

# **KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

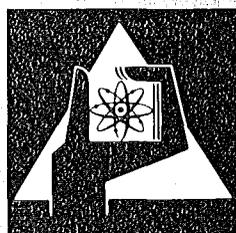
Mai 1975

KFK 1965

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik  
Projekt Schneller Brüter

**Berechnung der vom Abbrand abhängigen  
Stöchiometrieverschiebung und der radialen  
Sauerstoffverteilung in unterstöchiometrischen  
Mischoxid-Brennstäben**

M. Bober, G. Schumacher



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1965

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik  
Projekt Schneller Brüter

Berechnung der vom Abbrand abhängigen Stöchiometrieverschiebung  
und der radialen Sauerstoffverteilung in unterstöchiometrischen  
Mischoxid-Brennstäben

---

M. Bober  
G. Schumacher

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



## Kurzfassung

Die Berechnung der Stöchiometrieverschiebung mit dem Abbrand berücksichtigt den Einfluß des Neutronenflußspektrums, der Isotopenzusammensetzung der Aktiniden, der Konzentration des Plutoniumoxids und der Ausgangsstöchiometrie des Brennstoffs. Als Beispiele werden die Effekte in Brennstäben aus einem Bestrahlungsexperiment im RAPSODIE-Reaktor und aus dem Mark-Ia-Core des SNR-300 berechnet. Die größten Unterschiede in den Effekten treten auf, wenn der Anreicherungsgrad des U-235 im Uran und die Plutoniumoxidkonzentration verändert werden. Deren Erhöhung bewirkt eine Verlangsamung der Stöchiometrieverschiebung.

Die radiale Sauerstoffverteilung wird für den stationären Zustand der Thermodiffusion im festen Zustand berechnet. Es wird gezeigt, daß daneben der Transport über die Gasphase praktisch vernachlässigt werden kann. Die beeinflussenden Größen sind die Überführungswärme für die Thermodiffusion des Sauerstoffs, der Temperaturgradient und das radiale Mittel des O/(U+Pu)-Verhältnisses. Bei der Berechnung der radialen Sauerstoffverteilung wird die Stöchiometrieabhängigkeit der Überführungswärme berücksichtigt. Das Ergebnis zeigt, daß das radiale O/(U+Pu)-Profil flacher ist, als es frühere Rechnungen, in denen dieser Stöchiometrieinfluß nicht betrachtet wurde, erwarten ließen.

Calculation of the variation in stoichiometry as a function of burnup and of the radial oxygen distribution in hypostoichiometric mixed oxide fuel pins.

---

### Summary

The calculation of the variation in stoichiometry as a function of burnup involves the influences of the neutron flux spectrum, the isotopic composition of actinides, the concentration of plutonium oxide and the initial fuel stoichiometry. As examples the effects are calculated for fuel pins of an irradiation experiment in the RAPSODIE reactor and for the Mark Ia core of the SNR-300. The largest differences in the effects occur both when the degree of enrichment of U-235 in uranium and the concentration of plutonium are changed. Their increase causes a reduction of the variation in stoichiometry.

The radial oxygen distribution is calculated for steady state thermal diffusion in the solid state. It is shown that transport via the gas phase can be neglected in practice. The quantities of influence are the heat of transport of oxygen thermal diffusion, the temperature gradient and the radial average of the O/(U+Pu) ratio. The dependence of the heat of transport on stoichiometry is considered in the calculation of the radial oxygen distribution. It reveals the radial O/(U+Pu)-profile is not as steep as expected from earlier calculations in which the dependence on stoichiometry was not taken into account.

<u>Inhalt</u>	Seite
1. Einleitung	1
2. Stöchiometrieverschiebung mit dem Abbrand	2
2.1 Grundlagen für die Berechnung	2
2.2. Rechnungen mit dem Neutronenfluß des RAPSODIE-Reaktors	10
3. Radiale Sauerstoffverteilung	13
3.1 Grundlagen	13
3.2. Anwendung	17
4. Rechnungen für Brennstäbe des SNR-300 und SNR-2	21
5. Schlußbemerkung	26

