht. Dort konnten aber nach der Bestrahlung außer den zerstörenden Nachuntersuchungen keine Auflöserversuche mehr durchgeführt werden, da die Arbeiten an diesen Brennstoffen inzwischen eingestellt werden mussten.

Das AUPuC-Verfahren

Ausgehend von der oben definierten, neuen Löslichkeitsanforderung wurde als beste Methode zur Herstellung von Mischoxidbrennstoffen mit möglichst hohem Mischkristallanteil die gleichzeitige Ausfällung der U- und Pu- Komponenten (Cofällung) durch geeignete Fällungsmittel (wie z.B. NH_4OH , Oxalsäure) angesehen. In einem ersten Schritt wurden von der Fa. ALKEM die bisher bekannten Fertigungsverfahren bewertet, wobei in der Hauptsache folgende Kriterien betrachtet wurden [7]:

- Eine Minimierung der Strahlenbelastung des Betriebspersonals. Wesentlich waren hier die Anzahl der Verfahrensschritte, der Grad der Neutronen-Selbstabschirmung, und die jeweilige Quantität und Qualität der Staubentwicklung.
- Der Dekontaminationsfaktor spielt eine wichtige Rolle zur Abtrennung von Americium und metallischen Verunreinigungen im Ausgangsmaterial.
- Die allgemeinen Sicherheitsaspekte. Dazu gehörten sowohl konventioneller Arbeitsschutz (Feuerschutz, chemische Reaktionen etc.) als auch besondere Aspekte der nuklearen Sicherheitsanforderungen.
- Investitions- und Betriebskosten, Platzbedarf. Hierher gehören neben den notwendigen Investitionen vor allem die unter Pu-Bedingungen zu erwartenden Folgekosten für Wartung, Reparatur und Instandhaltung.
- Vorhandene Erfahrung und Übertragbarkeit auf Pu-Bedingungen.

Bei dieser Bewertung zeigte sich, dass sog. „nasschemische Verfahren“ deutliche Vorteile gegenüber trockenen Verfahrensschritten erbringen können. Von der Fa. ALKEM wurde daher anschließend ein Verfahren in Anlehnung an das früher bei NUKEM entwickelte Verfahren zu Herstellung von AUC-Pulvern ausgearbeitet [8]. Dieses neue „AUPuC-Verfahren“ geht von Uranyl- und Plutonium-Nitratlösungen aus und beginnt mit dem Mischen und Einstellen der erforderlichen U- und Pu-Anteile in der Lösung (ca. 400g U-Pu Gesamtmetall/Liter Nitratlösung). Anschließend wird das in der Lösung vierwertig vorliegende Pu durch konzentrierte HNO_3 zu sechswertigem Pu oxidiert. Dazu reicht das Oxidationsvermögen der durch die thermische Zersetzung der Salpetersäure entstehenden Stickoxide aus, so dass keine weiteren oxidierenden Zusätze benötigt werden. Dann wird durch gleichzeitiges Einleiten von gasförmigem NH_3 und CO_2 bei einem pH-Wert von 8-9 der Tetraammoniumtricarbonato-Komplex von U und Pu nach folgender Gleichung ausgefällt:



Der abfiltrierte Niederschlag (AUPuC), der dem AUC in Kristallform und -Größe sehr ähnlich ist, wird bei 650 °C in leicht reduzierender N₂/H₂-Atmosphäre zersetzt und gleichzeitig zum stöchiometrischen Mischoxid (U,Pu)O₂ reduziert. Bei der Reduktion werden NH₃ und CO₂ freigesetzt, und es entsteht ein poröses Produkt mit hoher spezifischer Oberfläche, sehr guter Rieselfähigkeit und mit Korngrößen um 20 bis 30 µm. Die Korngröße, Kornform und Korngrößenverteilung des so hergestellten Mischoxids, die für die späteren Verarbeitungseigenschaften von großer Bedeutung sind, können durch geeignete Wahl der Fällungsparameter noch beeinflusst und kontrolliert werden. Die weitere Verarbeitung der Mischoxidpulver kann dann nach dem bisher üblichen Verfahren durch direktes Verpressen (wie beim AUC- oder dem Standard-Verfahren) ohne Gleit- oder Bindemittelzugabe erfolgen.

In Abb. 1.6.3.5 ist ein Fließschema des Verfahrens dargestellt. Für die Anwendung dieses nasschemischen Verfahrens sprachen folgende Vorteile:

- Die weitgehende Übertragbarkeit der mit dem AUC-Verfahren beim UO₂ seit vielen Jahren gemachten guten Erfahrungen hinsichtlich Rieselfähigkeit, Press- und Sinterverhalten. Damit sollte gewährleistet sein, dass die Herstellung auch von Mischoxiden mit hoher Dichte (wie bei LWR-Brennstoffen mit AUC seit Jahren erprobt) nach diesem Verfahren machbar ist.
- Das Verfahren erlaubt die direkte Abtrennung des Americiums und anderer Transurane, aber auch von vielen metallischen Verunreinigungen und Aktivierungsprodukten wie z.B. Sr-90, Tc-99, Cs-134 und -137 aus der wässrigen Lösung und damit die Möglichkeit, problemlos auch wiederaufgearbeitetes Pu aus hochabgebrannten LWR- oder SBR-Elementen verarbeiten zu können.
- Die Reduzierung vor allem der Fertigungsschritte, die besonders zur Erzeugung des unerwünschten Pu-Staubanteiles beitragen (Trocknen, Mischen, Mahlen).
- Vom ersten Verfahrensschritt an, dem Mischen der U- und Pu-Lösungen, erniedrigt der hohe U-Anteil durch Selbstabschirmung die Strahlenbelastung des Personals.
- Das Verfahren ist sowohl für Brüterbrennstoffe als auch für LWR-MOX-Brennstoffe anwendbar.

- Im Falle einer Wiederaufarbeitung erübrigt sich für SBR-Brennstoffe die Forderung nach vollständiger Trennung und Reinigung der beiden Komponenten U und Pu. (Dies war ein wesentlicher Grund dafür, dass bei der Planung einer Wiederaufarbeitungsanlage in Deutschland dort der direkte Anschluss einer nasschemischen Fertigungslinie für Mischoxidpulver vorgesehen war).
- Ein weiterer Vorteil des Fällungsverfahrens ist auch, dass es sich beim entstehenden AUPuC-Niederschlag bereits um ein homogenes Zwischenprodukt handelt, das dann nach Kalzination und anschließender Sinterung bereits zu einem homogenen Mischkristall führt.

Die Abb. 1.6.3.6 zeigt die Pu- und U-Verteilung in einer nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten Mischoxidtablette mit einem PuO_2 -Gehalt von 25 %. Detaillierte Strukturuntersuchungen im Forschungszentrum an nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten Brennstoffproben für verschiedene Bestrahlungsexperimente bestätigten bereits die ausgezeichnete Homogenität der unbestrahlten Brennstoffe [9]. Die Abb. 1.6.3.7 zeigt U-Pu-Konzentrationsprofile von Tabletten, hergestellt nach den Standard-, OCOM- und AUPuC-Verfahren [9]. Klar erkenntlich dabei ist, dass die mit dem nasschemischen Fällverfahren hergestellten Sintertabletten eine noch bessere Homogenität und auch einen noch höheren Mischkristallanteil aufweisen als die OCOM-Proben.

Auflöseversuche bei der Fa. ALKEM an unbestrahlten Proben ergaben Werte für den Anteil an gelöstem Pu von $> 99,9\%$ [interner ALKEM Bericht KE/EG 132/80]. Bestätigt wurde das ausgezeichnete Auflöseverhalten durch die Ergebnisse der Bestrahlungsserie FR2-Vg.7/2; hier wurden für die nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten Brennstoffe ungelöste Rückstände von 0,09-0,28 % gefunden [9].

Einige Brennstäbe mit diesem Brennstofftyp wurden noch im zweiten Kern der KNK II bestrahlt, und ca. 40 Brennstäbe mit AUPuC-Brennstoff erreichten in den Phénix-Experimenten Saphir und ECRIN defektfrei Abbrände von 9,5 bzw. 14,5 at.% (s. Kap. 1.7.3.2). Wie bereits oben ausgeführt wurden nach Abschluss der jeweiligen Bestrahlung Brennstäbe zur Nachuntersuchung in die Heißen Zellen des Forschungszentrums transportiert, und dort wurde mit den zerstörenden Untersuchungen auch bereits begonnen. Die Arbeiten mussten aber vorzeitig eingestellt werden.

Es ist anzunehmen, dass sich das Auflöseverhalten des Brennstoffes ohne Berücksichtigung der gebildeten Spaltprodukte bei den höheren Abbränden geringfügig verbessern wird gegenüber dem Brennstoff mit nur mittleren Abbränden der Versuchgruppe FR2-Vg.7/2, aber endgültige Aussagen über das Bestrahlungs- und Auflöseverhalten des hochdichten AUPuC-Brennstoffes können nicht mehr gemacht werden.

1.6.4 Das Verfahren der Heißschlagverdichtung

Im Jahr 1978 begannen bei der Firma NUKEM die ersten Arbeiten zur Entwicklung eines Verfahrens, das durch weniger und verbesserte Fertigungsschritte kostengünstiger gegenüber der bisher üblichen Herstellung von Mischoxidtabletten sein sollte. Die Entwicklung zielte dabei schwerpunktmäßig auf Vereinfachung der Pulvervorbereitung und des Sintervorgangs und auf Vermeidung des Schleifens der Tabletten nach dem Sintern. Vor allem der Wegfall des zur Einhaltung der geforderten Maßtoleranzen erforderlichen Schleifens der Tabletten versprach Vorteile. Einmal führen die starken mechanischen Beanspruchungen während des Schleifvorgangs häufig zu Beschädigungen an den gesinterten Tabletten (Abplatzungen und Ausbrüche an den Kanten) und erhöhen dadurch die Ausschussquote, und zum anderen ist die Wiedergewinnung der im Schleifabtrag enthaltenen Spaltstoffe aus verdünnten, mit Öl verunreinigten wässrigen Lösungen schwierig und sehr aufwändig.

Beim neu entwickelten Verfahren der „Heißschlagverdichtung“ (HSV-Verfahren) wird der oxidische Brennstoff im plastischen Temperaturbereich mit hoher Verformungsgeschwindigkeit direkt zu maßhaltigen Tabletten verpresst. Dazu werden nur wenige Fertigungsschritte benötigt [10]:

- Die Ausgangspulver werden trocken gemischt und zu hantierfähigen Formkörpern (Presslingen) vorgepresst.
- Die Presslinge werden auf Temperaturen $>2000\text{ °C}$ erhitzt und in einem kalten Gesenk schnell verdichtet.
- Anschließend wird der Pressling noch im plastischen Zustand aus dem Gesenk ausgestoßen.

Wesentlicher Unterschied zu anderen Heißpressmethoden dabei ist, dass Wärme und Druck hier weitgehend entkoppelt sind und nur sehr kurze Zeit (einige Millisekunden) gemeinsam

auf den Vorpressling einwirken. Dadurch werden alle Wechselwirkungen zwischen Pressling und Werkzeug vermieden. Die Abb. 1.6.4.1 zeigt schematisch den Ablauf der Herstellung einer Tablette durch Heißschlagverdichtung.

Die Vorteile des neuen Verfahrens sind die folgenden:

- An die Ausgangspulver werden, im Gegensatz zum Sinterverfahren, keine besonderen Qualitätsanforderungen gestellt. So können auch schlecht sinterfähige Ausgangspulver und/oder gepulverter Sinterschrott verwendet werden.
- Hohe Aufheiz-, Press- und Abkühlgeschwindigkeiten erlauben kurze Taktfolgen und damit hohe Fertigungsdurchsätze (ca. 2 Sekunden für eine Tablette).
- Die sehr gute Maßhaltigkeit des Tablettendurchmessers wird ohne Nacharbeit erreicht.
- Die angewendeten Temperaturen $> 2000\text{ °C}$ begünstigen die Bildung von Mischkristallen. Auflöseversuche im PTL nach einem bei der WAK ausgearbeiteten Verfahren an $(\text{U,Th})\text{O}_2$, bei welchen Mischungen mit 20-40 % ThO_2 als Modellsubstanzen für das Auflösungsverhalten von PuO_2 eingesetzt waren, ergaben Auflösbarkeitswerte von 99,9 % (bezogen auf Th). Zusätzlich wurde eine vollständige Mischkristallbildung röntgenographisch nachgewiesen.[11]

Nachdem die ersten Versuche zur Herstellung von UO_2 - und UC-Tabletten in einer von der Fa. NUKEM gebauten Demonstrationsanlage (siehe Abb. 1.6.4.2) sehr erfolgreich verlaufen waren, wurde zwischen der Fa. NUKEM und dem Forschungszentrum ein gemeinsames Entwicklungsprogramm zur Herstellung von $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Tabletten durch Heißschlagverdichtung aufgestellt.

Als erstes gemeinsames Arbeitsziel erfolgte im Zeitraum 1982-1983 der Bau einer Prototyp-Anlage mit der anschließend UO_2 - und UC-Blankettabletten für spezielle Brennstäbe der KNK II/2-Beladung (Karbide-Testelement) hergestellt wurden. Diese Tabletten wurden im PTL untersucht und entsprachen in allen Punkten den geforderten Spezifikationen [12].

Nachdem eine von den Firmen NUKEM und ALKEM durchgeführte Kostenstudie gezeigt hatte, dass auch die Herstellung von $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Mischoxidtabletten mit dem neuen Verfahren Kostenvorteile gegenüber den üblichen Sinterverfahren erbringen würde, wurden als weiteres Entwicklungsziel für den Zeitraum 1984/85 der Einbau der Prototypanlage in einen Hand-

schuhkasten und der dazu erforderliche Umbau der Anlage festgelegt. Ehe diese Arbeiten aber beendet wurden, hatte sich die politisch beeinflusste Situation dahin verändert, dass nach Fertigstellung der ersten Kernladung für den SNR 300 die Herstellung weiterer Nachladungen bei der Fa. ALKEM immer unwahrscheinlicher wurde. Daher schwand auch dort das Interesse an einer Inbetriebnahme der umgebauten Anlage für die Herstellung von Mischoxidtabletten mit höheren Pu-Anteilen. Aus diesem Grunde wurden daraufhin auch seitens des Forschungszentrums die Zusammenarbeit mit der Fa. NUKEM und alle weiteren Entwicklungsarbeiten zum Verfahren der Heißschlagverdichtung eingestellt.

Da von englischer Seite Interesse vorhanden war, die Entwicklung des Verfahrens zur Heißschlagverdichtung fortzuführen, wurden die beiden fertiggestellten Apparaturen (Demonstrations- und Prototypanlage) 1986 an die UKAEA verkauft.

Literatur zur Herstellung von Mischoxiden mit hoher Dichte

- [1] D. M. Donaldson, K. Hartley, P. Lees, N. Parkinson, Reprocessing of Fast Reactor Fuels at Dounreay, Trans. Metall. Soc. AIME 227 (1963) 191
- [2] R. E. Lerch, G. F. Schiefelbein, Dissolution of unirradiated mechanically blended mixed oxide fast reactor fuel, HEDL-Report Sa-131 (1971)
- [3] R. E. Lerch, Dissolution of unirradiated mechanically blended, Sol-Gel, and coprecipitated mixed oxide fuel, HEDL-Report TME-72-67 (1972)
- [4] E. L. Nicholson. Jr., PuO₂ Dissolution problems for LWR-recycle and LMFBR fuels: fabrication and reprocessing problems and their resolution, ORNL-Report TM-5903 (1977)
- * [5] D. Hanus, H. Kleykamp, Uran- und Plutonium-Verteilung in unbestrahltem Mischoxid-Brennstoff aus der industriellen Fertigung, J.Nucl. Mater. 106 (1982) 199-210
- * [6] S. Baumann, W. Dams, Bestimmung der Pu-Löslichkeit an unbestrahlten Pu, U-Mischoxid-Kernbrennstoffen, J. Nucl. Mater. 106 (1982) 101-108
- [7] P. Funke, H. Roepenack, W. Stoll, Weiterentwicklung des oxidischen Brennstoffes zum Schnellbrüttereinsatz, Atomkernenergie-Kerntechnik, 36 (1980) 253-258
- * [8] H. Roepenack, V.W. Schneider, W.G. Druckenbrodt, Experience with the AUPuC-Coconversion process for mixed oxide fuel fabrication, Am. Ceram. Soc. Bulletin. 63 No. 8 (1984) 1051

- * [9] H. Kleykamp, Der chemische Zustand von AUPuC- und OCOM-Mischoxid in verschiedenen Stadien des Brennstoffkreislaufes, Bericht KFK-4430 (1988)
- [10] L. Rachor, M. Hrovath, H. Huschka, G. Mühling, Jahrestagung Kerntechnik 1982, Düsseldorf, 405
- *[11] M. Hrovath, G. Mühling, L. Rachor, D. Vollath, H. Zimmermann, Das Heißschlagverdichten - Ein neues Verfahren zur Herstellung keramischer Brennstofftabletten mit engen Formtoleranzen, J. Nucl. Mater. 124 (1981) 1-8
- [12] D. Vollath, H. Elbel, H. Wedemeyer, M. Hrovath, Herstellungstoleranzen und Struktur von UO₂-Tabletten, gefertigt nach dem HSV-Verfahren, Jahrestagung Kerntechnik 1983, Berlin, 609-612

Tab. 1.6.1.1. Vergleich der beiden Brennstoff- und -stabkonzepte Mk Ia und Mk II

	<u>Mk Ia</u>	<u>Mk II</u>
<u>Brennstoff</u>		
Tabletten-Durchmesser	5,09 mm	6,36 mm
Tabletten-Dichte	86,5 % th.D.	94 % th.D.
Schmierdichte	80 % th.D.	86 % th.D.
O/Me-Verhältnis	1,97-2,00	1,95-1,98
Auflösbarkeit in konz.HNO ₃	Nicht spezifiziert	> 99 %
<u>Brennstab</u>		
Außen-Durchmesser	6,0 mm	7,6 mm
Hüllrohrwandstärke	0,38 mm	0,50 mm
Max. Hüllinnentemp.	640 °C	640 °C
Mittlere Stablängenleistung	360 W/cm	400 W/cm
Maximale Stablängenleistung	415 W/cm	460 W/cm
Mittlerer Abbrand	57 MWd/kg M	85 MWd/kg M
Maximaler Abbrand	85 MWd/kg M	125 MWd/kg M

Tab. 1.6.2.1. Auflösungsresultate an unbestrahlten Proben der SNR 300-Fertigung

Table 3 Dissolution Tests on Unirradiated SNR-300 Mk Ia Fuel Performed by Alkem

Analysis No.	Charge No.	Date	Pellet density [g/cm ³]	Pu enrichment [%]	Dissolution Residue			
					%	%Pu	%U	%Pu rel. dissolved
8111	SC101	09.04.79	9.73	23	8.679	68.20	17.80	74.26
8112	SC104	09.04.79	9.73	23	8.800	67.99	18.01	73.99
8113	SC105	10.04.79	9.73	23	9.081	68.10	17.90	72.72
8339/1	M6/07	13.02.80	9.6	22.5	8.791	70.28	17.40	72.50
8339/2	M6/07	13.02.80	9.6	22.5	8.626	70.28	17.40	73.10
9363	S64/12	05.05.80	9.6	23	9.287	68.89	-	72.20
6949	M24/07	18.03.81	9.4	22	9.007	65.32	22.73	73.25
8959*	M37/07	11.11.81	9.5	32.2	17.541	65.73	-	64.20
8968*	M37/07	25.11.81	ca 9.5	32.2	13.473	68.17	-	71.45
8973*	M38/07	27.11.81	ca 9.5	33.5	19.390	64.12	-	62.90
8834	1004/7-2	09.12.77	ca 9.5	32.2	12.4	62	-	76.10
9870		15.05.78	ca 9.5	32.2	10.88	70.7	-	76.10

Dissolution parameters:

Dissolving agent: HNO₃, 10-molar
 Dissolving time: 6 hours
 Temperature: boiling temp.

Concentration: U+Pu 0.8-0.9-molar
 Filtration: Millipore filter 1.2 µm
 * HNO₃, 7-molar

INTERATOM

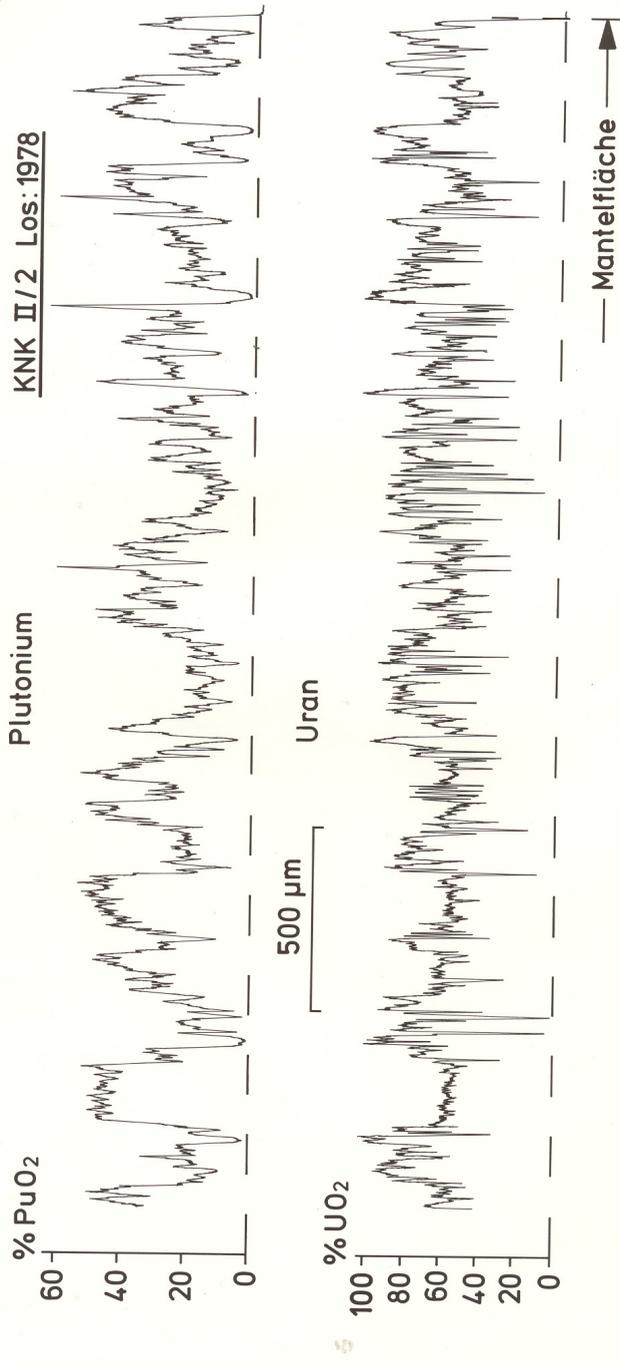
Ident-Nr./No. : 54.07807.8 A
 V-Klasse/Class. : 2.1
 TVS-Nr./No. : 254861
 Datum/Date : 14.09.89
 Seite/Page : 7

<u>Standard</u>	<u>Granulat-Einsint</u>	<u>Granulat-Zwiesint</u>
UO ₂ /PuO ₂ -Pulver	UO ₂ /PuO ₂ -Pulver	UO ₂ /PuO ₂ -Pulver
+Porenbildner und Schrott		
Mischen	Mischen	Mischen
		Mahlen
		Kompaktieren
		Sintern
		Brechen
	Mahlen	Mahlen
	Kompaktieren	Kompaktieren
	Granulieren	Granulieren
	Homogenisieren	Homogenisieren
Pressen	Pressen	Pressen
Sintern	Sintern	Sintern

Abb. 1.6.3.1. Vergleich der Verfahrensschritte bei verschiedenen Herstellungsverfahren

<u>Standard-Verfahren</u>	<u>OCOM-Verfahren</u>	<u>AUPuC-Verfahren</u>
UO ₂ - /PuO ₂ -Pulver	UO ₂ - /PuO ₂ -Pulver	U-Pu-Nitratlösung
+Porenbildner und Schrott		Ko-Konversion
		Kalzinieren
	Co-Mahlen	
	Granulieren	
Pressen	Pressen	Pressen
Sintern	Sintern	Sintern

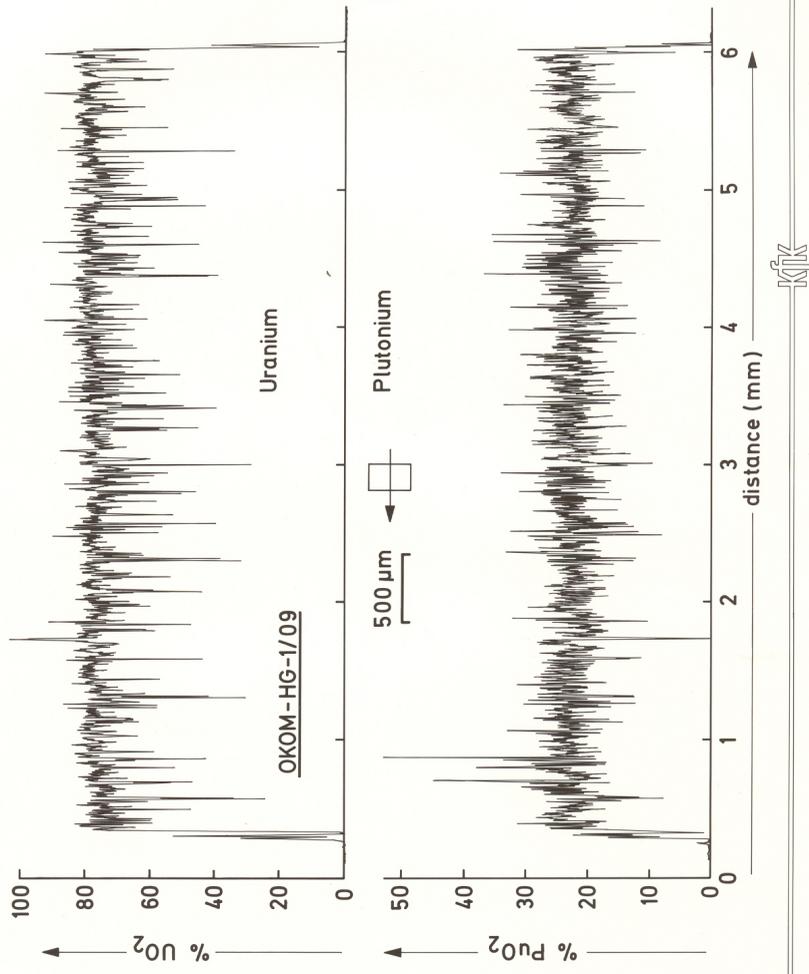
Abb. 1.6.3.2. Vergleich der Verfahrensschritte Standard-, OCOM- und AuPuC-Herstellung



KJK

U- und Pu-Verteilung in einer U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2-x}-SNR-Brennstofftablette
hergestellt aus UO₂, PuO₂ und RVP

Abb. 1.6.3.3. Konzentrationsprofil einer nach dem Standard-Verfahren hergestellten Tablette



U and Pu distribution in $U_{0.75}Pu_{0.25}O_{1.96}$ FBR fuel pellets manufactured by the OKOM method

Abb. 1.6.3.4. Konzentrationsprofil einer nach dem OKOM-Verfahren hergestellten Tablette

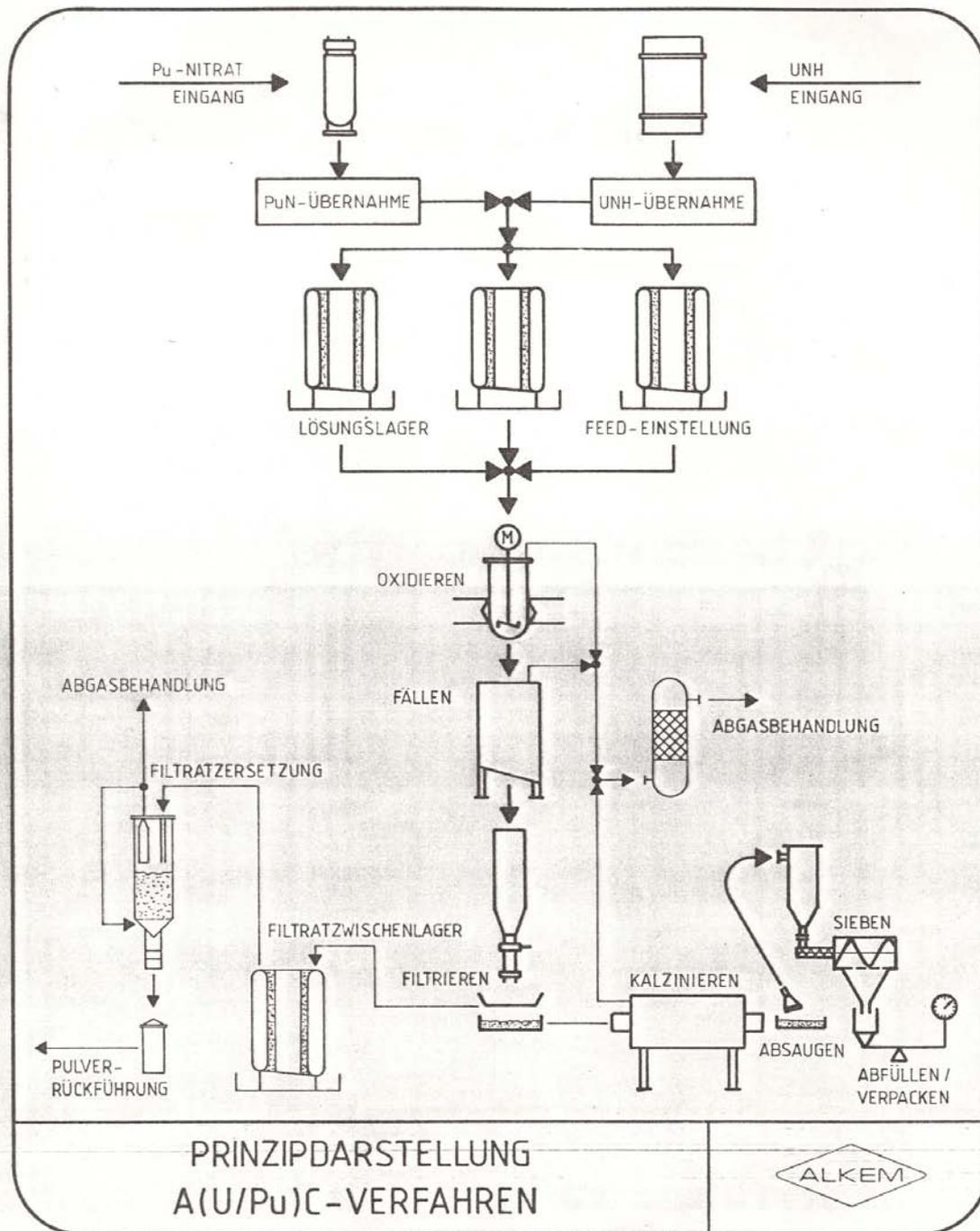
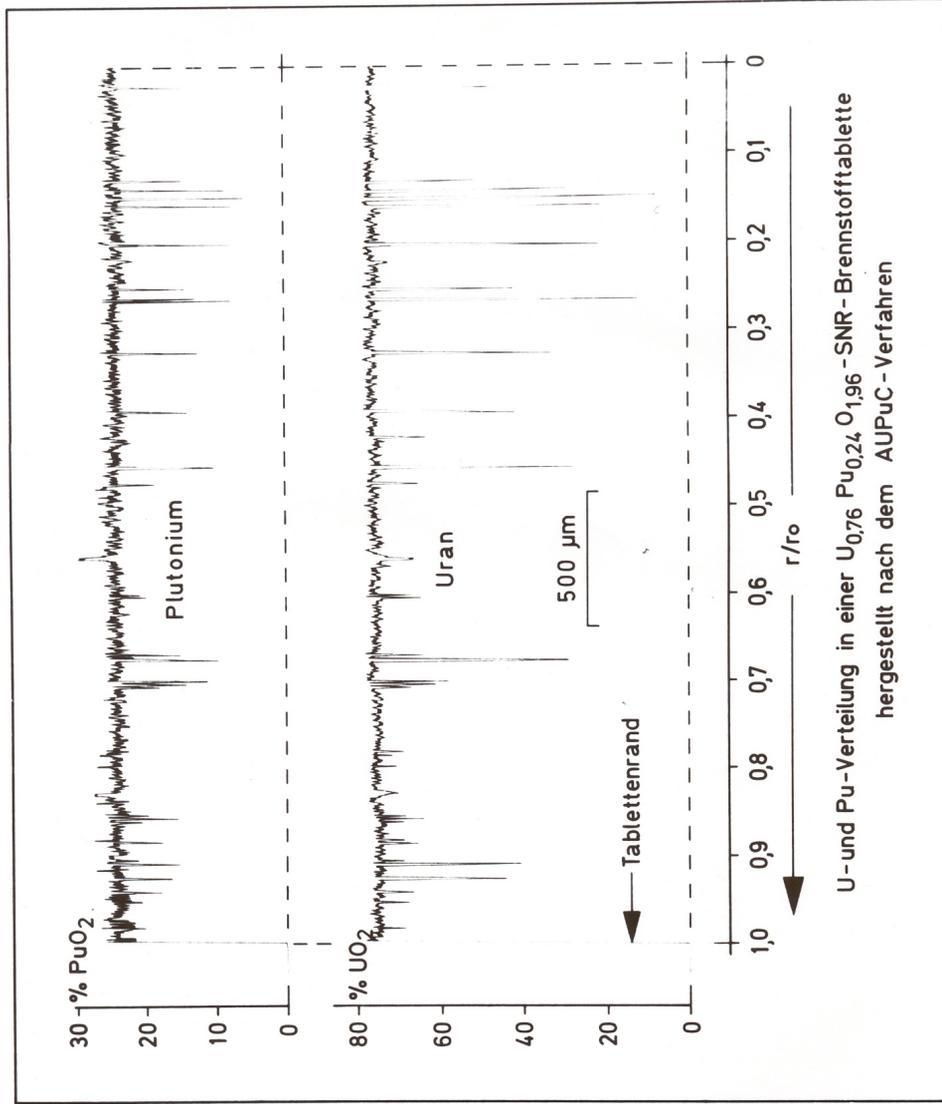


Abb.1.6.3.5. Schema der AUPuC-Herstellung



U- und Pu-Verteilung in einer $\text{U}_{0,76} \text{Pu}_{0,24} \text{O}_{1,96}$ -SNR-Brennstofftablette
hergestellt nach dem AUPuC-Verfahren

Abb. 1.6.3.6. U-Pu-Verteilung in einer nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten Tablette

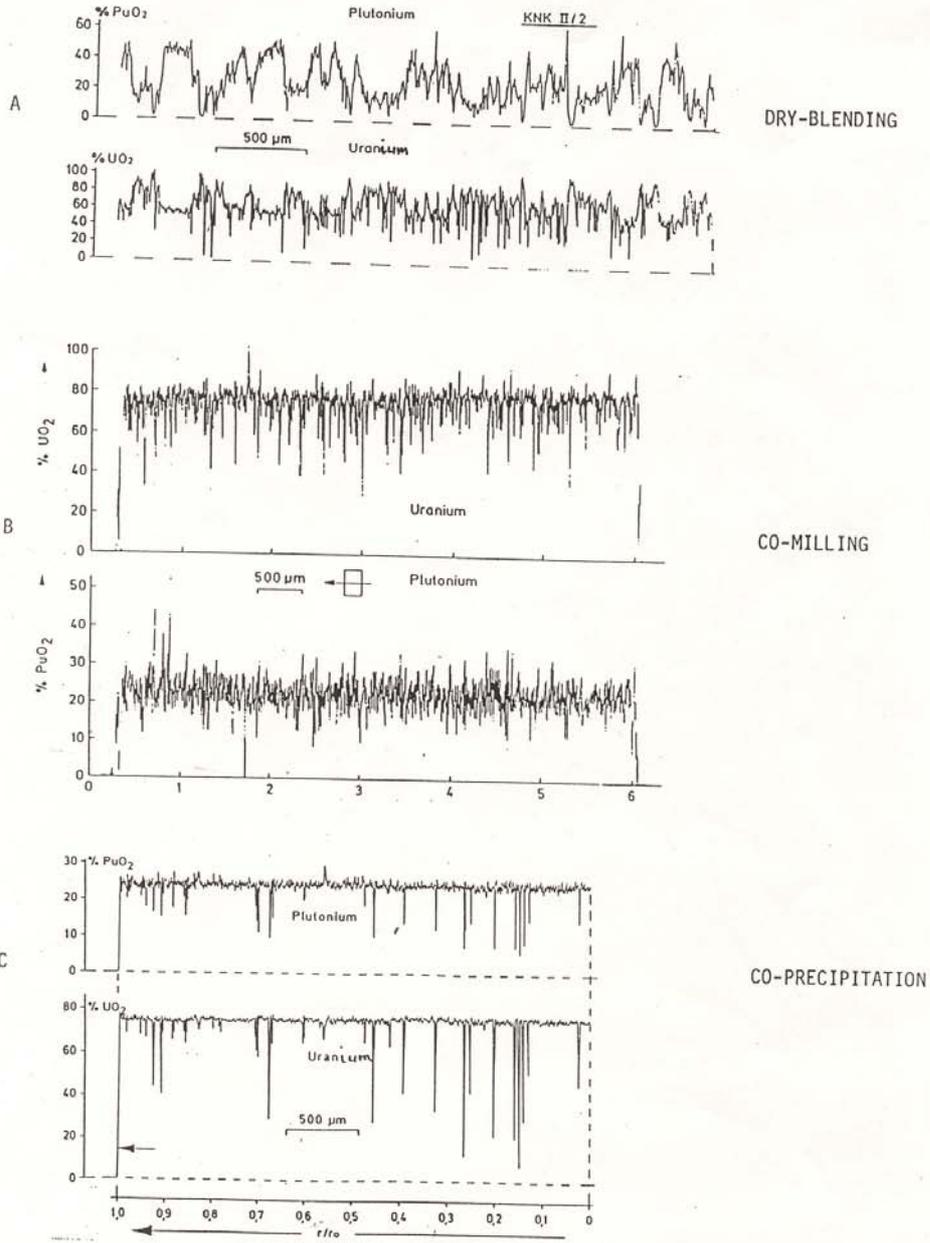
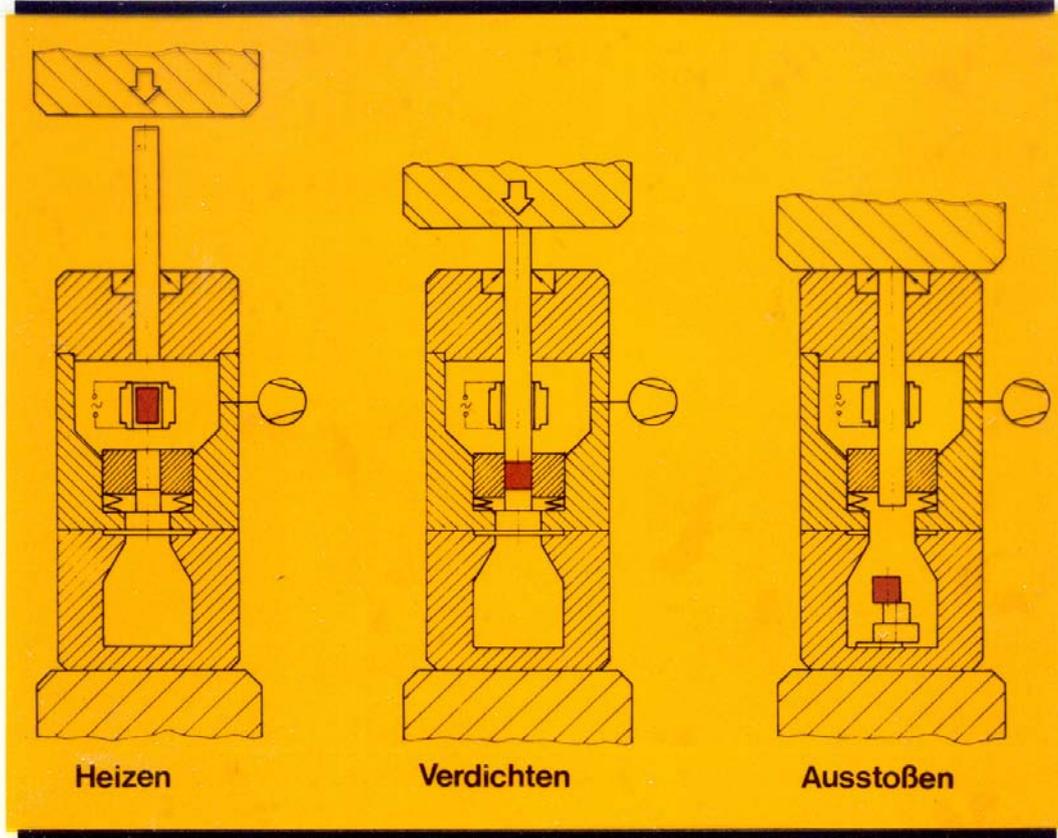
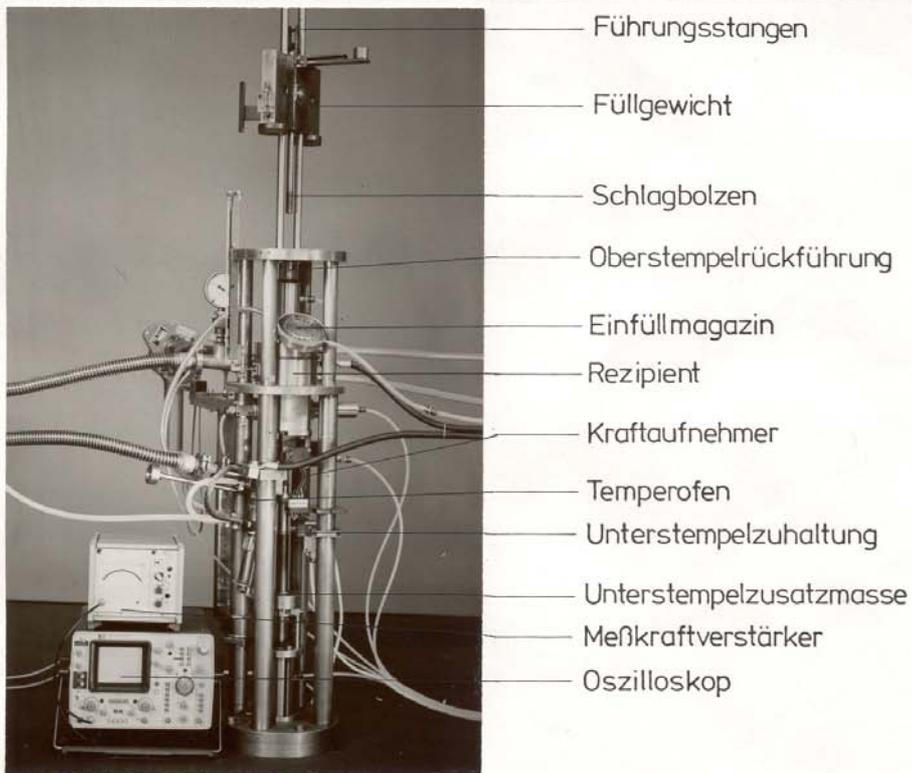


Abb. 1.6.3.7. U-Pu-Konzentrationsprofile in einer Standard (Dry Blending)-, OCOM (Co-milling)- und AUPuC-Tablette (Co-Precipitation)



**HSV - Vorrichtung mit Durchlochscheibe
- Prinzipskizze -**

Abb. 1.6.4.1. Verfahrensschema der Heißschlagverdichtung



- Führungsstangen
- Füllgewicht
- Schlagbolzen
- Oberstempelrückführung
- Einfüllmagazin
- Rezipient
- Kraftaufnehmer
- Temperofen
- Unterstempelzuhaltung
- Unterstempelzusatzmasse
- Meßkraftverstärker
- Oszilloskop

Demonstrationsvorrichtung Endstand

Abb. 1.6.4.2. Die HSV-Demo-Anlage

1.7 Stationäre Bestrahlungen von Mk II-Brennstoffen

Wie im Falle der Mk Ia-Bestrahlungen wurden die ersten Experimente mit den neu entwickelten Brennstoffvarianten des Typs Mk II im thermischen Reaktor FR2 durchgeführt. Maßgeblich dafür waren die schnelle und problemlose Zugänglichkeit zum Reaktor, die sorgfältige Betriebsweise und Bestrahlungsführung der Experimente und die guten Ergebnisse aus den vorangegangenen Versuchen in den Kapseleinsätzen (s. Kap. 1.3.1). Ziel dieser neuen Versuche, die von Mai 1979 bis Dezember 1981 in Karlsruhe durchgeführt wurden, waren in erster Linie Aussagen über das Verhalten hochdichter Brennstoffe (Umstrukturierungen, Spaltstoffumverteilungen) und vor allem über das Auflöseverhalten nach Bestrahlung zu erhalten. Dabei war zu berücksichtigen, dass die gegenüber Mk Ia erhöhte Dichte und die höhere Stablängenleistung zusammen mit dem größeren Durchmesser der Brennstäbe zu einer höheren Brennstoffzentraltemperatur führen (mittlerer Wert für Mk Ia 1210 °C, gegenüber 1350 °C bei Mk II).

Die Bestrahlung von Mk II-Brennstoffen im schnellen Fluss begann im Juni 1983 im 2. Kern der KNK II. Dort wurden die jeweils neu entwickelten Brennstofftypen (s. Kap.1.6.3) abhängig vom Zeitpunkt der Fertigung in verschiedenen Brennelementen der Kernbeladung eingesetzt und bestrahlt. Wegen vorzeitiger Abschaltung dieses Reaktors im August 1991 und der nachfolgenden Einstellung der Entwicklungsarbeiten für schnelle Reaktoren konnte nur noch eine sehr begrenzte Zahl an relevanten Proben nachuntersucht und ausgewertet werden. Dabei handelte es sich ausschließlich um Mischoxidbrennstoffe, die nach dem OCOM-Verfahren hergestellt worden waren (s. Kap. 1.6.3).

Die letzten stationären Bestrahlungen von Mk II-Brennstoffen erfolgten im schnellen französischen Reaktor Phénix in der Zeit von 1983 bis 1986. Hier wurde in vier kompletten Brennelementen zum ersten Mal eine größere Anzahl an Brennstäben mit Mischoxidbrennstoffen, die nach dem OCOM- bzw. AUPuC-Verfahren hergestellt worden waren, bis zu einem Abbrand von max. 11,2 at. % erfolgreich bestrahlt. Leider war es auch bei diesen Experimenten wegen der grundsätzlichen Entscheidung, ab 1991 alle Nachuntersuchungen zur Materialentwicklung einzustellen, nicht mehr möglich, auch die bereits begonnenen Nachuntersuchungen zu Ende zu führen. Daher können keine endgültigen Aussagen über das Bestrahlungs- und Auflöseverhalten der beiden Brennstoffvarianten nach hohem Abbrand gemacht werden.

1.7.1 Bestrahlungsexperimente im thermischen Fluss

Bestrahlungen im Reaktor FR2 in Karlsruhe

Wie oben erklärt, hatten die neuen Anforderungen an den Brennstoff (hohe Dichte, bessere Homogenität und möglichst vollständige Auflösbarkeit nach Bestrahlung) zu den genannten Änderungen im Fertigungsverfahren des Mischoxidbrennstoffes geführt. Zur Beurteilung ihres Verhaltens unter Bestrahlung wurden Experimente im Rahmen der Kapselversuchsgruppe 7 (FR2-Vg. 7/I und 7/II) in einwandigen NaK-Kapseln durchgeführt. Dabei enthielt jede Kapsel drei Brennstabprüflinge.

Die Versuchsgruppe FR2-Vg. 7/I

Die Versuchsgruppe FR2-Vg. 7/I bestand aus den Kapselversuchseinsätzen 159 bis 164, und die Bestrahlungen erfolgten in der Zeit zwischen Mai 1979 und Dezember 1981. Dabei wurden die verschiedenen Brennstofftypen eingesetzt, deren geändertes Herstellungsverfahren zu einem verbesserten Auflöseverhalten nach Bestrahlung führen sollte. Wie im Kap. 1.6.3 beschrieben, waren das zuerst die bei der Fa. ALKEM entwickelten Granulat-Einsint- und Granulat-Zwiesint-Verfahren, die sich vor allem durch die Einführung von zusätzlichen Mahl- und Granulierschritten vom bisherigen Standardverfahren unterschieden. Zu beiden Herstellungsmethoden wurden im Prototyp-Labor des IMF analoge Varianten mit gleichen Verfahrensschritten, aber anderen Apparaten und Maschinen (Mischer, Mühlen, Ofen) erprobt, um den Einfluss von Gerätekomponenten zu untersuchen [1]. Daher wurden insgesamt vier unterschiedliche Brennstofftypen in die Vg. 7/I eingesetzt:

- Granulat-Einsint-Brennstoffe der Fa. ALKEM mit 15 und 30 % PuO₂
- Granulat-Einsint-Brennstoff des PTL mit 25 % PuO₂
- Granulat-Zwiesint-Brennstoffe der Fa. ALKEM mit 15 und 30 % PuO₂
- Granulat-Zwiesint-Brennstoff des PTL mit 25 % PuO₂

Die Aufteilung der unterschiedlichen Brennstoffvarianten in den Brennstäben und die wichtigsten Herstellungs- und Bestrahlungsparameter enthält Tab. 1.7.1.1.

Das Versuchsziel war in erster Linie die Untersuchung des Einflusses der Brennstoffherstellung und der Bestrahlungsbedingungen auf das Löslichkeitsverhalten nach Bestrahlung. Da Mischoxide mit höherer Dichte eingesetzt wurden, sollten auch Strukturänderungen und Spaltstoffumverteilungen untersucht werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse der FR2-Vg. 7/I:

Alle Brennstäbe der Versuchsgruppe zeigten nach Bestrahlung keine signifikanten geometrischen Aufweitungen oder Stablängenänderungen. Ein durchgehender Zentralkanal wurde bei allen Stäben mit mehr als 400 W/cm Stablängenleistung gefunden, die Hüllkorrosionsangriffe lagen zwischen 30 und maximal 100 µm. Pu-Anreicherungen am Zentralkanal wurden beobachtet; sie waren aber bei den Brennstoffen mit höherer Dichte deutlich geringer als beim niedrigdichten Mk Ia-Brennstoff.

In allen Fällen zeigten die Granulat-Einsint-Brennstoffe bereits vor der Bestrahlung größere Spaltstoffinhomogenitäten als die Zwiesint-Varianten, die sich auch im Laufe der Bestrahlung nur teilweise verbesserten. Dies wurde bestätigt durch die Ergebnisse der Auflösungsversuche nach Bestrahlung (s. Kap.1.13.2). So blieb nach Auflösung bei der Einsintprobe ein ungelöster Rückstand von 2,8 % und bei der Granulat-Zwiesint-Probe von 2,3 % zurück.

Da in der Zwischenzeit bei der Fa. ALKEM die neuen OCOM- und AUPuC-Verfahren entwickelt worden waren, die bereits im unbestrahlten Zustand eine deutlich bessere Homogenität der beiden Oxidkomponenten und ein besseres Auflöseverhalten zeigten [2], wurden die Arbeiten an der Versuchsgruppe 7/I beendet und die Nachuntersuchungsarbeiten eingestellt.

Die Versuchsgruppe FR2-Vg. 7/II

Zwar hatten die Ergebnisse der Auflösetests der vorangegangenen Versuchsgruppe 7/I eine deutlich bessere Auflösbarkeit der bestrahlten Brennstoffe gegenüber den niedrigdichten Brennstoffen vom Typ Mk Ia erbracht, aber der spezifizierte Wert von > 99 % des eingesetzten Pu konnte in keinem Fall erreicht werden. Inzwischen waren aber die neuen Herstellungsvarianten OCOM und AUPuC bei der Fa. ALKEM weiterentwickelt worden, und Auflöserversuche an unbestrahlten Proben im Forschungszentrum [2] und bei der Fa. ALKEM

[3] hatten gezeigt, dass beide Herstellungsvarianten sowohl eine sehr gute U-Pu-Homogenität als auch ein sehr gutes Auflöseverhalten aufwiesen [4]. Daher wurden in der Versuchsgruppe FR2-Vg. 7/II nur noch diese beiden Brennstoffvarianten bestrahlt.

Die Zielsetzung der Versuchsgruppe 7/II war ähnlich wie bei 7/I und die Versuchsgruppe 7/II bestand aus den Kapselversuchseinsätzen 165 bis 168. Untersucht werden sollten die Strukturänderungen und Umverteilungsprozesse der Brennstoffkomponenten und Spaltprodukte, das Verträglichkeitsverhalten und das Auflöseverhalten bei verschiedenen Abbrandstufen. Die wesentlichen Parameter der Versuchsgruppe Vg. 7/II enthält Tab. 1.7.1.2.

Im KVE 168 wurde ein Stab vom ITU beigestellt. Er enthielt drei Tabletten eines Mischoxids der Zusammensetzung $(\text{Pu}_{0,5}\text{Am}_{0,5})\text{O}_2$. Der Stab wurde nach Zerlegung der Bestrahlungskapsel sofort zum ITU transportiert und dort weiter untersucht. Ergebnisse liegen dem Forschungszentrum nicht vor.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsgruppe FR2 Vg.-7/II:

Die Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal war auch hier geringer als beim niederdichten Brennstoff und betrug max. 28,8 % PuO_2 (gegenüber 24 % als Ausgangswert). Die Verträglichkeit mit der Hülle war gut. Die maximale Tiefe der Hüllkorrosion betrug 20 μm .

Auflöseversuche zeigten, dass die Pu-Konzentration im Rückstand, bezogen auf die Pu-Ausgangskonzentration im Brennstoff, für den OCOM-Brennstoff bei etwa 0,15 % und für den AUPuC-Brennstoff unter 0,05 % lag. Damit wurde bestätigt, dass bei gleichem Abbrand die Auflösbarkeit um zwei Größenordnungen besser ist als bei den durch rein mechanisches Mischen hergestellten Mk Ia-Brennstoffen. Die Ergebnisse aller Auflösversuche dieser Versuchsgruppe sind in Kap. 1.13.2 angegeben.

Mit diesem Ergebnis der Vg.7/II war der Nachweis erbracht, dass mit den beiden neuentwickelten Brennstofftypen die Forderung nach fast vollständiger (> 99,9%) Auflösbarkeit des Brennstoffes nach Bestrahlung erfüllt werden konnte und damit eine ausreichende Rückgewinnungsrate der eingesetzten Spaltstoffe bei einer Wiederaufarbeitung gewährleistet ist. Da auch das Verhalten der auf diese Weise hergestellten Brennstoffe hinsichtlich Umstrukturierung, Hüllkorrosion und Spaltproduktverhalten bis zu Abbränden von max. 3,8 at.%

keine Probleme erkennen ließ, wurden bereits gegen Ende der KNK II/2-Fertigung Brennstäbe mit OCOM- und einige Stäbe mit AUPuC-Tabletten gefüllt, die auch im Zweitkern der KNK bis zu Abbränden von 8,6 at.% fehlerfrei bestrahlt wurden (s. Kap. 1.5.3).

Literatur zu Bestrahlungsexperimenten im thermischen Fluss

- [1] D. Vollath, H. Wedemeyer, Influence of process parameters on the fabrication of UO₂-PuO₂ pellets using the granulation technique, J. Nucl. Mater. 106 (1982) 191-198
- * [2] H. Kleykamp, der chemische Zustand von AUPuC- und OCOM-Mischoxid in verschiedenen Stadien des Brennstoffkreislaufs, Bericht KFK-4430 (1988)
- * [3] S. Baumann, W. Dams, Bestimmung der Pu-Löslichkeit an unbestrahlten Pu,U-Mischoxid-Kernbrennstoffen, J. Nucl. Mater. 106 (1982) 101-108
- * [4] D. Hanus, H. Kleykamp, Uran- und Plutonium-Verteilung in unbestrahlten Mischoxid-Brennstoff aus der industriellen Fertigung, J. Nucl. Mater. 106 (1982) 199-210

Tab. 1.7.1.1. Datenliste u. Bestrahlungsbedingungen der FR2 – Vg. 7/I

KVE Nr.	Stab-Nr.	Pu-Gehalt % PuO ₂	Dichte % th.D.	O/Me-Verh.	Brennst. Typ	Hersteller	max. Stab-längen-leist. W/cm	max. Hüll-außen-temp. °C	max. Abbrand MWd/kg	Fester Rück-stand %	Bestr. zeitraum	
159	12	24,5	94	1,97	Einsint	IMF	450	520	75,6	2,8	1979	
	13			1,97	Einsint	IMF			85,1	–	–	
	15			1,96	Zwiesint	IMF			82,2	2,3	1981	
160	14	24,5	94	1,97	Einsint	IMF	200	600	22,8		1979	
	18	30		1,97	Einsint	ALKEM			28,6		–	–
	20	30		1,96	Zwiesint	ALKEM			27,7		1981	
161	11	30	94	1,96	Zwiesint	ALKEM	470	520	5,1		1980	
	21	15		1,98	Einsint	ALKEM	340		3,8			
	28	30		1,97	Einsint	ALKEM	470		5,9			
162	22	15	94	1,98	Einsint	ALKEM	430	< 500	5,4		1980	
	23	15		1,97	Zwiesint	ALKEM			5,0			
	39	15		1,97	Zwiesint	ALKEM			5,5			
163	19	30	94	1,98	Zwiesint	ALKEM	450	600	4,6		1980	
	40	30		1,98	Einsint	ALKEM			5,0			
	44	15		1,98	Einsint	ALKEM			3,3			
164	29	30	94	1,97	Einsint	ALKEM	170	600	4,2		1980	
	36	15		1,96	Einsint	ALKEM			3,7			
	37	15		1,96	Einsint	ALKEM			2,9			

Tab. 1.7.1.2. Datenliste u. Bestrahlungsbedingungen der FR2 – Vg. 7/II

KVE Nr.	Stab-Nr.	Pu-Gehalt % PuO ₂	Dichte % th.D.	O/Me-Verh.	Brennst. Typ	max. Stab-längen-leist. W/cm	max. Hüll-außen-temp. °C	max. Abbrand MWd/kg	Fester Rück-stand %	Bestr. zeitraum
165	74			1,96	OCOM	520	550	12,4	0,33	11/80
	79	24 ± 0,5	95 ± 1	1,94	OCOM	450	500	10,4	0,33	–
	83			1,94	AUPuC	490	550	11,3	0,21	02/81
166	66			1,96	OCOM	380	550	31,8		03/81
	72	24 ± 0,5	95 ± 1	1,96	OCOM	430	480	36,4		–
	82			1,96	AUPuC	430	550	36,4		12/81
167	53			1,94	OCOM	540	600	9,3	0,20	03/81
	60	24 ± 0,5	95 ± 1	1,94	OCOM	540	600	9,1	0,28	–
	78			1,96	AUPuC	410	500	6,4	0,09	05/81
168	77	24 ± 0,5	24 ± 0,5	1,96	AUPuC	440	500	17,7		06/81
	81	24 ± 0,5	24 ± 0,5	1,96	AUPuC	490	500	19,7		–
	*)	50	–		50 % AmO ₂			1,2		12/81

*) Nachuntersuchung im ITU

1.7.2 Das Bestrahlungsexperiment POUSSIX im schnellen Fluss

Zwölf Mischoxid-Brennstäbe in Mark II-Geometrie aus deutscher (8) und belgischer (4) Fertigung wurden in einer Kapsel assembliert und im Phenix-Reaktor innerhalb des gemeinsamen CEA-DeBeNe-Experiments POUSSIX zwischen Oktober 1984 und Juli 1987 über 587 Volllasttage bis zu einem maximalen Abbrand von 9,6 %, entsprechend 85 dpa (NRT) bestrahlt. Die Brennstoffdichte betrug 95 bis 98 % th.D., die Brennstoffsäulenlänge 750 mm, der variable radiale Spalt 49 bis 138 μm ; die Hülle bestand aus dem austenitischen Stahl 1.4970, kv, a. Es sollten die Einflüsse der Parameter Schmierdichte (88 bis 93 % th.D.) des nach dem OCOM-Verfahren hergestellten $\text{U}_{0,78}\text{Pu}_{0,21}\text{Am}_{0,01}\text{O}_{1,956}$ -Brennstoffs, der Brennstoff-Hülle-Spaltbreite und der Tablettengeometrie ohne oder mit zentralem Loch vorwiegend auf die mechanische Brennstoff-Hülle-Wechselwirkung bei hohen Abbränden untersucht werden. Die Stablängenleistung lag zum Zweck der Hüll-Impfung im ersten Drittel der Bestrahlungszeit bei etwa 32 kW/m und wurde erst danach auf Werte bis zu 45 kW/m erhöht [1].

Alle Stäbe blieben unversehrt. Die mechanische Wechselwirkung des Brennstoffs mit der Hülle war gering. Die maximale Hülldurchmesseraufweitung etwas unterhalb des Bereichs maximaler Stablängenleistung betrug 65 μm ($\equiv 0,9$ %) in den Stäben mit der niedrigsten Spaltbreite, die maximale Brennstoffsäulenlängung erreichte Werte bis zu 20 mm ($\equiv 2,7$ %). Die Änderung der Geometrie der beiden ferritischen Stäbe aus der belgischen Fertigung lag unter diesen Werten. Eine hohe Schmierdichte hatte keine nachteiligen Auswirkungen auf das Brennstabverhalten. Die Stäbe mit kleinerem Spalt verhielten sich jedoch eher besser als jene mit größerem Spalt. Die axialen γ -Profile von Cs-134 und Cs-137 zeigten in den Stäben mit großer Spaltbreite und mit Lochtabletten einen starken axialen Cs-Transport zu den Brennstoffenden. Die keramographischen Untersuchungen an Quer- und Längsschliffen hatten gezeigt, dass die radiale kalte EOL-Spaltbreite zwischen Brennstoff und Hülle am heißen Brennstabende mehr als 20 μm betrug. Im Bereich maximaler Stablängenleistung lag die Spaltbreite zwischen 70 und 90 μm , bei niedriger Ausgangsspaltbreite jedoch darunter. Der Hüllinnenangriff war am Brennstoff-Brutstoff-Übergang am stärksten ausgeprägt, aber mit einer Reaktionsschicht bis zu 30 μm wegen des niedrigen Ausgangs-O/M-Verhältnisses vernachlässigbar gering [1].

Ein breiter Spalt ist nicht vorteilhaft und destabilisiert die Brennstoffsäule. Aus den Ergebnissen dieses Experiments werden eine Schmierdichte des Brennstoffs von 92 % th.D. und eine radiale Spaltbreite von etwa 60 μm empfohlen [1].

Quantitative Untersuchungen durch Röntgenmikroanalyse und Röntgenbeugung wurden an drei Querschliffen aus verschiedenen Brennstäben im obersten Stabbereich maximaler Hülltemperatur, im oberen Stabbereich und im Bereich maximaler Stablängenleistung durchgeführt. Die Betatrondurchleuchtung der Stäbe zeigte bereits, dass ein mit Brennstoff gefüllter Zentralkanal vorwiegend am oberen Ende der Stäbe bis zu einer Länge von 70 mm gebildet wurde. Das Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffs mit mittleren Werten von 1,956 war sehr niedrig. Wegen des hohen PuO-Dampfdrucks erfolgte daher ein starker radialer Transport von Pu-Oxiden und Oxiden höherer Actiniden zur Hülle und ein axialer Transport zu den Stabenden, durch den in diesem Stabbereich der Zentralkanal und der Spalt verstopft wurden. Abb. 1.7.2.1 zeigt rekondensierte Actiniden-Oxide in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius r/r_0 mit Werten von 23 % PuO₂ im verfüllten Zentralkanal und 19 % PuO₂ in der unrestrukturierten Brennstoffzone sowie von 60 % PuO₂ und nennenswerten Anteilen von Np-, Am- und Cm-Oxid im gesamten Brennstoff-Hülle-Spalt. Die Ausscheidungen der hochschmelzenden Spaltprodukte mit niedrigem Dampfdruck blieben insbesondere im Bereich maximaler Stablängenleistung im Zentralkanal zurück und koagulierten zu einem großen Ingot. Der Spalt war in diesem Bereich mit Cs-Ba-Oxitellurid-Ausscheidungen gefüllt. Das axial gewanderte Cs reagierte mit dem Brutstoff zu Cs-Uranaten. Die Xe-Freisetzung lag zwischen 95 und 99 % des erzeugten Xenons. Das querschnittsgemittelte EOL-O/M-Verhältnis des Brennstoffs betrug nach Röntgenbeugungsuntersuchungen im Bereich maximaler Stablängenleistung 1,95 und sank am Zentralkanal bis auf Werte von 1,91 ab. Die sich aus der niedrigen Wärmeleitfähigkeit ergebende hohe Brennstoffzentraltemperatur förderte ebenfalls den axialen Brennstofftransport [2].

Die starke Zunahme der Np-, Pu- und Am-Konzentration im Spalt am oberen Stabende führt wegen der hohen Spaltungsdichte hier zu einem Anstieg der Hülltemperatur, die über eine genauere thermische Analyse sorgfältig bestimmt werden sollte. Eine Absenkung des Ausgangs-O/M-Verhältnisses des Brennstoffs mit 20 % PuO₂ unter den Wert 1,970 ist nicht sinnvoll. Die Zunahme der PuO₂-Konzentration im verfüllten Zentralkanal und im Spalt am oberen Stabende ist wegen der unterschiedlichen UO₃- und PuO-Partialdrucke messbar. Es ist nicht erwiesen, dass ausschließlich die Lochtabletten für den axialen Brennstoff- und

Spaltprodukttransport verantwortlich sind. Cs bildet am Brennstoff-Brutstoff-Übergang Cs-Uranate mit hohem spezifischen Volumen, im Bereich maximaler Stablängenleistung jedoch Cs-Ba-Oxitelluride mit einem Schmelzpunkt unterhalb 900 °C und einem inerten chemischen Verhalten gegenüber der Hülle. Die Wärmeleitfähigkeit dieser Ausscheidungen im Spalt ist sehr gering, die Wärmedurchgangszahl wird bei einer Schichtdicke von 50 µm zu 1 W/K·cm² abgeschätzt; daraus ergibt sich eine höhere Brennstoffoberflächentemperatur als jene ohne verfüllten Spalt [2].

Literatur zum Bestrahlungsexperiment POUSSIX im schnellen Fluss

- * [1] O. Götzmann, POUSSIX CEA/DeBeNe Irradiation Experiment in Phenix, Bericht KFK 5419 (1994)
- * [2] H. Kleykamp, Post-irradiation Studies on the (U,Pu)O₂ Cluster Experiment POUSSIX in the PHENIX Reactor, Bericht KFK 6679 (2001)

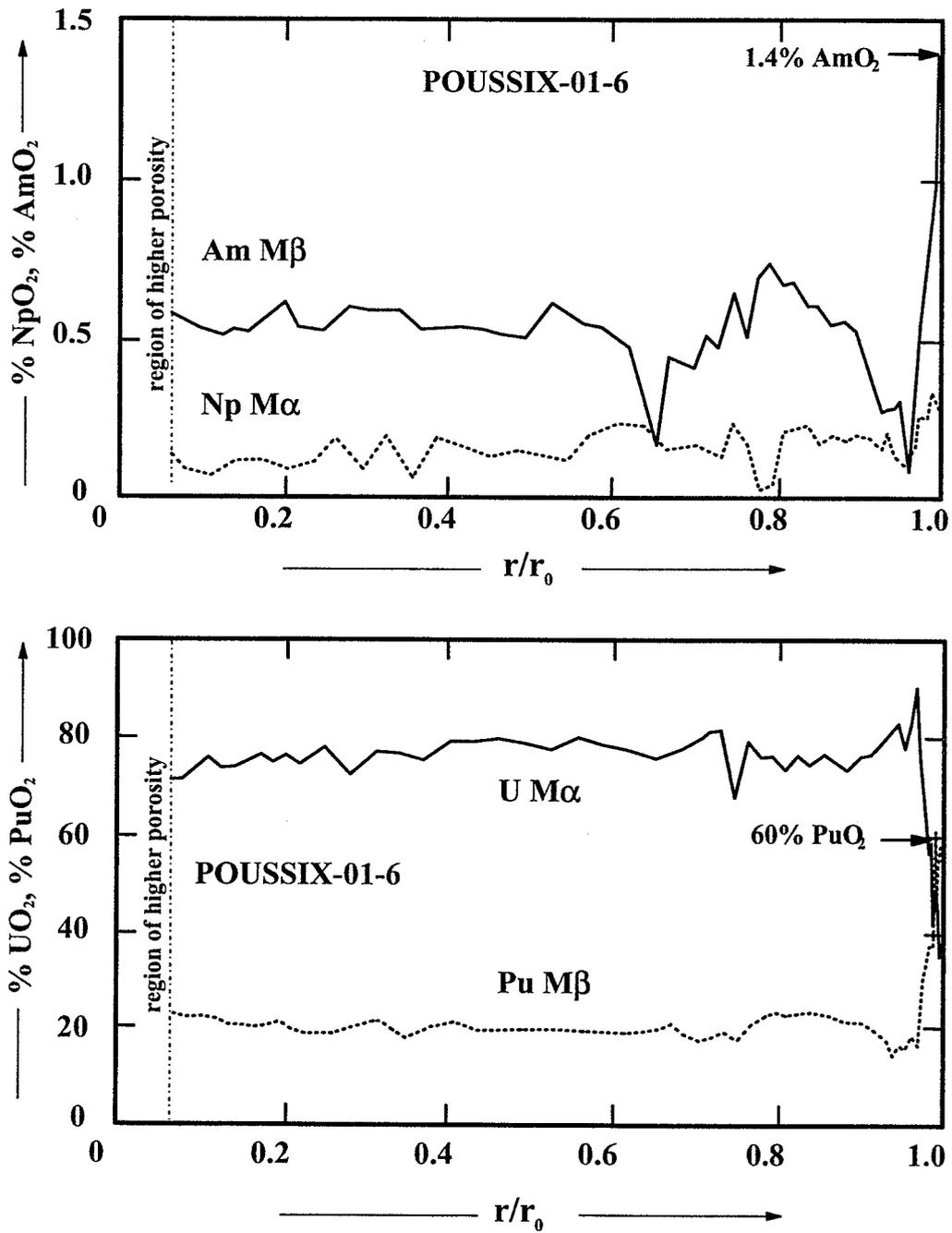


Abb. 1.7.2.1. Radiale Konzentrationsprofile von UO₂, NpO₂, PuO₂ und AmO₂ in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius r/r_0 etwa 60 mm vom oberen Brennstabende. Der Bereich erhöhter Porosität im Brennstabzentrum ist angedeutet.

1.7.3 Bestrahlungsexperimente SNR-Phénix, Saphir und ECRIN im schnellen Fluss

Das letzte stationäre Bestrahlungsexperiment vor Einstellung der Entwicklungsarbeiten an schnellen Reaktoren im Forschungszentrum wurde in der Zeit von 1983 bis 1986 im französischen Phénix-Reaktor durchgeführt.

Die Experimentengruppe **SNR-Phénix/Saphir** bestand aus jeweils zwei gleichen Brennelementen, nämlich aus den Elementen SNR-Phénix 1 und SNR-Phénix 2 sowie aus Saphir 1 und Saphir 2. Alle vier Elemente waren identisch aufgebaut; d.h. Brennstoff, Hüllmaterial und Stabkonzept entsprachen genau der Mk II-Spezifikation. Unterschiedlich war nur die Art der Brennstabfixierung in den Brennelementen. Die beiden SNR-Phénix-Elemente hatten funken-erodierte Gitterabstandshalter, während bei den beiden Saphir-Elementen Wendeldrähte als Abstandshalter zur Anwendung kamen.

Die Bestrahlung von vier kompletten Brennelementen im Phénix-Reaktor wurde als logische Entwicklung angesehen, basierend auf den Bestrahlungen in den thermischen (FR2, BR2) und schnellen (DFR, Rapsodie und KNK II) Testreaktoren. Diese Bestrahlungen, vor allem in KNK II, hatten gezeigt, dass mit Brennstäben des Typs Mk Ia Abbrandwerte von 100 MWd/kg M erreicht werden konnten, allerdings dort unter der Einschränkung von deutlich niedrigeren Flussbedingungen, was sich besonders stark auf das geringere Schwellverhalten der verwendeten Hüllmaterialien auswirkte (so entspricht ein Abbrand von 100 MWd/kg in der KNK II ca. 32 dpa NRT, im Phénix oder SNR 300 aber dagegen bereits 80 dpa NRT). Ein weiterer Unterschied lag darin, dass bei der Bestrahlung im Phénix-Reaktor, wie beim SNR 300, Natururan als Komponente im Mischoxid verwendet wurde und daher die Spaltungen nur im Plutonium-Anteil des Brennstoffes erfolgten. Dies führt zu Verhältnissen und Reaktionen, die in den genannten Testreaktoren (mit Ausnahme der Experimente im FR2) nicht erprobt werden konnten.

Mit den Bestrahlungen im Phénix-Reaktor sollten daher die spezifizierten Vorgaben des Mk II-Konzeptes hinsichtlich realistischer Flussbedingungen, Hülltemperaturen und Pu-Gehalte getestet werden. Dies bedeutete den Übergang auf einen Stabdurchmesser von 7,6 mm und eine Brennstoffdichte von 95 % th. D. (als Ergebnis ökonomischer Studien zur Reduzierung der Brennstoffzykluskosten), eine Reduzierung des Pu-Anteils im Brennstoff und den Einsatz

eines neuen funkenerodierten Abstandshalter-Typs (Weiterentwicklung zu einer Verbesserung bei thermohydraulischer und mechanischer Beanspruchung).

Die Herstellung der Brennstoffe und Brennstäbe erfolgte jeweils zur Hälfte bei der Fa. ALKEM und der Fa. Belgonucléaire. Dabei wurden von ALKEM 250 Stäbe mit OCOM-Brennstoff in allen vier Elementen und 40 Stäbe mit AUPuC-Brennstoff nur in das Element Saphir 2 eingesetzt. Die ALKEM-Brennstoffe wurden vor der Bestrahlung im Forschungszentrum vor allem in Hinblick auf Homogenität, O/Me-Verhältnis und fertigungsbedingte Verunreinigungen intensiv untersucht [1].

Während die Stäbe mit Wendeldrähten direkt in einen französischen Hüllkasten eingebaut werden konnten, wurden die Stäbe ohne Wendeldraht in zwei mit Gitterabstandshaltern versehene SNR 300-Hüllkästen assembliert und die kompletten SNR-Brennelemente anschließend ebenfalls in französische Hüllkästen eingesetzt. Daher bestehen die Saphir-Elemente aus 168 Brennstäben (und einem Dummy-Stab in der Mitte des Elements), die SNR-Elemente enthalten nur 128 Brennstäbe. Als Zielsetzung war die Erreichung eines für SNR 300 Mk II repräsentativen mittleren Abbrandes von ca. 90 MWd/kg bei einer mittleren Stablängenleistung von 400 W/cm und einer Hülltemperatur von 600 °C angestrebt.

Da vor Beginn der Bestrahlung das Verhalten der SNR- bzw. Saphir-Stäbe und vor allem des SNR-Kastens im französischen Hüllkasten nicht bekannt war, wurde festgelegt, eines der SNR-Brennelemente bereits nach Erreichen eines Abbrandes von ca. 9 at. % auszuladen und nicht-zerstörend zu untersuchen (als „Vorläufer“ wurde das Experiment SNR 2 ausgewählt). Ebenfalls wurden die beiden Saphir-Elemente ausgeladen, während das verbliebene SNR-Element für einen weiteren Zyklus im Reaktor bestrahlt wurde. In den Tab. 1.7.3.1 und 1.7.3.2 sind die wichtigsten Parameter für Auslegung und Bestrahlungsbedingungen aufgeführt.

Ergebnisse der Phénix-Bestrahlungen:

Durch die erwähnte Einstellung der Arbeiten im Forschungszentrum konnten zerstörende Nachuntersuchungen hier zwar noch begonnen, aber nicht mehr ausgewertet werden. Alle vorliegenden Ergebnisse stammen daher aus nicht-zerstörenden Untersuchungen, die in den Heißen Zellen des CEA Cadarache durchgeführt wurden. Insgesamt verlief die Bestrahlung

der vier Brennelemente sehr erfolgreich. Die angestrebten Zielwerte konnten problemlos ohne Auftreten von Stabfehlern erreicht und damit die Eignung des Mk II-Konzeptes für die geplanten Nachladungen des SNR 300 gezeigt werden.

Die wichtigsten Befunde aus den nicht-zerstörenden Untersuchungen an den beiden Phénix/SNR-Elementen waren:

- Die Zerlegung der Bündel und die nachfolgende Vereinzelung der Brennstäbe verliefen ohne Schwierigkeiten; d.h. wesentliche Dimensionsänderungen an den Brennstäben traten nicht auf.
- Ähnlich wie bei KNK II zeigten die Brennstäbe der inneren Elementreihen starke „Reibmarken“ an der Hüllaußenseite (besonders stark im Bereich der oberen Abstandshalter), die mit großer Wahrscheinlichkeit durch vibrierende Bewegungen der Stäbe in den Abstandshaltern („Rattermarken“) entstanden waren.
- Wirbelstromuntersuchungen an den bestrahlten Stäben lieferten Hinweise auf nur gering vorhandene Innenkorrosion ($< 50\mu\text{m}$), meist am oberen Übergang Brennstoff-Brutstoff.
- Die Pu-Verteilung im Brennstoff war sehr homogen und es wurde nur eine leichte Pu-Anreicherung am Zentralkanal beobachtet.
- Der Zentralkanal war bei einer Stablängenleistung von 420 W/cm im hochdichten Brennstoff beträchtlich kleiner als beim niedrigdichten Brennstoff.
- Bei allen untersuchten Stäben aus den Experimenten Phénix/SNR wurden Verkürzungen der Brennstoffsäulen beobachtet (einige mm), die wahrscheinlich auf Nachsintern des eingesetzten OCOM-Brennstoffes zurückzuführen sind.

Die nicht-zerstörende Nachuntersuchung der beiden Saphir-Elemente erfolgte ebenfalls bei CEA in Cadarache und erbrachte bis auf die fehlenden Reibmarken auf den Stäben gleiche Ergebnisse wie bei den SNR-Elementen.

Da sich die bestrahlten Saphir-Stäbe noch in einem ausgezeichneten Zustand befanden, wurde eine Weiterbestrahlung im Phénix-Reaktor beschlossen. Dazu wurde aus dem Experiment Saphir 2 die äußere Brennstabreihe entfernt, die verbliebenen 127 Brennstäbe wurden in einen neuen Phénix-Brennelementkasten eingebaut und für weitere vier Zyklen 1987/88 im Reaktor bestrahlt (Experiment **ECRIN**).

Auch diese Bestrahlung verlief erfolgreich. Nach insgesamt 994 Volllasttagen wurden ein Abbrand von 135 MWd/kg M und eine Schädigungsrate des Hüllmaterials von 140 dpa NRT erreicht, der höchste Wert, der bei allen DeBeNe-Bestrahlungen bisher erzielt werden konnte. Die durchgeführten Nachuntersuchungen brachten keine weiteren neuen Erkenntnisse mit einer Ausnahme, dass nämlich die Stäbe mit Tabletten aus AUPuC-Brennstoff keine Schrumpfung der Brennstoffsäulenlänge (wie im Falle des OCOM-Brennstoffes), sondern eine Verlängerung der Säule zeigten.

Bestrahlte Stäbe aus den drei Experimenten wurden zum Zwecke der zerstörenden Nachuntersuchung in die Heißen Zellen des Forschungszentrums gebracht und dort wurde mit den Nachuntersuchungen bereits begonnen. Die Arbeiten mussten aber aus politischen Gründen abgebrochen werden. Damit konnte leider der Nachweis nicht mehr quantitativ erbracht werden, dass die nach beiden Verfahren hergestellten Brennstoffe für den Einsatz in einem angestrebten „Hochabbrandelement geeignet sind“, wie es für Reaktoren vom Typ Superphénix 2 vorgesehen war.

Literatur zu Mk II-Bestrahlungen im Phénix-Reaktor

* [1] H. Kleykamp, Der chemische Zustand von AUPuC- und OCOM-Mischoxid in verschiedenen Stadien des Brennstoffkreislaufs, Bericht KFK-4430 (1988)

Tab. 1.7.3.1. Datenliste der Phénix-Bestrahlungen SNR, Saphir und ECRIN

Element Nr.	Stabzahl	Pu-Gehalt % PuO ₂	Dichte % th.D.	O/Me-Verh.	Brennst. Typ	Hüllmat.	Stabdurchm. mm	Abstandshalter
SNR 1	127	21	95 / 88	1,97	50 % OCOM 50 % BN-Typ	1.4970, kv	7,6	Gitter
SNR 2	127	21	95 / 88	1,97	50 % OCOM 50 % BN-Typ	1.4970, kv	7,6	Gitter
Saphir 1	168	21	95 / 88	1,97	50 % OCOM 50 % BN-Typ	1.4970, kv	7,6	Wendeldraht
Saphir 2	168	21	95 / 88	1,97	44 OCOM 40 AUPuC 84 BN-Typ	1.4970, kv	7,6	Wendeldraht
ECRIN	127	21	95 / 88	1,97	wie Saphir 2	1.4970, kv	7,6	Wendeldraht

Tab. 1.7.3.2. Betriebsdaten der Phénix-Bestrahlungen SNR, Saphir und ECRIN

Element Nr.	Stabzahl	Defekte	max. Stablängenleist. W/cm	max. Abbrand at. %	max. Hülltemp. °C	Standzeit Volllasttage	Hüllschädigung dpaNRT	Bestr. zeitraum
SNR 1	127	–	416	11,2	585	721	101	1983-86
SNR 2	127	–	430	9,9	594	636	89	1983-86
Saphir 1	168	–	ca. 400	9,2	< 600	636	85	1984-86
Saphir 2	168	–	ca. 400	9,6	< 600	636	88	1984-86
ECRIN	127	–	370	14,5		994	140	1988

1.8 Die Verträglichkeitsexperimente CIRCE, Mol 16 und GIGONDAS 2 und 3

Die Wechselwirkungen zwischen dem oxidischen Kernbrennstoff und der Stahlhülle im Brennstab haben unter dem Einfluss der Bestrahlung in den vergangenen 40 Jahren eine entscheidende Bedeutung erlangt. Die mechanische Wechselwirkung ist bei stationärer Bestrahlung im Allgemeinen unkritisch, weil der Brennstoff sein vorhandenes Leervolumen ausnützen kann, die Hülle nach außen schwillt und der Kontaktdruck auf die Hülle weit unterhalb deren Streckgrenze liegt [1]. Die chemische Wechselwirkung war jedoch Gegenstand vieler Diskussionen, die in der Vergangenheit zwischen dem Forschungszentrum und dem CEA oft kontrovers geführt wurden.

In den frühen isothermen Laborversuchen konnte bereits qualitativ gezeigt werden, dass die Verträglichkeit zwischen Brennstoff, Spaltprodukten und Hülle von den Brennstoffeigenschaften, vom simulierten Abbrand durch Spaltproduktzusätze und von der Hüllzusammensetzung abhängt. Wichtige Parameter zur Festlegung der Obergrenze waren die Hülltemperatur und die Reaktionszeit, d.h. der Abbrand im Brennstab, und später unter Bestrahlung die Stablängenleistung. In den Bestrahlungsversuchen ergab sich jedoch, dass der radiale Temperaturgradient im Brennstab und die sich während des Abbrands ändernde Zusammensetzung des Brennstoffs zusätzliche Einflussgrößen auf die Verträglichkeit zwischen Oxid und Hülle darstellen. Bereits in der Mitte der siebziger Jahre hatte sich aus den Bestrahlungsexperimenten an Brennstäben zur Verträglichkeit zwischen dem Oxidbrennstoff, den gebildeten Spaltprodukten und der Stahlhülle ein vereinfachtes und qualitatives Bild über den Einfluss verschiedener Parameter auf das Reaktionsverhalten ergeben [2]:

- Der Hüllangriff beginnt erst oberhalb 500 °C Hüllinnentemperatur.
- Die Temperaturabhängigkeit des Hüllangriffs ist stärker als linear.
- Bei höherem Abbrand steigt die Hüllangriffstiefe deutlich langsamer als bei niedrigem Abbrand.
- Am Brennstoff-Brutstoff-Übergang tritt ein stärkerer Hüllangriff auf.
- Ein niedriges O/M-Verhältnis des Brennstoffs bewirkt einen geringeren Hüllangriff.
- Für den Hüllangriff sind die Spaltprodukte Cs, I und Te verantwortlich. Cäsium wird bereits als das aggressivste Spaltprodukt erkannt.

Über einen Einfluss der Dichte und der Zusammensetzung des Brennstoffs sowie der Art und der thermomechanischen Vorbehandlung der Stahlhülle auf das Verträglichkeitsverhalten des Brennstabs konnten aber noch keine quantitativen Vorstellungen entwickelt werden.

Bis zum Ende der siebziger Jahre ergaben sich folgende weitere Erkenntnisse [3]:

- Ein niedriges Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffs ist für das Korrosionsverhalten des Brennstabs vorteilhaft.
- Der kontinuierliche Anstieg des O/M-Verhältnisses während des Abbrands erhöht das Reaktionsverhalten mit der Hülle nur unwesentlich.
- Eine höhere Brennstoffdichte bewirkt einen geringeren Spaltprodukttransport aus dem Brennstoff zur Hülle und somit eine geringere Hüllinnenkorrosion.
- Der Einfluss einiger Verunreinigungen im Brennstoff auf den Korngrenzenangriff der Hülle erhärtet sich. Insbesondere die Halogene Fluor und Chlor verursachen Lochfraß- und Korngrenzenkorrosion. In Simulationsversuchen durch Zusatz von UCl_4 zum Brennstoff wurde eine Reaktion zwischen UCl_4 und der Komponente Cr des Stahls beobachtet, die durch die Redox-Reaktion $Cr + 2 UCl_4 = CrCl_2 + 2 UCl_3$ beschrieben werden kann. Die Bildung vom Chromchlorid wurde in der Korrosionszone von Stäben des Bestrahlungsexperiments DFR 455 nachgewiesen. In wasserhaltigem Brennstoff können sich ferner aus UCl_4 die Produkte UO_2 und HCl bilden, welches letzteres zur Dissoziation in H^+ und Cl^- und zur klassischen Säurekorrosion des Stahls führt.

Bis zu Beginn der achtziger Jahre wurden zusätzliche grundlegende Ergebnisse gewonnen [4]:

- Isotherme Laborversuche zur Verträglichkeit in den Systemen Brennstoff-Spaltprodukte-Hülle können nicht alle Befunde erklären, die bei Bestrahlungsversuchen beobachtet wurden, weil ein Temperaturgradient zwischen Brennstoff und Hülle in jenen Versuchen nicht vorgesehen war.
- Durch die Intensivierung der Zusammenarbeit mit dem CEA wurde ein mögliches Problem diskutiert, dass zu Beginn einer Bestrahlung (< 10 Tage) infolge unterschiedlicher Zerfallszeiten der Nuklide mehr Tellur erzeugt wird als durch Cäsium als Cs_2Te gebunden werden kann. Dieser Anteil des insgesamt gebildeten Te von $5 \cdot 10^{-5}$ at.% soll innerhalb der sog. Frühkorrosion (corrosion de jeunesse) für eine Korngrenzenkorrosion und eine mögliche Defektbildung der Stäbe verantwortlich sein.

- Als weitere entscheidende Parameter beim Hüllangriff werden die Brennstoffdichte und die Brennstoffoberflächentemperatur [5] sowie der Temperaturgradient im Spalt zwischen Brennstoff und Hülle als Ursache für den Massefluss erkannt.

Über spezielle Verträglichkeitsexperimente wird im Folgenden berichtet.

Das Verträglichkeitsexperiment CIRCE

Überstöchiometrischer $U_{0,7}Pu_{0,3}O_{2,02}$ -Brennstoff wurde mit den Spaltprodukten Cs, I und Te entsprechend einer Konzentration von 10 % Abbrand dotiert und in einer 1.4988-Stahlkapsel, die mit 20 μm Niob innenbeschichtet wurde, im Reaktor BR2 bei einer Stablängenleistung von 50 kW/m und einer Hüllinnentemperatur von 700 °C bis zu 0,8 % Abbrand bestrahlt. Die Innenbeschichtung war nach der Bestrahlung vollkommen verschwunden. Etwa 30 % des Gettermaterials waren im inneren Bereich des Brennstoffs ($r \leq 0,7 \cdot r_0$, r_0 = Brennstoffradius) mit einer Konzentration von 1,2 % Nb im Oxid gelöst. Die im Brennstoffaußenbereich ausgeschiedenen metallischen Stahl-Spaltprodukt-Phasen enthielten 2 bis 4 % Nb. In der Hülle wurden Korrosionstiefen bis zu 100 μm nur lokal beobachtet. Die geringe Pu-Anreicherung am Zentralkanal weist auf eine starke Absenkung des O/(U+Pu)-Verhältnisses im Brennstoff infolge der Sauerstoff-Getterung durch Niob hin. Bei höheren Abbränden wird sich das Bild jedoch verschieben, weil die sehr stabilen intermetallischen Phasen NbPd₃ und NbRh₃ gebildet werden, durch die Niob als Gettermaterial für Sauerstoff nicht mehr zur Verfügung steht [6].