## 1. Einleitung

Der Stöchiometriezustand des Uran-Plutonium-Mischoxids, das als Brennstoff für die erste Brüter-Generation vorgesehen ist, beeinflusst wichtige Eigenschaften des Brennstabs entscheidend. Das hat seine Ursache in der starken Abhängigkeit des Sauerstoffpotentials von der Stöchiometrie. Ein hohes Sauerstoffpotential, wie das des stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Mischoxids, verstärkt die Reaktion des Brennstoffs mit der Hülle und den Transport von Plutonium zum Zentrum erheblich [1-6]. Ein niedriges Sauerstoffpotential, wie das des stark unterstöchiometrischen Mischoxids, behindert diese beiden Prozesse, verschlechtert aber auch die Wärmeleitfähigkeit. Da die Reaktion zwischen Brennstoff und Hülle die Lebensdauer des Brennstabs begrenzt und der Transport von Plutonium zum Zentrum eine Erhöhung der Zentraltemperatur um bis zu  $150^{\circ}\text{C}$  [6] hervorruft, wird allgemein davon ausgegangen, daß ein unterstöchiometrischer Brennstoff verwendet werden muß. Wir wollen hier zeigen, wie anhand von nuklearen und metallurgischen Daten die Entwicklung des Stöchiometriezustandes des Urans und Plutoniums im Brennstabquerschnitt als Funktion des Abbrandes berechnet werden kann.

Es sind zwei Prozesse, die den Stöchiometriezustand des Mischoxids im Brennstab während der Bestrahlung bestimmen. Der erste ist die Zunahme des an Uran und Plutonium gebundenen Sauerstoffs mit dem Abbrand, hervorgerufen durch die bei Spaltung und Konversion freigesetzten Sauerstoffatome, die nicht vollständig von den entstehenden Spaltprodukten gebunden werden. Der zweite Prozeß ist der Transport des Sauerstoffs im Temperaturgradienten, der eine Verschiebung des Sauerstoffs zu niedrigeren Temperaturen, d.h. in die Nähe der Brennstabhülle, bewirkt. Beide Prozesse werden hier beschrieben und ihre Effekte im Brennstab berechnet.

## 2. Stöchiometrieverschiebung mit dem Abbrand

### 2.1. Grundlagen für die Berechnung

Die Veränderung des Stöchiometriezustandes in dem unterstöchiometrischen Mischoxidbrennstoff  $(U,Pu)O_{2-y}$  mit dem Abbrand kommt dadurch zustande, daß die entstehenden Spaltprodukte nicht genug stabile Oxide bilden, um den bei der Spaltung aus den Aktinidenoxiden freigesetzten Sauerstoff abzubinden. Der Grad dieser Stöchiometrieverschiebung hängt vom Neutronenflußspektrum des Reaktors und vor allem von der Spaltstoffzusammensetzung des Brennstoffs ab. Denn sowohl der Plutoniumanteil im Brennstoff als auch die Isotopenzusammensetzung des Urans beeinflussen die Zusammensetzung des entstehenden Spaltproduktspektrums.

Die Stöchiometrieabweichung  $y$  des unterstöchiometrischen Mischoxids kann sowohl durch das  $O/(U+Pu)$ Verhältnis als auch durch die effektive Wertigkeit des Plutoniums  $V_{Pu}$  beschrieben werden, da sie im Prinzip eine Unterstöchiometrie des enthaltenen Plutoniumdioxids ist. Die Beschreibung der Stöchiometrieverschiebung mit dem Abbrand kann mit dem  $O/(U+Pu)$ -Verhältnis erfolgen. Die Berechnung der radialen Sauerstoffverteilung erfordert jedoch die Kenntnis der Wertigkeit des Plutoniums, die das chemische Potential des Sauerstoffs in weiten Grenzen unabhängig von der Plutoniumkonzentration im Mischoxid bestimmt. Der Zusammenhang zwischen  $y$  und  $V_{Pu}$  ist in Gl. (1) gegeben und zur Veranschaulichung für vier verschiedene  $(U,Pu)$ -Mischoxide in Abb. 1 dargestellt.

$$V_{Pu} = 2(O/Pu) = 4 - 2y/x_{Pu}, \quad y = 2 - o/(U+Pu), \quad (1)$$

$x_{Pu}$  ist darin der Atombruch des Plutoniums bezogen auf die Zahl aller Brennstoffatome. Bei einem Brennstoff unter Bestrahlung hängt  $x_{Pu}$  wegen der Verluste durch Spaltung und wegen der Konversion des Urans vom Abbrand ab.