Das Verträglichkeitsexperiment Mol 16

Im Reaktor BR2 wurden fünf Kapselversuche in 1.4988-Stahlhüllen zur Untersuchung der Verträglichkeit mit $U_{0,7}Pu_{0,3}O_{2-x}$ in der Zeit zwischen 1976 bis 1978 durchgeführt. Kapsel Nr. 1 enthielt Brennstoff mit einer Dichte $\rho_b = 88$ % th.D. und einem O/M-Verhältnis von 1,99, der bis zu 8 % Abbrand bestrahlt wurde; die entsprechenden Daten für die Kapseln 2 bis 5 waren $\rho_b = 86$ % th. D., O/M = 1,93 bis 1,99 und ein Abbrand bis zu 12,7 %. Die berechneten Stablängenleistungen erreichten Werte bis zu 58 kW/m. Die Temperaturregelung während der Bestrahlung war unzureichend. Die vorgegebenen Hülltemperaturen wurden unter- oder überschritten und schwankten zwischen 530 und 710 °C. Die Abhängigkeit der mittleren Korrosionstiefe von der Temperatur in diesem Bereich war gering und betrug 43 μm bei

einem Ausgangs-(O/M)₀-Verhältnis des Brennstoffs von 1,93 und 170 µm bei (O/M)₀ = 1,98 - 1,99. Es traten zwei Stabdefekte auf. In einem weiteren Fall war die 380 µm dicke Hülle vollständig durchkorrodiert. Ein niedriger Hüllangriff wurde bei geringer Spaltbreite beobachtet [7].

Die Verträglichkeitsexperimente GIGONDAS

Die Bestrahlungsexperimente GIGONDAS 2 und GIGONDAS 3 mit jeweils 19 Mischoxid-Brennstäben wurden in einem gemeinsamen deutsch-französischen Vorhaben im Phenix-Reaktor in der Zeitspanne Mai bis Oktober 1987 durchgeführt, um die Hüllinnenkorrosion im frühen Bestrahlungsstadium (corrosion de jeunesse) zu untersuchen und die erforderlichen Gegenmaßnahmen durch eine Hüllimpfung (vaccination), z.B. durch eine Absenkung der Stablängenleistung in den ersten zehn Tagen aufzuzeigen [6]. Während nach den CEA-Modellen das Tellur für die Reaktion mit der Hülle verantwortlich gemacht wird, werden nach den Vorstellungen des Forschungszentrums die Reaktionen mit der Hülle vom Cäsium ausgelöst, dessen lokales chemisches Potential von der Brennstoffoberflächentemperatur bestimmt wird [5].

Am französischen Experiment GIGONDAS 2 mit 1,3 % Abbrand und einer maximalen Stablängenleistung $\chi = 48 \text{ kW/m}$, in dem eine Hüllimpfungsperiode nicht vorgesehen wurde, war der deutsche Partner nicht mit eigenen Brennstäben beteiligt.

Im gemeinsamen deutsch-französischen Experiment GIGONDAS 3 mit 1,6 % Abbrand wurde eine Hüllimpfungsperiode von zehn Tagen mit einer reduzierten Stablängenleistung von etwa 41 kW/m für die hochdichten Brennstäbe und 35 kW/m für die niederdichten Brennstäbe vorangestellt. Im Vollastbetrieb wurden Werte bis zu 47 kW/m bzw. 40 kW/m erreicht. Die französischen Brennstäbe waren teils mit Helium, teils mit Luft gefüllt worden. In einigen dieser Stäbe war die Korrosion durch Chlor-Verunreinigungen mit einem Zusatz von UCl₄ simuliert worden. Die mit Luft gefüllten und die mit 150 ppm Chlor verunreinigten Brennstäbe zeigten besonders am Übergang Brennstoff-Brutstoff eine starke Korrosion, die Standardstäbe der CEA ohne diese Zusätze wiesen jedoch überwiegend keine oder nur eine schwache Korrosion auf. Die sechs mit Helium gefüllten ALKEM-Stäbe enthielten einen Brennstoff mit 26 bis 28 % PuO₂ und ein Ausgangs-O/M-Verhältnis von 1,99; radiale Spaltbreite 95 µm, Hüllaußendurchmesser 6,50 mm und zwei Brennstoffdichten von 96,0 %

th.D. (hochdicht) und 89,6 % th.D. (niederdicht). Es trat in diesen ohne Luft- und Chlorzusatz bestrahlten Stäben in keinem Fall eine Korrosion der 1.4970-Stahlhülle auf. Somit konnten auch der Einfluss der Brennstoffdichte auf die Hüllkorrosion und die Wirksamkeit der Hüllimpfung nicht eindeutig geklärt werden [8].

Folgerungen

Die Höhe der Brennstoffoberflächentemperatur ist der entscheidende Parameter für die Hüllkorrosion [5]. Ein Temperaturgradient zwischen Brennstoffoberfläche und Hüllinnenseite fördert oder bewirkt sogar erst einen Massetransport der flüchtigen Spaltprodukte zur Hülle, der in den isothermen Laboruntersuchungen gar nicht auftritt. Gelegentlich wird eine Reaktionsproduktschicht im Spalt bei niedrigeren Hülltemperaturen ≤ 550 °C als Kornflächenangriff angesehen. In Wirklichkeit sind es im Spalt jedoch multinäre hochdichte Oxidschichten mit den Komponenten Cs, Ba, Te, U, Pu und O, die chemisch inert sind, eine geringe Wärmeleitfähigkeit $\lambda \approx 1$ W/K·m haben und eine Erhöhung der Brennstoffoberflächentemperatur bewirken (joint oxyde gain, JOG).

Bei allen unter gleichen Brennstoff- und Bestrahlungsbedingungen durchgeführten out-of-pile und in-pile Verträglichkeitsversuchen zwischen dem Mischoxid-Brennstoff und den Stählen 1.4970, 1.4981 und 1.4988 gibt es gesicherte Anzeichen, dass die Hüllkorrosionstiefe im Stahl 1.4970 größer als in den beiden anderen Stählen ist. Diese Beobachtung beruht auf der Tatsache, dass die Chrom-Konzentration im Stahl 1.4970 nur 15 % Cr beträgt, in den anderen Stählen aber höher ist. Der Grund für diese Korngrenzenkorrosion liegt in der weiteren Cr-Erniedrigung an der Phasengrenze zu den Sulfid-Ausscheidungen in der Hülle auf gemessene Werte unterhalb 11 % Cr, bei denen der Stahl seine oxidationsresistenten Eigenschaften verliert [9]. Dieser Hüllangriff wird bei allen untersuchten Stählen durch die Anwesenheit des Spaltprodukts Cäsium und die Bildung von Cs-Chromat in den Korngrenzen verstärkt, so dass von einem cäsiuminduzierten oxidativen Hüllangriff in allen Stadien der Hüllkorrosion gesprochen werden kann. Der Stahl 1.4970 ist andererseits sehr vorteilhaft wegen seines günstigen Schwellverhaltens insbesondere bei höherer Zahl der Atomverlagerungen (dpa) und ist in dieser Hinsicht besser als die Stähle 1.4981 und 1.4988 [10].

Die chemische Wechselwirkung zwischen dem Mischoxid und der Hülle kann durch eine Optimierung des Brennstoffs und des Brennstabs verringert werden:

- Das Ausgangs-O/M-Verhältnis sollte 1,970 bei 27 % PuO₂ im Brennstoff betragen; bei höherer PuO₂-Konzentration ist dieses O/M-Verhältnis niedriger.
- Die Brennstoffdichte sollte hoch sein, die radiale Spaltbreite sollte unter etwa 80 µm liegen.
- Die Verunreinigungen durch die Halogene Chlor und Fluor sollten höchstens im 10⁻³ % - Bereich liegen. Eine größere Gefahr für den Angriff der Hülle besteht bei Anwesenheit von Feuchtigkeit im Brennstab durch eine Säurekorrosion mit den Metallen.
- Ein unmittelbarer chemischer Angriff der Hülle zu einer Vorschädigung im Frühstadium der Bestrahlung ist aus Sicht des Forschungszentrums nicht erkennbar. Das Anfahrverhalten sollte aber so gesteuert werden, dass eine Umstrukturierung des Brennstoffs in angemessener Zeit erfolgen kann und die Stablängenleistung im Brennstab langsam und kontinuierlich bis zum Vollastbetrieb steigt.

Literatur zu den Verträglichkeitsexperimenten CIRCE, Mol 16 und GIGONDAS 2 und 3

- * [1] W. Dienst, Y. Guérin, J.P. Gatosoupe, I. Müller-Lyda, Fuel-cladding mechanical interactions in Fast Breeder pins, observations and analysis, J. Nucl. Mater. 91(1980)73
- [2] O. Götzmann, P. Hofmann, H. Kleykamp, Chemische Wechselwirkung zwischen Brennstoff, Spaltprodukten und der Hülle, in Arbeiten zur Brennelement-Entwicklung für den Schnellen Brutreaktor, H. Böhm, W. Dienst, K. Kummerer (Hrg.), Bericht KFK 1999(1974)81
- [3] F. Thümmeler, H. Kleykamp, P. Hofmann, Der Einfluss chemischer Faktoren auf das Bestrahlungsverhalten von Oxidbrennstoff, J. Nucl. Mater 81(1979)215
- [4] O. Götzmann, Kombinierte mechanisch-chemische Wechselwirkungen Brennstoff-Hülle, in W. Marth, G. Mühlhng (Hrg.), Bericht KFK 3505(1983)111
- [5] O. Götzmann, A thermodynamic model for the attack behaviour in stainless steel clad oxide, J. Nucl. Mater. 84(1979)39
- * [6] O. Götzmann, H. Kleykamp, Post-irradiation examination of simulated fission product-doped hyperstoichiometric mixed oxide fuel pins, J. Nucl. Mater. 89(1980)71
- [7] O. Götzmann, Forschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlicher Bericht (1983)
- [8] O. Götzmann, Forschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlicher Bericht (1993)
- [9] M.P. Ryan, D.E. Williams, R.J. Chater, B.M. Hutton, D.S. McPhail, Why stainless steel corrodes, Nature 415(2002)770

- [10] H.J. Bergmann, W. Dietz, K. Ehrlich, G. Mühling, M. Schirra, Entwicklung des Werkstoffs X10CrNiMoTiB 15 15 als Strukturmaterial für Brennelemente, Bericht FZKA 6864 (2003)

1.9 Stationäre Bestrahlungen defekter Brennstäbe

Zum näheren Verständnis des stationären Bestrahlungsverhaltens von Brennstäben für schnelle natriumgekühlte Reaktoren nach einer Defektbildung wurde ein gemeinsames deutsch-französisches Defektstabprogramm initiiert und im Jahr 1975 zwischen CEA und dem Forschungszentrum Karlsruhe vertraglich vereinbart [1]. Als weitere Partner wurden später die ENEA und Interatom gewonnen. Die Zusammenarbeit erfolgte in den verschiedenen Arbeitsgruppen Brennelemente, Instrumentierung und Schadensdetektion sowie Kreislaufchemie und Kontamination. Die Einzelstab-Bestrahlungen wurden in einem speziellen Natriumkreislauf des Siloe-Reaktors in Grenoble und die zerstörenden Nachuntersuchungen der Stäbe in den Heißen Zellen des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Wie Tab. 1 zeigt, wurden als wesentliche Parameter zum Verhalten der defekten Stäbe der Vor-Abbrand im schnellen Neutronenfluss, die Brennstoff-Geometrie und -Dichte sowie die induzierte Defektgröße und deren Lage im Brennstab untersucht. Ein Ziel dieser Versuchsreihen war die Gewinnung von verlässlichen Entscheidungskriterien über einen Weiterbetrieb oder eine Brennelemententladung nach dem Auftreten von Stabschäden, ferner von Kriterien über die Defektlokalisierung und -überwachung sowie von Angaben über eine Kontamination des Natrium-Kreislaufs [2, 3].

Für das Brennstoff- und Brennstabverhalten ist das Verständnis der chemischen und mechanischen Wechselwirkung des Kühlmittels Natrium mit unbestrahltem und bestrahltem Mischoxid und mit Blanketmaterial (UO_2) von hoher Bedeutung. Bereits unter stationären Bestrahlungsbedingungen können die austenitische Stahlhülle aufbrechen und Natrium in den Stab eintreten und mit dem Brennstoff reagieren. Folglich können Brennstoff-, Blanket- und Spaltproduktfragmente aus dem defekten Stab in das Kühlmittel gelangen. Das Na-(U,Pu)O_2 -Reaktionsprodukt an der Brennstoffoberfläche führt zu einem lokalen Schwellen und wegen der niedrigen Wärmeleitfähigkeit zu einer Überhitzung des Stabs. Das Problem der Na-(U,Pu)O_2 -Unverträglichkeit wurde bereits in den 60-er Jahren durch Laborversuche erkannt. Dieses Arbeitsgebiet wurde später mit einem breiten Untersuchungsprogramm zu Eigenschaften von Verbindungen aus den Systemen Na-O , Na-U-O , Na-Pu-O und Na-U-Pu-O erweitert. Die physikalisch-chemischen Daten wurden kritisch ausgewertet und in [4] zusammengestellt.

Die für Defektstabversuche vorgesehenen Brennstäbe wurden aus Brennelementen entnommen, die in den schnellen Reaktoren Rapsodie, Phenix und KNK II vorbestrahlt worden waren. Die loch- oder schlitzförmigen Hülldefekte wurden vorwiegend durch in-pile Schmelzen der vor den Versuchen mit Zink verlöteten Bereiche simuliert oder durch Aufbrechen der mit Kerben vorgeschädigten Hülle während einer leichten Leistungsrampe zu Beginn der Siloe-Bestrahlung initiiert. Das experimentelle Programm beinhaltete Versuche zum Nachweis von ausgetragenen Spaltprodukten im Natrium, welche verzögert Neutronen aussenden (delayed neutron detection, DND), Stabzwischenuntersuchungen durch Neutronenradiographie und γ -Scanning, Brennstoffverlustmessungen und die Wirksamkeit von Kaltfallen und Sauerstoff-Metern im Na-Loop. Die Defekte wurden durch Spaltgassignale und DND nachgewiesen. In einigen Experimenten entstanden durch das Schwellen des Brennstoffs nach Reaktion mit dem Kühlmittel Sekundärrisse. Die Freisetzung von Cs aus dem Brennstoff in das Kühlmittel wurde aus der Differenz der Cs-137-Freisetzung durch γ -Scanning vor und nach der Siloe-Bestrahlung ermittelt. Der Brennstoffverlust wurde vorwiegend durch γ -Scanning des Na-Loops nach Entfernung des Stabes und durch Neutronen-Reaktivierung des bestrahlten Brennstoffs abgeschätzt.

Nach der Defektbildung im Stab befindet sich das stöchiometrische oder leicht unterstöchiometrische Mischoxid in unmittelbarem Kontakt mit Natrium, das vor der Defektbildung typischerweise nur etwa 3 ppm Sauerstoff enthält. Wegen dieses Ungleichgewichts treten Reaktionen zwischen Brennstoff und Kühlmittel auf, bis die Sauerstoff-Konzentration in den beiden Phasen ihren Gleichgewichtszuständen angepasst ist. Ein Teil des Sauerstoffs im Brennstoff wird für die Sauerstoff-Zunahme im Natrium und die Bildung der Reaktionsprodukte $\text{Na}_3(\text{U,Pu})\text{O}_4$, $\text{Na}(\text{U,Pu})\text{O}_3$ oder $\text{Na}_2(\text{U,Pu})_2\text{O}_7$ je nach der Temperatur der Brennstoffoberfläche verwendet, s. Abb. 1.9.1. Die Reaktion kommt zum Stillstand, wenn der Brennstoff in den stark unterstöchiometrischen Bereich reduziert ist, z.B. $\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2}\text{O}_{1,95}$ bei 1000 K, und mit Na-11ppm Sauerstoff und mit $\text{Na}_3(\text{U,Pu})\text{O}_4$ im Gleichgewicht steht. Diese Phase bildet sich an der Brennstoffoberfläche angenähert nach dem Zeit-Gesetz $t \sim d^2$ und erreicht im Rissbereich Dicken d bis zu 500 μm . Diese Dicke wird vom Sauerstoff-Angebot im Brennstoff beeinflusst, das von der Differenz zwischen dem O/U-Verhältnis vor der Defektbildung und dem Wert $\text{O/M} \approx 1,95$ abhängt. Da das spezifische Volumen etwa doppelt so hoch wie das des Brennstoffs ist und die Hälfte des Reaktionsprodukts in den Brennstoff hineinwächst, beträgt die Zunahme des Brennstoffdurchmessers bis zu 500 μm . Durch die mechanische Wechselwirkung mit der Hülle ergibt sich bei einer Hüllwandstärke von 0,38

mm und einem Außendurchmesser von 6 mm hiermit eine Durchmesserzunahme bis zu 10%. Axiale Hüllrisse führen gelegentlich zu Sekundärrissen in anderen Stabpositionen, weil Na in axiale Richtung entlang dem Brennstoff-Hülle-Spalt transportiert wird und dort zu $\text{Na}_3(\text{U,Pu})\text{O}_4$ reagiert. Bei einem lochförmigen Hülldefekt ist die Lage der gebildeten Reaktionsprodukte auf seine Umgebung beschränkt [5]. Nach der Defektbildung wird Cs, das im Brennstoff als Cs-Oxoverbindungen vorliegt, in den metallischen Zustand reduziert und in den Kühlmittelkreislauf ausgetragen; dort wird eine verdünnte Na–Cs-Lösung gebildet. Stark unterstöchiometrisches $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ reagiert mit den Spaltplatinmetallen Ru, Rh und Pd durch eine gekoppelte Reduktion zu den intermetallischen Phasen $(\text{U,Pu})\cdot(\text{Ru,Rh,Pd})_3$, die bei der Wiederaufarbeitung dieses Brennstoffs in HNO_3 unlöslich sind [5].

Die Bildung von $\text{Na}_3(\text{U,Pu})\text{O}_4$ oder bei höheren Brennstofftemperaturen von $\text{Na}(\text{U,Pu})\text{O}_3$ und $\text{Na}_2(\text{U,Pu})_2\text{O}_7$ kann in defekten Stäben gemindert werden durch den Einsatz von Brennstoff mit einer Ausgangsstöchiometrie $\text{O}/\text{M} \approx 1,95$. Die Brennstoffdichte hat keinen Einfluss auf das Ausmaß der $\text{Na}_3(\text{U,Pu})\text{O}_4$ -Bildung. Der Brennstoffaustrag in das Na-Loop kann unmittelbar nach der Defektbildung beginnen und steigt mit der geometrischen Rissoberfläche an. Der Einsatz wirksamer Kaltfallen zur Sauerstoff-Getterung aus dem Na-Kühlmittel nach einer Defektbildung der Brennstäbe wurde erprobt; die elektrochemische Titration des Sauerstoffs aus dem Na-Kühlmittel mit Hilfe von Festelektrolyten wurde vorgeschlagen und diskutiert. Beide Verfahren, die zu einer Begrenzung des Brennstoffaustrags führen sollen, sind jedoch nicht zur technologischen Einsatzreife gelangt [5]. Die Schadensdetektion erfolgte durch Nachweis verzögerter Neutronenemitter (DND) im Na-Kreislauf oder durch γ -Spektroskopie im Spaltgasplenum. DND-Messungen im Kühlmittel bieten grundsätzlich die Möglichkeit, offene Brennstoff-Flächen während des Reaktorbetriebs zu detektieren. Eine quantitative Beziehung zwischen dem DND-Signal, der auf dem Recoil-Modell beruhenden freien Fläche und der Masse des Brennstoffverlusts konnte bisher nicht gewonnen werden [1]. Bei einem DND-Signal $< 1 \text{ cm}^2$ Recoil-Fläche wurde kein Brennstoffaustrag nachgewiesen [2, 6].

Als Schlussfolgerung aus den Defektstabexperimenten im Siloe-Reaktor wird für den Weiterbetrieb defekter Stäbe vorgeschlagen: Absenkung unter 50% der vollen Reaktorleistung; keine spätere Leistungserhöhung wegen möglicher Brennstofffreisetzung in den Kühlmittelkreislauf. Eine Schadenspropagierung auf Nachbarstäbe eines Brennelements erscheint im stationären Betrieb eher unwahrscheinlich [6].

In Rahmen der Detektorentwicklung zum Nachweis verzögerter Neutronen (DND) wurden freie Spaltstofftestflächen im Natrium-Loop schneller Versuchsreaktoren zur Kalibrierung dieser Detektoren verwendet, die in Brütern zum Schadensnachweis von Brennelementen zum Einsatz gelangen. Der Zweck dieser Kalibrierungsexperimente war die Überprüfung derzeitiger Recoil-Modelle mit verschiedenen Eichsubstanzen, z.B. U-Mo- und U-Ni-Legierungen unter Verwendung von angereichertem Uran, die im Siloe-Programm bestrahlt wurden. Eine U-10,4% Mo-Quelle (einphasiges γ -U(Mo)) wurde bei einer Temperatur bis zu 480 °C im Siloe-Reaktor bestrahlt. Durch die eutektoide Reaktion gemäß γ -U(Mo) = α -U + U₂Mo bei 565 °C ergaben sich nach der Bestrahlung ein zweiphasiges Gefüge und eine dünne UO₂-Schicht auf der α -U-Phase, was die beobachtete Abnahme des DND-Signals erklärt. Spätere Bestrahlungsexperimente im Programm CARAPHE mit einer U-97% Ni-Quelle (93% U-235 / U-gesamt, eutektisches UNi₅-Ni-System mit T_e = 1110 °C) bis zu 6% Abbrand ergaben keine Gefügeänderung und keine Abnahme des DND-Signals aus dem im Na frei hängenden Stab; der Bestrahlungstest dieses Kalibriermaterials verlief erfolgreich.

Das Siloe-Bestrahlungsprogramm wurde wegen einer längerfristigen Reaktorabschaltung im Jahr 1986 unterbrochen und bei der Wiederinbetriebnahme im Jahr 1990 nicht fortgeführt.

Literatur zu stationären Bestrahlungen defekter Brennstäbe

- [1] W. Glauner, H. Plitz, P. Weimar, S. Jacobi, G. Schmitz, H. Stamm, H. Feuerstein, M. Relic, Das Defektstabprogramm im SILOE-Reaktor – Ergebnisse des ersten Versuches, KFK-Nachrichten 10, No. 2(1978)21
- [2] P. Michaille, A. Chalony, F. Hairion, M. Pluchery, D. Rosseau, P. Vulliez, F. Gestermann, M. Relic, H. Kleykamp, H. Plitz, G. Schmitz, P. Weimar, Joint French/German Program to investigate continued LMFBR operation with defective fuel pins, Proc. Topical Meeting on LMFBR Safety, Lyon, 1982, ENS, 1983, Vol. 2, p. 263
- * [3] H. Plitz, H. Kleykamp, P. Weimar, J.P. Hairion, R. Languille, P. Cecchi, Results from fuel in failure experiments in controlled sodium loops, Proc. Sci. and Technol. of Fast Reactor Safety, Guernsey, 1986, BNES, Vol. 1, p. 393
- * [4] H. Kleykamp, Assessment of the physico-chemical properties of phases in the Na-U-Pu-O system, Bericht KFK 4701 (1990)

- * [5] H. Kleykamp, The chemical state of defective uranium-plutonium oxide fuel pins irradiated in sodium cooled reactors, J. Nucl. Mater. 248(1997)209
- [6] H. Plitz, G.C. Crittenden, A. Languille, Experience with failed LMR oxide fuel element performance in European fast reactors, J. Nucl. Mater. 204(1993)238

Tab.1.9.1. Stationäre Bestrahlungen defekter Brennstäbe im Siloe-Reaktor

Experiment	Stabdurch- messer	Brennstoff- dichte	Stationäre Vorbestrahlung		Induzierter Defekt			Brennstoff- Verlust	Cs-137- Verlust
			max. Abbrand	Reaktor	Typ	Lage im Stab			
S2	6 mm	87%	0%	-	offener Schlitz	heißes Ende	40 mg	(40%)	
S4	6 mm	87%	9,5 %	Rapsodie	offener Schlitz	heißes Ende	1500 mg	81 %	
S3	6 mm	87%	10,4%	Rapsodie	Zn-verschlossener Schlitz	heißes Ende	130 mg	85%	
RS1	8,65 mm	97%	11,5%	Rapsodie	vorgeschädigter Schlitz	heißes Ende	60 mg	92%	
R55	8,65 mm	95%	2,3%	Rapsodie	Zn-verschlossenes Loch	heißes Ende	0 mg	0,3%	
PS0 ^a	13,4 mm	95%	5400 MWd/t	Phenix	vorgeschädigter Schlitz	Stabmitte	0 mg	3%	
PS1	8,65 mm	95%	8,7%	Phenix	vorgeschädigter Schlitz	max. χ^b	800 mg	68%	
KS1	6 mm	86%	5,7%	KNK II ^c	vorgeschädigter Schlitz	max. χ^b	< 600 mg	20%	

^a Brutmaterial-Stab: UO₂-3,2% PuO₂, etwa 1,5% Abbrand nach der Vorbestrahlung.

^b Lage des Defekts im Bereich maximaler Stablängenleistung von 44 kW/m.

^c Brennstab aus BE 202 IA, KNK II/1.

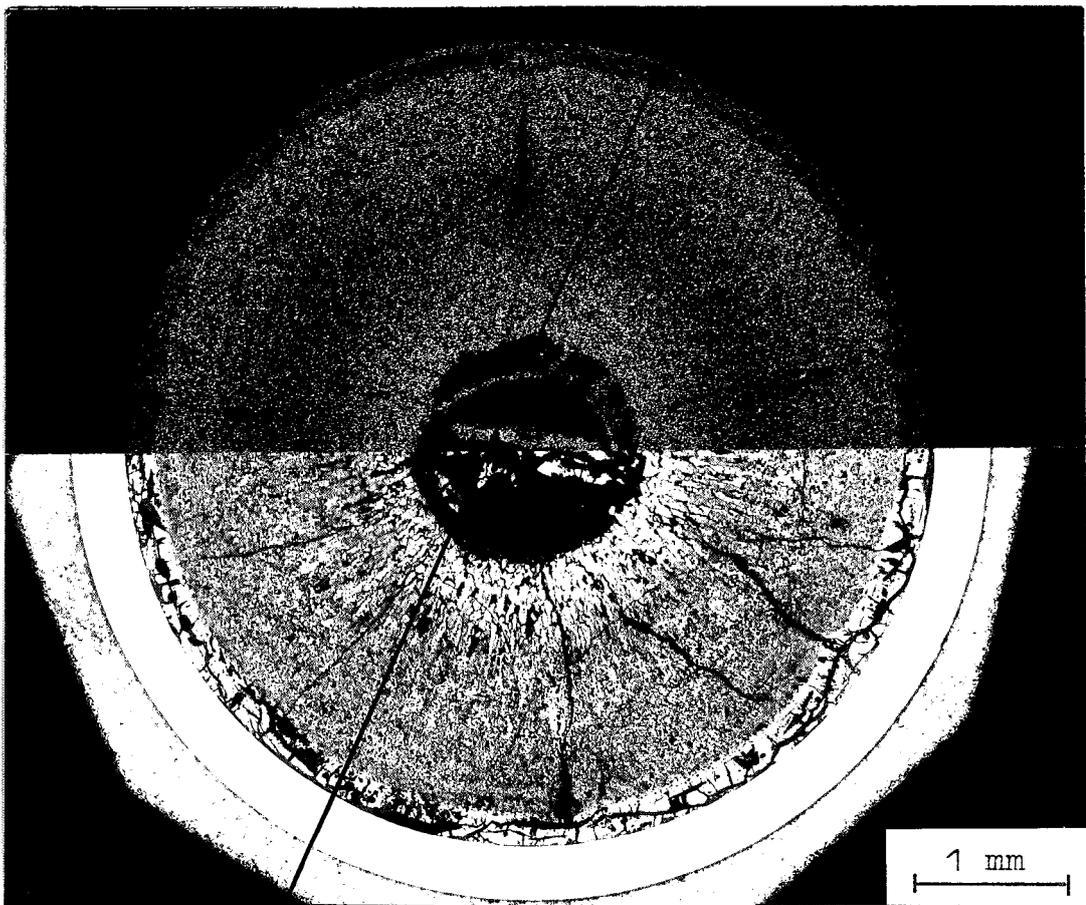


Abb. 1.9.1. Lichtoptisches Gefüge und α -Autoradiographie eines Querschliffs am unteren, kalten Stabende des Siloe-Bestrahlungsexperiments S3. Die U- und Pu- Konzentrationsprofile ergeben 42% PuO_2 am Zentralkanal des Brennstabs und etwa 20% PuO_2 in der äußeren $\text{Na}_3(\text{U,Pu})\text{O}_4$ - Reaktionszone.

1.10 Transientenexperimente im Leistungszyklrierbetrieb

Neben den stationären Bestrahlungen an Einzelstäben und Brennstabbündeln zur Verifizierung der verschiedenen Brennstabkonzepte wurde eine Reihe von nicht-stationären Bestrahlungen durchgeführt, die zum Verständnis der betrieblichen Überlast mit milden Transienten dienen sollten. Darüber hinaus erfolgten Parameterversuche zu lokalen Kühlungsstörungen (Kap. 1.11) und zu schweren Reaktorstörfällen (Kap. 1.12) in schnellbrütertypischen Brennstäben und Brennelementen durch transiente Bestrahlungen in den Reaktoren BR2 und CABRI.

Im Jahre 1976 wurde ein internationaler „Arbeitskreis Transientenexperimente“ eingesetzt, der ein Bestrahlungsprogramm entwerfen sollte, in welchem das transiente Verhalten von Schnellbrüterbrennstäben untersucht werden konnte. In den Rahmen eines betrieblichen Überlastbetriebs gehörten die Anfahr- und Leistungsrampenexperimente bis zu einer Stablängenleistung von 80 kW/m und die Versuche zum Brennstoffschmelzen, zu Brennstoffsäulen- und Hüllrohrängenänderungen, zu milden Überlast- und Kühlmitteldurchsatz-Störfällen und zu wiederholten Leistungsrampen sowie andere, sicherheitsrelevante Gesichtspunkte zum Brennstabverhalten. Die Experimente wurden in der Pool-Side-Facility mit variierbarem Neutronenfluss oder in der Corecentre-Position des niederländischen Hochflussreaktors HFR/Petten in Bestrahlungskapseln mit stagnierendem Natrium-Kalium [1] und als Natrium-Loop-Versuche im belgischen Reaktor BR2/Mol durchgeführt. Beide Einrichtungen sind thermische Reaktoren mit nennenswerten radialen Flussabsenkungen im Brennstab. Im schnellen Neutronenfluss folgt der radiale Temperaturverlauf im Brennstoff nahezu einer quadratischen Parabel. Dagegen ist die Zentraltemperatur im thermischen Fluss bei gleicher über das Brennstoffvolumen gemittelter Stablängenleistung wesentlich niedriger und hängt von der Stärke der Flussabsenkung ab. Der radiale Temperaturverlauf kann grob durch eine Parabel höherer Ordnung angenähert werden. Die berechneten Brennstoffzentraltemperaturen sind vor diesem Hintergrund zu sehen.

An dem Programm waren das Forschungszentrum Karlsruhe, Interatom/Siemens, CEN/SCK Mol, ECN Petten und Euratom Petten beteiligt [1].

1.10.1 Die Bestrahlungsexperimente DUELL

Das Bestrahlungsexperiment DUELL I war in der zeitlichen Reihenfolge das früheste, das im Rahmen des Transientenprogramms Aussagen über das Brennstabverhalten in der ersten Bestrahlungsphase liefern sollte. Es wurde in der Zeit von Juni 1979 bis Januar 1981 im HFR durchgeführt. Der aus UO_2 mit 83% U-235/U-ges und PuO_2 durch mechanisches Mischen hergestellte Brennstoff $\text{U}_{0,70}\text{Pu}_{0,30}\text{O}_2$ wurde zu Tabletten mit einem Durchmesser von 5,09 mm und einer Dichte von 86,5 % th.D. gesintert. Der radiale Brennstoff-Hülle-Spalt betrug 75 μm . Die Hülle hatte einen Außendurchmesser von 6 mm und bestand aus dem austenitischen Stahl 1.4970: Die Stäbe hatten eine Mk Ia-Geometrie. Die Experimentserie umfasste insgesamt fünf DUELL-Bestrahlungskapseln mit je zwei nebeneinanderliegenden Kurzprüflingen mit einer Brennstofflänge von 150 mm. Die Anfahrrampe in den ersten vier Experimenten betrug 10 % der maximalen Stablängenleistung / min bis zu 48 kW/m Stablängenleistung gefolgt von einer stationären Bestrahlung zwischen 0 und 10 Tagen. Daran schloss sich eine zweite Rampe mit 0,083 %/min bis zu 57 kW/m Stablängenleistung an. Nach einer weiteren stationären Bestrahlung von einem Tag erfolgte die Abschaltung mit einer Geschwindigkeit von 10 %/min. Die Stablängenleistungen im fünften Experiment lagen bei 68 und nach der zweiten Rampe bei 80 kW/m. Der Abbrand betrug 0,3%. Alle Brennstäbe blieben unversehrt, eine Hüllverformung trat nicht auf. Durch die Schiefast der am Rand befindlichen Pool-Side-Facility des Reaktors und durch die niedrige Brennstoffdichte hatte sich in allen Brennstäben ein extrem exzentrisch gelegener Zentralkanal mit einem Radius bis zu 58 % des Brennstoffradius r_0 und einer Exzentrizität bis zu $0,25 r_0$ gebildet. Da der Zentralkanalrand eine Isotherme ist, ergab sich ebenfalls ein extrem asymmetrisches radiales Temperaturprofil. Im unteren Bereich der Brennstäbe waren mehrere Tabletten zerbrochen. Ein Brennstoffschmelzen konnte aus der Gefüge- und Autoradiographie-Beurteilung nicht abgeleitet werden [2]. Somit bleibt die Frage offen, ob bei den berechneten hohen Stablängenleistungen Brennstoffschmelzen auftreten konnte.

Im Bestrahlungsexperiment DUELL II wurde das Anfahrverhalten der Brennstäbe mit hochdichtem, nach dem OCOM-Verfahren hergestellten Brennstoff in der Zusammensetzung $\text{U}_{0,79}\text{Pu}_{0,21}\text{O}_{1,96}$ mit U-nat und 96 % th. D. untersucht. Es wurde in der Zeit von Mai bis Juli 1982 durchgeführt. Die Brennstofftabletten hatten einen Durchmesser von 6,37 mm. Der radiale Spalt betrug 115 μm . Die Hülle hatte einen Außendurchmesser von 7,6 mm und bestand ebenfalls aus dem Stahl 1.4970: Die Stäbe hatten eine Mk II-Geometrie. Die Serie

umfasste vier Bestrahlungskapseln mit je zwei Brennstäben bei folgendem Bestrahlungsablauf:

1. Kapsel: Anfahrrampe bis zu 47 kW/m mit 10 %/min, 5 Tage stationäre Bestrahlung,
2. Kapsel: Wie 1., zweite Rampe bis zu 55 kW/m mit 0,083 %/min,
3. Kapsel: Wie 2., zusätzlich 1 Tag stationäre Bestrahlung,
4. Kapsel: Wie 2., zusätzlich 10 Tage stationäre Bestrahlung.

Der Abbrand wurde nicht bestimmt. Die Länge der Brennstoffsäulen hatte sich durch die Bestrahlung vergrößert, weil in drei Stäben wiederum eine Zerstörung und Verkantung von Tabletten am unteren Brennstoffsäulenende festgestellt wurden. Eine Hüllverformung trat nicht auf. Die Schiefelast während der Bestrahlung machte sich wegen der hohen Brennstoffdichte weniger stark bemerkbar. Der Maximalwert des Mittelpunkts des exzentrisch gelegenen Zentralkanals lag bei $r/r_0 = 0,09$ des relativen Brennstoffradius r_0 . Der Maximalbereich der Säulenkristallzone betrug $r/r_0 = 0,7$. Aus dem Brennstoffgefüge konnte kein Brennstoffschmelzen gefolgert werden. Die berechnete maximale Zentraltemperatur in der stationären Bestrahlungsperiode ergab für die 1. Kapsel 2270 °C, für die 4. Kapsel 2350 °C [3].

In beiden transienten Experimenten DUELL I und II zum Brennstabanfahrverhalten im thermischen Fluss des HFR ist trotz der hohen Stablängenleistungen bis zu 80 kW/m bzw. 55 kW/m ein Brennstoffschmelzen bei einer berechneten Flussabsenkung im Brennstabzentrum von 47 % nicht nachgewiesen bzw. durch Ermittlung der Zentraltemperatur mit dem Programm SATURN-S nicht bestätigt worden. Dagegen wurden im unteren Bereich einiger Brennstäbe zerbrochene Brennstofftabletten beobachtet, deren Ursache auf einer zu steilen Anfahrrampe beruhen könnte.

1.10.2 Die Bestrahlungsexperimente KAKADU

Den Bestrahlungsexperimenten DUELL folgten in der zeitlichen Reihenfolge die Experimente KAKADU mit wiederholten Betriebsrampen. Die frischen Brennstäbe mit einer Brennstofflänge von 600 mm wurden dabei in modifizierten DUELL-Kapseln mehreren Teillast-Volllast-Zyklen mit Laständerungsgeschwindigkeiten bis zu 7 %/min unterzogen. Im Experiment KAKADU I (Stäbe 21 und 22) wurden Brennstäbe in Mk Ia-Geometrie und im Experiment KAKADU II (Stäbe 23 bis 26) Brennstäbe in Mk II-Geometrie eingesetzt. Die unterschiedliche Brennstoffdichte sollte u.a. auch Aufschluss geben über die mechanische

Brennstoff-Hülle-Wechselwirkung und die Hüllinnenkorrosion. Die Bestrahlungen erfolgten wiederum in der Pool-Side-Facility des thermischen Reaktors HFR in Petten.

KAKADU I

Der mechanisch gemischte Brennstoff in der Zusammensetzung $U_{0,70}Pu_{0,30}O_2$ mit 83 % U-235/U-ges wurde zu Tabletten mit einer Dichte von 89,9 % th.D. gesintert und hatte eine Hülle aus dem Stahl 1.4981 lg (Stab 21) bzw. 87,5 % th.D. und eine Hülle aus dem Stahl 1.4988 lg, a (Stab 22). Die radiale Spaltbreite war uneinheitlich und lag zwischen 37 und 105 μm . Die Bestrahlung erfolgte zwischen April und Dezember 1981 mit einem radiochemisch bestimmten Endabbrand von 3,3 %. Die Startrampe begann mit einer Stablängenleistung von 47 kW/m, gefolgt von einer Vollastrampe mit 60 kW/m ($\equiv 100\%$) und weiteren fünf Zyklen mit 40 und 60 kW/m Stablängenleistung. Die Gefügebeurteilung ergab keinen Hinweis auf ein Brennstoffschmelzen. Die Zentralkanäle lagen stark exzentrisch mit einem maximalen Radius von 29 % des Tablettenradius r_0 und einem Zentralkanalzentrum bei $0,23 r_0$ (Stab 21) bzw. von 33 % und bei $0,20 r_0$ (Stab 22). Die unterschiedlich stark ausgeprägten Exzentrizitäten wurden mit der unterschiedlichen Brennstoffdichte begründet. Es wurde eine Brennstoffsäulenschrumpfung festgestellt: - 0,9% (Stab 21), - 1,5% (Stab 22). Die unterschiedliche Spaltgasfreisetzung von 32 % (Stab 21) und 8% (Stab 22) des erzeugten Spaltgases wurde durch die jeweiligen Brennstoffstrukturen erklärt [4].

Der niedrigdichte Brennstoff führt im Leistungstransientenbetrieb zu einer stärkeren Innenkorrosion und einer intensiveren mechanischen Wechselwirkung als der hochdichte Brennstoff. Die Lage des exzentrischen Zentralkanals beruht auch in diesem Experiment auf der Schiefast während des Bestrahlungsverlaufs und auf der niedrigen Brennstoffdichte. Die berechnete radiale Flussabsenkung ist nicht dokumentiert worden. Die geschätzten Werte Q_i/Q_a wurden wahrscheinlich so niedrig angesetzt, dass bei der gegebenen Stablängenleistung die daraus ermittelten Zentraltemperaturen für ein Brennstoffschmelzen nicht ausgereicht haben.

KAKADU II

Für das Transientenexperiment wurde OCOM-Brennstoff in der Zusammensetzung $U_{0,798}Pu_{0,202}O_{1,97}$ mit U-nat, einer Tablettendichte 95 % th.D. und einem Tabletten-

durchmesser 6,36 mm eingesetzt. Die Stäbe 23, 24, 25 und 26 wurden in Mk II-Geometrie mit einer Stahlhülle 1.4970, kv, a gefertigt. Die radiale Spaltbreite betrug 120 μm . Die Bestrahlung erfolgte in der Zeit Februar 1982 bis März 1983 (Stäbe 23 und 24) sowie September 1982 bis Juni 1983 (Stäbe 25 und 26) in der Pool-Side-Facility. Die Flussabsenkung am Zentralkanal wurde mit $Q_i/Q_a = 0,45$ angegeben. Der Bestrahlungsverlauf der Stäbe war gekennzeichnet durch eine Anfangs-Stablängenleistung bis zu 50 kW/m und eine Folge-Stablängenleistung bis zu 68 kW/m nach jeder Rampe zwischen 0,07 %/min und 6,8 %/min über jeweils sechs Zyklen. Nach der Gefüge- und Autoradiographie-Beurteilung war der Brennstoff in keinem der Stäbe geschmolzen. In Stab 26 wurden Tablettenzerstörungen am oberen Brennstoffsäulenende beobachtet [5]. Detaillierte Untersuchungen im Leistungsmaximum des Stabs 24 ergaben eine PuO_2 -Konzentration am Zentralkanal von $\approx 27\%$ (dort Spaltstoff- und Spaltproduktmischung) und an der Brennstoffoberfläche von 16 %, querschnittsgemittelter Wert: 17,9 %; querschnittsgemittelter PuO_2 -Aufbau aus U-238 am Ende der Bestrahlung: 0,98 %; daraus folgt ein querschnittsgemittelter Abbrand von 3,28 % (Abb. 1.10.2.1). Radiochemische Abbrandbestimmung im Leistungsmaximum: 2,92 %; mit IAMBUS-Modell: 3,3 %; mit SATURN-S-Modell: 3,25 %. Die mit der Mikrosonde bestimmte Konzentration des gebundenen Xe im Leistungsmaximum beträgt 0,14 % bezogen auf den Brennstoff, entsprechend einer Xe-Freisetzung von 66 % des gebildeten Xe; stabgemittelte Xe-Freisetzung: 40 %. Wie auch bei Nachuntersuchungen stationärer Bestrahlungen beobachtet wurde, ist Jod mit Hinblick auf sein Freisetzungsverhalten das empfindlichste Spaltprodukt, es wurde nur im Bereich der Brennstoffoberfläche und im Spalt als CsI nachgewiesen. Eine Hüllinnenkorrosion wurde im Stablängenleistungsmaximum nicht beobachtet. Die plastische Verformung der Hüllrohre durch die mechanische Wechselwirkung mit dem Brennstoff betrug bis zu 0,2 %. Die nach dem IAMBUS-Modell berechnete maximale Brennstoffzentraltemperatur im Stab 24 wurde mit 2440 °C angegeben [5]. Die hohe Stablängenleistung bis zu 68 kW/m hat in den Experimenten DUELL und KAKADU wegen der starken Absenkung der Wärmequellichte im Stabinnern nicht zu einem Brennstoffschmelzen geführt. Diese Ergebnisse sind auf Bestrahlungen in schnellen Reaktoren daher nur bedingt übertragbar.

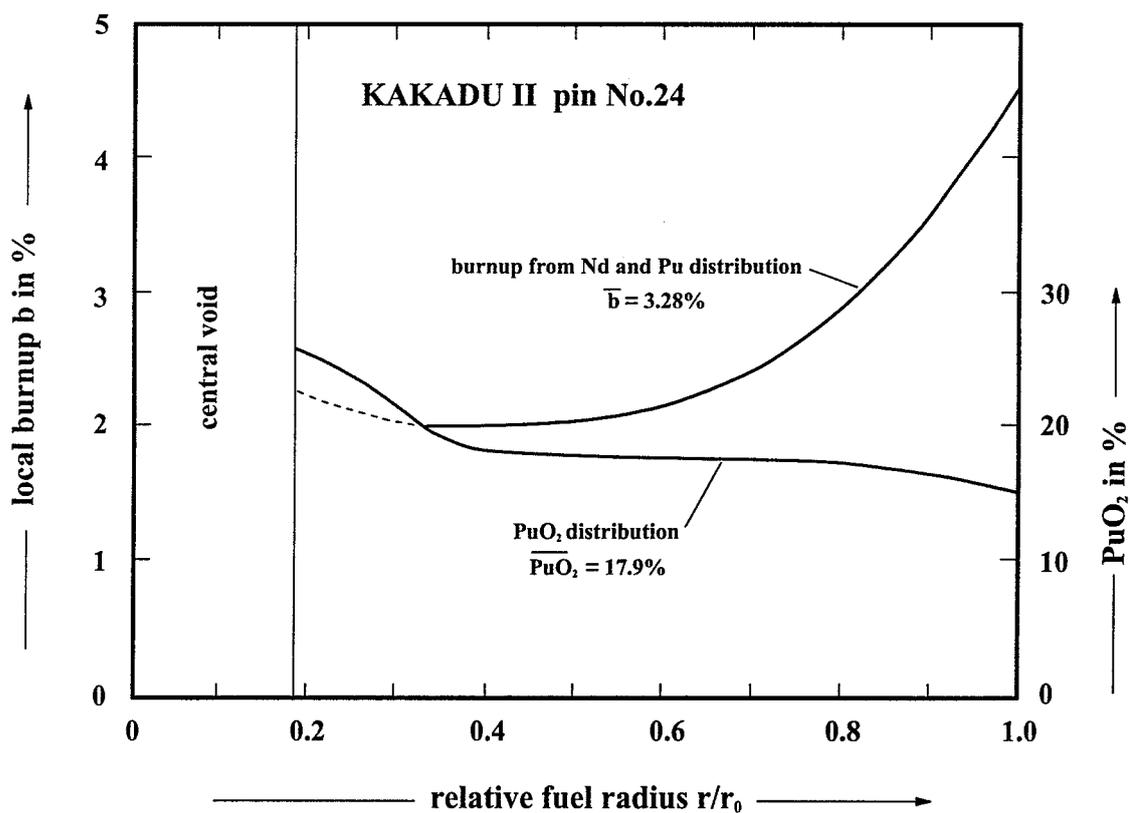


Abb.1.10.2.1. Abhängigkeit der Plutonium-Verteilung und des Abbrands vom relativen Brennstoffradius im Leistungsmaximum des Stabs Nr. 24 des Transientenexperiments KAKADU II.