Es ist:

$$x_{\text{Pu}} = \left[ x_{\text{Pu}}^{\text{O}} - b(f_{\text{Pu}} - a) \right] / (1-b) \quad (1a)$$

worin  $x_{\text{Pu}}^{\text{O}}$  die anfängliche Konzentration des Plutoniums,  $b$  den Abbrand des Brennstoffs,  $a$  den Konversionsparameter und  $f_{\text{Pu}}$  die Spaltzahl des Plutoniums bedeuten. Diese Größen sind auf Seite 5 ausführlich erklärt.

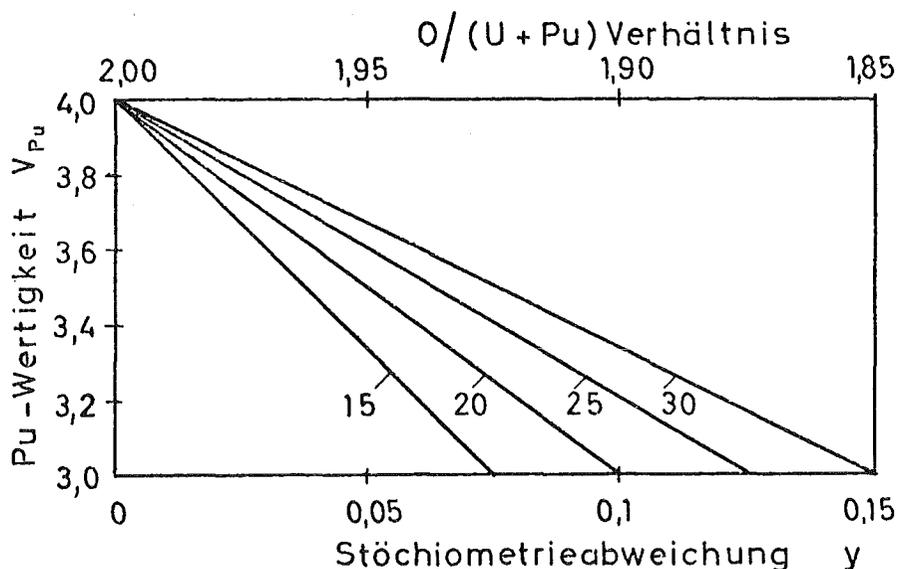


Abb. 1 Zusammenhang zwischen der effektiven Plutoniumwertigkeit  $V_{\text{Pu}}$  und der Stöchiometrieabweichung  $y$  für vier (U,Pu)-Mischoxide mit  $x_{\text{Pu}} = 15, 20, 25$  und  $30$  Mol%.

Selbstverständlich ist die Plutoniumwertigkeit in dem hier gebrauchten Sinne stets als eine effektive Wertigkeit in einem gewissen Bereich des Brennstoffs aufzufassen. Wir unterscheiden in dieser Arbeit lokale und mittlere Plutoniumwertigkeiten. Als mittlere Wertigkeit betrachten wir den Durchschnitt über den gesamten radialen Brennstabquerschnitt. Die lokale Wertigkeit bezieht sich auf einen örtlich beschränkten Bereich und wird als Funktion einer Ortskoordinate im Brennstoff angegeben.

Die Berechnung der Stöchiometrieverschiebung mit dem Abbrand soll hier genauso wie später die radiale Sauerstoffverteilung unter Verwendung der Plutoniumwertigkeit abgeleitet werden. Für die Bestimmung der Stöchiometrieverschiebung ist nur die mittlere Wertigkeit bzw. das mittlere O/(U+Pu)-Verhältnis interessant. Da bei dieser Betrachtungs-

weise nur die Veränderung des unterstöchiometrischen Plutoniumoxids im Mischoxid eingeht, muß auch die Konversionsrate des Uran-238 berücksichtigt werden.

Die Berechnung der Stöchiometrieverschiebung wird über eine Sauerstoffbilanz durchgeführt. Wir berechnen die aktuelle Zahl der Sauerstoffatome, die an Plutonium gebunden sind und dividieren sie durch die Zahl der Plutoniumatome im Brennstoff. Aus diesem O/Pu-Verhältnis folgt dann die mittlere Wertigkeit des Plutoniums nach Gl.(1). Zunächst wollen wir die Terme beschreiben, aus denen sich die Zahl der Sauerstoffatome errechnet. Eine Erklärung der verwendeten Symbole wird im Abschluß an Gl.(2) gegeben. Im ersten Term ist der ursprüngliche an Plutonium gebundene Sauerstoff berücksichtigt,

$$x_{\text{Pu}}^{\text{O}} z_{\text{B}}^{\text{O}} v_{\text{Pu}}^{\text{O}} / 2,$$

im zweiten dann der durch Konversion des Urans hinzugekommene,

$$2abz_{\text{B}}^{\text{O}},$$

im dritten der durch Uranspaltung freigesetzte Sauerstoff,

$$2bz_{\text{B}}^{\text{O}}(f_{\text{U5}} + f_{\text{U8}})$$

und im letzten der durch die Spaltprodukte gebundene Sauerstoff

$$-bz_{\text{b}}^{\text{O}}(f_{\text{U5}} \sum_k S_k Y_k^{\text{U5}} + f_{\text{U8}} \sum_k S_k Y_k^{\text{U8}} + f_{\text{Pu}} \sum_k S_k Y_k^{\text{Pu9}}) / 100.$$

Die Summe der 4 Terme ergibt die aktuelle Zahl der Sauerstoffatome  $Z_{\text{O}}$ , die als Funktion des Abbrandes im unterstöchiometrischen Brennstoff an Plutonium gebunden sind:

$$z_o = z_B^o \left[ x_{Pu}^o v_{Pu}^o / 2 + 2ab + 2b(f_{U5} + f_{U8}) - b(f_{U5} \sum_k S_k Y_k^{U5} + f_{U8} \sum_k S_k Y_k^{U8} + f_{Pu} \sum_k S_k Y_k^{Pu9}) / 100 \right]. \quad (2)$$

Darin bedeuten:

- $x_{Pu}^o$  den Atombruch des Plutoniums bezogen auf die Zahl der Brennstoffatome zu Beginn der Abbrandperiode,
- $z_B^o$  die Zahl aller Brennstoffatome zu Beginn der Abbrandperiode,
- $v_{Pu}^o$  die mittlere Wertigkeit des Plutoniums im Brennstoff zu Beginn der Abbrandperiode,
- $a$  den Konversionsparameter<sup>1)</sup>, d.h. die Zahl der durch Konversion erzeugten Plutoniumatome dividiert durch die Zahl aller Spaltungen (vgl. Gl.(8)),
- $b$  den Abbrand als Atombruch der anfänglichen Zahl der Brennstoffatome,
- $f_{U5}, f_{U8}, f_{Pu}$  die Spaltzahlen, d.h. die Anzahl der Spaltungen von Uran-235, Uran-238 bzw. Plutonium dividiert durch die Zahl aller Spaltungen (vgl. Gl.(5) bis (7)),
- $S_k$  das Sauerstoff-zu-Metall-Verhältnis des k-ten Spaltprodukttoxids und
- $Y_k^{U5}, Y_k^{U8}, Y_k^{Pu9}$  die Spaltproduktausbeuten, d.h. die Zahl der Atome des k-ten Spaltprodukts bezogen auf 100 Spaltungen von Uran-235, Uran-238 bzw. Plutonium-239.

---

<sup>1)</sup> Der hier definierte Konversionsparameter a ist nicht identisch mit der üblicherweise definierten Konversionszahl, die das Verhältnis der insgesamt durch Konversion erzeugten Spaltstoffatome zu der Zahl der durch Spaltung vernichteten Spaltstoffatome angibt, weil hier in diesem Zusammenhang nur die Zahl der erzeugten Plutoniumatome interessiert.