1.10.3 Die Bestrahlungsexperimente SUPERKAKADU

In den SUPERKAKADU-Experimenten sollte die mechanische Brennstoff-Hülle-Wechselwirkung von stationär vorbestrahlten Schnellbrüterbrennstäben in Mk Ia-Geometrie im wiederholten transienten Teillast-Volllast-Betrieb untersucht werden. Hierzu wurden sechs vorbestrahlte Brennstäbe mit etwa 5 % Vor-Abbrand aus dem Brennelement NY 202 IA der KNK II/1 ausgewählt. Die Bestrahlungen erfolgten wieder in modifizierten DUELL-Kapseln in der Pool-Side-Facility des HFR.

Für das SUPERKAKADU I/31- und 54-Experiment in einer modifizierten DUELL-Kapsel wurden ein frischer KNK II/1-Brennstab (Stab 31) und ein im KNK II/1 vorbestrahlter Brennstab (Stab 54) in der Zusammensetzung $U_{0,70}Pu_{0,30}O_2$ mit 93 % U-235/U-ges und 87 % th.D. sowie einer Hülle aus dem Stahl 1.4988 bzw. 1.4981 zwischen Oktober 1985 und Mai 1986 bestrahlt. Der Verlauf erfolgte über fünf Teillast-Volllast-Zyklen mit 40 und 60 kW/m Stablängenleistung bei je 18 Tagen Teillast und je 4 Tagen Volllast und verschiedenen Rampengeschwindigkeiten. Der Brennstoffkontaktdruck und die Wärmedurchgangszahl in den verschiedenen Teillast- und Volllastperioden wurden mit dem Rechencode TRANSIENT berechnet: Die Wärmedurchgangszahl im vorbestrahlten Stab stieg bis zu $0,78 \text{ W/K}\cdot\text{cm}^2$ an; die axialen Brennstoffkontaktdrucke lagen an den Stabenden bei Werten bis zu 70 MPa. Rechenergebnisse zur Hülldurchmesserdehnung ergaben Werte bis zu 0,3 % für den Stab mit frischem Brennstoff und 0,1 % für den vorbestrahlten Brennstab.

Das SUPERKAKADU I/51- und 52-Experiment wurde mit zwei im KNK II/1 vorbestrahlten Brennstäben und einer 1.4981-Stahlhülle in den Stäben 51 und 52 durchgeführt. Die Bestrahlung erfolgte zwischen dem 10. Oktober und dem 4. November 1986 im Teillastbetrieb mit 34 kW/m über 24 h und im Volllastbetrieb am Ende der Bestrahlung ($\frac{1}{2}$ h) mit 62 kW/m. Aus den axialen γ -Scans ergab sich partielles Schmelzen des Brennstoffs im Stablängenleistungsmaximum. Dort erreichte die Wärmedurchgangszahl Werte bis zu $1,2 \text{ W/K}\cdot\text{cm}^2$ und einen Brennstoffkontaktdruck bis zu 650 bar. Zerstörende Nachuntersuchungen wurden in beiden Bestrahlungsexperimenten nicht mehr durchgeführt.

1.10.4 Die Bestrahlungsexperimente Mol 10

Zwei Kurzbrennstäbe mit einer Länge von 80 mm wurden zur Untersuchung der Hüllaufweitung in der Bestrahlungskapsel VADIA im BR2/Mol zwischen 1976 und 1980 bis zu 9000 Stunden, entsprechend einem Abbrand von 9 % unter Teillastbetrieb zwischen 6 und 20 kW/m Stablängenleistung bestrahlt, der mehrmals vom Volllastbetrieb bis 45 kW/m Stablängenleistung für jeweils 10 h unterbrochen wurde. Der mechanisch gemischte $U_{0,85}Pu_{0,15}O_2$ -Brennstoff mit einer Tablettendichte von 96 % th.D. und einer Schmierdichte von 89 % th.D. hatte eine Hülle aus 1.4970-Stahl, lg, 15 kv, a (Mol 10/1) und aus 1.4988-Stahl, lg (Mol 10/2) mit einem radialen Brennstoff-Hülle-Spalt von 20 μm und einem Hüllaußendurchmesser von 6 mm. Die Stablängenleistungen und Hüllinnentemperaturen im Volllastbetrieb lagen bei 35 – 45 kW/m und 530 °C im Experiment Mol 10/1 sowie bei 30 – 38 kW/m und 550 °C im Experiment Mol 10/2. Die Hülldurchmesserdehnung wurde während der Abschaltzeiten gemessen; sie stieg oberhalb einer Bestrahlungszeit von 3000 h linear mit der Zeit an und betrug für den Stahl 1.4970 etwa 22 μm ($\equiv 0,37\%$) und für den Stahl 1.4988 etwa 100 μm ($\equiv 1,67\%$). Modellrechnungen ergaben im Zyklbetrieb ein Schließen des Spalts nach 200 h und 3 % freies Brennstoffschwellen pro 1 at.% Abbrand [6]. Der Hüllangriff im Stab Mol 10/1 betrug bis zu 20 μm , im Stab Mol 10/2 jedoch etwa 150 μm . Als Grund für den hohen Angriff wurde die starke Hüllverformung in der Kombination von zyklischem Betrieb und weicher Hülle angenommen.

1.10.5 Die Bestrahlungsexperimente Mol 18

Der kombinierte Einfluss der Simulation von milden Überlastexperimenten im Sekundenbereich mit Kühlmittelstörungen durch variablen Na-Durchsatz bildete den Untersuchungsschwerpunkt in der Bestrahlungsserie Mol 18. Alle Bestrahlungen wurden im Cd-abgeschirmten epithermischen Fluss des BR2 durchgeführt. Die Leistungsänderungen erfolgten dabei durch einen variablen Neutronenschirm über eine He-3-Druckänderung. Drei Einzelstabversuche im Na-Loop sollten das Verhalten typischer Schnellbrüterbrennstäbe unter diesen Bedingungen aufhellen.

Im Experiment Mol 18/A1 wurde ein frischer Brennstab in Mark Ia-Geometrie in der Brennstoffzusammensetzung $U_{0,70}Pu_{0,30}O_{1,98}$ mit 83 % U-235/U-ges, einer Tablettendichte

von 86,5 % th.D. und einer Brennstofflänge von 600 mm in der Zeit Juli/August 1981 und Januar/Februar 1982 bis zu einem Abbrand von 0,7 % bestrahlt. Es wurden mehrere Rampen mit jeweils 10 % Leistungserhöhung auf 140 % und schnelle Transienten auf 160 % der Nennleistung erzeugt. Steigende Stablängenleistungen wurden im stationären Betrieb bis zu 46 kW/m und 52 kW/m unmittelbar vor der Abschaltphase erreicht. Eine starke Flussabsenkung im Brennstabzentrum auf 10 bis 30 % wurde abgeschätzt. Fehlende Zentralkanäle bei der Keramographie von Querschliffen der Brennstäbe wiesen auf eine deutliche Unterschreitung der berechneten Leistungsniveaus und Zentraltemperaturen hin. Bei Leistungsrampen bis zu 140 % der Nennleistung wurden Zentraltemperaturen von 2060 °C kurzzeitig erreicht. Transienten mit einer maximalen Stablängenleistung von 52 kW/m und 30 s Dauer konnten keine Brennstoffumstrukturierungen bewirken [7].

Im Experiment Mol 18/A2 wurde ein im schnellen Reaktor KNK II/1 bis zu einem mittleren Abbrand von 4,7 % vorbestrahlter Brennstab mit den o.g. Brennstoffdaten, jedoch mit einer Anreicherung von 93 % U-235/U-ges zwischen Januar und April 1985 bis zu insgesamt 6,1 % weiterbestrahlt. Der Einsatz erfolgte in insgesamt neun Teilzyklen (8 TOP und 1 LOF/TOP) mit einer maximalen Stablängenleistung von 37 kW/m während der stationären Bestrahlung, einer Leistungssteigerung von 100 % auf 150 % während der TOP-Transienten und einer Leistungssteigerung von 100 % auf 120 % während der letzten LOF/TOP-Transiente, jeweils mit 5 %/s und von etwa 10 s Dauer. Die Hülle ist intakt geblieben. Durch die Transienten kam es zu keiner zusätzlichen Umstrukturierung des Brennstoffs und des zentrisch gelegenen Zentralkanals. Die Spaltgasfreisetzung hat sich gegenüber der Vorbestrahlung von 55 % auf 71 % des erzeugten Spaltgases erhöht. Die in diesem Experiment gewählte stationäre Stablängenleistung von 37 kW/m ist für eine Übertragung auf einen schnellen Neutronenfluss zu niedrig gewählt worden [8].

Im Experiment Mol 18/B3 wurde ein frischer Brennstab in Mk II-Geometrie in der Zusammensetzung des OCOM-Brennstoffs $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{1,97}$ mit 66 % U-235/U-ges und einer Tablettendichte von 94 % th.D. in der Zeit Juni 1983 bis Mai 1984 ohne 3He -Schirm und September 1984 bis Oktober 1984 mit 3He -Schirm und einem geregelten 3He -Druckabbau bestrahlt. Der Abbrand im Leistungsmaximum wurde radiochemisch zu 2,2 % bestimmt. Nach einer stationären Vorbestrahlung mit 50 bis 55 kW/m Stablängenleistung bis zu einem Abbrand von etwa 2 % folgten mit bis zu 50 K/s Temperaturerhöhung am Na-Austritt zwei Leistungstransienten mit je 5 %/s auf 150 % der Nominalleistung und nach einer stationären

Zwischenphase eine kombinierte Leistungs-Kühlmitteldurchsatz-Transiente mit 4 %/s auf 120 % der Nominalleistung. Der Brennstab blieb unbeschädigt. Die Durchmesseraufweitung lag unter 0,05 %. Der Zentralkanal im Stablängenleistungsmaximum hatte einen Durchmesser von 21 % des Brennstoffdurchmessers. Die Spaltgasfreisetzung betrug 47 % des erzeugten Spaltgases. Im lichtoptischen Gefüge des Brennstabquerschnitts war ein Brennstoffschmelzen nicht erkennbar. Die thermische Belastung, wie sie sich aus den experimentellen Beobachtungen ergab, war wesentlich niedriger, als die modelltheoretischen Ergebnisse mit Hilfe des Rechenprogramms SATURN-S zeigten [9].

Aus den drei Bestrahlungsexperimenten der Mol 18-Serie ergibt sich, dass insbesondere die Stablängenleistung, die sich aus den Auslegungsrechnungen und den Primärdaten während der Reaktorbestrahlung ergibt, wesentlich niedriger ist als der Wert, der aus der Gefügebeurteilung des bestrahlten Brennstoffs folgt. Eine weitere Schwäche in der modelltheoretischen Beschreibung ist die radiale Flussabsenkung, die je nach Annahme der Eingangsdaten einen relativen Fehler bis zu 20 % ausmachen kann und entscheidend für die Zuverlässigkeit der Rechnungen ist.

1.10.6 Das Bestrahlungsexperiment MEDINA

Das Bestrahlungsexperiment MEDINA, auch POCY 02 genannt, diente zur Untersuchung der mechanischen Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle im Leistungsrampenbetrieb. Der Einzelstab in Mk II-Geometrie enthielt vier voneinander getrennte, jeweils etwa 62 mm lange Brennstoffsäulenabschnitte in der mittleren Zusammensetzung $U_{0,79}Pu_{0,21}O_{1,955}$ und mit folgenden unterschiedlichen Tablettengeometrien als Parameter:

Säulenabschnitt	1 (oben)	2	3 (Lochtabl.)	4 (unten)
Brennstoff	AUPUC	OCOM	OCOM	OCOM
Tablettendichte (% th.D.)	96,8	95,2	96,0	95,0
Rad. Spaltbreite (μm)	93	138	92	61
Schmierdichte (% th.D.)	91,4	87,4	87,4	91,4

Die Bestrahlung erfolgte in der Zeit zwischen Oktober 1985 und Januar 1988 in 24 Zyklen mit maximalen Stablängenleistungen zunächst von 36 kW/m gefolgt von 51 kW/m in jedem

weiteren Zyklus. In der Na-K-Bestrahlungskapsel auf der variablen Position der Pool-Side-Facility des HFR wurde die Stabaufweitung in den Bereichen der verschiedenen Brennstoffsäulen jeweils nach jedem Leistungszyklus bestimmt. Nach Bestrahlungsende zeigte sich, dass die in-pile Stabaufweitungsmessungen nicht auswertbar waren. Die out-of-pile Durchmessererweiterungen ergaben jedoch 0,10 % für Säule 1, 0,20 % für Säule 2, 0,16 % für Säule 3 und 0,20 % für Säule 4. In den zwischen den Säulen liegenden Brennstoffbereichen wurde keine Hüllaufweitung beobachtet. Säule 2 hat wegen des hohen radialen Spalts die größte Hüllaufweitung verursacht, die auf einer Tablettenrissbildung und Brennstoffausheilung beruhen soll. Die Begründung für das unterschiedliche Brennstoffverhalten ist jedoch nicht schlüssig [10].

Aus der Mitte des untersten Stabs 4 wurden ein Brennstabquerschliff für eine Röntgenmikrosondenanalyse ausgewählt. Die Ausgangszusammensetzung des Brennstoffs war $U_{0,788}Pu_{0,212}O_{1,955}$. Der aus thermischen Daten berechnete lokale Abbrand wurde zu 8,4 % abgeschätzt, ist aber wegen der schwierigen Berechnung der radialen Neutronenflussabsenkung unsicher [10]. Aus der Beurteilung des Brennstoffgefüges und der Autoradiographien ließ sich ein Brennstoffschmelzen nicht ableiten, obwohl die thermische Analyse in Stab 2 auf eine Brennstoffzentraltemperatur hinwies, die über der Solidustemperatur liegt. Die quantitativen Analysen zum radialen PuO_2 -Verlauf in der Probe ergaben 18,0 % am Zentralkanal, 10 % an der Brennstoffoberfläche und einen querschnittsgemittelten Wert von $(13,2 \pm 0,2)$ %. Somit beträgt der aus der PuO_2 -Differenz berechnete Abbrand mindestens 8,0 %, er liegt aber bis zu 2 % absolut höher wegen des Pu-239-Anteils, der während der Bestrahlung durch die U-238-Konversion erzeugt wird.

1.10.7 Die Bestrahlungsexperimente RELIEF

Die Bestrahlungsexperimente RELIEF-10, -11 und -12 wurden konzipiert, um im Überlastbetrieb die Brennstoffsäulen- und Hüllrohrängenänderungen on-line zu untersuchen und daraus Folgerungen für Reaktivitätsänderungen in einem schnellen Reaktor zu ziehen. Die Einzelstabbestrahlungen in Mk II-Geometrie erfolgten in der Pool-Side-Facility im epithermischen Fluss des HFR zwischen Dezember 1986 und Oktober 1991 bei Abbränden bis zu 9,0 %. Der nach dem OCOM-Verfahren hergestellte Brennstoff in der Zusammensetzung $U_{0,73}Pu_{0,27}O_{1,95}$ hatte eine Dichte von 94,8 % th.D. Die Brennstoffsäule hatte eine

Länge von 495 mm. Die Hülle bestand aus dem Stahl 1.4970. Die Anfahrampen betrug 10 %/min, gefolgt von 0,083 %/min, bis 100 % Nennleistung erreicht wurden. Es folgten verschiedene Fahrweisen im stationären und im transienten Betrieb bis zu 137 % der Nennleistung:

RELIEF-10: Bestrahlungszeit 22 Tage, TOP-Überlastbetrieb ≤ 72 kW/m;

RELIEF-11: 100 Tage, ≤ 64 kW/m;

RELIEF-12: 670 Tage, ≤ 63 kW/m.

Aus den Nachuntersuchungen ergab sich, dass Zerstörungen der Tabletten am oberen Brennstoffsäulenende aufgetreten sind. Der zentralkanalnahe Bereich des Brennstoffs im Experiment RELIEF-10 war geschmolzen. Die axiale Dehnung der Brennstoffsäulen war oberhalb 0,4 % Abbrand durch Reibungskräfte mit der Hülle eingeschränkt. Die experimentell bestimmte Differenz der Brennstoffsäulenlänge nach und vor einer Transiente kam im Mittel einer Schrumpfung von 1 mm gleich. Die mit dem Programm IAMBUS berechneten Längenänderungen in allen RELIEF-Experimenten während einer Transiente wiesen im Mittel aber eine Längung des Brennstoffs von $(1,0 \pm 0,5)$ mm auf, sie waren also wesentlich kleiner als bei freier thermischer Ausdehnung. Die berechnete Hüllrohrlänge betrug im Mittel $(0,6 \pm 0,3)$ mm [11, 12].

1.10.8 Die Bestrahlungsexperimente POTOM

Eine Sicherheitsauflage für den Betrieb des schnellen Reaktors SNR-300 bestand darin, dass die Kernbrennstofftemperatur zu keinem Zeitpunkt über die Schmelztemperatur hinausgehen dürfe. Der Einfluss eines Überlastbetriebs auf das Brennstabverhalten wurde daher in einer Reihe von Bestrahlungsexperimenten POTOM (Power-to-Melt) in der Zeit zwischen 1983 und 1993 durchgeführt, mit denen das Erreichen des Schmelzzustands in Abhängigkeit von der Gefügestruktur des Brennstoffs sowie die radiale und axiale Ausdehnung der Brennstoffschmelze untersucht werden sollten.

Der Mischoxidbrennstoff mit einem O/M-Verhältnis von etwa 1,96, hohem U-235-Anteil und 95 bis 97 % der theoretischen Dichte war nach dem OCOM-Verfahren hergestellt worden; die Brennstäbe hatten Mk II-Geometrie mit einer 1.4970-Stahlhülle. Die Bestrahlung erfolgte in

sogenannten TRIOX-Kapseln, die jeweils drei Stäbe aufnehmen konnten, auf zentralen Reaktorpositionen im Cd-abgeschirmten epithermischen Fluss des HFR. Die Folge war dennoch eine starke radiale Flussabsenkung, die je nach Anwendung der verschiedenen Rechenmodelle in Stabmitte zu etwa 50 % berechnet wurde. Die Stablängenleistungen wurden über die Temperaturen des Kühlmiteleintritts und -austritts gewonnen. Die über das Brennstoffvolumen gemittelte Stablängenleistung erzeugte somit kein radiales Temperaturprofil in Form einer quadratischen Parabel, sondern einer Parabel höherer Ordnung, die die Berechnung der Brennstoffzentraltemperatur erschwerte.

Das Bestrahlungsexperiment POTOM 0

Das als Vorversuch konzipierte Experiment diente zur Überprüfung der Rechnungen zum Erreichen des Brennstoffschmelzens. Die Zusammensetzung des Brennstoffs wurde mit $U_{0,745}Pu_{0,255}O_{1,96}$ angegeben. In einem Stab schloss sich der Brennstoffsäule an ihren beiden Enden je eine kurze Brutstoffsäule an; in den beiden anderen Stäben wurde eine axial alternierende UO_2 -(U,Pu) O_2 -Anordnung von Stababschnitten zur Vermeidung eventuellen axialen Abfließens von Schmelze gewählt. Beide Arten der Brennstoffanordnung wurden in den folgenden POTOM-Experimenten angewendet. Die Bestrahlung erfolgte am 8.9.1983 über 71 Minuten mit 87 kW/m maximaler Stablängenleistung in der fünfminütigen Endphase und nachfolgender Schnellabschaltung. Brennstoffschmelzen wurde erreicht. Auch die Brutstoffsäulenenden waren im Zentrum angeschmolzen und mit dem flüssigen Brennstoff vermischt. Der zusätzliche Volumenbedarf des Brennstoffs beim Übergang fest – flüssig von etwa 9 % wurde vom Brennstableervolumen vollständig aufgefangen. Die berechnete Schmelz-Stablängenleistung lag je nach Restrukturierungsgrad des Brennstoffs bei 62 kW/m, der aus Nachuntersuchungen ermittelte Wert mindestens bei 49 kW/m. Stabversagen trat nicht auf. In allen späteren POTOM-Experimenten wurde die U-Anreicherung von 62 % U-235/U-ges auf 83 % erhöht.

Das Bestrahlungsexperiment POTOM 1

Der Einfluss der Pu-Konzentration im Brennstoff wurde auf dessen Schmelzverhalten untersucht. Mischoxide in drei verschiedenen Zusammensetzungen kamen zum Einsatz: $U_{0,844}Pu_{0,156}O_{1,96}$, $U_{0,799}Pu_{0,201}O_{1,95}$ und $U_{0,700}Pu_{0,300}O_{1,95}$. Es wurde eine axial alternierende UO_2 -(U,Pu) O_2 -Anordnung in den Brennstäben gewählt. Die Bestrahlung der TRIOX-Kapseln

erfolgte am 18.6.1985 nach einer 25-minütigen Anfahrphase über insgesamt 70 Minuten mit einer Stablängenleistung bis zu 83 kW/m in der Endphase. Die für den Schmelzbeginn in der Anfahrphase ohne vorhergehende Brennstoffrestrukturierung erforderliche Stablängenleistung wurde berechnet: $\chi_{\text{melt}} = 61$ kW/m mit 15,6 % PuO₂ im Brennstoff und $\chi_{\text{melt}} = 58$ kW/m mit 20,1 % PuO₂ und 30,0 % PuO₂. Es wurde festgestellt, dass die Breite des Brennstoff-Hülle-Spalts und die Brennstoffporosität nach Ende der Restrukturierungsphase einen Einfluss auf die für den Schmelzbeginn erforderliche Stablängenleistung haben [13].

Das Bestrahlungsexperiment POTOM 2A/2B

Drei Brennstäbe in axial alternierender UO₂-(U,Pu)O₂-Tablettenanordnung mit Pu-Konzentrationen von etwa 15, 20 und 30 % PuO₂ im Mischoxid wurden zur Bestimmung der Ausdehnung der Schmelzgrenzen in Abhängigkeit vom Pu-Gehalt in der Zeit vom 10. bis 12.9.1985 (51 h) bestrahlt. Infolge einer fehlerhaften Temperaturanzeige durch die Thermoelemente in diesem Experiment POTOM 2A ergab sich eine zu niedrige maximale Stablängenleistung, die mit 62 kW/m kein Brennstoffschmelzen ermöglichte. Nur in einem sehr kleinen Bereich eines Stabes trat Schmelzen auf, s. Abb. 1.10.8.1 [13].

Das mit POTOM 2B bezeichnete Wiederholungsexperiment wurde in der Zeit vom 3. bis 6.10.1986 (73 h) in einer langen Vorbestrahlungsphase (>72 h) mit 52 kW/m und abschließend in einer 7-minütigen Hochleistungsphase mit einer maximalen Stablängenleistung bis zu 88 kW/m bestrahlt. Es sollte der Einfluss der Umstrukturierung des Brennstoffs bei mittleren Stablängenleistungen in der Vorbestrahlungsphase auf die Schmelz-Stablängenleistung in der Hochleistungsphase untersucht werden. Ausgedehntes Brennstoffschmelzen wurde erreicht. Im jeweils oberen Teil der Brennstoffsäulenabschnitte bildete sich eine Kaverne, die jedoch immer von einer Brennstoffschmelze umgeben war. Im unteren Teil verjüngte sich die Kaverne, darunter schloss sich eine breitere, dichte Schmelzzone an, die eine höhere Konzentration ausgeschiedener Spaltprodukte (ϵ -Phase) enthielt. Schmelzen des umstrukturierten Brennstoffs wurde bei einer Stablängenleistung von etwa 65 kW/m erreicht. Stabversagen trat nicht auf. Aus der transversalen γ -spektrometrischen Analyse der Te-132-Verteilung konnte gefolgert werden, dass das Tellur-Modell für eine Frühkorrosion der 1.4970-Hülle angezweifelt werden muss [13].

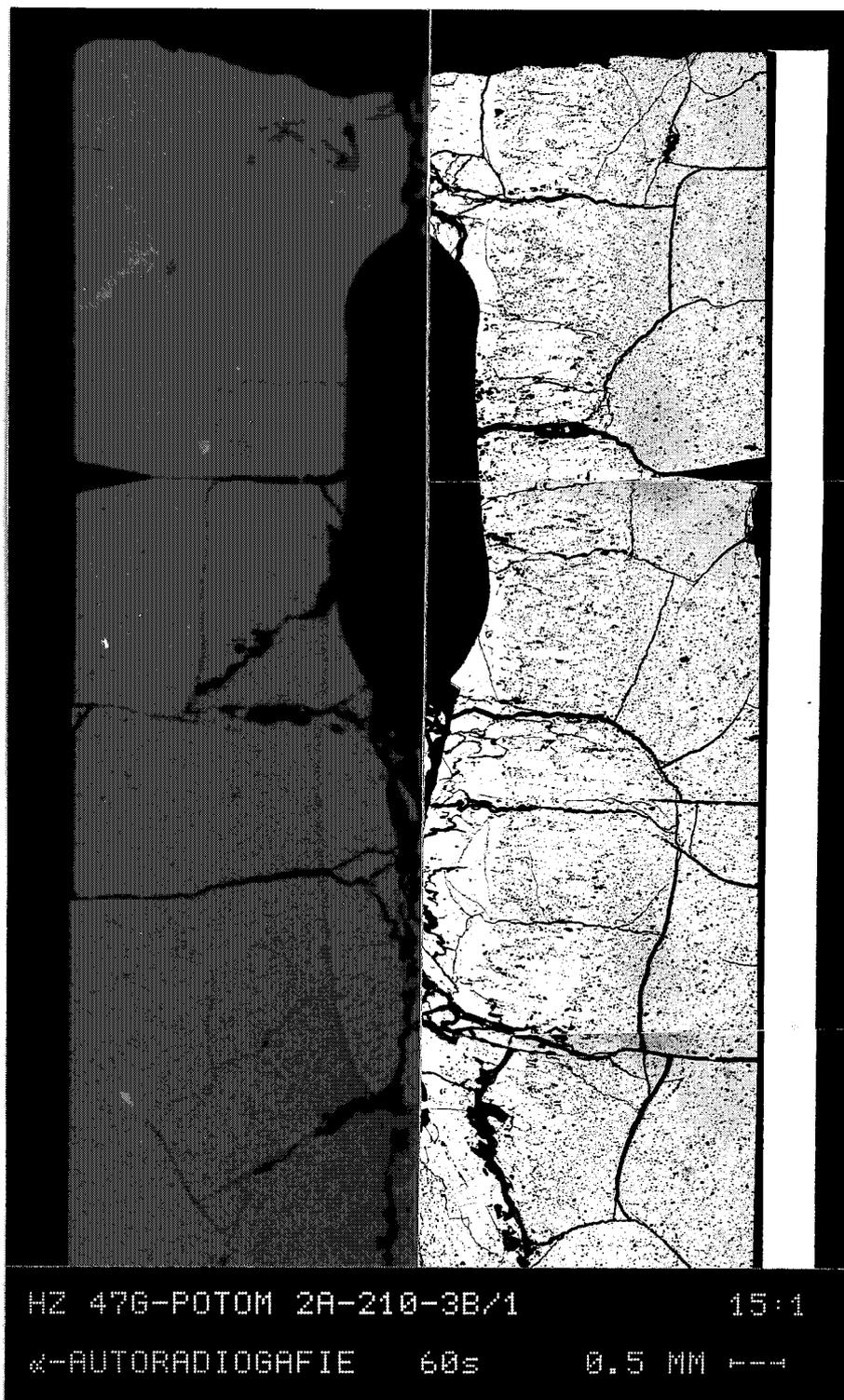


Abb. 1.10.8.1. Autoradiographie und lichtoptisches Gefüge im Kavernenbereich des teilweise geschmolzenen Brennstoffs. Der dunkle Saum in der Autoradiographie stellt den Übergang des festen zum geschmolzenen Brennstoff bei 2760 °C dar ohne Auftreten eines Zweiphasengebietes.

Das Bestrahlungsexperiment POTOM 3

In einer TRIOX-Kapsel wurden drei Brennstäbe, von denen ein Stab während des Experiments durch einen anderen frischen Stab ausgetauscht wurde, in der Zeit 21. - 24.10.1987 und 12.12.1987 - 4.1.1988 bestrahlt. Den Brennstoffsäulen in der Zusammensetzung $U_{0,80}Pu_{0,20}O_{1,95}$ schlossen sich an beiden Enden kurze Brutstoffsäulen an. Auch in diesem Experiment bewirkte die radiale Flussabsenkung mit Werten von etwa 50 % in Stabmitte eine Unsicherheit in der kalorimetrischen Stablängenleistungsbestimmung. Nach einer Vorbestrahlung über 89 h mit einer Stablängenleistung bis zu 42 kW/m folgten eine Leistungstransiente mit 68 kW/m und Schnellabschaltung sowie eine weitere stationäre Bestrahlung über 440 h bei etwa 48 kW/m, um das Ausmaß der Brennstoffrestrukturierung und die Auswirkungen der Folgen von Brennstoffschmelzen auf das Stabverhalten bei stationärer Weiterbestrahlung untersuchen zu können. Die Schmelz-Stablängenleistung lag in diesem Brennstoff bei geringer Umstrukturierung um 57 kW/m und bei hoher Umstrukturierung und Verdichtung im Leistungsmaximum um 62 kW/m. Der bei stationärer Vorbestrahlung gebildete axiale Zentralkanal veränderte sich während der betrieblichen Überlast in Teilbereichen durch Auffüllung mit Brennstoffschmelze und Kavernenbildung als Folge der Schwerkraft. Keiner der Stäbe zeigte eine Integritätsschwächung [13].

Unter isothermen Bedingungen tritt bei Überschreitung der Solidustemperatur von $U_{0,80}Pu_{0,20}O_{1,95}$ bei 2740 °C ein Zweiphasengebiet auf, das aus einer Pu-reicheren Schmelze und einer U-reicheren festen Phase besteht. Dieses Zweiphasengebiet bildet sich im Temperaturgradienten nicht. An die feste Mischkristallphase schließt sich unmittelbar eine flüssige Phase an. Damit die thermodynamische Aktivität von PuO_2 auf beiden Seiten der Phasengrenze gleich wird, muss die PuO_2 -Konzentration auf der festen Seite der Phasengrenze abnehmen. Diese Selbstregulierung erklärt den dunklen Saum in den Autoradiographien, s. Abb.1.10.8.1. Für die UO_2 -Konzentration gilt das entgegengesetzte Verhalten sinngemäß. Der schwarze Saum stellt bei der vorgegebenen Brennstoffkonzentration eine Isotherme dar, die nach dem Phasendiagramm des Systems UO_2 - PuO_2 bei etwa 2760 °C liegt [14].

Das Bestrahlungsexperiment POTOM 4

Drei Brennstäbe mit axial alternierend angeordneten Brutstoff-Brennstoff-Säulen und einer Brennstoffzusammensetzung $U_{0,84}Pu_{0,16}O_{1,96}$, $U_{0,80}Pu_{0,20}O_{1,95}$ bzw. $U_{0,70}Pu_{0,30}O_{1,95}$ wurden in einer Zentralposition des HFR in 181 Tagen mit einer Stablängenleistung zwischen 40 und 50 kW/m bis zu einem Abbrand von 3 % stationär vorbestrahlt, damit eine vollständige Umstrukturierung und eine Zentralkanalbildung aus dem Rissvolumen und den Poren gebildet werden konnten. Daran schloss sich eine 11-minütige Leistungsrampe mit einer Stablängenleistung von 81 kW/m, einer Haltezeit von 2,6 Minuten und einer Schnellabschaltung an. Der gesamte Bestrahlungsverlauf fand zwischen dem 15.1. und 22.10.1993 statt. In den nicht-zerstörenden Nachuntersuchungen vor der Transiente wurde ein durchgehender Zentralkanal nachgewiesen, nach der Transiente eine Kavernenbildung, die geringfügig in den darüberliegenden Brutstoffbereich hineinragte, und im unteren Teil ein vollständig gefüllter Bereich mit geschmolzenem Brennstoff. Im Stablängenleistungsmaximum wurden Hülldurchmesser-erweiterungen bis zu $12 \mu\text{m}$ ($\equiv 0,15 \%$) beobachtet. Die Rechenergebnisse mit dem SATURN-S-Programm haben ergeben, dass die Stablängenleistungen für Schmelzbeginn 75 kW/m (16 % PuO_2), 70 kW/m (20 % PuO_2) bzw. 67 kW/m (30 % PuO_2) betragen. Diese Werte sollen bei Bestrahlung im schnellen Fluss um etwa 11 kW/m niedriger liegen.

Zerstörende Nachuntersuchungen wurden an diesem letzten Experiment POTOM 4 nicht mehr durchgeführt.

1.10.9 Das Bestrahlungsexperiment OPEQU

Im Rahmen der KAKADU-Folgeexperimente, Stäbe 27 und 28, wurde im Versuch OPEQU durch langsamen Anstieg der Zentraltemperatur bis zur Schmelztemperatur des Brennstoffs ein axialer Transport von Brennstoffkomponenten durch Verdampfung und Kondensation simuliert. Mit dem Experiment sollte demonstriert werden, dass eine inhärente Stabilisierung der maximalen Brennstofftemperatur durch Verlagerung spaltbarer Atome entlang des Zentralkanals eintritt. Die beiden Brennstäbe in Mk II-Geometrie enthielten einen Brennstoff in der Zusammensetzung $U_{0,798}Pu_{0,202}O_{1,97}$ und hatten eine Brennstoffsäulenlänge von etwa 600 mm. Die Bestrahlung erfolgte in einer modifizierten DUELL-Kapsel in der Pool-Side-Facility des HFR in der Zeit von April 1987 bis November 1989. Stab 27 war bis zu 5,5 %

Vor-Abbrand und anschließend mit dem frischen Stab 28 bei langsamer Leistungssteigerung bis zu einer Stablängenleistung von 72 kW/m kurzzeitig weiterbestrahlt worden. Nach Rechnungen mit dem Programm TRANSIENT wurde in beiden Stäben die Schmelztemperatur des Brennstoffs mit einer axial ausgedehnten Schmelze leicht überschritten. Die maximalen Temperaturen wurden mit 2760 °C bzw. 2780 °C angegeben. Zerstörende Nachuntersuchungen, die quantitative Aussagen über die Menge und Zusammensetzung des axial verlagerten Brennstoffs ergeben hätten, wurden nicht mehr durchgeführt.

1.10.10 Das Bestrahlungsexperiment OPOST

Mit dem Transientenexperiment OPOST sollte das Verhalten von Schnellbrüterbrennstäben in Mk II-Geometrie unter längerer stationärer Überlast untersucht werden. Die thermischen Bedingungen wurden so gewählt, dass die Temperatur des Brennstoffs $U_{0,799}Pu_{0,201}O_{1,95}$ am Zentralkanal etwas oberhalb der Schmelztemperatur lag. Die Bestrahlung von drei Stäben erfolgte zwischen April 1990 und Mai 1991 in einer TRIOX-Kapsel unter einem Cd-Schirm zur Erzeugung eines epithermischen Neutronenflusses in zentralen Reaktorpositionen des HFR. Der stationären Vorbestrahlung über 3,4 Tage bei einer maximalen Stablängenleistung von 52 kW/m folgte eine zweite Bestrahlungsphase der drei Stäbe mit einer maximalen Stablängenleistung (in Klammern ist die Bestrahlungszeit angegeben) von 65 kW/m (23 d), 64 kW/m (47 d) bzw. 63 kW/m (71 d). Mit Hilfe des Programms TRANSIENT wurden die maximalen Brennstoffzentraltemperaturen in der zweiten Phase zu 2500 bis 2600 °C berechnet. Nur die Kapsel mit der längsten Bestrahlungszeit hatte eine über dem Soliduspunkt liegende berechnete Brennstoffzentraltemperatur von 2740 °C erreicht. Das Brennstoffschmelzen wurde durch den irregulären Verlauf der axialen γ -Scans von Zr-95 und Ru-103 bestätigt. Die zerstörenden Nachuntersuchungen dieses Betriebstransientenexperiments konnten nicht mehr durchgeführt werden. Somit war die Zuverlässigkeit der Rechnungen am Experiment nicht überprüfbar.

1.10.11 Das Bestrahlungsexperiment HYPERKAKADU

Im Transientenexperiment HYPERKAKADU des HFR wurden zwei bis zu 9 % Abbrand vorbestrahlte Brennstäbe aus dem POUSSIX-Experiment im Phenix-Reaktor eingesetzt. Die Brennstäbe in Mk II-Geometrie enthielten hochdichten Brennstoff in der Zusammensetzung $U_{0,79}Pu_{0,21}O_{1,96}$ mit U-nat im U-Anteil in Form von Voll- bzw. Lochtabletten und hatten eine Hülle aus 1.4970-Stahl. Die Bestrahlung in 4 m langen Kapseln erfolgte zwischen Oktober und November 1993. Während der Bestrahlung im schnellen Neutronenfluss war das stabile Neutronengift Sm-149 gebildet worden, das bei einem (n,γ) -Querschnitt für thermische Neutronen von 41000 barn im thermischen HFR während der Vorbestrahlungsphase über 25 Tage bei einer Stablängenleistung von 45 kW/m abgebrannt werden sollte. In der transienten Schlussphase wurden Stablängenleistungen bis zu 75 kW/m erreicht. Die Stäbe blieben unbeschädigt. Es wurden keine zusätzlichen Hüllverformungen und Aufweitungen in der transienten Schlussphase beobachtet. Die Bestrahlung musste im November 1993 beendet werden. Zerstörende Nachuntersuchungen wurden nicht mehr durchgeführt.

Das seit 1979 laufende Bestrahlungsprogramm zum Verhalten von Schnellbrüterbrennstäben bei Betriebstransienten musste nach über 15-jährigen erfolgreichen Untersuchungen durch politische Entscheidungen eingestellt werden.

1.10.12 Folgerungen aus den Betriebstransienten-Versuchen

Jedem Einzelexperiment dieser Betriebstransienten-Versuche lag ein klares Ziel zugrunde, das bei geeigneter Auslegung und optimierten Bestrahlungsbedingungen zu gesicherten Aussagen über das Leistungszyklieverhalten von Mischoxidbrennstäben in schnellen Reaktoren geführt hätte. Die Bestrahlungen in der Pool-Side-Facility des thermischen HFR in Petten, aber auch im gehärteten Neutronenfluss des BR2 in Mol haben jedoch nur zu bedingt aussagefähigen Ergebnissen geführt. Der Grund lag in der Schiefast und im besonderen Maße in der starken radialen Neutronenflussabsenkung, die je nach dem verwendeten Rechenmodell mit 50 %-iger oder stärkerer Absenkung im Brennstoffzentrum gegenüber dem Fluss an der Brennstoffoberfläche angegeben wurde. Die daraus berechneten Stablängenleistungen und Zentraltemperaturen wichen stark von denen ab, die aus der Gefügebeurteilung der Stäbe abgeschätzt wurden. Mehrere Stäbe waren in der transienten Phase nicht geschmolzen. Alle

Brennstäbe blieben intakt. Die diametrale Hüllrohrdehnung lag in allen Fällen unter 0,2 %. In einigen Anfahrversuchen wurde ein Bruch von Brennstofftabletten bei hoher Rampengeschwindigkeit beobachtet, der bei einer vorangehenden isothermen Konditionierung hätte wahrscheinlich vermieden werden können. Im Falle des Brennstoffschmelzens im zentralkanalnahen Bereich der Stäbe hatte sich unter Einbeziehung von Brennstoffporen eine Kaverne gebildet, auf deren Oberfläche sich eine örtlich stabile Brennstoffschmelze befand, die Integrität der Stäbe aber in keiner Weise beeinflusste. Es wäre ratsam gewesen, wenn die Experimente zum transienten Verhalten von Brennstäben in schnellen Reaktoren auch in schnellen Flüssen entsprechender Versuchseinrichtungen durchgeführt worden wären.

Literatur zu Transientenexperimenten im Leistungszyklrierbetrieb

- * [1] H. Plitz, A. Languille, G. Linekar, R. Moss, B. Steinmetz, New experiments to assess fuel pin transient operation, Proc. Current Status and Innovations Leading to Promising Plants, Kyoto/Japan, 1991, vol. 1, p. 6.5-1
- [2] G. Patzer, Bestrahlungsserie DUELL I im Transientenprogramm, Interatom, Techn. Ber. Nr. 54.06505.8 (1984)
- [3] D. Freund, D. Geithoff, Die Untersuchung des Anfahrverhaltens von Schnellbrüterbrennstäben im Bestrahlungsexperiment DUELL II, Bericht KFK 4403 (1988)
- [4] F. Geier, G. Patzer, Bestrahlungsexperiment KAKADU I-21/22 im Transientenprogramm: Bericht über die im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführten Nachuntersuchungen, Interatom, Techn. Ber. Nr. 54.07319.9 (1987)
- [5] G. Patzer, Das Verhalten von Schnellbrüterbrennstäben bei Leistungsrampen in den Bestrahlungsexperimenten KAKADU II-23 bis -26, Interatom, Techn. Ber. Nr. 54.08011.7 (1990)
- [6] W. Dienst, I. Müller-Lyda, H. Steiner, Cladding strain due to power cycles on FBR test fuel pins: Corroborating results and alternatives, J. Nucl. Mater. 119(1983)141
- [7] D. Freund, Das Bestrahlungsexperiment Mol-18/1A1 des SNR-Betriebstransientenprogramms, Bericht KFK 3944 (1985)
- [8] G. Patzer, F. Geier, Bestrahlungsexperiment Mol 18/A2 im Transientenprogramm, Interatom, Techn. Ber. Nr. 54.07492.2 (1988)
- [9] D. Freund, O. Jacobi, Das transiente Überlast-Experiment Mol-18/B3, Jahrestagung Kerntechnik 92, Karlsruhe, 1992, KTG, S. 333

- [10] O. Götzmann, Report on HFR power cycling experiment MEDINA/POCY 02, Bericht KFK 5217 (1993)
- [11] B. Steinmetz, Auswertung und modelltheoretische Analyse der Transientenexperimente RELIEF-10, -11 und -12, Siemens, Techn. Ber. Nr. KWU BT7/93/038 (1993)
- [12] B. Steinmetz, L. Debarberis, R.L. Moss, H. Plitz, LMFBR fuel pin test irradiation RELIEF: Fuel pellet stack and cladding length changes during operational transients, Jahrestagung Kerntechnik 94, Stuttgart, 1994, KTG, S. 363
- *[13] D. Freund, D. Geithoff, H. Steiner, Evaluation of the power-to-melt experiments POTOM, J. Nucl. Mater. 204(1993)228
- [14] H. Kleykamp, Phase equilibria in the $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ system under a temperature gradient, J. Nucl. Mater. 294(2001)8

1.11 Lokale Kühlungsstörungen

Experimente zu lokalen Kühlungsstörungen in natriumgekühlten schnellen Reaktoren wurden in einem gemeinsamen Mol-7C-Programm des Forschungszentrums Karlsruhe und des Studiecentrums voor Kernenergie/Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (SCK/CEN) Mol im Jahr 1974 vereinbart. Im Mittelpunkt des Interesses standen das Verhalten eines Brennstabbandels nach einer lokalen Blockade der Na-Kühlung und eine mögliche Ausbreitung lokaler Brennstabschäden auf benachbarte Brennstäbe [1]. Die Simulation von Blockaden wurde seit dem Jahr 1977 durch Bestrahlungen im Cd-abgeschirmten in-pile Na-Loop des Reaktors BR2 in Mol/Belgien an Bündeln mit bis zu 30 Brennstäben und einem Vorabbrand bis zu 10% bei maximalen Stablängenleistungen bis zu 40 kW/m durchgeführt (Tab. 1.11.1). Die Mischoxid-Brennstäbe für die Versuche 4, 5 und 6 waren im Karlsruher Reaktor KNK II/1 vorbestrahlt worden. Die Kühlungsstörungen wurden durch Blockaden mit etwa 40 % Porosität zwischen den Einzelstäben in unterschiedlicher Stärke erzeugt. Hierzu wurden zunächst Stahlkugeln (Versuche 1 und 2), später chrombeschichtete Kugeln aus angereichertem UO_2 (Versuche 3 bis 7) mit 0,5 mm Durchmesser in einem Stahlnetz auf zentraler Position oder am Rand des Bündels positioniert. Die Ziele der Versuche waren der Erkenntnisgewinn über den zeitlichen Verlauf lokaler Kühlungsstörungen in Abhängigkeit von Bündelgeometrie, Blockadematerial und Blockadeleistung sowie über das Langzeitverhalten des geschädigten Stabbandels. Der anfängliche Bereich der Blockaden im Bündel betrug in der axialen Richtung 40 mm und in der radialen Richtung etwa 25 mm. Die transiente Bestrahlung begann durch langsame Steigerung der Leistung um 5 bis 10 % pro Stunde, ihr schloss sich eine stationäre Vorbestrahlungsphase an [2]. Die als LOF geführte Testphase der Experimente war durch eine weitere Reduzierung der Na-Kühlung in der Blockade bis zu deren vollständigen Unterbrechung (Dryout) gekennzeichnet (Blockadebeginn).

Die Auswertung der Mol-7C/1- und /2-Experimente ergab bereits, dass ein sich langsam entwickelnder Stabschaden unmittelbar nach dem Dry-out des Natriums bei etwa 1100 °C auftrat und später Brennstoffschmelzen erreicht wurde. Die Stäbe der inneren und der mittleren Reihe wurden beschädigt. Die Stabschäden im zweiten Versuch waren geringer, was auf einen niedrigeren Vorinnendruck des Füllgases zurückgeführt wird [2]. In den Experimenten 4 bis 7 der Mol-7C-Serie wurde eine ausgedehnte Schmelzkaverne von etwa 25 mm Durchmesser beobachtet, die von einer dichten $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Schicht umgeben war. Die Pu-

Konzentration lag wegen der Vermischung zwischen der des Brennstoffs und des UO_2 -Blockadematerials. Die Kaverne befand sich nicht in allen Fällen konzentrisch im Bündel (Experimente 3 und 5), sondern hatte sich einseitig bis zum inneren Bündelrohr verlagert, das lokal aufgeschmolzen war (Experimente 4 und 6). Es ist wahrscheinlich, dass eine Kaverne insbesondere bei höherem Vorabbrand wegen einer instabilen Temperaturverteilung nicht im Bündelzentrum entsteht und wegen des stärkeren Drucks der flüchtigen (Cs, Cd, I) und gasförmigen (Kr, Xe) Spaltprodukte eine exzentrische Lage im Bündel einnimmt, s. Tab. 1.11.1 [2,3,5].

Detaillierte Nachuntersuchungen zum Materialverhalten der Brennstäbe wurden durch Röntgenmikroanalyse und Röntgenbeugung an den Experimenten Mol-7C/5 und /6 durchgeführt. Letzteres zeichnet sich durch eine extrem große Kaverne in axialer Richtung aus [4,6].

Im Blockadeexperiment Mol-7C/5 ist die leere Schmelzkaverne nach der Erstarrung von einer dichten, 1,0 bis 1,5 mm dicken Brennstoffkruste der Zusammensetzung $\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2}\text{O}_{2-x}$ umgeben, s. Abb. 1.11.1. Der niedrige PuO_2 -Anteil in der Kruste folgt aus der innigen Vermischung der Brennstoffschmelze der Zusammensetzung $\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{O}_2$ mit den ebenfalls geschmolzenen UO_2 -Kugeln mit etwa 4 mm Durchmesser, die die Blockade gebildet haben. Die äußere Oberfläche der Kruste steht in unmittelbarem Kontakt mit den erstarrten Hüll- und Strukturmaterialien, mit den 0,2 mm dicken Fäden des Stahlnetzes und mit den unbeschädigten, mit einer 10 μm dicken Cr-Schicht versehenen UO_2 -Kugeln. Die Kaverne war stabil während der Endphase des Versuchs und hatte einen erhöhten Innendruck, der durch die Stahl-, Brennstoff- und Spaltprodukt-Partialdrucke verursacht wird. Besondere Aufmerksamkeit verdienen Cs und andere flüchtige Spaltprodukte (z.B. Cd) mit sehr hohen Dampfdrücken im Gleichgewicht mit ihren kondensierten Phasen. Spuren dieser Spaltprodukte und die ϵ -Ru(Mo,Tc,Rh,Pd)-Ausscheidungen, die auch Fe und Ni und bis zu 26 % Cr gelöst haben, werden an der inneren Oberfläche der Kruste nachgewiesen. Die hohe Cr-Konzentration ist ein Beweis für die Existenz als Dampf in der Kaverne und als gelöste Komponente in der ϵ -Phase; durch die Lösung in dieser Phase wird der Cr-Partialdruck erniedrigt. Die Zusammensetzung der ϵ -Phase und die Gitterkonstante des Brennstoffs in der Form $\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2}\text{O}_{2-x}$ ergeben eine EOL Stöchiometrie $\text{O}/(\text{U}+\text{Pu}) = 1,93$ des Brennstoffs, der im Gleichgewicht mit dem gebildeten $\text{Na}_3(\text{U,Pu})\text{O}_4$ steht. Die chemischen Analysen erlauben Abschätzungen zur räumlichen Temperaturverteilung und zu den maximalen Dampfdrücken.

(1) Die Kaverne hatte eine Temperatur, die im temporären Temperaturmaximum höher als der Siedepunkt des austenitischen Stahls ($T_b = 2790 \text{ °C}$) ist. (2) Die zunächst geschmolzene Brennstoffkruste stellt eine Druckbarriere insbesondere für Cs, I und Cd mit Partialdrücken im kbar-Bereich im Gleichgewicht mit den kondensierten Phasen dar. (3) Der geschmolzene Stahl (Solidustemperatur 1433 °C) an der äußeren Oberfläche der erstarrten Kruste hatte eine maximale Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur von Cr ($T_m = 1863 \text{ °C}$). (4) Der unstrukturierte Brennstoff in den teilweise beschädigten Brennstäben der inneren Reihe des Bündels blieb sogar innerhalb der Blockade von der Temperaturtransiente unbeeinflusst [4].

Im Blockadeexperiment Mol-7C/6 wurden die lokalen Kühlungsstörungen durch Cr-beschichtete UO_2 -Kugeln mit 0,42 mm Durchmesser zwischen den bis zu 10,6 % Abbrand vorbestrahlten Mischoxidbrennstäben simuliert. Im Bereich der entstandenen, exzentrisch gelagerten Schmelzkaverne mit einem Durchmesser von 40 mm ergab sich durch Röntgenmikroanalyse und Röntgenbeugung folgender Befund: Die Kaverne wird von einer nicht zusammenhängenden 0,1 mm dicken Brennstoffkruste der Zusammensetzung $\text{U}_{0,65}\text{Pu}_{0,25}\text{M}_{0,10}\text{O}_{2-x}$ (M = Spaltprodukte und Hüllmaterial) umschlossen, die durch Mischung der Schmelze aus dem vorbestrahlten Brennstoff in der Ausgangszusammensetzung $\text{U}_{0,70}\text{Pu}_{0,30}\text{O}_2$ und aus UO_2 -Kugeln gebildet wurde. Die innere Oberfläche der Brennstoffkruste ist mit 23 % PuO_2 an Pu geringfügig angereichert, in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm des Systems UO_2 - PuO_2 , das eine niedrigere PuO_2 -Konzentration in der festen Phase gegenüber der flüssigen und gasförmigen Phasen im Kaverneninnern voraussagt. Die Konzentration der in diesem Bereich gelösten Spaltprodukte ergibt hier einen querschnittsgemittelten Abbrand von 10,3 %. Die Cr-Fe-Ausscheidungsichte ist hoch. Die metallischen Stahl-Spaltprodukt-Ausscheidungen am geschmolzenen Brennstoffrand weisen bis zu 50 % Fe und 36 % Cr an der Innenseite des Bündelrohres auf. Die Xe-Konzentration im Brennstabaußenbereich ($r/r_0 = 0,7$; r_0 ist der Brennstoffradius) der äußeren Brennstabreihe beträgt 0,2 % Xe; dieser Wert entspricht einer Xe-Freisetzung von 80 %. Die Brennstofftemperatur hat in diesem Bereich 1400 °C nicht überschritten. Die Morphologie der Cr-Beschichtung (unbeschädigt, angeschmolzen, abgeschmolzen) auf den UO_2 -Kugeln und die Konzentration der im UO_2 gelösten Fe-Cr-Ni-Komponenten liefern genaue Angaben über die räumliche Temperaturverteilung in dem Brennstoffbereich, der der Kaverne benachbart ist. Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen am Brennstoff ergibt sich ein $\text{O}/(\text{U}+\text{Pu})$ -Verhältnis am Ende der Transiente von 1,92. Der niedrige Wert beruht auf der Reaktion des Brennstoffs mit Na zu $\text{Na}_3(\text{U,Pu})\text{O}_4$ oder $\text{Na}(\text{U,Pu})\text{O}_3$. Die Maximaltemperatur im Kavernenbereich liegt über

3000 °C. Die Transiente ist kürzer und der Schadensfortschritt ist schneller als im Experiment Mol-7C/5. Die starken Inhomogenitäten im Bereich des teilweise geschmolzenen Bündelrohrs weisen darauf hin, dass die Temperaturen hier nur für sehr kurze Zeit Werte über 1433 °C (Randeutektikum des Systems UO₂-austenitischer Stahl) erreicht hatten [6]. An diesen Ergebnissen zeigt sich deutlich, dass eine Kombination von lokalen chemischen Analysen, Phasengleichgewichten und der Kenntnis von invarianten Punkten zu einer genauen örtlichen Temperaturverteilung im Brennstab führen können.

Die Bestrahlungsexperimente der Mol-7C-Serie wurden im Jahr 1989 beendet, ein ausführlicher Abschlussbericht über die Auswertungen wurde im Jahr 1998 veröffentlicht [7].

Literatur zu lokalen Kühlungsstörungen

- [1] W. Kramer, K. Schleisiek, L. Schmidt, G. Vanmassenhove, A. Verwimp, An in-pile sodium loop for investigation of local cooling disturbances in LFMBR's, Nucl. Eng. Design 43(1977)343
- [2] W. Kramer, K. Schleisiek, L. Schmidt, G. Vanmassenhove, A. Verwimp, In-pile experiments Mol-7C related to pin-to-pin failure propagation, Proc. Fast Reactor Safety Technol. Conf., Seattle/USA, 1979, ANS, vol. 1, p. 473
- [3] K. Schleisiek, J. Aberle, I. Schmuck, L. Schmidt, P. Weimar, A. Verwimp, Experimental investigation of role of burn-up for local fault propagation in LMR fuel assemblies, J. Nucl. Sci. Technol. 31(1994)1011
- [4] K. Schleisiek, U. Bungeroth, H. Kleykamp, W. Maschek, Analysis of Mol-7C in-pile blockage experiments with an extended SIMMER-II program, Proc. Int. Topical Meeting Adv. Reactor Safety, Pittsburgh/USA, 1994, ANS, p. 760
- [5] K. Schleisiek, J. Aberle, S. Jacobi, A. Rahn, L. Schmidt, G. Vanmassenhove, A. Verwimp, The in-pile local blockage experiments Mol-7C/6 and /7 results and preliminary interpretation, Nucl. Technol. 99(1992)289
- [6] H. Kleykamp, H.D. Gottschalg, Nachuntersuchungen am Blockadeexperiment Mol-7C/6, Forschungszentrum Karlsruhe, PSF-Ber. 3207 (1995)
- * [7] K. Schleisiek, J. Aberle, C. Homann, I. Schmuck, W. Maschek, A. Rahn, O. Romer, L. Schmidt, L. Borms, A. Verwimp, The Mol-7C in-pile local blockage experiments: main results, conclusions and extrapolation to reactor conditions, Nucl. Sci. Eng. 128(1998)93

Tab. 1.11.1. Versuchsmatrix der Mol-7C-Bündelexperimente [2, 3, 5].

Mol-7C-Versuch	1 und 2	3	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7
Zahl der Brennstäbe	30	30	30	30	30	19
Stabdurchmesser (mm)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	7,6
Stablänge (mm)	800	800	1575	1575	1575	1562
Brennstofflänge (mm)	400	400	600	600	600	600
Brennstoff	UO ₂	UO ₂	MO ₂ ^b	MO ₂ ^b	MO ₂ ^b	MO ₂ ^b
Hüllmaterial, Stahl	1.4970	1.4970	1.4981	1.4970	1.4970	1.4970
Max. Vorabbrand (%)	0,3	0,3	5,0	1,7	10,6	0
Blockadematerial, Kugeln	Stahl	²³⁵ UO ₂				
Lage der Blockade im Bündel	Zentrum	Zentrum	Zentrum	Zentrum	Zentrum	Rand
Schmelzen der Hülle nach						
Na-Siedebeginn (s)	5 u. 3,4	4,1	4,0	909	4,3	2580

^a Neue Bündelassembly aus vorbestrahlten KNK II/1-Brennelementen.

^b M=U_{0,70}Pu_{0,30}.

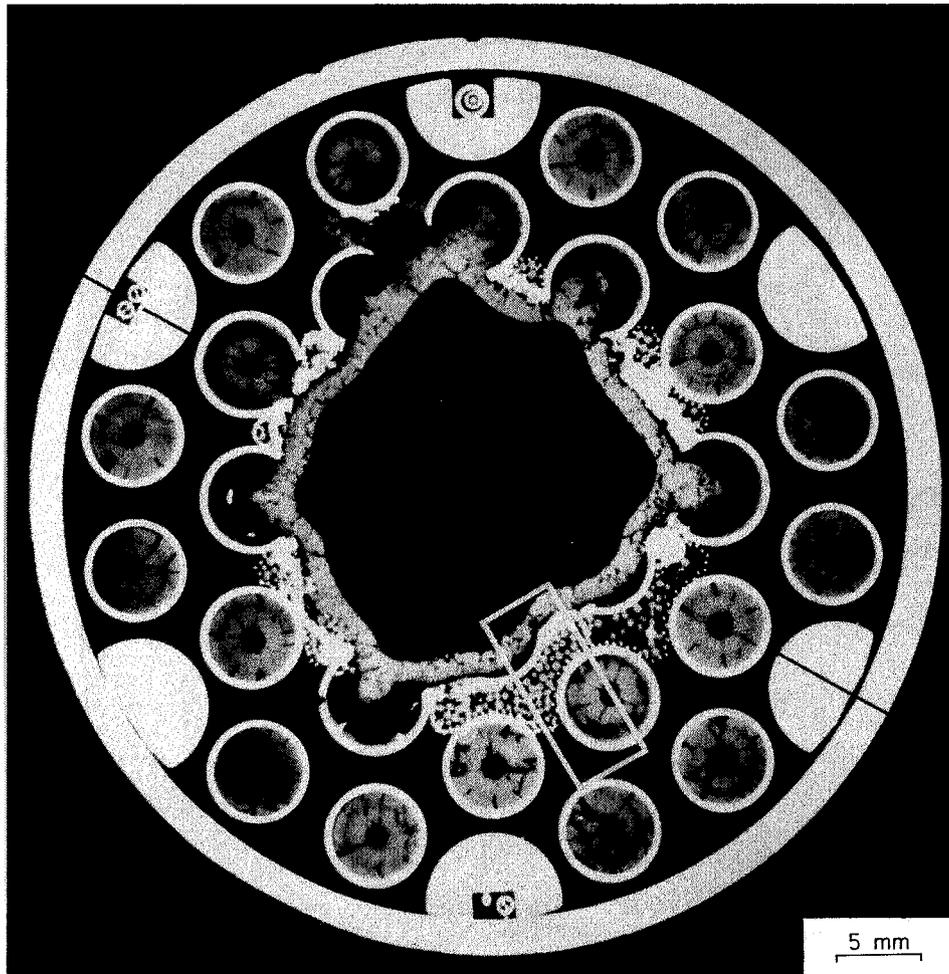


Abb. 1.11.1. Lichtoptisches Gefüge eines Bündelquerschnitts aus dem Blockadeexperiment Mol-7C/5 in der Position des Maximums der Schmelzkaverne.

1.12 Schwere Reaktorstörfälle

Das CABRI-Projekt ist ein in-pile Versuchsprogramm zur Untersuchung schwerer Reaktorstörfälle in schnellen natriumgekühlten Reaktoren und wurde von den Partnern CEA und Forschungszentrum Karlsruhe durch eine vertragliche Vereinbarung im Jahr 1973 begonnen. Forschungseinrichtungen anderer Nationen schlossen sich diesem Projekt später an, wodurch auf den Gebieten des Kühlmittelverlusts (LOF) und der transienten Überlast (TOP) in diesen Reaktoren allen Teilnehmern eine internationale Zusammenarbeit ermöglicht werden konnte. Die Bestrahlungsexperimente an den Einzelstäben begannen 1977 nach der ersten Kritikalität des thermischen CABRI-Reaktors in Cadarache / Frankreich und wurden 1987 mit insgesamt 32 Tests beendet [1,2]. Die Auswertungen erstreckten sich in diesem später genannten CABRI 1-Programm bis in das Jahr 1990. Ihm folgte bereits ab 1987 das vertraglich vereinbarte CABRI 2-Programm mit realistischeren Testparametern [2,3].

Dem CABRI 1-Testprogramm lagen folgende drei Parameter zugrunde:

1. Frische Brennstäbe und im Phenix- oder PFR-Reaktor stationär vorbestrahlte Brennstäbe mit 1% (Serie I), 3% (Serie G) und 5% Abbrand (Serie H).
2. Art der Störung: Transient-Overpower (TOP, Serie A) oder Loss-of-Flow (LOF) oder eine Kombination beider Störungen (TOP + LOF = TUCOP, Transient-Undercooled-Overpower, Serie B).
3. Maximaler Energieeintrag in die Stäbe bis zu 2 kJ/g Brennstoff mit einer sehr hohen, für Reaktoren eher unwahrscheinlich schnellen Leistungstransiente in der Größenordnung 10^5 K/s, einer Energieeintragsrate ≤ 20 J/(g·ms), einer Einleitungsphase und Erreichen des Maximalwerts der transienten Leistung innerhalb 100 ms nach Beginn und einer gesamten Dauer der Transiente von 900 ms [4].

Die von CEA hergestellten Brennstoffe der Transientenserien I und H hatten eine Zusammensetzung $U_{0,845}Pu_{0,155}O_{1,98}$ mit 78% Pu-239/Pu-tot und U-nat, 6-8 μ m Korngröße und eine Brennstoffdichte von 92,5% th.D. Die Stäbe hatten eine Schmierdichte von etwa 87% th.D. und eine Hülle aus AISI 316-Stahl, 15-20 % kaltverformt, mit 7,6 mm Durchmesser und 0,5 mm Hüllstärke. Der Brennstoffsäule mit 750 mm Länge schlossen sich an beiden Enden UO_2 -Brutstoffbereiche an. Die Stäbe waren in 2 mm Abstand von einem beschichteten Niob-Schutzrohr innerhalb des Natrium-Loops umgeben. Der Brennstoff für die nicht vorbestrahlte Transientenserie bestand aus angereichertem UO_2 mit 12% U-235 für das Experiment A1 und

20% U-235 für A1R, A2 und B4 sowie weitere nicht im Forschungszentrum nachuntersuchte Experimente. Alle transienten Experimente auf der Zentralposition des Reaktors begannen mit einer wenige Minuten dauernden stationären Vorbestrahlung bei einer maximalen Stablängenleistung von 45 - 50 kW/m; die Brennstoffzentraltemperatur wurde zu etwa 2000 °C ermittelt. Die Energieaufnahme der Stäbe während der Transiente wurde über einen Kopplungsfaktor zwischen der Reaktorleistung und der Stablängenleistung berechnet. Eine Aufnahme von 1000 J/g MO₂ (M = U + Pu) erhöhte die Temperatur unter adiabatischen Bedingungen auf etwa 2950 °C. Nach 500 J/g MO₂ Energieaufnahme betrug die Endtemperatur etwa 2580 °C.

Die Solidustemperatur des U_{0,845}Pu_{0,155}O₂-Mischoxids liegt bei 2760 °C. UO₂ bildet mit AISI 316-Stahl ein Randeutektikum bei >99,98 mol % Stahl und einer eutektischen Temperatur von 1433 °C. Die Löslichkeit der Stahlkomponenten (vorwiegend Cr) in flüssigem UO₂ beträgt etwa 4 mol % Stahl bei 3000 °C, die Löslichkeit von U im Stahl liegt im Bereich bis zu 14 mol % U bei 3000 °C. Die Stahl-U(O)-Schmelze zersetzt sich bei etwa 3200 °C in flüssiges UO₂ und eine Gasphase. Reines Cr hat einen Schmelzpunkt von 1863 °C; der Siedepunkt liegt bereits bei 2670 °C [6]. Den höchsten Dampfdruck aller kondensierten Spaltprodukte besitzt das in geringer Ausbeute gebildete Cadmium, das bei 767 °C siedet und bei höheren Temperaturen, z.B. 1863 °C, einen Dampfdruck von über 100 bar erreicht.

Die Sicherheitsaspekte und die Validierung von Rechenmodellen bei schweren Störfällen schneller natriumgekühlter Reaktoren standen im Vordergrund der CABRI 1-Experimentserie. Im folgenden Abschnitt sollen jedoch nur die materialspezifischen Gesichtspunkte der im Forschungszentrum Karlsruhe zerstörend untersuchten Brennstäbe zusammengefasst werden (s. Tab. 1.12.1.) [5]. Wegen der instabilen Brennstabkonfiguration infolge lokaler Überhitzungen im Verlauf der Einleitungsphase der Transienten wurden bei genügend hohem Energieeintrag der flüssig gewordene Brennstoff einschließlich der Spaltprodukte sowie die geschmolzene Hülle wegen des hohen Druckaufbaus aus dem zentralen Bereich der Brennstäbe in die axialen Richtungen ejiziert. Es folgte dann eine radiale Ausbreitung weiterer geschmolzener Bereiche bis zum Nb-Schutzrohr. Nach dem Ende der Transiente trat während der Abkühlphase eine sukzessive Erstarrung von Brennstoff, Hülle und Natrium sowie Teilen des Schutzrohrs ein, bis am Schluss des Vorgangs ein mehrphasiges Gefüge aus diesen Brennstab- und Loop-Komponenten vorlag. Die in diesem Zeitpunkt entstandenen Anteile und die Zusammensetzung der gebildeten Phasen können nur durch Metallographie und lokale Elementanalyse mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden, sie sind

zusammen mit den Phasengleichgewichten eine wertvolle Hilfe für die Ermittlung der zeitlichen und räumlichen Temperaturverteilung im Brennstab.

Die hexagonale Spaltproduktphase ϵ -Ru(Mo,Tc,Rh,Pd), die bei stationärem Abbrand entsteht und oberhalb 2000 °C schmilzt, bildet während der Transiente mit dem flüssigen Hüllmaterial eine Legierung. Die gemessenen Konzentrationen bis zu 8% Ru sind für die Bereiche hoher Radioaktivität in den β - γ -Autoradiographien verantwortlich. Bei sehr hohem Energieeintrag > 1000 J/g MO_2 reagiert das Nb-Schutzrohr mit den anderen metallischen Ausscheidungen zu einer weiteren Schmelzphase, die beim Abkühlen bis etwa 1600 °C mehrphasig erstarrt. Die kleinen metallischen Phasen im Brennstoff sind reich an Cr mit Werten bis zu 47 %. Während der Transiente wird aus dem Hüllmaterial vorzugsweise Cr verdampft, das sich in der Re-kondensationsphase in Form von kleinen Ausscheidungen niederschlägt. Ferner wird bevorzugt Cr in flüssigem UO_2 gelöst und scheidet sich aus dem Brennstoff während der Abkühlphase in sehr kleinen Einschlüssen mit einem Durchmesser $< 2\mu\text{m}$ wieder aus [6].

Bei der Auswertung von Experimenten, die unter einem Temperaturgradienten stattgefunden haben, wird häufig, so auch bei den CABRI-Versuchen, nach einem Zweiphasengebiet des $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ zwischen dem Solidusbereich bei den niedrigeren und dem Liquidusbereich bei den höheren Temperaturen gesucht. Dieses Gebiet existiert unter einem Temperaturgradienten im Gleichgewicht jedoch nicht. Die Bedingung gleicher Aktivität an der gemeinsamen Phasengrenze beider Phasen wird von der Thermodynamik durch einen Konzentrationssprung von UO_2 und PuO_2 geregelt, der bei der Gesamtkonzentration des eingesetzten CABRI-Brennstoffs von $\text{U}_{0,845}\text{Pu}_{0,155}\text{O}_{1,98}$ einer 2775 °C-Isotherme entspricht. Sie ist in der α -Autoradiographie wegen der lokal niedrigeren Pu-Konzentration auf der festen Brennstoffseite gut sichtbar, jedoch nicht in den lichtoptischen oder elektronenoptischen Gefügebildern [7]. Die Zeit während der TOP- und TUCOP-Transienten einschließlich ihrer Auslaufphasen ist für die vollständige Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts des Brennstoffs möglicherweise nicht ausreichend. Die eingefrorene Schmelze besteht aus sehr kleinen Pu-ärmeren und Pu-reicheren Kristalliten gemäß dem UO_2 - PuO_2 -Phasendiagramm, die mikroskopisch nicht aufgelöst werden können, deren Gesamtzusammensetzung aber der Ausgangskonzentration entspricht [7]. Die Nd-Konzentration im ejierten Brennstoff gibt wegen der axialen Abbrandabhängigkeit der Brennstäbe Auskunft über die ursprüngliche axiale Lage im Brennstab.

Nicht vorbestrahlte UO₂-Brennstäbe

Wie sich aus den Nachuntersuchungen des Transientenexperiments A1R mit nicht vorbestrahlten Brennstäben mit einer maximalen Energieaufnahme von 530 J/g ergibt, ist der UO₂-Brennstoff leicht überstöchiometrisch wegen der nach der Bestrahlung gemessenen stetigen radialen Konzentrationszunahme des Sauerstoffs in Richtung zum Zentralkanal. Die fehlende U-Konzentrationsstufe, die im Brennstoff am Fest-Flüssig-Übergang auftreten muss, weist auf die Abwesenheit eines Brennstoffschmelzens hin. Trotz der anfänglich hohen Aufheizgeschwindigkeit und starken thermischen Ausdehnung bleiben Brennstoff und Hülle stabil und unversehrt.

Wie das geätzte Gefüge des Brennstabs aus dem Experiment A2 mit einer Energieaufnahme von 990 J/g zeigt, liegt die 2847 °C Schmelzgrenze (Schmelzpunkt von stöchiometrischem UO₂) im Stablängenleistungsmaximum bei $r/r_0 = 0,96$ und im unteren Stabbereich bei etwa $r/r_0 = 0,90$ (r_0 ist der Brennstoffradius). Aus den TOP-Experimenten an nicht vorbestrahlten Brennstäben kann gefolgert werden, dass bis zu einer Energieaufnahme von etwa 1000 J/g kein Stabschaden auftritt. Im kombinierten TOP-LOF-Experiment B4 mit einer Energieaufnahme von 980 J/g treten Hüllschmelzen und ein starker chemischer Angriff auf das Nb-Schutzrohr ein. Während der Abkühlphase bilden sich Nb(Fe,Cr)-Primärausscheidungen in einer (Nb,Cr)_{≈3}·(Fe,Ni)₂ - Matrix, das Eutektikum liegt bei etwa 1600 °C. Ferner werden metallische U-Fe-Ni-Phasen als Folge des Sauerstoff-Gettereffekts von Nb, der das Sauerstoff-Potential stark herabsetzt, und durch gekoppelte Reduktion des UO₂ gemäß der Reaktion $\epsilon\text{-Fe-Ni} + \text{UO}_{2-x} = \epsilon\text{-U-Fe-Ni} + \text{U}_{1-\epsilon}\text{O}_{2-x}$, $\epsilon \ll 1$, beobachtet.

Vorbestrahlte (U,Pu)O₂-Brennstäbe

Bei gleichem Energieeintrag ist das Verhalten der bis zu 1 % Vorabbrand bestrahlten Stäbe der I-Serie mit dem Verhalten der bis zu 5 % Vorabbrand bestrahlten Stäbe der H-Serie nicht vergleichbar. Die Hüllrohre der Brennstäbe, die im RIG3 für die H-Experimente bis zu einem Abbrand von 5 % vorbestrahlt wurden, waren bei der Fertigung einer ungeeigneten thermomechanischen Behandlung unterworfen worden. Hohe Schwellraten der Hülle unter Bestrahlung waren die Folge, die zu einem breiten Heißspalt zwischen Brennstoff und Hülle führten mit der Folge einer niedrigeren Wärmedurchgangszahl und einer höheren Brennstofftemperatur und Spaltgasfreisetzung. Diese Effekte wurden in den Modellen nicht beachtet.

Nachrechnungen ergaben später in der Tat eine etwa 300 Grad heißere Brennstofftemperatur als in der Auslegung berechnet wurde. Im TOP-Experiment AI1 mit einer Energieaufnahme von 620 J/g ist die 2775 °C-Isotherme aus dem Gefüge nicht eindeutig erkennbar. Der diskontinuierliche Konzentrationsabfall des Spaltprodukts Xenon auf Null weist aber auf ein Brennstoffschmelzen bei $r/r_0 \leq 0,75$ im Stabbereich maximaler Leistung hin (Abb. 1.12.1), während die Schmelzgrenze im unteren Drittel der Brennstoffsäule wegen der geringeren Leistung bei $r/r_0 \approx 0,5$ liegt. Der experimentell bestimmte Schmelzbereich der Brennstoffsäule ist größer als der mit verschiedenen Rechencodes berechnete Bereich. Auch die integrale Xe-Freisetzung in verschiedenen radialen Schnittlagen des Stabes zeigt, dass die gemessenen Werte mit 47 bis 58 % Xe-frei / Xe-gesamt etwas höher liegen als die mit unterschiedlichen Modellen berechneten Werte [8]. Das LOF-Experiment BI1 wies trotz des niedrigen Energieeintrags einen Hüllschaden auf, der zumindest teilweise auf die sehr starke mechanische Brennstoff-Hülle-Wechselwirkung zurückzuführen ist, da die unstrukturierter Brennstoffaußenzone zu Beginn der Transiente noch nicht plastisch war.

Der TOP-Versuch AH3 mit 1300 J/g MO_2 und der TUCOP-Versuch BH3 mit 1080 J/g MO_2 Energieeintrag in den mit 5 % Abbrand vorbestrahlten Brennstäben führen zu einem vollständigen Brennstoffaustrag aus der Stabmitte und einer Brennstoffblockade im Brutstoffbereich an den Stabenden. Während aus dem geschmolzenen $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ das Spaltprodukt Xe und die Cs-Oxoverbindungen vollständig freigesetzt werden, kann das im Brennstoff gelöste Cs in einer Konzentration bis zu 0,10% durch XMA nachgewiesen werden. Laborversuche hatten ergeben, dass die maximale Löslichkeit von Cs in UO_2 bei 2000 °C 0,07% beträgt. Das Niob-Schutzrohr reagiert mit der geschmolzenen Hülle und einer sich daraus ergebenden Hüllkanalblockade unter Bildung von bcc $\text{Nb}(\text{Fe,Cr,Ni})$ und einer hcp Laves-Phase $(\text{Nb,Cr})\cdot(\text{Fe,Ni})_2$. Der Übergang von geschmolzener zu nicht geschmolzener Hülle im Stab ist klar erkennbar. Die kleinen Cr-reichen metallischen Phasen im Brennstoff stellen Wiederausscheidungen und Niederschläge aus der Gasphase während der Abkühlung dar. Aus der Gitterkonstante des rekondensierten $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ wird das $\text{O}/(\text{U+Pu})$ -Verhältnis zu 1,96 ermittelt. Bei dieser Zusammensetzung tritt kongruentes Sieden des Brennstoffs auf.

Aus der chemischen Zusammensetzung, der Kristallstruktur und den Schmelztemperaturen des spaltproduktthaltigen Brennstoffs und der gebildeten Phasen lassen sich das räumliche und zeitliche Schmelz- und Abkühlverhalten nachvollziehen. Die experimentellen Ergebnisse aus den zerstörenden Nachuntersuchungen liefern verlässliche Aussagen über die axiale Aus-

dehnung der Brennstoffsäule und über Angaben zu deren radialer linearer Masse- und Dichteabhängigkeit sowie über die radiale Zusammensetzung und Verteilung des Brennstoffs zur Berechnung der Selbstabschirmung.

Fuel-Disruption-Experimente im Reaktor EBR II

Im Rahmen von Fuel-Disruption-Experimenten wurden Brennstäbe mit $U_{0,75}Pu_{0,25}O_2$ -Brennstoff, 65 % U-235/U-gesamt, 91-92 % theor. Dichte im Reaktor EBR II bei einer Stablängenleistung 29-34 kW/m bis zu einem Abbrand von 5 % vorbestrahlt. Brennstababschnitte mit einer einzelnen intakten Tablette wurden daraufhin im Annular Core Pulse Reactor (ACPR) der Sandia National Laboratories (SNL) bei Simulation eines Kühlmittelverlusts (LOF) unter jeweils zwei bis drei Überlasttransienten zu je 10 ms Dauer über eine Zeitspanne bis zu 3 s bestrahlt. Diese Transienten mit einem Energieeintrag von 1500 J/g Brennstoff und einer Aufheizrate von $2 \cdot 10^3$ K/s sind wesentlich milder als die im CABRI 1-Programm verwendeten. Eine höhere Brennstofftemperatur wurde durch eine kürzere Transientenfolge bis herunter zu 0,93 s erreicht. Die Brennstoffveränderung wurde mit einer Hochgeschwindigkeitskamera über Spiegel aufgenommen.

Es wurde eine starke Zunahme des freien Brennstoffschwellens bis zu 68 Vol. % bezogen auf den vorbestrahlten Brennstoff beobachtet, das hauptsächlich auf einer Korngrenzenaufweitung im Brennstoffaußenbereich und auf dem Schwellen durch Spaltgasblasen und Poren im inneren Brennstoffbereich der Tabletten beruht. Während der Vorbestrahlung wurden 76 % Xe und etwa 17 % Cs freigesetzt. Abb. 1.12.2 zeigt die Freisetzung ausgewählter Spaltprodukte (Cs, Nd, Ce, Xe, MoO_x und I) während der transienten Bestrahlung in Abhängigkeit von ihrer Stärke bzw. der Brennstoffoberflächentemperatur zwischen 2280 und 2430°C. Bei 3030°C wurde eine Fragmentierung der Tablette beobachtet. Um die Freisetzung der über den Brennstoffquerschnitt gemittelten Spaltprodukte während der Vorbestrahlung zu eliminieren, wurde die Freisetzung bei Transientenbeginn auf Null normiert. Jod stellt das Spaltprodukt mit der höchsten Freisetzungsrates dar, während Cs und Xe auch bei höheren Brennstofftemperaturen noch ein beträchtliches Potential für das Brennstoffschwellen und das Schäumen geschmolzenen Brennstoffs besitzen [9]. Diese Arbeiten wurden in den Jahren 1982 bis 1984 von der NRC der USA und dem PSB gefördert und im SNL und dem Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt.

Tab. 1.12.1. Eigenschaften der im Forschungszentrum Karlsruhe zerstörend nachuntersuchten CABRI 1-Brennstäbe

Bündel der Phenix-Vorbestrahlung, Nr.	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	3	3
Max. Vorabbrand (%)	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	5	5
Transienter Test, Nr.	A1 ^c	A1R ^d	A2 ^d	B4 ^d	A11	BI1	BI2	BI4	AH3	BH3			
Max. Energieaufnahme (J/g) ^a	400	530	990	980	620	0	1300	1000	1300	1080			
Kühlmittelverlust (LOF)	nein	nein	nein	ja	nein	ja	ja	ja	nein	ja	nein	nein	ja
Transiente Überlast (TOP)	ja	ja	ja	ja	ja	nein	ja						
Δt (TOP – LOF) (s) ^b	-	-	-	28,9	-	-	15,3	23,5	-	3			
Intakte Hülle	ja	ja	ja	nein	ja	nein							

^a des Brennstoffs in Brennstabmitte.

^b Zeitdifferenz zwischen transienter Überlast und Kühlmittelverlust.

^c UO₂ mit 12% U-235.

^d UO₂ mit 20% U-235.

Literatur zu schweren Reaktorstörfällen

- [1] B. Kuczera, G. Heusener, P. Roysl, D. Struwe, The CABRI experimental programme, Reaktortagung Düsseldorf, 1976, Tagungsbericht, S. 304
- [2] G. Heusener, C.B. Cowking, J. Dadillon, G. Kussmaul, J.C. Melis, F. Schmitz, D. Struwe, K. Takahashi, A. Tattegrain, The CABRI programmes – motivations and achievements, Proc. 1990 Int. Fast Reactor Safety Meeting, Snowbird / USA, 1990, ANS, vol. 2, p. 197
- [3] M. Haessler, D. Struwe, A.T.D. Butland, N. Nonaka, I. Sato, J. Papin, The CABRI 2 programme – overview on results, Proc. 1990 Int. Fast Reactor Safety Meeting, Snowbird / USA, 1990, ANS, vol. 2, p. 209
- * [4] D. Struwe, W. Pfrang, G. Kussmaul, K. Baumung, J. Wolff, H. Steiner, G. Heusener, Untersuchungen zum Ablauf kernzerstörender Unfälle in natriumgekühlten Reaktoren – Ergebnisse des CABRI 1 - Programms, KFK-Nachrichten 22(1990)103
- * [5] H. Kleykamp, P. Weimar, Fission product behaviour in FBR fuel pins under transient power conditions, Proc. Science and Technol. of Fast Reactor Safety, London, 1986, BNES, vol. 2, p. 321
- [6] H. Kleykamp, Phase equilibria in the UO_2 – austenitic steel system up to 3000 °C, J. Nucl. Mater. 247(1997)103
- [7] H. Kleykamp, Phase equilibria in the UO_2 - PuO_2 system under a temperature gradient, J. Nucl. Mater. 294(2001)8
- [8] J.R. Matthews, R.F. Cameron, J. Van Vliet, L. Vãth, F. Schmitz, F. Daguzan-Lemoine, H. Kleykamp, Modelling of the transient gas release in oxide FBR pins, Proc. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson / USA, 1986, ANS, p. 5-105
- * [9] G.L. Cano, G. Karsten, H. Kleykamp, G. Schumacher, Structure and composition changes in nuclear fuel in simulated loss-of-flow transients, J. Nucl. Mater. 127(1985)193

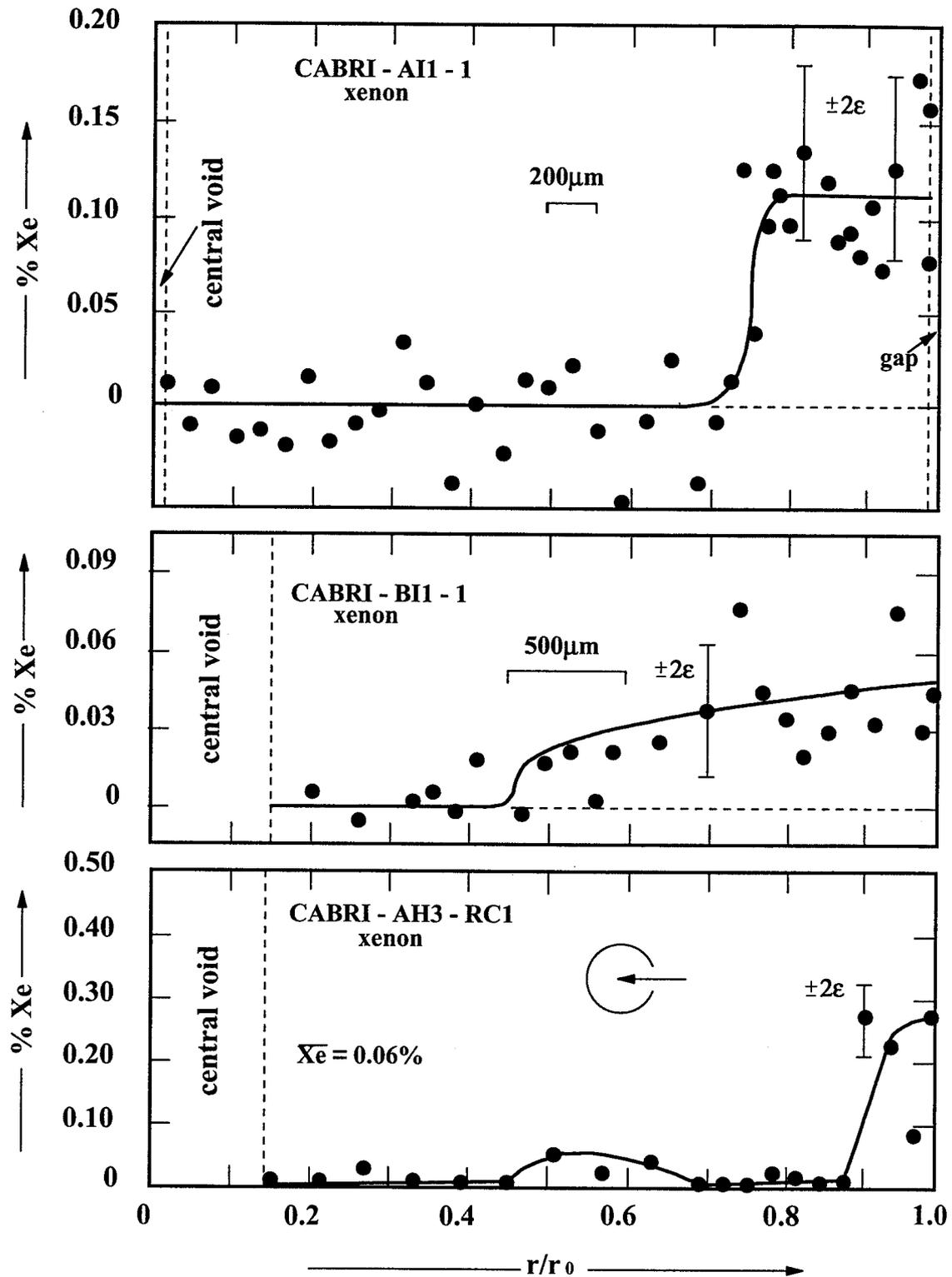


Abb. 1.12.1. Radiale Xenon-Profile nach der Transiente als Indikator für die Schmelzgrenze (Solidustemperatur) des Brennstoffs am relativen Radius r/r_0 . Die Querschliffe liegen im Stabbereich unterhalb des maximalen Vorabbrands. CABRI-AI1: TOP-Expt. mit 620 J/g MO_2 max. Energieeintrag, $r/r_0 = 0,75$. CABRI-BI1: LOF-Expt., $r/r_0 = 0,5$. CABRI-AH3: TOP-Expt. mit 1300 J/g MO_2 Eintrag und einer Temperaturinversion im Brennstab.

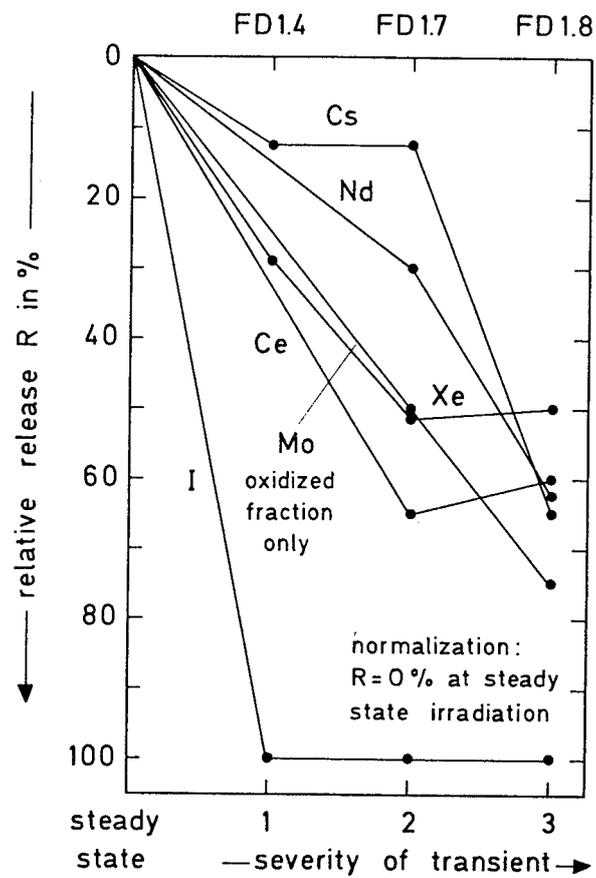


Abb. 1.12.2. Freisetzungsraten von Cs, Nd, Ce, Xe, MoO_x und I aus dem U_{0,75}Pu_{0,25}O₂-Brennstoff mit steigender Stärke der Transienten bezogen auf die Freisetzung während der stationären Vorbestrahlung.