Aus dem Verhältnis von den an Plutonium gebundenen Sauerstoffatomen  $Z_O$  zu den Plutoniumatomen  $Z_{Pu}$  ergibt sich schließlich nach Gl. (1) die gesuchte mittlere Wertigkeit des Plutoniums  $V_{Pu} = 2Z_O / Z_{Pu}$  als Funktion des Abbrandes. Die Zahl der Plutoniumatome im Brennstoff erhalten wir aus der Summe der ursprünglich vorhandenen und der durch Konversion erzeugten Atome vermindert um die Zahl der durch Spaltung vernichteten,

$$Z_{Pu} = x_{Pu}^O Z_B^O + abZ_B^O - bf_{Pu} Z_B^O. \quad (3)$$

Damit folgt für die mittlere Wertigkeit des Plutoniums

$$V_{Pu} = \frac{x_{Pu}^O V_{Pu}^O + 4b \left[ a + f_{U5} + f_{U8} - (f_{U5} \sum_k Y_k^{U5} + f_{U8} \sum_k Y_k^{U8} + f_{Pu} \sum_k Y_k^{Pu9}) / 200 \right]}{x_{Pu}^O - b(f_{Pu} - a)} \quad (4)$$

und daraus mit Gl. (1) und (1a) für das O/(U+Pu)-Verhältnis beim einem Anfangswert von  $O/(U+Pu)^O$  die einfache Beziehung

$$\frac{O}{U+Pu} = \left[ \left( \frac{O}{U+Pu} \right)^O - 0,01b (f_{U5} \sum_k Y_k^{U5} + f_{U8} \sum_k Y_k^{U8} + f_{Pu} \sum_k Y_k^{Pu9}) \right] / (1-b) \quad (4a)$$

In Gl. (4) sind nur solche Spaltprodukte zu berücksichtigen, deren Sauerstoffpotential niedriger als das des Brennstoffs ist. Hierbei werden die Spaltproduktausbeuten der Uranisotope U-235 und U-238 getrennt berücksichtigt. Die Ausbeuten der höheren Pu-Isotope Pu-240 etc. bei schneller Spaltung sind nicht bekannt. Deshalb wird mit der Ausbeute von Pu-239 gerechnet und eine Spaltzahl  $f_{Pu}$  verwendet, die die Spaltung aller Plutoniumisotope des Brennstoffs enthält. Der Fehler, der dadurch entsteht, ist gering, da Pu-239 den Hauptanteil an der Plutoniumspaltung stellt.

Die Spaltzahlen und der Konversionsparameter  $a$  hängen sowohl vom Neutronenflußspektrum des Reaktors als auch von der Brennstoffzusammensetzung ab. Da sich die Isotopenzusammensetzung des Brennstoffs mit dem Abbrand ändert, hat das zur Folge, daß auch die Spaltzahlen und der Konversionsparameter vom Abbrand abhängen. Wie noch näher ausgeführt wird, kann diese Abhängigkeit durch eine schrittweise Berechnung der Stöchiometrierverschiebung mit Gl. (4) berücksichtigt werden. Es zeigt

sich jedoch, daß diese Abhängigkeit so schwach ist, daß sie praktisch keine Rolle spielt (vgl. Tabelle V). In der Praxis genügt es deshalb, die gesamte Stöchiometrieverschiebung geschlossen nach Gl. (4) zu berechnen unter Verwendung der Werte für die Spaltzahlen und den Konversionsparameter, die für die anfängliche Brennstoffzusammensetzung gelten.

Bevor wir die Ermittlung der Spaltzahlen und des Konversionsparameters beschreiben, wollen wir uns erst den Spaltproduktbeträgen zuwenden, die bei der Stöchiometrieverschiebung des Brennstoffs eine Rolle spielen. In Tabelle I sind die Spaltproduktbeträge der Elemente, die im unterstöchiometrischen (U, Pu)-Mischoxid stabile Oxide bilden, zusammengestellt. Die Beträge sind aus den Werten für die Abklingzeiten von 1 Monat und 1 Jahr [7] gemittelt. Sie gelten für Pu-239 bei 1 MeV Neutronenenergie. Die Werte für U-235 und U-238 sind auf Neutronen mit der Energieverteilung des Spaltspektrums bezogen, da keine andere Werte greifbar sind. Die daraus entstehenden Abweichungen sind jedoch vernachlässigbar. Die Lanthaniden wurden vierwertig angenommen [9].

Tabelle I: Spaltproduktbeträge pro 100 Spaltungen ( $Y_k$ ) und O/M-Verhältnisse ( $S_k$ ) der stabilen Spaltproduktoxide in  $(U, Pu)O_{2-y}$ , Neutronenenergie für Pu-239: 1 MeV, für U-235 und U-238: Spaltspektrum. Beträge gemittelt aus den für 1 Monat und 1 Jahr gültigen Werten [7].