1.13 Auflösungsversuche zur Wiederaufarbeitung

1.13.1 Auflösbarkeit von unbestrahlten Kernbrennstoffen und von Spaltprodukten

Auflösungsversuche an unbestrahlten (U,Pu)O₂-Tabletten mit 4 bis 14 % offener Porosität und einem Pu/(U+Pu)-Verhältnis zwischen 25 und 75 % Pu wurden in 5n und 10n HNO₃ mit 4,2 ml HNO₃ / g MO₂ unter Siedebedingungen durchgeführt [1]. Der Brennstoff war durch sehr intensives Mahlen von UO₂ und PuO₂ in einer Planetenmühle (3 h), Granulieren, Verpressen und Sintern (6 h / 1600 °C / Ar-H₂) hergestellt worden. Über die erzielte Korngröße und den Mischkristallanteil im U_{1-x}Pu_xO₂ wurde nicht berichtet. Der relative feste Rückstand $R = \text{Pu-Anteil im Rückstand} / \text{Pu-Anteil im Brennstoff}$ wurde nach Auflösung in 5n HNO₃ und 6 h Auflösezeit angegeben. Eine weitere Verringerung des Rückstands wurde bei der Verwendung von 10n HNO₃ erzielt. Nach einer Feinmahlung z.B. von U_{0,70}Pu_{0,30}O₂ ergab sich durch Auflösung in 5n HNO₃ ein Rückstand $R = 0,5 \%$ und in 10n HNO₃ ein $R = 0,3 \%$ [1].

Die Auflösbarkeit von Oxiden in Säuren hängt von der Homogenität, Porosität und in besonderem Maße von der Kristallitgröße und der freien Oberfläche des Materials ab. Die Auflösungsversuche an PuO_{2,00} mit Kristallitgrößen zwischen 5 und 70 nm wurden in 7n HNO₃ mit etwa 50 ml HNO₃ / g PuO₂ durchgeführt. Nach fünfstündiger Auflösezeit wurde der in Lösung gegangene Pu-Anteil α -spektrometrisch bestimmt [2]. Unter der Voraussetzung einer Reaktion nullter Ordnung ergeben sich aus der reaktionskinetischen Auswertung für die Auflösbarkeitskonstante k und die Zeit t bis zur vollständigen Auflösung kugelförmiger PuO₂-Kristallite unterschiedlicher Größe die in Tab. 1.13.1.1 zusammengestellten Werte [3]. Aus der Tabelle geht hervor, dass PuO₂-Partikel, aber auch Pu-reiche (U,Pu)O₂-Partikel im Head-End des Wiederaufarbeitungsprozesses nur dann in angemessenen Zeiten aufgelöst werden können, wenn in einem vorangehenden Schritt eine Feinmahlung stattfindet. Durch eine Erhöhung der HNO₃-Konzentration von 7n auf 10n wird die Auflösbarkeitskonstante verdoppelt, die Zeit bis zur vollständigen Auflösung also halbiert [2,3].

Die Kinetik der Auflösung der schwer auflösbaren Spaltprodukte Mo, Tc, Ru, Rh und Pd sowie von PuO₂ [2] und UO₂ [3] in siedender 7n HNO₃ bei genügend hohem Lösungsmittelüberschuss (etwa 50 g 7n HNO₃ pro g Feststoff) erfolgt formal nach einer Reaktion nullter Ordnung: $dm/dt = -k \cdot F$, wobei F die gemeinsame Kontaktfläche zwischen der gerührten

HNO₃ und dem Festkörper ist. Die Integration der Gleichung für kugelförmige Teilchen mit der Dichte ρ und dem in Lösung gegangenen Anteil $x = 1 - m/m_0$, wobei m_0 die Masse und r_0 der Radius zu Beginn der Auflösung sind und m die Masse der Kugel für $t > 0$ ist, ergibt: $k \cdot t = \rho \cdot r_0 (1 - [1-x]^{1/3})$. In Tab. 1.13.1.2 sind für die Auflösbarkeitskonstante k einige Orientierungswerte dargestellt [3].

Ein spezieller Auflösungsversuch von Mo-Pulver in siedender 8n HNO₃ führte nach 24 h Lösezeit zu einem festen Rückstand von etwa 80% der Einwaage. Die chemische Analyse ergab MoO₃·n H₂O. Die H-Bestimmung war unsicher. Diese Ergebnisse machen die Wiederausfällung der in die salpetersaure Lösung gegangenen metallischen Spaltprodukte als Oxidhydrate wahrscheinlich.

Literatur zur Auflösbarkeit von unbestrahlten Kernbrennstoffen und von Spaltprodukten

- [1] D. Vollath, H. Wedemeyer, H. Elbel, E. Günther, On the dissolution of (U,Pu)O₂ solid solutions with different plutonium contents in boiling nitric acid, Nucl. Technol. 71(1985)240
- [2] B. Kanellakopoulos, E. Dornberger, J. Müller, F. Baumgärtner, U. Benedict, D. Dufour, Über die Löslichkeit von Plutoniumdioxid in Salpetersäure, Bericht KfK 3353(1983)
- [3] H. Kleykamp, Kinetik der Auflösung metallischer Spaltproduktausscheidungen in Salpetersäure, Tagungsber. Jahrestagung Kerntechnik '85, KTG, DAtF (1985), p. 329

Tab. 1.13.1.1. Auflösbarkeitskonstante und Zeit bis zur vollständigen Auflösung von PuO₂ in 7n HNO₃.

Kristallitgröße	Auflösbarkeitskonstante k	Zeit t
5 nm	$5 \cdot 10^{-5}$ mg/cm ² ·h	2,3 d
15 nm	$1 \cdot 10^{-5}$ mg/cm ² ·h	30 d
60 nm	$6 \cdot 10^{-6}$ mg/cm ² ·h	240 d

Tab. 1.13.1.2. Auflösbarkeitskonstante k verschiedener Materialien in 7n HNO₃.

Material	k in mg/cm ² ·h
UO ₂ (abhängig von der Porosität und Kristallitgröße)	50 – 300
PuO ₂ (abhängig von der Porosität und Kristallitgröße)	0,00001
Mo	1000
Ru	0,002
Rh	0,01
Pd	0,5
50 Mo-20 Ru-15 Rh-15 Pd	0,5
35 Mo-35 Ru-15 Rh-15 Pd	0,1
10 Mo-63 Ru-13,5 Rh-13,5 Pd	0,05

1.13.2 Auflösungsversuche zur Wiederaufarbeitung bestrahlter SBR-Brennstoffe

Der Brennstoffzyklus von bestrahlten Oxidbrennstoffen für schnelle Reaktoren wird nur durch eine erfolgreiche Wiederaufarbeitung und Rückführung des Urans und Plutoniums in die Refabrikation des Brennstoffs geschlossen; zu diesem Zweck werden die beiden Elemente aus der wässrigen Phase des Wiederaufarbeitungsprozesses nacheinander in die organische Phase rückextrahiert. Bereits im Head-End werden im Verfahrensschritt der Auflösung von so genannten Standard-Brennstoffen in der salpetersauren Phase feste Rückstände in höherer Konzentration beobachtet. Hierzu gehören die Brennstoffe der Versuchsgruppe 7/I der FR2-Bestrahlungen, der Bestrahlungsexperimente 350, 435 und 455 im DFR sowie Mol 7A und 7B im BR2 und letztendlich jene der Karlsruher KNK II/1-Bestrahlungen. Der durch mechanisches Mischen aus UO_2 , PuO_2 und $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ hergestellte Brennstoff wird in der vorgegebenen Zeit von sechs Stunden nur zum Teil in Salpetersäure aufgelöst und geht somit innerhalb des Brennstoffkreislaufs für die nachfolgende Refabrikation verloren. Der geringere Anteil der festen Rückstände enthält eine unvollständig aufgelöste metallische Spaltproduktphase, die als hexagonale Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen während der Bestrahlung gebildet wurden, und besteht ferner aus diesen und weiteren Spaltprodukten, die zwar in die salpetersaure Lösung gegangen, aber als Oxide oder Oxidhydrate wieder ausgefallen sind. Der Anteil der Spaltprodukte in diesen Rückständen steigt stärker als linear mit wachsendem Abbrand des Brennstoffs an, während der nicht aufgelöste Brennstoffanteil geringfügig abnimmt, s.Tab. 1.13.2.1 und Abb. 1.13.2.1 [1,2].

Ältere Auflösungsversuche (vor 1977) in der Milli-Anlage wurden in HNO_3 verschiedener Konzentrationen unter Siedebedingungen an kopräzipitiertem $\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15}\text{O}_2$ -Brennstoff durchgeführt, der im DFR bis zu 6,4 % Abbrand bestrahlt worden war. Der feste Rückstand betrug nach Auflösung in 10n HNO_3 und 6 h Lösezeit 0,7 % des Brennstoffs. In den verschiedenen Experimenten wurde eine starke Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration und der Lösezeit festgestellt. Die Pu-Konzentration im Rückstand lag zwischen 0,5 und 3,8 % [3].

In der Zeit zwischen Mai 1979 und Dezember 1981, dem Zeitpunkt der endgültigen Abschaltung des thermischen Reaktors FR2, wurden Bestrahlungsversuche an Einsint-, Zwiesint-, OCOM- und AUPuC-Mischoxid-Brennstoffen in Na-K-Kapselversuchseinsätzen (KVE) durchgeführt. Die Pu-Konzentration lag zwischen 15 und 30 % PuO_2 , das O/(U+Pu)-Verhältnis zwischen 1,94 und 1,97. Der Abbrand erreichte Werte bis etwa 9 % bei maximalen

Stablängenleistungen von 54 kW/m. An einigen Brennstoffen aus ausgewählten KVE wurden Auflösungsversuche in siedender 7n HNO₃ über 6 h zwischen 1982 und 1984 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1.13.2.2 zusammengestellt. Der feste Rückstand aus den Einsint- und Zwiesint-Brennstoffen der Vg. 7-I beträgt bis zum Zehnfachen des Rückstands aus den OCOM- und AUPuC-Brennstoffen der Vg. 7-II, die Menge hängt stark vom Abbrand ab [4]. Der Anteil der Actiniden liegt unter 30 % des Rückstands [5].

Die nachfolgend beschriebenen Auflösungsversuche beziehen sich vorwiegend auf den früheren KNK II/1-Standard-Brennstoff in der Zusammensetzung U_{0,7}Pu_{0,3}O_{2-x}, der unter anderem in den Brennelementen 208 BN, 202 IA, 203 IA, 201 IA und 205 IA bis zu einem maximalen Abbrand von 18,5% bestrahlt worden war. Hierzu wurden etwa 50 mm lange Brennstababschnitte vorwiegend aus dem Bereich maximaler Stablängenleistung von 44 kW/m herausgetrennt, deren Stahlhüllen entfernt und in 7n HNO₃ bei Siedetemperatur für sechs Stunden in der vorgelegten Säure aufgelöst. Um die Parameter weitgehend konstant zu halten, wurde in Anlehnung an das Verfahren der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) in den Heißen Zellen des Forschungszentrums ein Verhältnis von etwa 4 bis 5 l HNO₃ / kg Brennstoff gewählt und die Lösung etwa 18 Stunden nach Beendigung des Auflösungs Vorgangs bei Raumtemperatur mit einem Sinterstahlfilter von 1 µm Porenweite abfiltriert. Der Filter wurde mit einem Epoxy-Harz bedeckt, um den anhaftenden Filterkuchen zu fixieren. Nach der Aushärtung wurde der Filter als metallographischer Querschliff präpariert und der Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenmikroanalyse und Röntgenbeugung zugeführt [1].

Die Rückstände aus der KNK II/1-Auflösung in 7n HNO₃ liegen bei etwa 14% des aufgelösten Brennstoffs, die Menge ist vom Abbrand unabhängig, s. Abb. 1.13.2.1. Einige Brennstabproben aus dem Element 203 IA mit einem mittleren Abbrand von 7,6% wurden in 10n HNO₃ aufgelöst. Der Rückstand betrug nur 10% des aufgelösten Brennstoffs. Der Anteil des Brennstoffs im Rückstand wird durch die Zunahme der Säurekonzentration erniedrigt [2]. Drei Phasen werden in den Rückständen beobachtet: (1) Unvollständig aufgelöster Brennstoff, der die Spaltprodukte enthält, die mit dem Brennstoff einen Mischkristall bilden, wie die Seltenen Erden, Zr und Sr. Die Mischoxidpartikel mit einer Konzentration bis zu 45% PuO₂ entstammen der Säulenkristallzone des Brennstoffs und die isolierten, nicht auflösbaren PuO₂-Partikel der unrestrukturierten Brennstoffaußenzone. (2) Die unvollständig aufgelösten hexagonalen Spaltplatinmetallphasen ε-Ru(Mo,Tc,Rh,Pd) wurden während des Bestrahlungs-

prozesses gebildet. (3) Ein Teil der Spaltprodukte, die in die salpetersaure Lösung gegangen sind, werden nach dem Auflösungsprozess als Oxide oder wahrscheinlicher als Oxidhydrate wieder ausgeschieden. Diese Phasen enthalten nur sehr geringe Anteile an mitgefällten Actiniden. Die Gesamtzusammensetzung der Rückstände aus KNK II/1-Brennstoff mit Abbränden über 10% ist in Tab. 1.13.2.3 angegeben. Die PuO_2 -Konzentration in den Rückständen ist als Funktion des Abbrands in Abb. 1.13.2.1 dargestellt, beträgt für unbestrahlten KNK II/1-Brennstoff etwa 75 %, bezogen auf den gesamten Brennstoff, und nimmt auf 30 % nach 18,5 % Abbrand ab. Die Menge des Rückstands wird mit steigender Stablängenleistung bei vorgegebenem Abbrand wegen der anwachsenden Homogenisierung des Brennstoffs während der Bestrahlung geringfügig reduziert. Die Jod-Konzentration liegt unter 0,1% des Rückstands, ist aber messbar (s. Tab. 1.13.2.3); der chemische Zustand ist jedoch nicht bekannt [1,2,6,7]. Der im Rückstand vorliegende $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ -Brennstoff, der auch die gelösten Spaltprodukte enthält, hat aufgrund der Gitterkonstantenbestimmung ein O/M-Verhältnis von 1,95 bis 1,97 [5,8].

Wegen der sehr schlechten Auflösbarkeit des nach dem Standardverfahren durch mechanisches Mischen von UO_2 , PuO_2 und $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ hergestellten Brennstoffs wurden fortgeschrittene Herstellungsverfahren entwickelt, z.B. schon frühzeitig das französische Mischgranulat-(Migra)-Verfahren sowie später das deutsche OCOM- und AUPuC-Verfahren, deren Brennstoffe eine wesentlich bessere Auflösbarkeit in HNO_3 zeigen, s. Tab.1.13.2.1. Im Rahmen des deutsch-französischen Defektstabprogramms wurde in Karlsruhe ein hoch bestrahlter unbeschädigter französischer Vergleichsstab nach den festgelegten WAK-Bedingungen aufgelöst; der geringe Rückstand bewies dem Forschungszentrum schon frühzeitig die sehr gute Auflösbarkeit des Brennstoffs. Eine noch bessere Auflösbarkeit zeigte sich später beim Einsatz von OCOM- und AUPuC-Brennstoff nach Bestrahlung im Karlsruher Reaktor FR2 [5]. In beiden Fällen besteht der Rückstand vorwiegend aus Spaltprodukten und herstellungsbedingten Verunreinigungen, s. Tab. 1.13.2.1.

Um die Menge und Zusammensetzung der Lösungsrückstände aus den nach verschiedenen Methoden hergestellten SBR-Brennstoffen sowie aus den LWR- UO_2 - und den LWR-MOX-Brennstoffen, die nach denselben Bedingungen aufgelöst wurden, vergleichen zu können, wurde der Anteil der nicht aufgelösten und der aus der Lösung wieder ausgefällten Spaltprodukte, bezogen auf den zur Auflösung gelangten Brennstoff, in Abhängigkeit vom lokalen Abbrand der Brennstababschnitte in Abb. 1.13.2.2 graphisch dargestellt. Somit wird

der Einfluss des hohen Anteils an ungelöstem KNK II/1-Brennstoff eliminiert, und die Ergebnisse der Auflösungsversuche an verschiedenen Brennstofftypen können unmittelbar verglichen werden. Die Konzentration der nicht aufgelösten und der aus der Lösung wieder ausgefällten Spaltprodukte ist proportional zum Quadrat des Abbrands. Ruthenium und Molybdän sind die Komponenten mit dem höchsten Anteil [7].

Die Kinetik der Wiederausfällung aus der salpetersauren Lösung beruht auf einer Reaktion zweiter Ordnung. Die Geschwindigkeit ist proportional zur Spaltproduktkonzentration in der Lösung. Ferner ist sie proportional zur β - γ -Dosis im Strahlenfeld der Lösung, die wiederum proportional zur Spaltproduktkonzentration ist: daher eine angenähert quadratische Abhängigkeit vom Abbrand, s. Abb. 1.13.2.2 [7]. Menge und Zusammensetzung der festen Spaltprodukte in den Rückständen sind in SBR- und LWR-MOX-Brennstoffen ähnlich. Die Menge liegt jedoch oberhalb derjenigen vom LWR-UO₂-Brennstoff bei gleichem Abbrand, weil die Spaltausbeute der Platinmetalle bei Pu-Spaltung nahezu doppelt so hoch ist wie jene bei U-Spaltung. Die Menge der Ausfällungen wird durch Erhöhung des HNO₃/Brennstoff-Verhältnisses im Auflösungsprozess deutlich verringert.

Die umfangreichen chemisch-analytischen Arbeiten zur Auflösbarkeit bestrahlter Brennstoffe für schnelle Reaktoren wurden innerhalb des Projekts Schneller Brüter (PSB) und des Nachfolgeprojekts Nukleare Sicherheitsforschung (PSF) bis in das Jahr 1994 durchgeführt [7].

Literatur zu Auflösungsversuchen zur Wiederaufarbeitung bestrahlter SBR-Brennstoffe

- [1] H. Kleykamp, Die Zusammensetzung von Rückständen aus der Auflösung von bestrahltem Schnellbrüter-Mischoxid-Brennstoff, Jahrestagung Kerntechnik '81, KTG, DAfF(1981), p. 327; The composition of residues arising from the dissolution of irradiated fast breeder mixed oxide fuel, in: Nuclear Fuel Cycle, F. Baumgärtner et al. (Eds.), Verlag Chemie, Weinheim (1982), p. 151
- * [2] H. Kleykamp, Zusammensetzung des Rückstands von KNK II/1-Brennstoff nach Auflösung in HNO₃, Atomwirtschaft 32(1987)235
- * [3] W. Ochsenfeld, F. Baumgärtner, H.J. Bleyl, D. Ertel, G. Koch, E. Warnecke, Versuche zur Aufarbeitung von Schnellbrüter-Brennstoffen in der Anlage Milli, Bericht KFK 2396(1977)

- [4] H.J. Ritzhaupt-Kleissl, P. Weimar, Erprobung neuer SNR-Brennstoffe im Rahmen der FR2-Versuchsgruppe Vg. 7/II, Jahrestagung Kerntechnik, München 1985, S. 457
- * [5] H. Kleykamp, Der chemische Zustand von AUPuC- und OCOM-Mischoxid in verschiedenen Stadien des Brennstoffkreislaufs, Bericht KFK 4430 (1988)
- [6] H. Kleykamp, The chemical state of the fission products in oxide fuels within the different stages of the nuclear fuel cycle, in High Tech Ceramics, P. Vincenzini (Ed.), Elsevier, (1987), p. 2769; Nucl. Technol. 80(1988)412
- [7] H. Kleykamp, Residues from the dissolution of KNK II/1 fuel in nitric acid after different burnups up to 18.5%, Proc. 4th Int. Conf. on Nucl. Fuel Reprocessing and Waste Management, London, BNIF (1994) vol. 2, unpaginiert
- [8] H. Kleykamp, R. Pejsa, X-ray diffraction studies on irradiated nuclear fuels, J. Nucl. Mater. 124(1984)56

Tab. 1.13.2.1. Zusammensetzung der Rückstände (in Massen-%) nach der Auflösung bestrahlter SBR-Oxidbrennstoffe in siedender 7n HNO₃ mit 4-5 ml HNO₃ pro g (U,Pu)O₂ [2,5,7]. Abbrand und Stablängenleistung beziehen sich auf die für die Auflösungsversuche ausgewählten Proben.

Reaktor	KNK II/1	KNK III/1	Rapsodie	FR2				
Brennelement	208 BN	202 IA	201 IA	205 IA	Athena Vb			Vg.7/II
Brennstoffherstellung	Standard	Standard	Standard	Standard	Migra	Standard		AUPuC
Zusammensetzung	U _{0,7} Pu _{0,3} O _{2-x}	U _{0,82} Pu _{0,18} O _{1,97}	U _{0,7} Pu _{0,3} O _{2-x}		U _{0,76} Pu _{0,24} O _{1,96}			
Lokaler Abbrand (%)	1,0 – 1,8	2,5 – 5,1	10,5	18,5	11,3	18,5		1,2
Lokale Stablängenleistung (kW/m)	24 – 44	22 – 44	44	44	40	44		50
Jahr des Bestrahlungsendes	1979	1980	1982	1982	1982	1987		1981
Jahr der Analyse	1982	1982	1990	1990	1981	1990		1984
Rückstand / Brennstoff gesamt	12 – 16 %	14 – 19 %	11,2 %	14,7 %	1,6 %	14,7 %		0,22 %
PuO ₂ im Rückst. / gesamter Rückst.	55 – 78 %	53 – 62 %	40 %	31 %	5 %	31 %		< 5 %
PuO ₂ im Rückst. / PuO ₂ im Brennst.	22 – 35 %	29 – 38 %	15 %	15 %	0,5 %	15 %		< 0,05 %
Zusammensetzung des Rückstands	*	*						
- met. Spaltproduktausch.	} <1%	} 2%	} 17%	} 35%	40 %			0 %
- oxid. Spaltproduktausch.		< 1 %	} 3%		5 %			> 95 %
- Hüllmaterial	0	0		0	5 %	0		0 %
- keram. Verunreinigungen	0	0		0	40 %			0 %
- UO ₂	36 %	38 %	38 %	33 %	5 %			
- PuO ₂	62 %	57 %	40 %	31 %	5 %			
- AmO ₂	< 1 %	2 %	2,0 %	1,5 %	-			

* Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen.

Tab. 1.13.2.2. Auflösbarkeitsversuche von (U,Pu)O_{2-x} aus den Kapselversuchseinsätzen KVE 159 - 168 der Versuchsgruppen Vg. 7-I und Vg. 7 -II der FR2-Bestrahlungen [4].

Vg./KVE	Brennstoff	Zusammensetzung	max. Stablängenleistung	Abbrand	fester Rückstand
Vg.7-I/KVE159	Einsint	U _{0,75} Pu _{0,25} O _{1,97}	48 kW/m	8,9 %	2,8 %
Vg.7-I/KVE159	Zwiesint	U _{0,75} Pu _{0,25} O _{1,96}	45 kW/m	8,6 %	2,3 %
Vg.7-I/KVE160	Einsint	U _{0,75} Pu _{0,25} O _{1,97}	15 kW/m	2,4 %	0,79 %
Vg.7-II/KVE165	OCOM	U _{0,76} Pu _{0,24} O _{1,94}	45 kW/m	1,1 %	0,33 %
Vg.7-II/KVE165	OCOM	U _{0,76} Pu _{0,24} O _{1,96}	54 kW/m	1,3 %	0,33 %
Vg.7-II/KVE165	AUPuC	U _{0,76} Pu _{0,24} O _{1,96}	50 kW/m	1,2 %	0,21 % ^(a)
Vg.7-II/KVE167	OCOM	U _{0,76} Pu _{0,24} O _{1,94}	54 kW/m	0,98 %	0,20 % ^(a)
Vg.7-II/KVE167	OCOM	U _{0,76} Pu _{0,24} O _{1,94}	53 kW/m	0,98 %	0,28 %
Vg.7-II/KVE167	AUPuC	U _{0,76} Pu _{0,24} O _{1,96}	43 kW/m	0,67 %	0,09 %

^(a) Die Zusammensetzung des Rückstands wurde durch Röntgenmikroanalyse bestimmt [5].

Tab. 1.13.2.3. Zusammensetzung der Rückstände (in Massen-%) etwa 18 Stunden nach der Auflösung von Brennstababschnitten der hoch abgebrannten Brennelemente der KNK II/1-Bestrahlungen [5].

Brennelement	201 IA	205 IA
Lokaler Abbrand	10,5 %	18,5 %
Lokale Stablängenleistung	44 kW/m	44 kW/m
UO ₂	38	33
PuO ₂	40	31
AmO ₂	2,0	1,5
CmO ₂	-	0,1
ZrO ₂	1,0	1,9
RE ₂ O ₃ ¹	1,5	2,1
(Ba,Sr)O	0,3	2,0
Mo	4,0	9,4
Tc	1,5	4,2
Ru	3,0	8,1
Rh	1,0	2,3
Pd	1,0	1,5
Te	0,8	0,3
I	<0,1	<0,1
Verunreinigungen	3	-
O ²	3	3

¹ RE = Seltene Erden, Y, La, Ce, Pr, Nd,

² teilweise gebunden an Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Te.

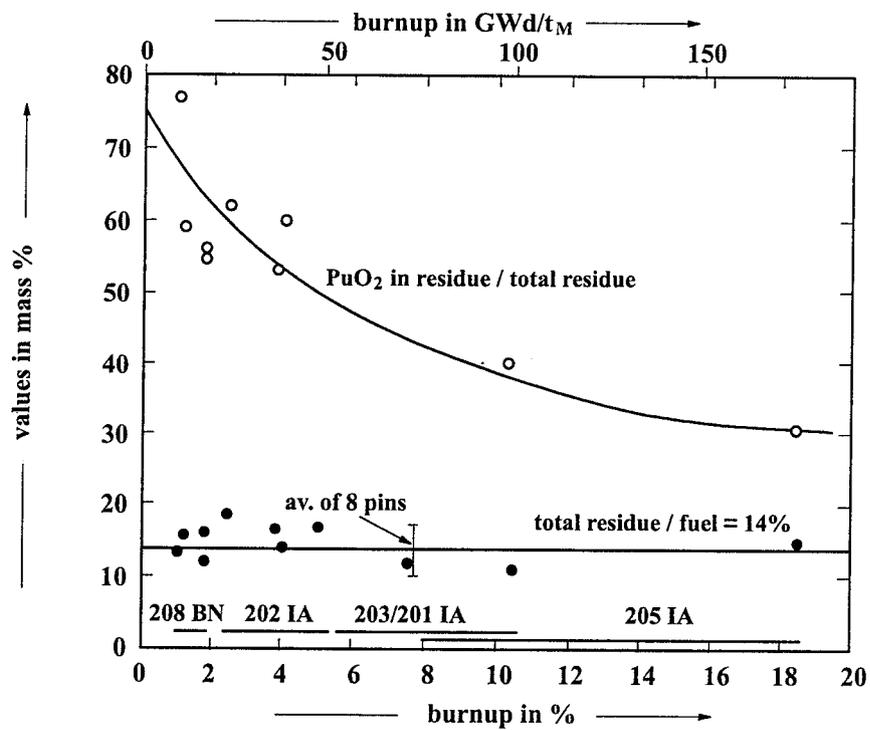


Abb. 1.13.2.1. Gesamter Rückstand und PuO₂-Anteil im Rückstand etwa 18 Stunden nach der Auflösung bestrahlten KNK II/1-Brennstoffs in 7n HNO₃. Die Abbrandbereiche verschiedener Brennelemente sind in der Abbildung angegeben [5].

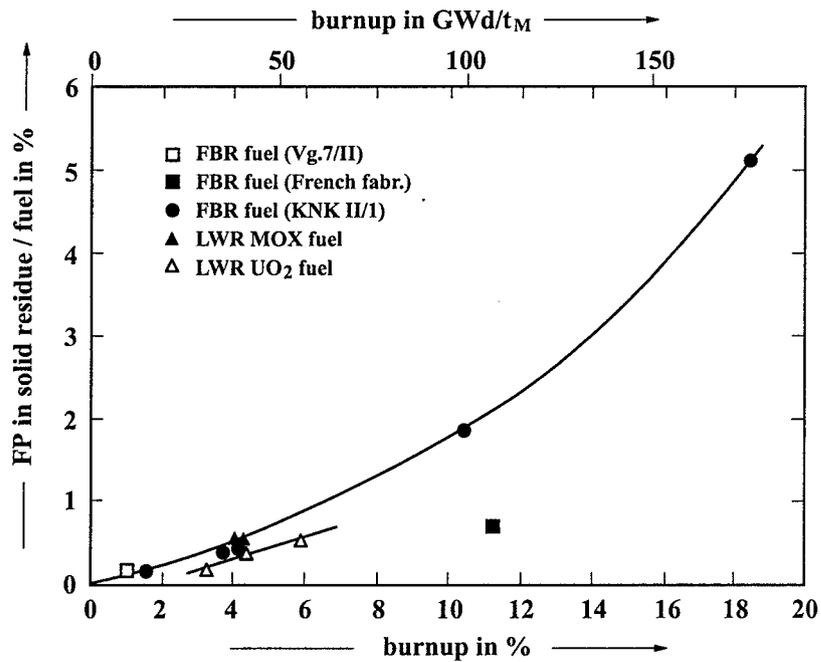


Abb. 1.13.2.2. Ungelöste und wieder ausgefällte Spaltprodukte (FP) in den Rückständen, bezogen auf die Menge des aufgelösten KNK II/1-Brennstoffs, fortgeschrittener SBR-Brennstoffs sowie LWR-MOX- und LWR-UO₂-Brennstoffe in Abhängigkeit vom Abbrand [5].

2. Oxidbrennstoffe für andere Reaktortypen

Neben der Kernbrennstoffentwicklung für schnelle Reaktoren wurden auch material-spezifische Einzelaufgaben für andere Reaktortypen bearbeitet. In der Anfangsphase des am 1.1.1965 gegründeten Instituts für Material- und Festkörperforschung in der damals benannten Gesellschaft für Kernforschung wurden neben der Herstellung die Eigenschaften dichter Formkörper für keramische und metallische sowie für mehrphasige Kernbrennstoffe untersucht. Im Mittelpunkt standen bereits UO_2 und $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$, das als Behelf für das im IMF noch nicht handhabbare PuO_2 diente; ferner UN und UC wegen der höheren Uran-Dichte sowie die Dispersionsbrennstoffe $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$, $\text{UAl}_3\text{-Al}$, $\text{UO}_2\text{-Cr}$, $\text{UO}_2\text{-Mo}$ und $\text{UO}_2\text{-V}$, die bereits durch isostatisches Heißpressen hergestellt wurden [1]. Erste chemisch-analytische Nachuntersuchungen an einem bestrahlten $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Brennstoff begannen im Jahr 1968 [2].

Zu Beginn der Siebzigerjahre existierten schon Bestahlungsergebnisse aus dem Forschungszentrum an bestrahlten Cermet-Brennstoffen für den Dampfbrüter (1970), an Coated Particles für den Hochtemperatur-Reaktor mit Abbränden bis zu 75 % der schweren Atome (1973) und an UO_2 -Hochleistungsstäben für den Leichtwasser-Reaktor mit einem Abbrand von 4,3 % und einer Stablängenleistung von 43 kW/m (1976). Entsprechende Nachuntersuchungsergebnisse an bestrahlten Brennstoffen für schnelle Reaktoren gab es zu dieser Zeit im Forschungszentrum noch nicht. Daher waren die Erkenntnisse aus den genannten Brennstoffen eine außerordentlich wertvolle Hilfe zur Deutung der Ergebnisse aus den ersten Nachuntersuchungen an Brennstoffen für schnelle Reaktoren.

Literatur zu Oxidbrennstoffen für andere Reaktortypen

- [1] F. Thümmeler, Material- und Festkörperforschung, in Zehn Jahre Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1966
- [2] B. Kegel, Elektronenstrahlmikroanalyse von bestrahlten Kernbrennstoffen, Kerntechnik 11(1969)631

2.1 LWR-UO₂-Brennstoffe

2.1.1 Stationär bestrahlte UO₂-Brennstoffe

Die Untersuchungen an bestrahlten UO₂-Brennstäben aus Druckwasser-Reaktoren gehen zurück auf eine Vereinbarung zwischen der Institutsleitung des IMF1 und dem Bereich Brennelemente und Brennstoffkreislauf der Kraftwerk Union AG Erlangen im Frühjahr 1976. Das gemeinsame Interesse lag zunächst in der Erprobung und der direkten oder indirekten Bestimmung des Sauerstoff-zu-Uran-Verhältnisses (O/U) in lokalen Bereichen bestrahlter Brennstäbe. Während langjährige Arbeiten über bestrahlte Mischoxidbrennstäbe für schnelle Reaktoren im Ausland bereits zu einem einheitlichen Bild über den chemischen Zustand geführt hatten, waren dort wie hier die Vorstellungen über den chemischen Zustand von UO₂-Brennstäben in thermischen Reaktoren noch sehr unvollkommen. Das Hauptaugenmerk richtete sich dabei auf Fragen der integralen O/U-Verschiebung des Brennstoffs und der radialen Stöchiometrieverschiebung unter dem Einfluss der Bestrahlung sowie auf das Oxidationsverhalten der Zircaloy-Hülle unter dem Einfluss des Sauerstoffs und flüchtiger Spaltprodukte. Um dem thermodynamischen Gleichgewicht im Brennstoff nahe zu kommen und den Einfluss der Spaltprodukte und der Verunreinigungen möglichst quantitativ beschreiben zu können, wurde zunächst eine Probe aus einem Hochleistungsbrennstab (HLB) eines Sonderbündels des Kernkraftwerks Obrigheim ausgewählt. Der nach dem ADU-Verfahren hergestellte UO₂-Brennstoff hatte eine hohe Anreicherung von 6% U-235 und wurde bei einer mittleren Stablängenleistung von 43 kW/m bis zu einem Abbrand von 41 MWd/kg U (entsprechend 4,3 % Abbrand der schweren Atome) bestrahlt. Die Brennstoffzentraltemperatur lag nach Berechnungen des Forschungszentrums bei etwa 1800 °C [1].

Die Untersuchungen mit der Röntgenmikrosonde ergaben: Die unmittelbare Bestimmung des Sauerstoffs im bestrahlten Brennstoff mit der geforderten Genauigkeit war zu der damaligen Zeit noch nicht möglich, obwohl der radioaktive Untergrund des Messsignals der O K α -Röntgenemissionslinie wegen der geringen Dosisleistung der Proben niedrig und die Nachweisgrenze somit günstig war; er lag wesentlich niedriger als der radioaktive Untergrund vergleichbarer (U,Pu)-Oxidbrennstoffe. Dennoch konnte aus dem Oxidationszustand bestimmter Spaltprodukt- und Verunreinigungsausscheidungen im Brennstoff und der Höhe der Sauerstoff-Aufnahme auf der Innenseite der Zircaloy-Hülle ein radiales Sauerstoff-Profil

im UO_2 gewonnen werden. Das O/U-Verhältnis beträgt auch bei höherem Abbrand $2,000 + 0,001 - 0,005$. Überschüssiger Sauerstoff wird durch die Zircaloy-Hülle gegettert [1].

Die weiteren Nachuntersuchungen an bestrahlten UO_2 -Brennstäben wurden formal vorwiegend im Projekt „Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung“ durchgeführt, weil die Ergebnisse an den bestrahlten Brennstoffen wichtige Vergleichsmöglichkeiten zu den Ergebnissen der Auflösungsversuche von UO_2 -Brennstoffen im „Head-End“ der Wiederaufarbeitung erlaubten. Hierzu wurden Brennstabquerschliffe aus den Kernkraftwerken Biblis A und KWO mit mittleren Stablängenleistungen zwischen 21 und 25 kW/m und steigenden Abbränden bis zu 5,9% der schweren Atome untersucht [2].

Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: (1) Die Konzentration des während der Bestrahlung aus dem UO_2 -Brennstoff mit 3,3% U-235-Anreicherung nach 5,9% Abbrand konvertierten Pu ist an der Brennstoffoberfläche auf den etwa dreifachen Wert der mittleren Konzentration von 1,38% PuO_2 angestiegen. Damit sind in diesem Bereich eine entsprechende Zunahme der Kernspaltungsdichte, des Abbrands von 15% der schweren Atome und der fast vollständigen Spaltgasfreisetzung durch Umordnung des Brennstoffgefüges verbunden. Diese Ergebnisse beleuchten den heute noch intensiv diskutierten Rim-Effekt mit einer erhöhten Pu-Konzentration an der Brennstoffoberfläche aufgrund der Resonanzabsorption der Neutronen im eV-Energiebereich. Die brennstabgemittelte PuO_2 -Konzentration aus der ^{238}U - ^{239}Pu -Konversion in Abhängigkeit vom Abbrand zeigt Abb. 2.1.1.1 [2]. (2) Aus der thermischen Analyse ergibt sich eine Zentraltemperatur von etwa 1200 °C bei einer mittleren Stablängenleistung von 21 kW/m. Die gemessene Spaltgasfreisetzung (Kr und Xe) beträgt 2% des erzeugten Spaltgases. Bei einer mittleren Stablängenleistung von 23 kW/m erhöht sich die Spaltgasfreisetzung bereits auf 5% [2]. Bei einer Stablängenleistung von 43 kW/m beträgt die Freisetzung schon 50% des erzeugten Spaltgases [1]. (3) Die zum Teil zweiphasigen metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Spaltproduktauscheidungen treten meist in den Korngrenzen des Brennstoffs auf. Die Größe beträgt bis zu 5 μm in Hochleistungsbrennstäben und $\leq 1 \mu\text{m}$ in Brennstäben mit durchschnittlicher Stablängenleistung von 20 kW/m. (4) Die Konzentration des aus dem Brennstoff in die Zircaloy-Hülle eindiffundierten Sauerstoffs liegt an der inneren Hülloberfläche zwischen 0,2 und 0,5 % bei mittleren Stablängenleistungen zwischen 21 und 27 kW/m. Bei 43 kW/m Stablängenleistung wurden Werte um 2% Sauerstoff im Hüllinnenbereich beobachtet. In allen untersuchten Brennstäben wurde die Ausgangskonzentration des Sauerstoffs im Zircaloy bei

20 µm Eindringtiefe wieder erreicht [1,2]. (5) Das Spaltprodukt Jod konnte durch Röntgenmikrosondenanalyse im Brennstoff nicht nachgewiesen werden. Die Ionenchromatographie ergab im HNO₃-aufgelösten UO₂ nach 4% Abbrand eine Jod-Konzentration von 0,14%, bezogen auf den Brennstoff. (6) Eine bis zu einem Abbrand von 4% stationär bestrahlte Probe wurde einem simulierten isothermen Transientenexperiment bei 1500 °C / 30min / Argon unterworfen. Die Konzentration der Actiniden U, Pu und Am sowie der kondensierten Spaltprodukte blieb unverändert, nur jene der Spaltgase reduzierte sich von 0,023% auf 0,012% Kr und von 0,35% auf 0,19% Xe, bezogen auf den UO₂-Brennstoff.

Der chemische Zustand der Spaltprodukte Cs und I im Brennstoff-Hülle-Spalt und eine Verbindungsbildung des Cs mit der oxidierten Zircaloy-Hülle sind auch heute nicht eindeutig geklärt.

Die Untersuchungen an stationär bestrahlten LWR-Brennstoffen konzentrierten sich später auf chemisch-analytische Fragen zum Verhalten von LWR-MOX-Brennstoffen.

Literatur zu stationär bestrahlten UO₂-Brennstoffen

* [1] H. Kleykamp, The chemical state of LWR high-power rods under irradiation, J. Nucl. Mater. 84(1979)109

* [2] H. Kleykamp, Post-irradiation examinations and composition of the residues from nitric acid dissolution experiments of high-burnup LWR fuel, J. Nucl. Mater. 171(1990)181

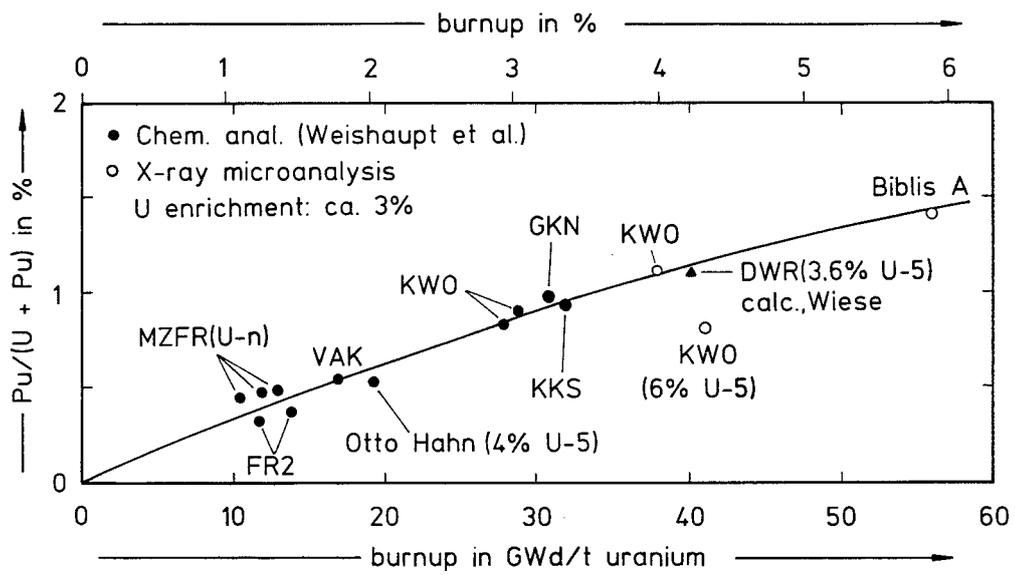


Abb. 2.1.1.1. Mittlere PuO_2 -Konzentration in UO_2 -Brennstäben für thermische Reaktoren bei Bestrahlungsende in Abhängigkeit vom Abbrand [2], ergänzt.

2.1.2 Transientenexperimente mit UO_2 - Brennstoffen

Das Forschungszentrum Karlsruhe war eines der Partner des Komitees zur Sicherheit von Kerntechnischen Anlagen (CSNI) innerhalb der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit (OECD), das in Übereinkunft mit deren entsprechenden Forschungseinrichtungen eine Auswahl von Proben aus dem geschmolzenen Bereich des beschädigten „Three Mile Island 2“ - (TMI-2)-Reaktorkerns zur Materialanalyse erhalten hatte. Der Kühlmittelverlustunfall war im März 1979 eingetreten. Das Untersuchungsprogramm diente zum Verständnis des Reaktionsablaufs in den Kernkomponenten während und nach dem Unfall, des lokalen Temperaturverlaufs und der Sauerstoff-Partialdrucke in den verschiedenen Kernbereichen. Die zahlreichen Untersuchungen sollten ferner Informationen liefern zu den Wechselwirkungen zwischen den verschiedenartigen Materialien, zur Ausbreitung der Spaltprodukte und zu Umverteilungsvorgängen in ihrem räumlichen und zeitlichen Ablauf. Die Schlussfolgerungen aus diesen Erkenntnissen sollten auch in späteren Laborexperimenten wertvolle Informationen über das Reaktionsverhalten zwischen UO_2 , Zircaloy und Absorbermaterialien liefern, wie z.B. in den transienten Stab- und Bündelexperimenten CORA und QUENCH [1,2].

Bei Beendigung der Kernschmelzphase war im oberen Teil des TMI-2-Reaktorkerns eine vollständige Zerstörung der Brennelemente eingetreten, die zu einem größeren Hohlraum geführt hat. Darunter schlossen sich eine Zone lockerer Trümmer aus Brennelementbestandteilen und ein Bereich wiedererstarteten Materials an, das von einer festen, vorwiegend metallischen Kruste umgeben war. Im untersten Bereich des Reaktordruckbehälters wurde eine wannenförmige Schicht beobachtet, die vorwiegend aus inhomogen vorliegendem $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ bestand [3].

Das Forschungszentrum erhielt im Sommer 1987 insgesamt 18 TMI-2-Proben zu Nachbestrahlungsuntersuchungen, die mit den Methoden Metallographie, Keramographie, Autoradiographie, Dichtebestimmungen, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenmikroanalyse (XMA) und Röntgenbeugung (XRD) durchgeführt wurden.

Aus der Röntgenmikroanalyse und der Röntgenbeugung ergeben sich im zerstörten Reaktorkern folgende Phasen von Bedeutung: Cd- und In-abgereichertes Ag-Absorbermaterial, intermetallische Zr-Stahl-Phasen, vollständig oxidiertes Zircaloy-4, UO_2 - ZrO_2 -Mischkristalle

und zweiphasige Bereiche aus diesem System sowie Fe-Al-Cr-Zr-Spinelle. Die Zusammensetzung und die Gitterkonstanten der Phasen sowie der eutektische und monotektische Charakter dienen als Indikatoren für die lokalen Temperaturen im Reaktorkern während des Unfalls. Die Reaktionsabfolge wird aus den heterogenen Gleichgewichten dieser Phasen abgeleitet. Die wesentlichen Schlussfolgerungen sind: (1) Der Beginn der Flüssigphasenbildung ist durch Inconel-Zircaloy- und Stahl-Zircaloy-Reaktionen der Abstandshalter und der Absorberführungsrohre bei 930 °C lokal möglich. Eine höhere Auflösungs-geschwindigkeit tritt jedoch erst oberhalb 1200 °C auf. (2) Ruthenium (Nachweis durch Ru-106) wird im Stahl, Antimon (Nachweis durch Sb-125) wird im α -Ag-Absorbermaterial während der Flüssigphasenbildung aufgelöst. Eine Austauschreaktion des Zinns zwischen Zircaloy und Absorbermaterial erfolgt oberhalb 1435 °C. (3) Die UO_2 -Auflösung in der Inconel-Stahl-Zircaloy-Schmelze beginnt bei 1300 °C, eine höhere Geschwindigkeit ergibt sich erst oberhalb 1900 °C. (4) Die Brennstofftemperatur im Kernzentrum steigt über 2550 °C an, eine $(U,Zr)O_2$ -Schmelze wird gebildet. (5) Quadratische UO_2 -Partikel werden während der Abkühlphase unterhalb 2200 °C aus der Inconel-Stahl-Zircaloy- UO_2 -Schmelze ausgeschieden, die verbleibende Schmelze ist sauerstoffarm; zwei verschiedene intermetallische Phasen werden unterhalb 1675 °C gebildet. (6) Oxidiertes Fe und Zr sowie Al_2O_3 aus dem abbrennbaren Absorber reagieren zu einem Spinell in der Zusammensetzung $Fe(Al,Cr,Zr)_2O_4$, der mit dem Brennstoff ein niedrig schmelzendes Eutektikum bei etwa 1500 °C bildet. Der Spinell wirkt oberhalb dieser Temperatur als Schmiermittel für den Transport von $(U,Zr)O_2$ in das untere Reaktorplenum, wie durch eine Analogiebetrachtung mit gleitendem feuchten Sand oder einem Erdbeben einleuchtet, s. Abb. 2.1.2.1. (7) Eine Oxidation der Zircaloy-Stahl-Phasen erfolgt hauptsächlich in der Flutungsphase (Stufe 3) des Unfallablaufs [4,5].