Spaltprodukte	$S_k$	Pu-239		U-235		U-238	
		$Y_k^{Pu9}$	$S_k Y_k^{Pu9}$	$Y_k^{U5}$	$S_k Y_k^{U5}$	$Y_k^{U8}$	$S_k Y_k^{U8}$
Lanthanide	2	45,80	91,6	47,71	95,42	47,22	94,44
Zr	2	20,45	40,9	30,58	61,16	25,35	50,70
Nb	2,5	0,40	1,0	0,61	1,53	0,53	1,33
Y	1,5	2,14	3,21	5,37	8,05	3,87	5,81
Erdalkali	1	10,66	10,66	18,17	18,17	13,26	13,26

Aus den Werten der Tabelle I ergeben sich die folgenden Summen über  $S_k Y_k$ , die für Uran- bzw. Plutoniumspaltung in Gl. (4) zur Berechnung der Stöchiometrierverschiebung einzusetzen sind.

Tabelle II: Summenwerte der Spaltprodukt beträge

Spaltstoff	$\Sigma S_k Y_k$
Pu-239	$\Sigma S_k Y_k^{Pu9} = 147,4$
U-235	$\Sigma S_k Y_k^{U5} = 184,3$
U-238	$\Sigma S_k Y_k^{U8} = 165,5$

Die Entwicklung der Spaltproduktausbeute mit dem Abbrand aufgrund der unterschiedlichen Zerfallzeiten der Spaltproduktisotope wird in der hier gewählten Darstellung nicht exakt berücksichtigt. Die betrachtete Spaltproduktausbeute als Mittel der nach Abklingzeiten von 1 Monat und 1 Jahr gemessenen Werte ist ein Kompromiß, der eine einfache Berechnung der Stöchiometrierverschiebung des Brennstoffs mit dem Abbrand erlaubt. Er ist für eine praktische Betrachtung völlig ausreichend. Der Fehler, der dadurch gemacht wird ist auf jeden Fall kleiner als der Fehler, der bei der Stöchiometriebestimmung des Brennstoffs gemacht wird.

Wir wollen uns nun der Bestimmung der Spaltzahlen und des Konversionsparameters zuwenden. Die Größen  $f_{U5}$ ,  $f_{U8}$  und  $f_{Pu}$  sowie  $a$  werden für den jeweiligen Brennstoff aus den Spalt- bzw. Einfangquerschnitten  $\sigma_f$  und  $\sigma_c$ , die für den betrachteten Reaktor gelten, ermittelt. Wenn  $x_U^i$ ,  $x_{Pu}^i$  und  $\sigma_f^i$ ,  $\sigma_c^i$  die Atombrüche der verschiedenen Uran- bzw. Plutoniumisotope und die jeweils zugehörigen Querschnitte bezeichnen, ergeben sich die Größen  $f_{U5}$ ,  $f_{U8}$ ,  $f_{Pu}$  und  $a$  wie folgt nach Gl. (5) bis (8). Der Index  $i$  bezeichnet die Isotopenzahlen, für Uran von 234 bis 238 und für Plutonium von 239 bis 242.

$$f_{U5} = x_U^{235} \sigma_f^{235} / (\Sigma x_U^i \sigma_f^i + \Sigma x_{Pu}^i \sigma_f^i), \quad (5)$$

$$f_{U8} = x_U^{238} \sigma_f^{238} / (\Sigma x_U^i \sigma_f^i + \Sigma x_{Pu}^i \sigma_f^i), \quad (6)$$

$$f_{Pu} = \Sigma x_{Pu}^i \sigma_f^i / (\Sigma x_U^i \sigma_f^i + \Sigma x_{Pu}^i \sigma_f^i), \quad (7)$$

$$a = x_U^{238} \sigma_C^{238} / (\Sigma x_U^i \sigma_f^i + \Sigma x_{Pu}^i \sigma_f^i). \quad (8)$$