Die Keramographie und die Ergebnisse von XMA und XRD lassen den Schluss zu, dass die brennstoffhaltigen keramischen Phasen die Temperatur 2550 °C überschritten hatten (kongruenter Schmelzpunkt der festen Lösung $U_{0.5}Zr_{0.5}O_2$). Ob die Temperatur 2847 °C erreicht wurde (Schmelzpunkt von UO_2), lässt sich aus der Gefügebeurteilung nicht ableiten. Jod konnte in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden. Der größte Teil wurde als aerosolgetragenes Jod freigesetzt. Im Sumpfwasser des TMI-2-Reaktors wurde eine 10^{-4} -molare Jod-Lösung beobachtet. Das chemische Potential des Sauerstoffs im zerstörten Kernbereich wurde aus dem Oxidationszustand verschiedener Komponenten abgeschätzt: $\Delta G(O_2) = -480$ kJ/mol bei 1473 K und $\Delta G(O_2) = -150$ kJ/mol bei 2273 K. Diese Werte führen zu folgenden Partialdrücken: $p(O_2) = 10^{-18}$ bar und $p(H_2O)/p(H_2) = 0.01$ bei 1473 K sowie

$p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar und $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 12$ bei 2273 K. Die Ergebnisse der Sauerstoff-Partialdrucke können folgendermaßen veranschaulicht werden: Bei 1473 K wird Cr oxidiert, Fe jedoch nicht. Bei 2273 K liegen beide Elemente in oxidischer Form vor. Steile Konzentrationsgradienten des Sauerstoffs sollten sich im zerstörten Kernbereich schnell ausgeglichen haben [4,5].

Das TMI-2-Nachbestrahlungsuntersuchungsprogramm wurde mit einem gemeinsamen Abschlussbericht der beteiligten Institutionen im Jahr 1992 beendet [5].

In Laborexperimenten zum Programm „Complex Out-of-pile Rod Bundle Assembly (CORA)“ wurden die chemischen Wechselwirkungen von LWR-Kernmaterialien in Abhängigkeit von der Temperatur bis zum vollständigen Zusammenschmelzen untersucht. Es wurden UO_2 -Brennstabbindel, die bis zu 57 Stäbe enthielten, in Anwesenheit von Wasserdampf mit geringer Aufheizgeschwindigkeit ≤ 1 K/s bis zu 2400 °C aufgeheizt und anschließend entweder unter Argon langsam abgekühlt oder abgeschreckt. Mit letzterer Methode wurde eine Notkühlung simuliert, bei der das Kühlwasser in das Bündel von unten eintrat und damit eine Flutung simulierte. In diesen Experimenten wurden insbesondere die Reaktionen der Absorberwerkstoffe α -Ag(In,Cd) und B_4C mit ihren Hüllwerkstoffen, das Auflösungsverhalten von UO_2 und ZrO_2 in der Zircaloy-Schmelze und der exotherme Einfluss der Zircaloy-Oxidation auf die zusätzliche Temperaturentwicklung bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten und Atmosphären untersucht. Aus der anisothermen Kinetik ergibt sich eine detaillierte Übersicht über die Einsatztemperaturen der Flüssigphasenbildung durch die chemische Wechselwirkung der verschiedenen Kernkomponenten. Der α -Ag(In,Cd)-Absorber schmilzt bei etwa 800 °C. Flüssigphasenbildung durch chemische Wechselwirkung zwischen den Inconel-Abstandshaltern und dem Absorber tritt zwischen 1200 und 1400 °C auf. Ein Schmelzen des verbliebenen Zircaloy bzw. von α -Zr(O) und eine UO_2 -Auflösung erfolgen zwischen 1760 und 2000°C. Das vollständige Niederschmelzen aller Kernmaterialien ist zwischen 2600 und 2847 °C abgeschlossen [1,2].

In den nachfolgenden Bündelexperimenten des QUENCH-Programms wurden unter anisothermen Bedingungen in Wasserdampf/Wasserstoff-Atmosphäre vorwiegend die Einzelschritte der Zircaloy-Oxidation, die Zr-Hydridbildung und die Wasserstoff-Freisetzung untersucht. In diesen Experimenten wurde der UO_2 -Kernbrennstoff jedoch durch ZrO_2 ersetzt.

Grundlegende Experimente haben zu einem tieferen Verständnis der Phasengleichgewichte und der Reaktionskinetik im ternären System U-Zr-O geführt [6,7].

Literatur zu Transientenexperimenten mit UO₂-Brennstoffen

- [1] P. Hofmann, S. Hagen, V. Noack, G. Schanz, G. Schumacher, L. Sepold, Essential experimental results of the CORA test program on severe core damage phenomena, *Kerntechnik* 59(1994)197
- [2] P. Hofmann, Current knowledge on core degradation phenomena, a review, *J. Nucl. Mater.* 270(1999)194
- [3] siehe *Nucl. Technol.* 87(1989), Sonderband
- * [4] H. Kleykamp, R. Pejsa, Chemical and X-ray diffraction analysis on selected samples from the TMI-2 reactor core, *Bericht KFK 4872*(1991)
- [5] D.W. Akers, G. Bart, P. Bottomley, A. Brown, D.S. Cox, P. Hofmann, S.M. Jensen, H. Kleykamp, A.T. Manley, L.A. Neimark, M. Trotabas, TMI-2 examination results from the OECD-CNSI program, *Bericht NEA/CNSI/R(91)9*, Vol. 1+2(1992)
- [6] P. Hofmann, C. Politis, The kinetics of the uranium dioxide-Zircaloy reactions at high temperatures, *J. Nucl. Mater.* 87(1979)375
- [7] A. Skokan, High-temperature phase relations in the U-Zr-O system, in *Bericht KFK 3880*(1984)1035

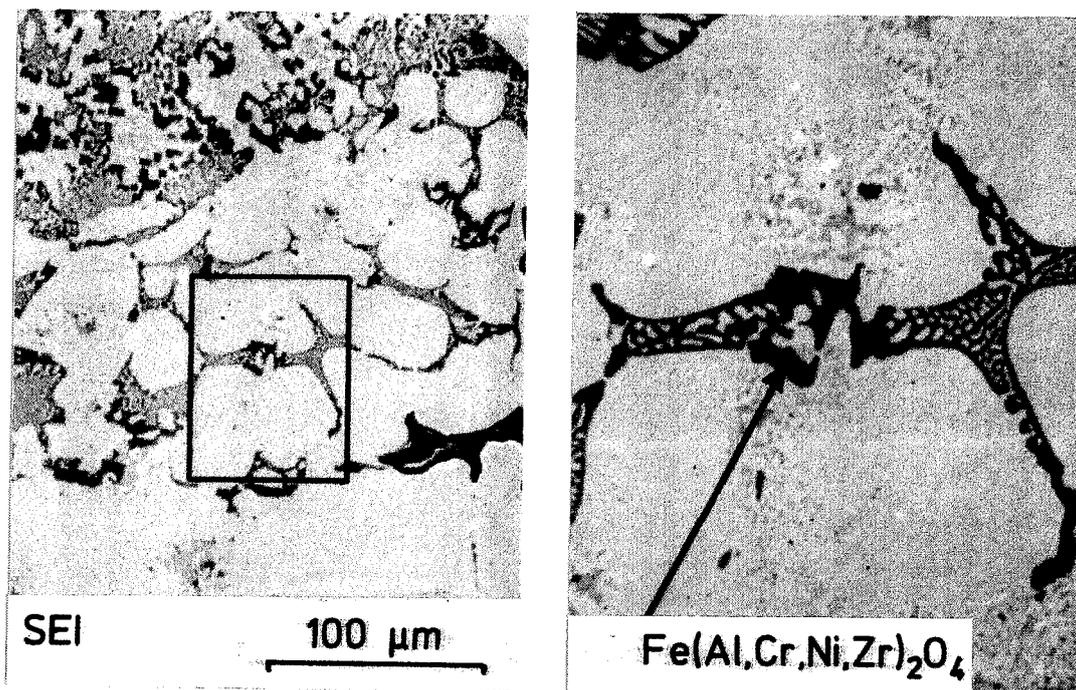


Abb. 2.1.2.1. Sekundärelektronenbild und Detail des Brennstoffs und der Spinellphase im unteren Plenum des TMI-2-Reaktors. Wegen des eutektischen Charakters des quasibinären Systems $(U,Zr)O_2-Fe(Al,Cr,Ni,Zr)_2O_4$ ist das teilweise geschmolzene Material oberhalb seiner eutektischen Temperatur ($T_e \approx 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) in das untere Reaktorplenum transportiert worden.

2.1.3 Auflösungsversuche zur Wiederaufarbeitung bestrahlter UO₂-Brennstoffe

Im Rahmen des im Jahre 1974 gegründeten Projekts Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA) und des im Jahre 1979 abgeschlossenen Kooperationsvertrags zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe und der Deutschen Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen wurden chemisch-analytische Arbeiten an Feedklärschlamm aufgenommen, der sich bei der Auflösung von bestrahlten Kernbrennstoffen in salpetersauren Medien im „Head-End“ des Wiederaufarbeitungsprozesses bildet. Er setzt sich zusammen aus nicht aufgelösten Spaltproduktausscheidungen, Kernbrennstoffpartikeln und Strukturmaterialien sowie aus Wiederausfällungen des bereits in Lösung gegangenen Materials. Die Masse und die Zusammensetzung der Rückstände haben eine große Bedeutung für die Optimierung der Brennstoff-Herstellungsvorgänge sowie der Extraktionsschritte bei der Wiederaufarbeitung des Brennstoffs und der Verglasung des radioaktiven Abfalls.

Alle für die Analysen mit der Röntgenmikrosonde und dem Röntgendiffraktometer vorgesehenen Rückstände aus bestrahlten UO₂-, LWR-MOX- und oxidischen SBR-Brennstoffen wurden mit Ausnahme des ersten Auflösungsversuchs an UO₂ in der Milli-Wiederaufarbeitungsanlage ausschließlich in den Heißen Zellen des Forschungszentrums aufgelöst, damit Auflösungsverfahren, Masse und Zusammensetzung der Rückstände verglichen werden konnten: Auflösung unter Brennstoffdosierung in 7n HNO₃ mit etwa 4 ml Säure pro g UO₂ bzw. (U,Pu)O₂ bei Siedetemperatur ($T_b \approx 113 \text{ }^\circ\text{C}$) in 5 bis 8 Stunden; Normalität der Säure nach Ende des Auflösungs Vorgangs: 3,5n; Filtrierung der Suspension und des Sediments mit Stahlfiltern bei 3 μm und 1 μm Porenweite nach etwa 16 Stunden; Selbsttrocknung des Filterkuchens durch die Zerfallswärme der Spaltprodukte. Nach Definition der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) ist der Anteil des Brennstoffs, der sich nach acht Stunden nicht aufgelöst hat, als nicht auflösbar zu bezeichnen. Für die Einbettung der Rückstände wurden zylindrische Araldit-Körper mit 25,4 mm Durchmesser und etwa 20 mm Höhe hergestellt, in die konzentrische Vertiefungen mit 10 mm Durchmesser gebohrt wurden. Es wurde eine Mischung aus dem Rückstand ($\leq 50 \text{ mg}$) und dem noch flüssigen Araldit hergestellt, in die Vertiefung gegossen und ausgehärtet. Die γ -Dosisleistung der auf diese Weise hergestellten Schiffe betrug bis zu 0,8 mSv/h in 30 cm Abstand [1,2].

Die wichtigsten Ergebnisse aus der Auflösung bestrahlter UO₂-Brennstoffe sind folgende (s. Tab. 2.1.3.1): Der gesamte Rückstand, bezogen auf den aufgelösten Brennstoff, steigt

überproportional mit dem Abbrand. Die Menge wird aber gemindert bei Verwendung von Salpetersäure höherer Konzentration (z.B. bis zu 14,5 normal) und von Flusssäure-Zusatz [3] sowie eines höheren HNO_3 /Brennstoff-Verhältnisses im Auflösungsprozess. Die nicht aufgelösten Oxide der Actiniden sind nur ein geringer Anteil im Rückstand. Ferner wurden in stark schwankender Konzentration Reste von Strukturmaterialien, z.B. aus vorhergehenden Kampagnen in der Milli-Wiederaufarbeitungsanlage, im Rückstand beobachtet, wie Aluminiumsilicate, Zircaloy- und Stahl-Späne, Hartlot, Distanzstücke, Federn und Al_2O_3 -Endscheiben aus dem Zerschneiden der Brennstäbe. Der weitaus überwiegende Anteil besteht aus nicht vollständig aufgelösten Spaltprodukt-Legierungen und den in HNO_3 aufgelösten Spaltprodukten, die als Oxide oder Oxidhydrate aus der Lösung wieder ausgefallen sind. Hierzu zählen die sich im Brennstoff mit zunehmendem Abbrand bildenden, hexagonal kristallisierenden Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen; ferner die aus der Lösung wieder ausgefallenen Phasen, wie Peroxide des Ba und Sr, die in der Salpetersäure aufoxidiert wurden, und die mehrphasigen Ru-Mo-Te-Pd-Rh-Tc-Zr-Sn-U-Pu-Oxidhydrate, die hier in fallender Reihenfolge ihres Anteils im Niederschlag angegeben sind, s. Abb. 2.1.3.1. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie zeigen, dass diese Niederschläge keine binären Oxide sind, wie RuO_2 , MoO_2 , MoO_3 , TeO_2 , PdO , Rh_2O_3 , RhO_2 , etc. Der Anteil der Spaltprodukte im Rückstand liegt zwischen 95 und 99 %, wenn die Strukturmaterialien und Verunreinigungen unberücksichtigt bleiben. Die Rückstände aus Hochleistungsbrennstäben enthielten keine Oxide oder Oxidhydrate der Spaltprodukte, weil die während der Bestrahlung bei relativ hohen Brennstofftemperaturen gebildeten großen metallischen Ausscheidungen in der vorgegebenen Zeitspanne aus kinetischen Gründen nur an ihrer Oberfläche aufgelöst wurden und für eine Wiederausfällung dieser Spaltprodukte als Oxide oder Oxidhydrate wahrscheinlich eine Mindestkonzentration ihrer Ionen in der Lösung vorliegen muss [4,5].

Die geringen Anteile an U und Pu im Rückstand beruhen wahrscheinlich auf Mitfällungen. Die bei Bestrahlungsende im Brennstoff vorliegenden PuO_2 -Anteile betragen 1,0 % PuO_2 im BE 104/127, 0,8 % PuO_2 im HL-BE 247/365 und 1,4 % PuO_2 im BE 4.191, s. Kapitel 2.1.1.1 [4,5]. Die aus Tab. 2.1.3.1 ersichtlichen Konzentrationen im Rückstand zeigen somit, dass zwischen 0,04 % und 0,12 % des im Brennstoff unter Bestrahlung gebildeten PuO_2 nach der Auflösung im Rückstand verblieben sind.

Es hat viele Diskussionen gegeben über die Entstehung der aus der salpetersauren Lösung wieder ausgefallenen Spaltproduktoxidhydrate. In [6] wird der Pfad über die Bildung

kolloidalen Metall-Partikel in HNO_3 und einen anschließenden Sol-Gel-Prozess beschrieben; der Endzustand nach der Selbsttrocknung durch die Zerfallswärme der Spaltprodukte ist nicht eindeutig geklärt. Die Ergebnisse des Forschungszentrums zeigen dagegen in Laboruntersuchungen zur Auflösung von Mo in HNO_3 und in In-pile-Untersuchungen an den Nachfällungen aus den aufgelösten Brennstoffen, dass nach der Selbsttrocknung multinäre, kristalline Oxide oder wahrscheinlicher Oxidhydrate der Spaltprodukte vorliegen. Dabei wird die Menge der Ausscheidungen wesentlich vom HNO_3 /Kernbrennstoff-Verhältnis beeinflusst, sie werden bei genügend hohem Säureüberschuss nicht gebildet.

Aus Analysen mit der Röntgenmikrosonde an einem von Brennstoff befreiten Zircaloy-4-Hüllquerschiff nach einem Abbrand von 3,7% der schweren Atome ergab sich an der Innenoberfläche eine etwa 10 μm dicke Recoil-Zone, in der die in höherer Spaltausbeute vorliegenden Spaltprodukte Cs und Mo nachgewiesen werden konnten. Die Mittelwerte lagen bei 0,015% Cs und 0,024% Mo. Die Konzentration des Aktivierungsprodukts Sb-125, das aus Sn-124 entsteht, lag unter der Nachweisgrenze von 0,009% und konnte in der Zircaloy-Hülle somit nicht quantitativ bestimmt werden.

Literatur zu Auflösungsversuchen zur Wiederaufarbeitung bestrahlter UO_2 -Brennstoffe

- [1] H. Kleykamp, Untersuchungen zur Zusammensetzung von Lösungsrückständen aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter LWR-Brennstäbe, Bericht KFK 2665 (1978), report Dounreay trans 823(1979)
- [2] H. Kleykamp, The composition of residues from the reprocessing of LWR fuels, Trans. ANS 31(1979)508
- [3] W. Ochsenfeld, H.J. Bleyl, H. Wertenbach, Untersuchungen zur Lösbarkeit von MOX-Brennstoff älterer Fertigung für thermische Reaktoren, Bericht KFK 2943(1981)
- * [4] H. Kleykamp, The composition of residues from the dissolution of irradiated LWR fuels in nitric acid, Proc. Int. Conf. on Nucl. Fuel Reprocessing and Waste Management, Paris, SFEN (1987), vol. 2, p. 583
- * [5] H. Kleykamp, Post-irradiation examinations and composition of the residues from nitric acid dissolution experiments of high-burnup LWR fuel, J. Nucl. Mater. 171(1990)181

- [6] F. Baumgärtner, R. Henkelmann, On the necessity for chemical microdimensional analysis of radioactive by-products in the nuclear fuel cycle, Atomkernenergie-Kern-technik 47(1985)91

Tab. 2.1.3.1. Zusammensetzung der Rückstände (in Massen-%) nach der Auflösung bestrahlter LWR-UO₂-Brennstoffe in siedender 7n HNO₃ mit 3-4 ml HNO₃ pro g UO₂ [4].

Reaktor	KWO		KWO		Biblis A	
Brennelement	BE 104 + BE 127		HL-BE 247/365		BE 4.191	
Anreicherung	3,1% U-235		6,0% U-235		3,2% U-235	
Abbrand	3,2 %		4,3%		5,9%	
Jahr des Bestrahlungsendes	1972		1977		1983	
Jahr der Analyse	1978		1982		1987	
Rückstand/Brennstoff gesamt	0,19%		0,43%		0,64%	
Actiniden/Rückstand	3,7%		1,7%		0,8%	
U		3,5%		1,5%		0,7%
Pu		<0,18%		0,2%		0,12%
Spaltprodukte/Rückstand	70%		95%		81,9%	
Mo		19%		23%		15,0%
Tc		3%		8%		4,1%
Ru		33%		45%		34,2%
Rh		6%		7%		4,4%
Pd		5%		11%		6,5%
Ag		-		<1%		-
Sr		-		-		0,4%
Ba		-		-		3,3%
Te		2%		-		8,9%
<u>Zr</u>		2%		-		4,1%
<u>Sn</u>		-		-		1,0%
Strukturmaterial/Rückstand	14%		2,5%		4,9%	
Zr		2%		0,2%		1,5%
Sn		0,03%		-		0,02%
Ti		1%		-		0,8%
Fe		3%		1,3%		2,1%
Cr		2%		0,3%		0,3%
Ni		3%		0,2%		0,2%
Al		1%		0,3%		-
Si		2%		0,2%		-
Sauerstoff/Rückstand	12%		0,8%		12,4%	
Summe	100%		100%		100%	
In HNO ₃ aufgelöster Anteil der im Brennstoff gebildeten ε-(Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)-Phase	100%		≈60%		≈100%	
Chem. Zustand von festem Mo, Tc, Ru, Rh, Pd im Rückstand	oxidisch		metallisch		84% oxidisch	

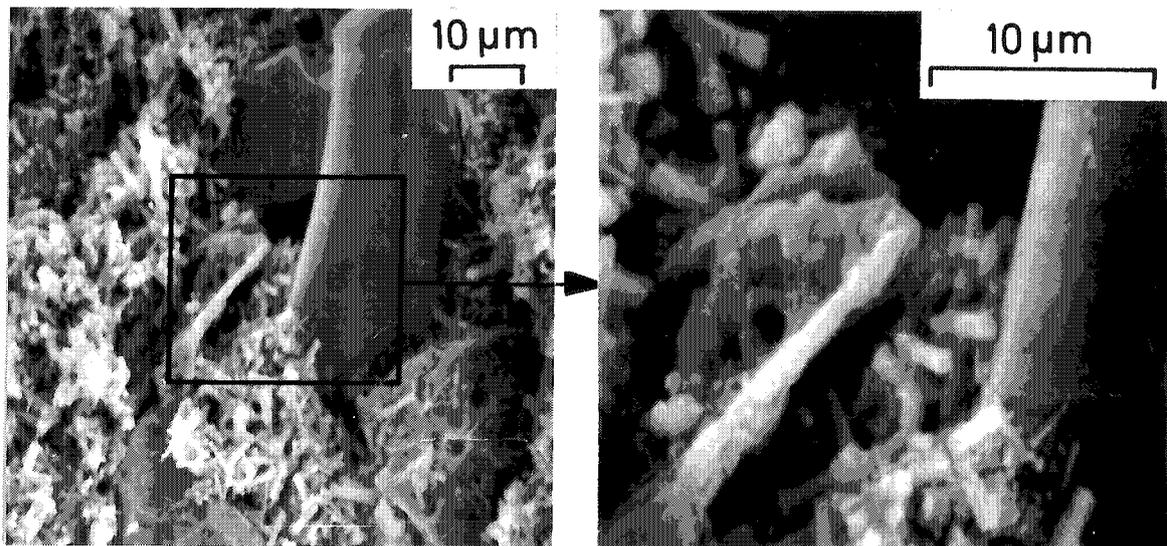


Abb. 2.1.3.1. Oberfläche eines Sekundärpartikels aus dem Lösungsrückstand eines LWR-UO₂-Brennstoffs aus KWO, BE 104/127, 3,2% Abbrand. Im sekundärelektronenoptischen Bild sind neben einem Zircaloy-Span die aus der salpetersauren Lösung wieder ausgefallenen stäbchenförmigen Spaltprodukt-Oxidhydrate mit etwa 1 µm Durchmesser deutlich zu erkennen.

2.2 LWR-MOX-Brennstoffe

2.2.1 Chemische Analytik unbestrahlter MOX-Brennstoffe

Das früher eingesetzte Standard-Fertigungsverfahren für LWR-MOX-Brennstoffe zeichnete sich durch eine geringe Zahl von Einzelschritten aus: mechanisches Vermischen des UO_2 - und PuO_2 -Pulvers, Pressen, Sintern und Schleifen. PuO_2 entstammte aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter Brennstoffe aus thermischen Reaktoren, UO_2 wurde nach dem AUC-Verfahren hergestellt. Das Verhalten der MOX-Brennstoffe unter Bestrahlung war gut. Die teilweise abgebrannten PuO_2 -Partikel verblieben jedoch isoliert in der UO_2 -Matrix. Die PuO_2 -reichen Mischoxid-Teilchen hatten einen Anteil bis zu etwa 80% PuO_2 und einen Durchmesser bis zu 50 μm [1].

Nach der Forderung einer besseren Auflösbarkeit der LWR-MOX-Brennstoffe im Jahre 1977 wurden von der ALKEM zunächst für SBR-Brennstoffe neue Herstellungsverfahren entwickelt, die bereits vor der Bestrahlung zu einem wesentlich geringeren Brennstoff-Anteil im Lösungsrückstand führen. Das OCOM-Verfahren wird als ein optimiertes Co-Mahl-Verfahren von UO_2 - und PuO_2 -Pulver beschrieben, bei welchem mit einem Mahlhilfsmittel trocken gemahlen und in einem weiteren Verfahrensschritt durch Aufbau-Granulieren gleichzeitig homogenisiert wird. Die Fertigung erfolgte für schnelle Reaktoren mit einer Brennstoffzusammensetzung von etwa $\text{U}_{0,75}\text{Pu}_{0,25}\text{O}_{1,96}$. Es wurden vereinzelt PuO_2 -reiche Partikel mit einer Konzentration bis zu 55% und einem Durchmesser zwischen 5 und 10 μm beobachtet [1].

Eine noch bessere U-Pu-Homogenität wird in dem Brennstoff erreicht, der nach dem AUPuC-Verfahren hergestellt wird. Die Ausgangsmaterialien liegen als $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ vor. Zunächst wird Pu in der Lösung in den sechswertigen Zustand überführt. Durch Fällung mit CO_2 und NH_3 wird ein Ammoniumuranylplutonylcarbonat-Mischkristall gebildet. Der Niederschlag wird dann durch Calcinieren zu einem rieselfähigen Mischoxid-Pulver umgewandelt [2]. Gesinterte Tabletten zeigen eine einheitliche Korngröße von etwa 12 μm . Die Homogenität ist ausgezeichnet. Bei einer Zusammensetzung von $\text{U}_{0,76}\text{Pu}_{0,24}\text{O}_{1,96}$ werden nur sehr wenige PuO_2 -Anreicherungen bis zu 29% in Bereichen um 5 μm beobachtet [1].

Die ausgezeichnete Homogenität der für schnelle, natriumgekühlte Reaktoren hergestellten OCOM- und AUPuC-Brennstofftabletten wird jedoch dadurch gemindert, dass die Pulver dieser Brennstoffe, die 24 bis 30% PuO₂ enthalten, nach der sogenannten Mastermix-Methode mit UO₂ gemischt werden, bis eine Endzusammensetzung von etwa U_{0,95}Pu_{0,05}O₂ erreicht wird. Die Höhe der Pu-Konzentration hängt dabei vom spaltbaren Pu-Anteil ab. Durch die mechanische Mischung wird die Homogenität der LWR-MOX-Brennstoffe wieder gestört [3]. In diesem Duplex-Gefüge der Tabletten werden (U,Pu)O₂-Agglomerate mit hohen PuO₂-Konzentrationen in einer UO₂-Matrix beobachtet, s. Abb. 2.2.1.1. Eine kostengünstigere Herstellungsmethode nach dem OCOM- oder AUPuC-Verfahren wäre es in jedem Fall, sogleich die Endzusammensetzung U_{0,95}Pu_{0,05}O₂ zu wählen, so dass das Mischen mit UO₂ im zweiten Verfahrensschritt entfallen kann.

Literatur zur chemischen Analytik unbestrahlter MOX-Brennstoffe

- [1] D. Hanus, H. Kleykamp, Uran- und Plutonium-Verteilung in unbestrahltem Mischoxid-Brennstoff aus der industriellen Fertigung, J. Nucl. Mater. 106(1982)199
- [2] V. Schneider, F. Herrmann, W.G. Druckenbrodt, The AU/PuC-process: A coprecipitation process with good product homogeneity to the full scale of plutonium concentration, Trans. ANS 31(1979)176
- [3] H. Kleykamp, Der chemische Zustand von AUPuC- und OCOM-Mischoxid in verschiedenen Stadien des Brennstoffkreislaufs, Bericht KFK 4430(1988)

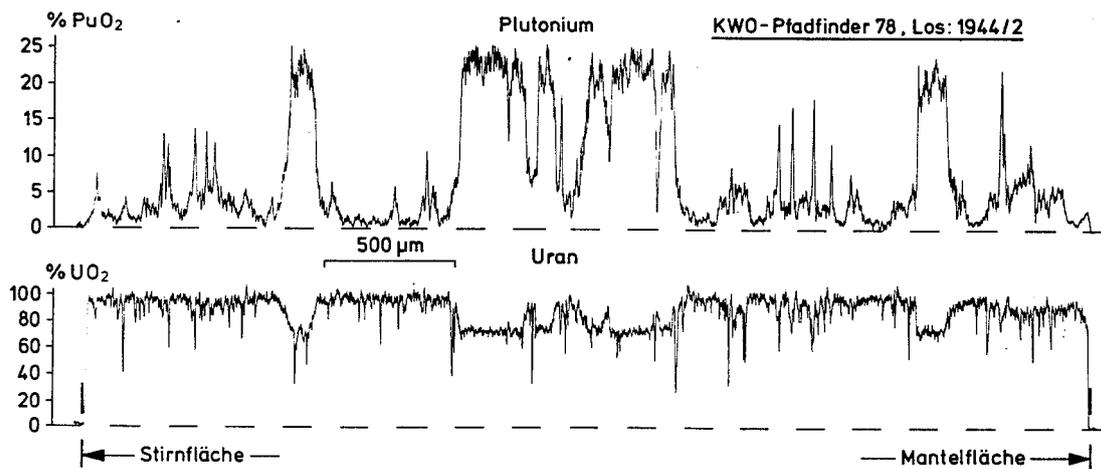


Abb. 2.2.1.1. U- und Pu-Konzentrationsprofil in einem unbestrahlten LWR-MOX-Brennstoff, der nach dem Mastermix-Verfahren hergestellt wurde. Das Profil liegt zwischen der Stirnfläche und der Mantelfläche eines Tablettenlängsschliffs.

2.2.2 Stationär bestrahlte MOX-Brennstoffe

Im Rahmen der Analysen zum Entwicklungsprogramm von OCOM- und AUPuC-Brennstoffen für schnelle Reaktoren durch die ALKEM wurden im Forschungszentrum auch einige LWR-MOX-Brennstäbe, die im Reaktor KWO eingesetzt worden waren, durch Röntgenmikroanalyse untersucht. Hierzu wurde ein Mischoxid-Brennstoff der Zusammensetzung $U_{0,949}Pu_{0,051}O_{1,99}$ mit 3,5% Pu-fiss bezogen auf den gesamten Actiniden-Anteil ausgewählt, der bei einer mittleren Stablängenleistung von 18 kW/m bis zu 4,4% Abbrand bestrahlt worden war. Durch das Mischen von SBR-OCOM-Pulver mit UO_2 -AUC-Pulver nach dem Mastermix-Verfahren ist durch den Bestrahlungseinfluss erwartungsgemäß keine Homogenität erzielt worden (s. Abb. 2.2.2.1). In der UO_2 -Matrix sind die bis zu 120 μm großen $(U,Pu)O_2$ -Agglomerate eingebettet, in denen der Abbrand vorzugsweise stattfand. Die flächengemittelte Pu-Konzentration in der UO_2 -Matrix liegt bei 2,0% PuO_2 infolge eines bereits vor der Bestrahlung vorliegenden geringen Pu-Anteils und der ^{238}U - ^{239}Pu -Konversion durch die Neutronenbestrahlung und steigt an der Brennstoffoberfläche auf 5,3% PuO_2 an. Die flächengemittelte Nd-Konzentration (das Spaltprodukt ist ein lokaler Abbrandmonitor) beträgt im gesamten Brennstoff 0,38% Nd und steigt in der UO_2 -Matrix an der Brennstoffoberfläche auf 0,8% Nd an, was in diesem Bereich einem lokalen Abbrand von etwa 9% entspricht. Dieser so genannte Rim-Effekt ist im LWR-MOX-Brennstoff weniger stark ausgeprägt als im LWR- UO_2 -Brennstoff bei gleichen Abbrandbedingungen. Die PuO_2 -Konzentration in den $(U,Pu)O_2$ -Agglomeraten ist schwieriger zu bestimmen, weil diese von Spaltgasblasen, festen Spaltproduktausscheidungen und vor allem von Hohlräumen durch ausgebrannte Brennstoffbereiche durchsetzt sind. Denn etwa 28% der in diesen Agglomeraten entstandenen Spaltprodukte sind gasförmig oder flüchtig. Die PuO_2 -Konzentration liegt in den dichten Bereichen bei $(9 \pm 2)\%$ PuO_2 , der lokale Nd-Abbrandmonitor ergibt hier einen Abbrand von etwa 18%. Aus der gesamten flächengemittelten Xe-Konzentration von 0,29 % Xe im Brennstoff ergibt sich eine Xe-Freisetzung von 43% des erzeugten Xe. Die Freisetzung ist wegen der zahlreichen Heißstellen im Brennstoff wesentlich höher als im LWR- UO_2 -Brennstoff bei gleichen Bestrahlungsbedingungen [1].

Die Oxid-Schichtdicke durch die Zircaloy-4-Innenkorrosion beträgt trotz der geringen Stablängenleistung bis zu 20 μm in den Bereichen der Hülle bei unmittelbarem Kontakt mit den MOX-Agglomeraten, s. Abb. 2.2.2.1.; die Zusammensetzung ist $Zr_{0,992}Sn_{0,008}O_{1,96}$. Die

Zircaloy-4-Außenkorrosion mit dem Kühlwasser hat zu einer nahezu konstanten Schichtdicke von 23 μm geführt [1].

Literatur zu stationär bestrahlten MOX-Brennstoffen

* [1] H. Kleykamp, Post-irradiation studies on LWR-MOX fuel fabricated by the optimized co-milling process, J. Nucl. Mater. 324(2004)198

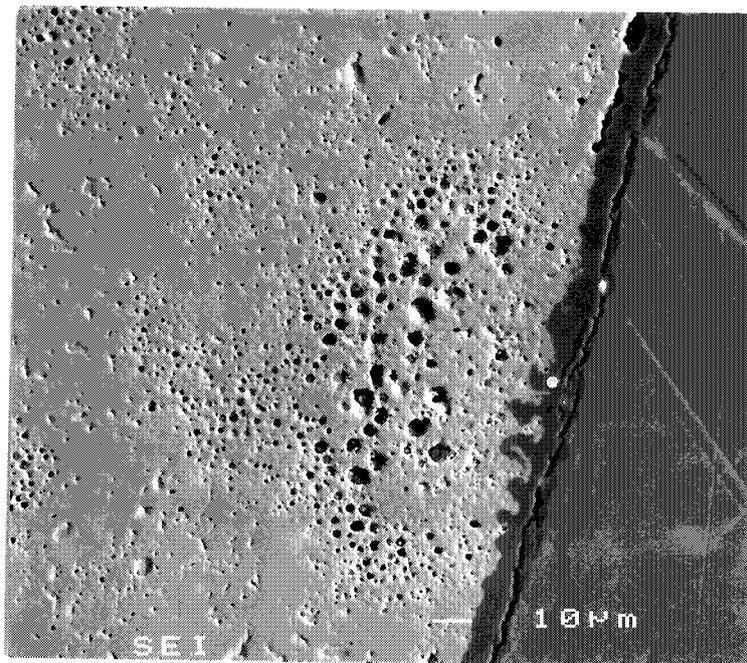


Abb. 2.2.2.1. Sekundärelektronenbild eines nach der Mastermix-Methode hergestellten LWR-MOX-Brennstoffs nach 4% Abbrand mit einem 120 µm großen (U,Pu)O₂-Agglomerat in der UO₂-Matrix an der Grenzfläche zur 16 µm dicken Oxidschicht auf der Innenseite der Zircaloy-4-Hülle.

2.2.3 Auflösungsversuche zur Wiederaufarbeitung bestrahlter MOX-Brennstoffe

Die Auflösung der LWR-MOX-Brennstoffe erfolgte in derselben Weise wie die der UO_2 -Brennstoffe, die Methode wurde in Kapitel 2.1.3 beschrieben. Aus der Auflösung von Standard-, OCOM- und AUPuC-Brennstoffen wurden jeweils etwa 100 mg fester Rückstand entnommen, die γ -Dosisleistung betrug bis zu 10 mSv/h in 30 cm Abstand bei der Analyse etwa vier Jahre nach Bestrahlungsende [1,2,3]. Der Rückstand hat Werte von 0,65% des aufgelösten Standard-Brennstoffs, 0,55% des OCOM-Brennstoffs und 0,58% des AUPuC-Brennstoffs, s. Tab. 2.2.3.1. Der Anteil der Actiniden im Rückstand des Standard-Brennstoffs liegt bei 11,6%. Der Anteil der Actiniden im Rückstand des OCOM-Brennstoffs beträgt in diesen Versuchen dagegen 1,1%, jener des AUPuC-Brennstoffs 1,8% bei etwa gleichen Abbränden. In sehr geringen Anteilen wurde eine Zr-Molybdat-Phase beobachtet, die sich durch Ausfällung aus der Lösung gebildet hat. Der Anteil der nicht aufgelösten, hexagonal kristallisierenden metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen [3,4] ist wegen ihrer Größe im OCOM- und AUPuC-Rückstand höher als der Anteil, der als Oxide oder Oxidhydrate dieser Spaltprodukte wieder ausgeschieden wurde. Im Rückstand des Standard-Brennstoffs liegen diese Spaltprodukte jedoch fast ausschließlich als Oxide oder Oxidhydrate vor. Deren Röntgenbeugungsdiagramm ist kompliziert und konnte bisher nicht gedeutet werden. Diese Spaltproduktausfällungen treten als binäre Oxide jedoch nicht auf [4]. Eine in anderen Auflösungsversuchen festgestellte bessere Auflösbarkeit des Brennstoffs durch Erhöhung der Säurekonzentration [5] wurde in diesen Versuchen nicht geprüft. Die relative Masse des Lösungsrückstands sinkt nach [5] mit zunehmendem Abbrand der Brennstoffe ab.

Die Ergebnisse an Rückständen aus bestrahlten LWR-MOX-Brennstoffen und der Vergleich mit jenen aus bestrahlten UO_2 -Brennstoffen nach Auflösung in Salpetersäure können mit Hilfe von Abb. 2.2.3.1 zusammengefasst werden [2,3,6]:

- Die Menge des Rückstands aus Standard-MOX-Brennstoff liegt nur etwa 15% höher als die Menge aus OCOM- oder AUPuC-MOX-Brennstoff bei gleichem Abbrand von 4%.
- Die Menge des Rückstands aus LWR-MOX-Brennstoff ist um mehr als 50% höher als die Menge des Rückstands aus UO_2 -Brennstoff bei vergleichbarem Abbrand. Der Grund liegt an der wesentlich höheren Spaltausbeute der Platinmetalle Ru, Rh und Pd bei der Pu-Spaltung und ihrer schlechten Auflösbarkeit in HNO_3 .

- Der Rückstand aus beiden Brennstofftypen nimmt überproportional mit dem Abbrand zu, weil der Anteil der aus der Lösung wieder ausgefallenen Oxide oder Oxidhydrate der Spaltprodukte aus strahlenchemischen Gründen überproportional mit dem Abbrand ansteigt.

Aus Tab. 2.2.3.1 lässt sich ferner entnehmen, dass der Anteil der Actiniden-Oxide im Rückstand des OCOM- und AUPuC-Brennstoffs um eine Größenordnung niedriger ist als in jenem des nach dem Standard-Verfahren hergestellten Brennstoffs. Im Einzelnen beträgt nach den vorliegenden Analysen der PuO₂-Anteil im festen Rückstand bezogen auf den ursprünglichen (BOL) PuO₂-Anteil im MOX-Brennstoff: 1,4% im Standard-, 0,04% im OCOM- und 0,11% im AUPuC-Brennstoff. Die Ru-Konzentration im Rückstand bezogen auf den gesamten Rückstand liegt unabhängig vom Herstellungsverfahren der Brennstoffe zwischen 18 und 20 %.

Literatur zu Auflösungsversuchen zur Wiederaufarbeitung bestrahlter MOX-Brennstoffe

- [1] H. Kleykamp, Zusammensetzung von Rückständen aus der Auflösung von bestrahltem LWR-(U,Pu)O₂ mit rückgeführtem Pu, Atomwirtschaft 27(1982)385
- [2] H. Kleykamp, The composition of residues from the dissolution of irradiated LWR fuels in nitric acid, Proc. Int. Conf. Nucl. Fuel Reprocessing and Waste Management, SFEN (1987), vol. 2, p. 583
- * [3] H. Kleykamp, Zusammensetzung des Rückstands von bestrahltem LWR-MOX-Brennstoff neuer Fertigung nach Auflösung in HNO₃, Tagungsber. Jahrestagung Kerntechnik '92, KTG, DAfF (1992), p. 233
- [4] H. Kleykamp, R. Pejsa, X-ray diffraction studies on irradiated nuclear fuels, J. Nucl. Mater. 124(1984)56
- [5] W. Ochsenfeld, H.J. Bleyl, H. Wertenbach, Untersuchungen zur Lösbarkeit von MOX-Brennstoff älterer Fertigung für thermische Reaktoren, Bericht KFK 2943(1981)
- [6] R. Würtz, Löslichkeit bestrahlter MOX-Brennelemente bei der Wiederaufarbeitung, Atomwirtschaft 32(1987)190

Tab. 2.2.3.1. Zusammensetzung der Rückstände (in Massen-%) nach der Auflösung bestrahlter LWR-MOX-Brennstoffe in siedender 7n HNO₃ mit 3-4 ml HNO₃ pro g (U,Pu)O₂ [1,3].

Reaktor Brennelement Brennstoffherstellung	KWO BE 251 mech. Mischung UO ₂ /PuO ₂		KWO BE 14-28/BSt 5810 OCOM		KWO BE 14-28/BSt6014 AUPuC	
Pu-239-Anteil	3,2 %		3,2%		3,2%	
U-235-Anteil	-		0,35%		0,35%	
Zusammensetzung	U _{0,961} Pu _{0,039} O ₂		U _{0,963} Pu _{0,037} O ₂		U _{0,963} Pu _{0,037} O ₂	
Abbrand	4,1%		4,0%		4,1%	
Jahr des Bestrahlungsendes	1976		1986		1986	
Jahr der Analyse	1980		1991		1991	
Rückstand/Brennstoff gesamt	0,65%		0,55%		0,58%	
Actiniden/Rückstand	11,6%		1,1%		1,8%	
U		4,3%		0,9%		1,2%
Pu		6,9%		0,2%		0,6%
Am		0,4%		-		-
Spaltprodukte/Rückstand	81,5%		91,3%		93,2%	
Mo		14%		19%		21%
Tc		7%		7%		6,8%
Ru		28%		37%		34%
Rh		9%		7%		6,7%
<u>Pd</u>		20%		20%		22%
Ba		0,2%		0%		<0,05%
Te		2%		0,8%		1,0%
<u>Zr</u>		0,3%		0,5%		1,7%
<u>Sn</u>		0%		0%		0%
Seltene Erden		1%		0%		0%
Strukturmaterial/Rückstand	0%		2,6%		1,0%	
Zr (Hülle)		-		0,2%		-
Sn		-		-		-
Ti		-		-		-
Fe		-		<0,1%		0,1%
Cr		-		0%		0%
Ni		-		0%		0%
Al		-		0,3%		0,1%
Si		-		2%		0,8%
Sauerstoff/Rückstand	6,9%		5%		4%	
Summe	100%		100%		100%	
In HNO ₃ aufgelöster Anteil der im Brennstoff gebildeten ε-(Mo, Tc, Ru, Rh und Pd)- Phase	<100%		≈50%		≈50%	
Chem. Zustand von festem Mo, Tc, Ru, Rh, Pd im Rückstand	meist oxidisch		mehrheitlich metallisch		mehrheitlich metallisch	

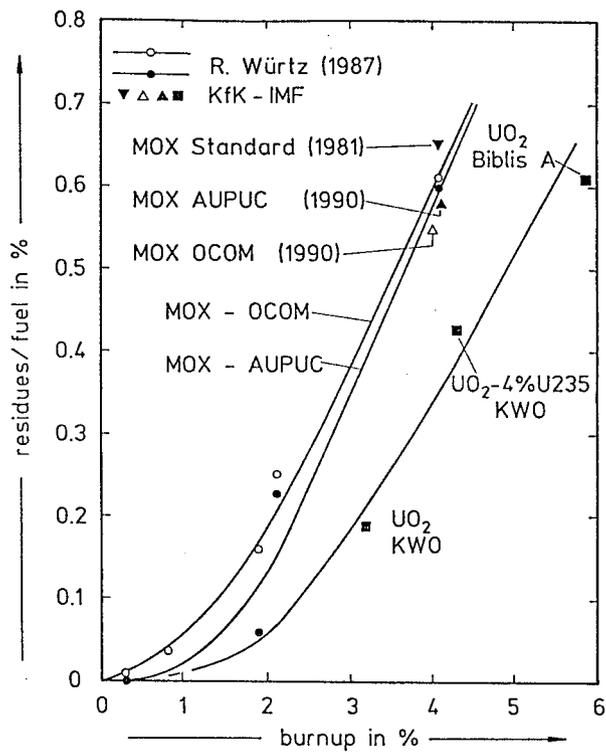


Abb. 2.2.3.1. Rückstände aus der Auflösung von LWR-MOX- und UO₂-Brennstoff in 7n HNO₃ in Abhängigkeit vom Abbrand [6], ergänzt mit Ergebnissen aus [2,3].

2.3 HTR-Brennstoffe

Bis etwa 1980 wurden intensive Forschungsarbeiten in verschiedenen Zentren auf dem Gebiet des Hochtemperatur-Reaktors (HTR) betrieben, der sich durch eine besonders gute inhärente Sicherheit und hohe Betriebstemperaturen auszeichnet. Für die Brennelement - Entwicklung wurden zwei Linien beschränkt, das Graphitblock-Element von General Atomics in den USA und das kugelförmige Element für den Thorium-Hochtemperatur-Reaktor (THTR) in Deutschland. Die Vorstufe für die Realisierung des letzteren Konzepts waren der Bau und der Betrieb des AVR-Reaktors in Jülich, mit dem He-Gas-Austrittstemperaturen bis zu 1050 °C erzielt wurden.

Beiden Brennelement-Konzepten liegen die sogenannten „Coated Particles“ zugrunde, die im Verbund zu größeren Einheiten verpresst werden. Die Kerne mit einem Durchmesser von 0,2 bis 0,6 mm enthalten oxidischen oder karbidischen Kernbrennstoff, der mit einer inneren Umhüllung aus porösem Graphit und einer äußeren aus hochdichtem Graphit („BISO“-Konzept) oder mit diesen beiden Graphit-Schichten und zur besseren Rückhaltung flüchtiger Spaltprodukte mit einer zusätzlichen SiC-Schicht und einem Graphit-Overcoating („TRISO“-Konzept) umhüllt ist. Es wurden Abbrände bis zu 75 % der schweren Atome erzielt. Die Kerne der „Coated Particles“ beginnen während des Reaktor-Einsatzes bei einer Brennstofftemperatur ab 1350 °C aus dem Zentrum zur Beschichtung zu wandern und diese zu durchdringen und zu zerstören. Mit bestimmten Zusätzen bei der Herstellung der Kerne lässt sich diese Wanderung (Amöben-Effekt) jedoch stark reduzieren [1].

Hoch bestrahlte „Coated Particles“ mit einem Abbrand von 53 % der schweren Atome und einer mittleren Brennstofftemperatur von 1200 °C wurden in einem von der Arbeitsgemeinschaft der Großforschungszentren (AGF) koordinierten Programm der KFA Jülich und dem Forschungszentrum Karlsruhe wegen der ausgezeichneten analytisch-chemischen Einrichtungen in den hiesigen Heißen Zellen untersucht [2,3]. Die angelieferten „Coated Particles“ wurden vereinzelt und nach den üblichen metallographischen Methoden in Araldit eingebettet. Die Schliffe wurden poliert und photographiert und mit der für γ -Strahlung abgeschirmten Röntgenmikrosonde wellenlängendispersiv analysiert. Die Lage der charakteristischen Röntgenlinien dient zur qualitativen Analyse, die Intensität zur quantitativen Analyse der Elemente. Im Vordergrund der Untersuchungen standen die Verteilung und die Konzentration der Spaltprodukte unter besonderer Berücksichtigung des

Xenons in der Brennstoffmatrix, in den ausgeschiedenen Phasen und in den Graphit- und SiC-Beschichtungen. Die Analysen zum chemischen Zustand des Systems Brennstoff-Spaltprodukte-Beschichtung waren wegen der Höhe des Abbrands und der Temperaturen, die einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand garantierten, für das Zentrum damals besonders wertvoll, weil die Ergebnisse auf andere Brennstofftypen bei niedrigeren Bestrahlungstemperaturen und Abbränden übertragbar waren.

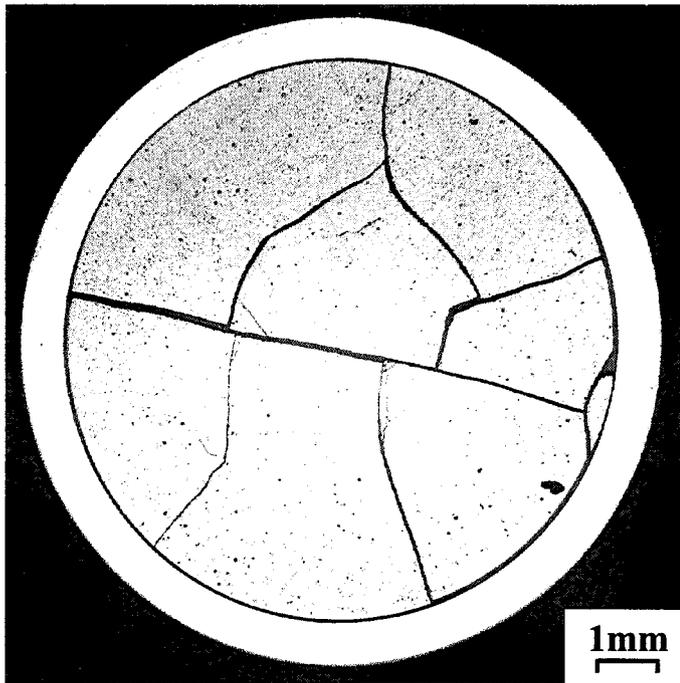
In den bestrahlten oxidischen Brennstoffkernen werden vorwiegend metallische Mo-Tc-Ru-Rh- und Pd-Te-Ausscheidungen und oxidische (Ba,Sr) \cdot (U,Zr)O₃ - Phasen nachgewiesen. Die Seltenen Erden und teilweise auch Sr und Zr bilden mit dem Brennstoff eine feste Lösung. Der Anteil der Hohlräume und Poren im Kern ist beachtlich, weil insbesondere die flüchtigen und gasförmigen Spaltprodukte Rb, Cs, Br, I, Kr und Xe, aber auch Ba, Ce und Pd (insgesamt etwa 40 % des Spaltproduktinventars) aus dem Kern zur kälteren Seite herauswandern, die poröse Graphit-Schicht, die zur Aufnahme des Brennstoffschwellens dient, durchdringen und in der dichten Graphit-Schicht nicht vollständig deponiert werden, s. Abb. 2.3.1. Insbesondere sind die Spaltprodukte Cs, Ba, Ce und Pd an der äußeren Oberfläche der dichten Graphit-Schicht des „BISO“-Partikelkonzepts im Zehntelprozentbereich nachweisbar. Sie werden also teilweise an der weiteren Wanderung aus der dichten Graphit-Schicht heraus nicht gehindert und erst im „TRISO“-Partikelkonzept an der inneren SiC-Oberfläche immobilisiert. Bei einer mittleren Temperatur der SiC-Schicht von 1200 °C tritt an ihrer inneren Oberfläche eine aufgelockerte Zone von etwa 5 μ m auf, in der diese vier Spaltprodukte in höherer Konzentration nachgewiesen wurden, welche für den beginnenden SiC-Angriff verantwortlich sind. Bei sehr hohen Brennstofftemperaturen um 1350 °C reagieren diese Spaltprodukte mit der SiC-Schicht unter Bildung von Siliciden, die in Extremfällen zur Zerstörung dieser Schicht und ihrer Rückhaltefunktion führt [2,3].

Wegen der unerwünschten Freisetzung der β - γ -aktiven Spaltprodukte, insbesondere Cs, Ba, Ce und Pd, aus „BISO“-Partikeln bei 1200 °C und auch bei tieferen Temperaturen kann dieses Konzept nicht empfohlen werden. Dagegen werden die nach dem „TRISO“- Konzept hergestellten „Coated Particles“ in allen modernen HTR-Entwürfen favorisiert. Die maximalen Auslegungstemperaturen der Brennstoffkerne liegen bei 1030 °C [4].

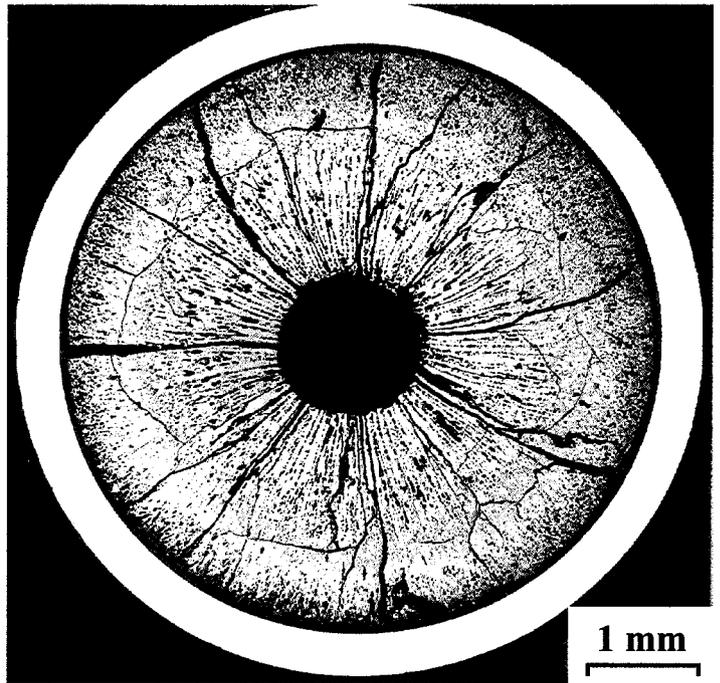
Das Kooperationsprogramm zwischen dem Forschungszentrum und der Kernforschungsanlage Jülich zum chemischen Verhalten und zur Verträglichkeit von „Coated Particles“ unter Bestrahlung wurde mit der Dokumentation der Ergebnisse im Jahre 1975 beendet [2,3].

Literatur zu HTR-Brennstoffen

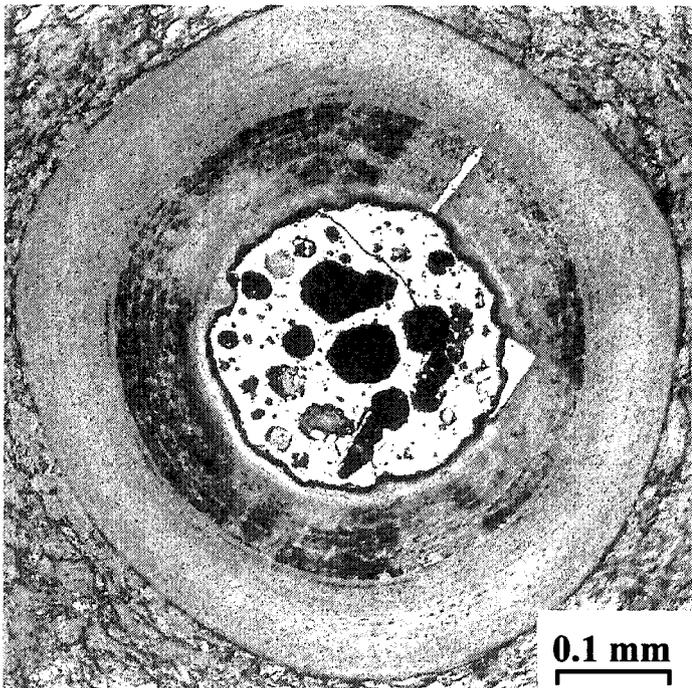
- [1] A. Naoumidis, B. Thiele, Studies on the amoeba effect: Carbon transport in coated fuel particles under the influence of a temperature gradient, in Proc. Thermodynamics of Nuclear Materials 1974, IAEA, Vienna, 1975, vol. 1, p. 173
- * [2] R. Förthmann, H. Grübmeier, H. Kleykamp, A. Naoumidis, Chemical behaviour and improved retention of fission products in irradiated HTGR fuels, loc. cit., p. 147
- [3] H. Kleykamp, Mikrosondenuntersuchungen zum Verhalten der Spaltprodukte in hoch abgebrannten HTR-Brennstoffen, Bericht KFK 2213(1975)
- [4] H. Nickel, H. Nabielek, G. Pott, A.W. Mehner, Long-time experience with the development of HTR fuel elements in Germany, Nucl. Eng. Design 217(2002)141



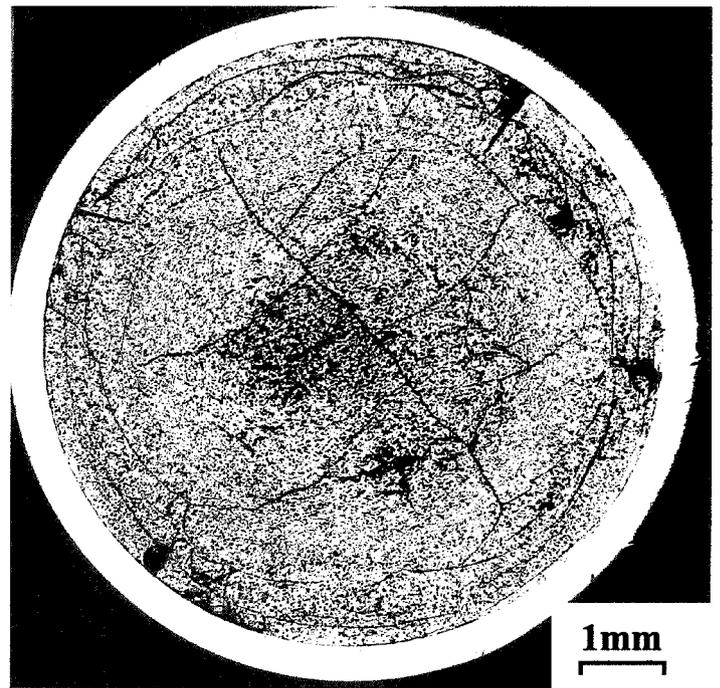
LWR: UO_2 – Zircaloy 4-Hülle,
max. Hülltemperatur 340°C,
Abbrand 4%, spez. Leistung 32 W/g



FBR: $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ – austen. Stahl-Hülle,
max. Hülltemperatur 600°C,
Abbrand 10%, spez. Leistung 200 W/g



HTR: UO_2 – Graphit-Beschichtung,
Temperatur der Graphit-Schicht 1200°C,
Abbrand 53%, spez. Leistung 3000 W/g



FBR: $(\text{U,Pu})\text{C}$ – austen. Stahl-Hülle,
max. Hülltemperatur 600°C,
Abbrand 10%, spez. Leistung 750 W/g

Abb. 2.3.1. Gefüge bestrahlter Brennstoffe für verschiedene Reaktortypen: Leichtwasserreaktor (LWR), Schneller Brutreaktor (FBR) mit oxidischem oder karbidischem Kernbrennstoff, Hochtemperaturreaktor (HTR).

2.4 Cermet-Brennstoffe

Das isostatische Heißpressen (HIP) von Gemischen aus oxidischen Kernbrennstoffen mit Metallen (sog. Cermets) führt zu wesentlich verbesserten Eigenschaften dieser Verbundwerkstoffe als das konventionelle uniaxiale Pressen von Pulvermischungen. Bei der Einführung des Verfahrens im Forschungszentrum im Jahre 1968 konnten bereits Drucke von 1000 bar und Temperaturen von 300 °C erreicht werden [1]. Eine weitere Verbesserung ist eine Metallbeschichtung von runden Kernbrennstoffteilchen, durch die nach dem Pressvorgang ein idealisiertes zweiphasiges Gefüge mit einem zusammenhängenden Metallnetzwerk als kontinuierliche Phase bis herunter zu 1 Vol.% erreicht wurde, s. Abb. 2.4.1. Die Werte für die Biege- und Schlagfestigkeit sowie für die elektrische und die Wärmeleitfähigkeit wurden dadurch nochmals verbessert [2,3,4]. Die Herstellung von Hochleistungsbrennstäben gelang durch Heißpressen der metallbeschichteten Kernbrennstoffteilchen in einer metallischen Brennstoffhülle. Damit erreicht man eine spaltfreie Brennstoff-Hülle-Bindung und unter Bestrahlung einen gleichmäßigen radialen Wärmetransport aus dem Brennstoff zur Hülle, eine niedrigere Brennstoffzentraltemperatur und eine vollständige Spaltgasrückhaltung in den Kernbrennstoffteilchen durch deren Metallbeschichtung, die ein Spaltgasplenum erübrigt [5,6].

In speziellen HIP-Experimenten wurden kugelförmige UO_2 -Partikel mit einer 20%igen U-235-Anreicherung, einem O/U-Verhältnis von 2,001, einer Dichte von 97 % th.D. und einem Korndurchmesser zwischen 100 und 120 μm mit Cr, Mo oder V nach dem „Chemical Vapour Deposition (CVD)“-Verfahren beschichtet. Die Mo-Beschichtung zum Beispiel erfolgte mit MoCl_5 , das bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C verdampfte und anschließend bei 600 bis 850 °C durch Wasserstoff nach der Gleichung $2 \text{MoCl}_5 + 5 \text{H}_2 = 2 \text{Mo} + 10 \text{HCl}$ reduziert wurde. Die Reaktion fand unmittelbar an den in einem Fließbett gehaltenen UO_2 -Kugeln statt. Auf diese Weise wurden festhaftende reine Metallschichten gewonnen. Das Fließbett wurde durch den mit hoher Geschwindigkeit aus einer Kapillare ausströmendem Wasserstoff erzeugt und gewährleistete durch das ständige Umwälzen einen gleichmäßigen Überzug aller UO_2 -Kugeln mit Mo [7].

Die nach diesem Verfahren mit Cr, Mo oder V beschichteten Kugeln mit einer Konzentration des Metalls bis zu 30 Vol.% wurden in Kapseln aus Nb, Hastelloy X und Inconel 625 bis zu einer Grünlingsdichte von 60 % einvibriert. Die elektronenstrahlverschweißten Kapseln

wurden heißisostatisch bis zu 700 bar und 1300 °C gepresst. Eine Dichte zwischen 75 % und nahezu 100 % th.D. und eine Kapselschrumpfung bis zu 12 % wurden erreicht. Das Gefüge zeigte keine unmittelbaren Brennstoff-Brennstoff-Kontakte. Das günstigste Gefüge besaß das UO₂-Mo-Cermet, weil das plastische Verhalten beider Komponenten während des Heißpressen ähnlich ist. Die Biegefestigkeit der Stäbe war hoch mit einem Maximum bei 30 Vol.% Mo im Verbundwerkstoff: $\sigma_b = 360$ MPa bei Raumtemperatur und eine leichte Abnahme bei 1000 °C. Die Wärmeleitfähigkeit bei 100 % th. D. und 100 °C hatte Werte $\lambda = 22$ W/K·m für UO₂ – 30 Vol.% Mo und $\lambda = 17$ W/K·m für UO₂ – 30 Vol.% Cr, mit zunehmenden Werten bei steigender Temperatur. Die Eigenschaften der UO₂-V-Cermets waren weniger günstig wegen der V-Versprödung. Der Grund liegt an einer hohen Sauerstoff-Aufnahme im V unter Reduzierung des UO₂ in seinen unterstöchiometrischen Bereich [5,6].

Die diffusionsgebundenen Brennstabprüflinge mit 117 mm Länge und 8 mm Außendurchmesser wurden zu mehreren in Bestrahlungskapseln eingesetzt und im Karlsruher thermischen Reaktor FR2 bei einer mittleren linearen Stablängenleistung bis zu 70 kW/m, einer mittleren Hüllaußentemperatur bis zu 685 °C und bis zu einem Abbrand von 10 % der schweren Atome bestrahlt. Die Stäbe mit Cr- und Mo-Beschichtungen und HIP-Dichten zwischen 85 und 90 % th.D. ergaben die besten Resultate hinsichtlich der Cermet-Integrität. Eine niedrigere Dichte führte zu Matrix-Rissen und zu einer ungenügenden Cermet-Hülle-Bindung, eine zu hohe Dichte hätte die Spaltproduktschwellung der UO₂-Partikel nicht kompensieren können. Die Prüflinge mit V-beschichtetem Brennstoff wiesen wegen der Sauerstoff-Versprödung durchweg Stabschäden auf. Die Volumenzunahme der unbeschädigten Prüflinge durch das Spaltgasschwellen des Brennstoffs war null, wie durch die fehlende Zunahme des Stabdurchmessers bis zu 10 % Abbrand bei einem Einsatz von Hastelloy X- und Inconel 625-Hüllen mit einer Wandstärke von 500 µm gezeigt wurde. Sehr hohe maximale Stablängenleistungen über 70 kW/m führten wegen des hohen Cr-Dampfdrucks zu einem radialen Cr-Transport zur Hülle [5,6].

Die Stabherstellungsmethode ist auch für (U,Pu)O₂-Brennstoff geeignet. Die charakteristischen Daten von UO₂- und austenitischem Stahlpulver wurden mit Hinblick auf ihre Mischung und Verdichtung für einen Dispersionsbrennstoff zusammengestellt. Die umhüllten platten- und stabförmigen Brennelemente aus diesen Dispersionen wurden in der Bilderrahmentchnik hergestellt. Verschiedene nichtzerstörende Prüfmethoden zum Nachweis der Plattenintegrität wurden diskutiert. Wärmeleitfähigkeit, thermische Ausdehnung, Elastizitäts-

modul, Streckgrenze und Zugfestigkeit sowie das Bestrahlungsverhalten wurden angegeben und für den Einsatz von (U,Pu)O₂-Stahl-Cermets extrapoliert [8]. Der Einsatz von Cermet-Brennstoffen in fortgeschrittenen Brennstoffzyklen für beschleunigergetriebene Systeme wird in Erwägung gezogen [9].

Das UO₂-Cermet-Brennstabentwicklungsprogramm des Forschungszentrums wurde im Jahre 1973 mit der Einstellung des Dampfbrüter-Projekts beendet.

Literatur zu Cermet-Brennstoffen

- [1] H. Bumm, F. Thümmeler, P. Weimar, Isostatisches Heißpressen, ein neues Verdichtungsverfahren der Pulvermetallurgie, Ber. Dt. Keram. Ges. 45(1968)406
- [2] P. Weimar, F. Thümmeler, H. Bumm, UO₂ cermets with idealized structure by particle coating and isostatic hot pressing, J. Nucl. Mater. 31(1969)215
- [3] C.S. Swamy, P. Weimar, Electrical conductivity of cermets with idealized structure between room temperature and 1000 °C, Powder Met. Int. 2(1970)134
- [4] P. Weimar, H. Liepelt, H. Iwanek, Investigation of the internal pressure and the compression work occurring during isostatic pressing of powder materials, Powder Met. Int. 4(1972)180
- * [5] H. Bumm, W. Dienst, P. Nikolopoulos, F. Thümmeler, P. Weimar, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Cermets mit idealisiertem Gefüge durch isostatisches Heißpressen beschichteter Teilchen, in M. Dalle Donne et al. (eds.), Proc. Fast Reactor Fuel and Fuel Elements, Karlsruhe (1970), p.474
- [6] P. Weimar, H. Zimmermann, Oxid-Cermet-Brennstäbe: Herstellung, Eigenschaften und Bestrahlungsverhalten, Bericht KFK 1839(1973)
- [7] H. Schneider, D. Schönwald, Die Abscheidung von Molybdän auf ZrO₂- und UO₂-Kugeln aus der Gasphase, Bericht KFK 555(1967)
- [8] C.A. Föhl, S. Nazare, G. Ondracek, UO₂/PuO₂-Stahl-Cermets als Brennstoff in Brennelementen, Bericht KFK 1459(1971)
- [9] R.J.M. Konings (ed.), Adv. fuel cycles for accelerator-driven systems: Fuel fabrication and reprocessing, Bericht EUR 19928 en (2001)

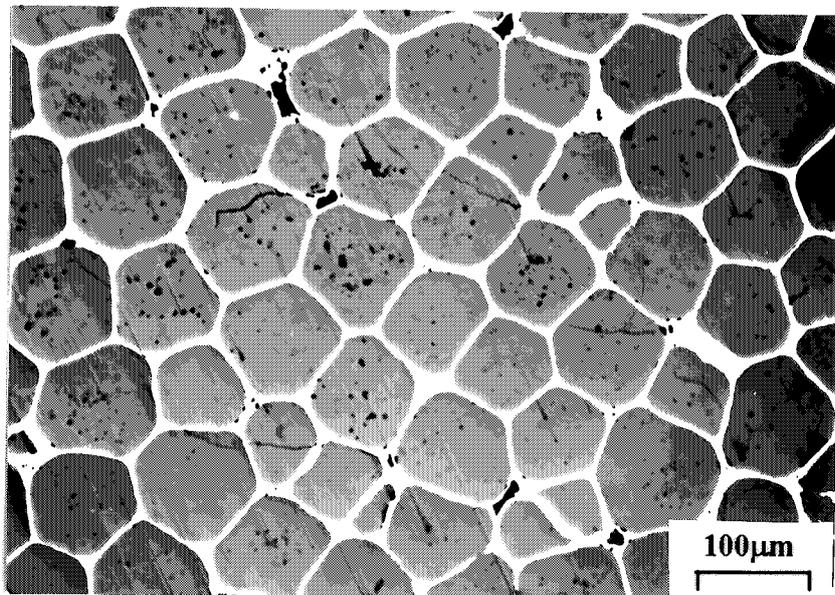


Abb. 2.4.1. Gefüge eines unbestrahlten UO_2 - 12 Vol.% Mo - Cermetbrennstoffs mit 95 % theor. Dichte.

3 Schlussfolgerungen

1. Die Festlegung auf das Mischoxid als Brennstoff für den geplanten schnellen Reaktor war sehr vorteilhaft, weil damit die Möglichkeit bestand, auf die seit langem erprobten wesentlichen Fertigungsschritte der UO_2 -Herstellung und auf das Bestrahlungsverhalten bis zu etwa 6 % Abbrand in thermischen Reaktoren zurückzugreifen. Es war daher nicht notwendig, ein völlig neues Herstellungsverfahren für den Brennstoff zu entwickeln, wie es z.B. im Falle des metallischen Brennstoffes erforderlich gewesen wäre. So konnten auch die verschiedenen Herstellungsverfahren für das Mischoxid (z. B. das Standard-Verfahren oder die OCOM-AUPuC-Varianten) zuerst mit reinem UO_2 erprobt und anschließend an die Pu-Anforderungen angepasst werden.
2. Die Gründung einer Entwicklungsgemeinschaft zwischen den Firmen ALKEM, Interatom und dem Forschungszentrum ermöglichte eine sehr enge Zusammenarbeit bei der Auslegung, Spezifikation, Herstellung, Nachuntersuchung und Auswertung der verschiedenen Fertigungsvarianten der Brennstoffe und deren Bestrahlungsverhalten. Der zeitliche und finanzielle Aufwand für die Experimente konnten dadurch deutlich reduziert werden, da bereits intensive Voruntersuchungen im Forschungszentrum an den Brennstoffen vor Bestrahlung durchgeführt werden konnten.
3. Im Vergleich zur Entwicklung des UO_2 -Brennstoffes für thermische Reaktoren machte sich das Fehlen eines schnellen Testreaktors bis zur Inbetriebnahme des KNK-Reaktors sehr nachteilig bemerkbar. Darauf beruht auch heute noch der zeitliche Erfahrungsvorsprung, den gleichlaufende Projekte in Frankreich oder Großbritannien immer hatten. So mussten die ersten eigenen Bestrahlungen in den weniger gut geeigneten thermischen bzw. epithermischen Testreaktoren FR2 und BR2 durchgeführt werden.

Die Kapsel- und Einzelstab-Bestrahlungen im FR2 mit seiner starken radialen Flussabsenkung im Brennstab wurden bereits mit U-nat im Mischoxid durchgeführt und lieferten schon zu Beginn der 70er Jahre wertvolle Ergebnisse für die fundamentalen Betriebsdaten der Stablängenleistung, des Abbrandes, der Hüllinnentemperatur und der Standzeit. Die Einzelstab- und Kleinbündelbestrahlungen im BR2 und HFR mit einem teilweise durch Cd-Abschirmung gehärteten Neutronenspektrum waren jedoch durch eine starke radiale Flussabsenkung und eine Schiefast bei Bestrahlung im Kern-

außenbereich geprägt. Diese Art der Bestrahlung war zum Studium spezieller Brennstoffeigenschaften, insbesondere im betrieblichen Überlastbetrieb ungeeignet.

4. Allein die Bestrahlungen in den schnellen Reaktoren lieferten relevante Ergebnisse an Brennstabbindeln mit einer vom Brennstabradius unabhängigen Spaltungsdichte. Die Inbetriebnahme des Reaktors KNK II ermöglichte den Einsatz einer größeren Anzahl an Brennstäben und damit die statistische Absicherung des Brennstoffverhaltens unter realistischen Schnellbrüter-Betriebsbedingungen. In diesem Reaktor konnte auch erstmals durch die erfolgreiche Bestrahlung von über 1000 Mk-Ia-Brennstäben der Nachweis erbracht werden, dass mit dem gewählten Konzept (Brennstoffdichte 86,5 % th.D., Stabdurchmesser 6,0 mm) die primär für den SNR 300 definierten Ziele hinsichtlich Stablängenleistung, Hülltemperatur und Abbrand zu erreichen sind. Mit dem im zweiten Kern des Reaktors weiterbestrahlten Brennelement NY 205 (erzielter maximaler Abbrand 18,6 %, Reaktorstandzeit 9,8 Jahre) wurden sogar die Zielwerte zukünftiger „Hochabbrandelemente“ (Zielabbrand 15-20 %, Reaktorstandzeit 4-5 Jahre) erreicht bzw. überschritten. Weiterhin wurden einige Brennstäbe eines Erstkernelements nach Bestrahlung in der Wiederaufarbeitungsanlage Milli des Forschungszentrums aufgearbeitet, und aus dem wiedergewonnenen Pu wurden bei der Fa. ALKEM neue Brennstäbe mit AUPuC-Brennstoff für den zweiten Kern des Reaktors gefertigt. Damit konnte, wie bereits in Frankreich und Großbritannien gelungen, die Schließung des Brennstoffkreislaufes für den schnellen Reaktor demonstriert werden.
5. Natürlich traten Stabfehler in den zahlreichen Bestrahlungsexperimenten auf, die zum Teil bis zur oberen Belastungsgrenze durchgeführt wurden. Es ist jedoch auffällig, dass bei den FR2-Bestrahlungen nur 1,4% der Kapseln und Stäbe defekt wurden, bei den Bestrahlungen im schnellen Fluss sogar nur 0,7% der Stäbe. Dagegen waren im epithermischen Reaktor BR2 32% der Stäbe defekt geworden. Die Gründe waren im Verlauf der Bestrahlungsexperimente die hohe Anfahrgeschwindigkeit der Brennstäbe im Reaktor und die schnellen Zwischenabschaltungen, die von der Betriebsmannschaft des BR2 geduldet wurden.
6. Nach heutigem Kenntnisstand war die 1974 erfolgte Festlegung auf das sog. Mk Ia-Konzept in einigen wesentlichen Punkten eine falsche Entscheidung.

- Die niedrige Brennstoffdichte von 86,5 % th.D. war gewählt worden, um genügend freies Volumen für Brennstoffschwellen und Spaltgasfreisetzung verfügbar zu haben. Dieses frei verfügbare Volumen wurde damals für notwendig erachtet, da es bei den thermischen/epithermischen Bestrahlungen häufig zu einer mechanischen Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle gekommen war, ein für Bestrahlungen im schnellen Fluss untypisches Verhalten, da dort wegen des wesentlich stärkeren Schwellens des austenitischen Hüllwerkstoffs, das leider erst später erkannt wurde, auch bei hohen Abbränden eine mechanische Wechselwirkung zu vernachlässigen ist.
- Zwar hatten Bestrahlungen schon im FR2 gezeigt, bei denen Brennstoffe mit unterschiedlichen Dichten eingesetzt waren, dass einige Prozesse (wie z.B. Hüllangriff, Umstrukturierung, Zentralkanalbildung, Pu-Umverteilung) bei den Brennstoffen mit höherer Dichte günstiger abliefen (s. Kap. 1.3.1), doch wurde das Problem der mechanischen Wechselwirkung damals als gravierender angesehen.
- Eine zu geringe Brennstoffdichte führte zu einer Maßinstabilität und zu einer exzentrischen Lage der Brennstoffsäule im Brennstab, die eine einseitige Erhöhung der Hüllinnentemperatur zur Folge hatte. Ferner ergab sich, dass ein breiter Spalt zwischen Brennstoff und Hülle nicht vorteilhaft war und die gesamte Brennstoffsäule destabilisiert hat. Eine niedrige Brennstoffdichte und wahrscheinlich auch Lochtabletten förderten den radialen und axialen Brennstoff- und Spaltprodukttransport. Das bessere Verhalten von Tabletten mit höherer Dichte wurde eindeutig durch die ab 1978 durchgeführten Bestrahlungen mit diesem Brennstofftyp bestätigt (s. Kap. 1.7).

Zu spät wurde auch ein weiterer erheblicher Nachteil des Mk-Ia-Brennstoffes erkannt, nämlich das schlechte Auflöseverhalten des bestrahlten Brennstoffes in Salpetersäure bei der Wiederaufarbeitung. Bis zum Vorliegen der ersten Auflöserversuche in der Milli war das Löseverhalten des Brennstoffes nicht spezifiziert (s. Kap. 1.6.2). Die immensen Probleme technischer und finanzieller Art, die dieser Nachteil mit sich brachte, sind am besten durch die auch heute noch existierenden Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung der KNK-Erstkernelemente klar erkennbar. Da bei den KNK-Brennelementen, wie bei allen bestrahlten Brennstoffen des Typs Mk-Ia, ein großer Anteil des Brennstoffes in HNO₃ nicht aufgelöst werden konnte (s. Kap. 1.13.2), sind diese Elemente in den existierenden Wiederaufarbeitungsanlagen bisher auch nicht aufgearbeitet worden.

Die zahlreichen Analysen an festen Rückständen aus Auflöserversuchen bestrahlter Brennstoffe in HNO₃ haben gezeigt, dass sich der Anteil des Mischoxids bei zu-

nehmenden Abbrand zwar geringfügig verringert, der Anteil der festen Spaltprodukte jedoch überproportional mit dem Abbrand zunimmt. Dieses Verhalten der aus der Lösung als Oxide wieder ausgeschiedenen Spaltprodukte bei höheren Abbränden gilt auch für die fortgeschrittenen Brennstoffe.

7. Die Entwicklung der neuen Brennstofftypen OCOM und AUPuC (s. 1.6.3) verlief sehr erfolgreich. Die Experimente mit diesen Brennstoffen blieben defektfrei, und es wurde im Experiment ECRIN ein maximaler Abbrand von 135 MWd/kgM (14,2 %) mit beiden Brennstofftypen erreicht. Auch das Auflöseverhalten der OCOM- und AUPuC-Varianten war sehr gut. Leider konnten bestätigende zerstörende Nachuntersuchungen wegen des Abbruchs aller Arbeiten im Forschungszentrum nicht mehr durchgeführt werden.
8. Die mechanischen Wechselwirkungen zwischen Brennstoff und Hülle sind bei stationären Bestrahlungen unkritisch. Die Hülldehnung bleibt auch im Bereich maximaler Stablängenleistung unter 0,5 %. Eine Ausnahme könnte der obere, heiße Übergang zwischen Brennstoff- und Brutstoffzone im Brennstab bilden. Ein kleinerer Durchmesser der Brutstofftabletten mit einem größeren radialen Brutstoff-Hülle-Spalt nicht unter 200 µm ist vorteilhaft, weil das Schwellen nur auf der Cäsiumuranat-Bildung in den Korngrenzen des Brutstoffs beruht. Die gelegentlich zwischen Brennstoff und Hülle im Maximum der Stablängenleistung auftretenden oxidischen Spaltproduktauscheidungen sind chemisch inert, haben keinen zusätzlichen Einfluss auf die Hülldehnung, können aber wegen der sehr niedrigen Wärmeleitfähigkeit zu einer Erhöhung der Brennstoffoberflächentemperatur führen. Durch die Erfahrung zahlreicher Experimente sollten die Brennstoffdichte 95 % th.D., die Schmierdichte etwa 90 bis 92 % th.D. und die radiale Spaltweite etwa 60 µm betragen.
9. Die chemische Wechselwirkung ist wegen der Hüllinnenkorrosion bei einem zu hohen O/M-Ausgangsverhältnis des Brennstoffes problematisch. Ein zu niedriges O/M-Ausgangsverhältnis führt dagegen zu unerwünschten axialen Pu-Entmischungen und Cs-Transporten zu den Enden der Brennstoffsäule. Am geeignetsten ist ein Brennstoff mit einem Minimum des Gesamtdrucks, der vom O/(U+Pu)-Ausgangsverhältnis und vom Pu/(U+Pu)-Verhältnis abhängt. Bei 15 % PuO₂ im Mischoxid ist ein O/M-Verhältnis von 1,98, bei 25 % PuO₂ ein O/M-Verhältnis von 1,97 zu empfehlen.

Eine Frühkorrosion der Hülle durch einen vorübergehenden Überschuss aggressiver Spaltprodukt nuklide zu Bestrahlungsbeginn konnte in Experimenten des Forschungszentrums nicht festgestellt werden. Es ist jedoch zur Erzielung einer hohen Lebensdauer der Brennstäbe unbedingt notwendig, diese nur mit mäßiger Steigerung der Reaktorleistung anzufahren und die Stablängenleistung in den ersten zehn Tagen nicht über 50% des Maximalwerts zu erhöhen. Ein Temperaturgradient zwischen Brennstoffoberfläche und Hüllinnenseite fördert einen Massentransport der flüchtigen Spaltprodukte zu Hülle und somit eine Hüllinnenkorrosion. Die Höhe der Brennstoffoberflächentemperatur ist der entscheidende Parameter. Eine Chlor-Verunreinigung im Brennstoff trägt bei Anwesenheit von Wasser entscheidend zur Hüllkorrosion bei.

10. Der Aufbau des Spaltgasdruckes im Brennstab während des Abbrandes auch bei vollständiger Freisetzung aller gasförmigen und flüchtigen Spaltprodukte kann durch die Größe des Spaltgasplenums beherrscht werden.
11. Bei einer Defektbildung der Hülle eines Brennstabes ist ein niedrigeres O/M-Verhältnis grundsätzlich vorteilhaft, weil das Ausmaß der gebildeten $\text{Na}_3(\text{U,Pu})\text{O}_4$ -Schicht auf der Brennstoffoberfläche und die sich daraus ergebende Hüllaufweitung in diesem Fall weniger wirksam sind. Bei Weiterbetrieb defekter Brennstäbe wird eine Absenkung unter 50 % der vollen Reaktorleistung vorgeschlagen. Eine spätere Leistungserhöhung wegen möglicher Brennstofffreisetzung in den Kühlmittelkreislauf ist nicht empfehlenswert.
12. Die Berechnung der radialen Neutronenflussabsenkung im Brennstab bei thermischer und epithermischer Bestrahlung und der sich daraus ergebenden Stablängenleistung sowie die Extrapolation dieses Wertes auf eine äquivalente Bestrahlung im schnellen Fluss ist bisher nicht zufriedenstellend gelungen. Die in den Betriebstransientenexperimenten aus thermischen Daten ermittelten Stablängenleistungen bis zu 80 kW/m hätten in vielen Fällen zu einem Brennstoffschmelzen führen müssen, das aber bei den zerstörenden Nachuntersuchungen nur selten beobachtet wurde. Die berechnete Schmelz-Stablängenleistung lag je nach Restrukturierungsgrad und Porosität für die 6 mm Brennstäbe bei etwa 60 kW/m. Die Extrapolation dieser Werte auf eine Bestrahlung im schnellen Fluss soll zu 11 kW/m niedrigeren Grenzwerten führen.

13. Die Experimente zu lokalen Kühlungsstörungen in Brennstabbündeln mit jeweils 30 Stäben sind sehr erfolgreich verlaufen. Die Kühlblockaden im Bündelzentrum führten zu einer Schmelzkaverne, die sich jedoch nicht immer axialsymmetrisch ausgebildet hat, sondern sich wegen ihrer instabilen Lage auch bis zum inneren Bündelrohr verlagern konnte. Die Sicherheitsaspekte und die Validierung von Rechenmodellen bei schweren Störfällen in schnellen natriumgekühlten Reaktoren standen im Vordergrund der CABRI 1-Experimentserie. Die materialspezifischen Gesichtspunkte bei der Gefügebeurteilung und die chemische Analytik der zerstörend untersuchten Brennstäbe haben aber wesentlich dazu beigetragen, den zeitlichen Ablauf der Materialverlagerungen und die räumliche Verteilung von Brennstoff, Spaltprodukten und Hülle quantitativ zu beschreiben. Mit den bekannten Phasengleichgewichten konnten die zeitlichen und räumlichen Temperaturverteilungen im Brennstab abgeschätzt werden, die Modelle und die experimentellen Beobachtungen konnten aber nicht immer in Einklang gebracht werden.

14. Die meisten der stationären und instationären Bestrahlungsexperimente beanspruchten eine Projektlaufzeit bis zu 20 Jahren und umfassten die Auslegung, Materialbeschaffung, Bestrahlung, Nachuntersuchung und Dokumentation, gelegentlich auch die Wiederaufarbeitung. Der zeitliche Ablauf wurde in allen Fällen durch die Genehmigungsbehörden und durch die Abstimmung mit den nationalen und internationalen Partnern mitbestimmt. Die Verkürzung der Einzelschritte sollte durch flexibles und kooperatives Verhalten aller Beteiligten in der Zukunft beherrscht werden.

4 Glossar der im Text mehrfach auftretenden Akronyme

a	ausgelagert
ADU	Ammoniumdiuranat
AGF	Arbeitsgemeinschaft der Großforschungszentren
ALKEM	Alpha-Chemie und -Metallurgie (Hanau)
AUC	Ammoniumuranylcarbonat
AUPuC	Ammoniumuranylplutonylcarbonat
BE	Brennelement
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Methode zur Oberflächenbestimmung
Biblis A	Kernkraftwerk Biblis, Block A
BN600/BOR60	Russische schnelle Reaktoren
BOL	Begin of life (zu Bestrahlungsbeginn)
BR2	Belgischer Reaktor 2 in Mol
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
DeBeNe	Deutsch-belgisch-niederländisches Konsortium
DFR	Dounreay Fast Reactor im Norden Schottlands
DND	Delayed neutron detection
DOE	Department of Energy (USA)
dpa (NRT)	Displacements per atom (ber. nach Norris, Robinson und Torrens)
DWK	Deutsche Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen
ECN	Energieonderzoek Centrum Nederland
eFPD	Equivalent full power days
EIR	Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung (Schweiz)
ENEA	Ente per le Nuove Tecnologie l'Energia e l'Ambiente
FFTF	Fast Flux Test Facility (Hanford, USA)
FR2	Forschungsreaktor 2 im Forschungszentrum Karlsruhe
HEDL	Hanford Engineering and Development Laboratory (USA)
Heiße Zellen	Laboratorium zur Untersuchung bestrahlter Materialien im Forschungszentrum Karlsruhe
HFR	Hochflussreaktor in Petten
Interatom	Internationale Atomreaktorbau GmbH
HTR	Hochtemperaturreaktor
ITU	Institut für Transurane
JOYO	Japanischer schneller Reaktor
kv	kaltverformt
KNK II	Schnelle kompakte natriumgekühlte Kernreaktoranlage im Forschungszentrum Karlsruhe
KWO	Kernkraftwerk Obrigheim
lg	lösungsgeglüht
LOF	Loss of flow
LWR	Leichtwasserreaktor
LWR-MOX	U-Pu-Oxidbrennstoff für Leichtwasserreaktoren
Milli	Labor-Wiederaufarbeitungsanlage im Forschungszentrum Karlsruhe von LWR-Brennstoffen im kg-Bereich pro Ansatz
MOX	Mischoxid
MZFR	Mehrzweckforschungsreaktor im Forschungszentrum Karlsruhe
NRC	Nuclear Regulatory Commission
NUKEM	Nuklear-Chemie und -Metallurgie (Hanau)
NUMEC	Nuclear Materials and Equipment Corp. (USA)

OCOM	Optimiertes Comahl-Verfahren
ORNL	Oak Ridge National Laboratory (USA)
PNC	Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp. (Japan)
PSB	Projekt Schneller Brüter
PSF	Projekt Nukleare Sicherheitsforschung
PWA	Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung
RBÜ	Reaktor-Brennelemente-Union (Hanau)
SBR, FBR	Schneller Brutreaktor
SCK/CEN	Studiecentrum voor Kernenergie / Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire
SNEAK	Schnelle Nullenergieanlage Karlsruhe
SNL	Sandia National Laboratory
SNR 300	Schneller natriumgekühlter Reaktor
TMI 2	Three Mile Islands 2-Reaktor
TOP	Transient Overpower
UKAEA	United Kingdom Atomic Energy Authority
VLT	Volllasttage
WAK	Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe
WIG	Wolfram-Inertgas-Schweißverfahren
XMA	Röntgenmikroanalyse
XRD	Röntgenbeugung