Für eine exakte Berechnung der Stöchiometrieverschiebung mit dem Abbrand sollte berücksichtigt werden, daß die Atombrüche der Brennstoffatome  $x_U^i$  und  $x_{Pu}^i$  und damit auch die Spaltzahlen und der Konversionsparameter  $a$  sich mit dem Abbrand ändern. Das läßt sich dadurch bewerkstelligen, daß die Stöchiometrieverschiebung schrittweise berechnet wird. Der Gesamtbrand wird in Schritte  $\Delta b$  von etwa 1 Atom % unterteilt. Nach jedem Schritt werden die aktuellen neuen Atombrüche  $x_{U,Pu}(\text{neu})$ , die sich aufgrund von Spaltung und Konversion eingestellt haben, nach Gl.(9)-(11) aus den vorhergehenden Atombrüchen  $x_{U,Pu}(\text{alt})$  errechnet,

$$x_U^{235}(\text{neu}) = x_U^{235}(\text{alt}) - f_{U5} \Delta b, \quad (9)$$

$$x_U^{238}(\text{neu}) = x_U^{238}(\text{alt}) - f_{U8} \Delta b - a \Delta b, \quad (10)$$

$$x_{Pu}(\text{neu}) = x_{Pu}(\text{alt}) - f_{Pu} \Delta b + a \Delta b. \quad (11)$$

Damit werden wieder die neuen aktuellen Spaltzahlen und der Konversionsparameter  $a$  für den nächsten Schritt aus Gl.(5)-(8) ermittelt. Die Wertigkeit des Plutoniums  $V_{Pu}$  als Funktion des Abbrandes wird mit Hilfe von Gl.(4) nach jedem Schritt berechnet, wobei  $\Delta b$  anstelle von  $b$  einzusetzen und  $V_{Pu}^0$  und  $x_{Pu}^0$  auf den Zustand des Brennstoffs am Ende des vorhergehenden Schrittes zu beziehen sind.

Im folgenden werden einige Beispiele berechnet, für die das Neutronenflußspektrum des RAPSODIE-Reaktors zugrunde gelegt wird. Daran werden in Abschnitt 4 einige Rechnungen abgeschlossen, die sich auf das Neutronenflußspektrum des Mark Ia-Cores des SNR-300 beziehen.

## 2.2 Rechnungen mit dem Neutronenfluß des RAPSODIE-Reaktors

In Tabelle III sind die für das Core des RAPSODIE-Reaktors gemessenen mittleren Querschnitte  $\sigma_c$  [8] und die daraus mit Hilfe des Isotopenaufbaus errechneten Werte für  $\sigma_f$  [10] wiedergegeben, normiert auf den Spaltquerschnitt von U-235.

Tabelle III: Normierte Spalt- und Einfangquerschnitte der Brennstoffatome im Core des RAPSODIE-Reaktors

	U-234	U-235	U-236	U-238	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242
$\sigma_f/\sigma_f^{235}$	0,35 $\pm 0,05$	1,0	0,10 $\pm 0,02$	0,045 $\pm 0,005$	1,16 $\pm 0,06$	0,37 $\pm 0,04$	1,57 $\pm 0,05$	0,33 $\pm 0,05$
$\sigma_c/\sigma_f^{235}$		0,195 $\pm 0,006$		0,110 $\pm 0,006$	0,119 $\pm 0,006$			

Als erstes Beispiel berechnen wir den Anstieg der mittleren Plutoniumwertigkeit mit dem Abbrand für den Brennstoff, der in dem Monitorbestrahlungsexperiment RAPSODIE I eingesetzt wurde. Dieser Brennstoff enthält 70 Mol.% Uranoxid, das 83% angereichert ist und 30 Mol.% Plutoniumoxid. Die anfängliche Isotopenzusammensetzung des Brennstoffs ist in Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV: Isotopenzusammensetzung des Brennstoffs aus dem Monitorbestrahlungsexperiment RAPSODIE I.

U-234	0,6 %	Pu-239	90,5 %
U-235	83,1 %	Pu-240	8,5 %
U-236	0,3 %	Pu-241	0,9 %
U-238	16,0 %	Pu-242	0,1 %

Zum Vergleich berechnen wir die Stöchiometrieverschiebung in einem Brennstoff, der die gleiche Isotopenzusammensetzung hat, jedoch 20 Mol.% Plutoniumoxid enthält. Dann führen wir die Rechnungen noch für einen Mischoxidbrennstoff durch, der Natururan enthält, wieder einmal für 30 und einmal für 20 Mol.% Plutoniumoxid. Die Isotopenzusammensetzung des Plutoniums entspricht dabei ebenfalls der in Tabelle IV. In allen Fällen legen wir das Neutronenflußspektrum des RAPSODIE-Reaktors zugrunde.

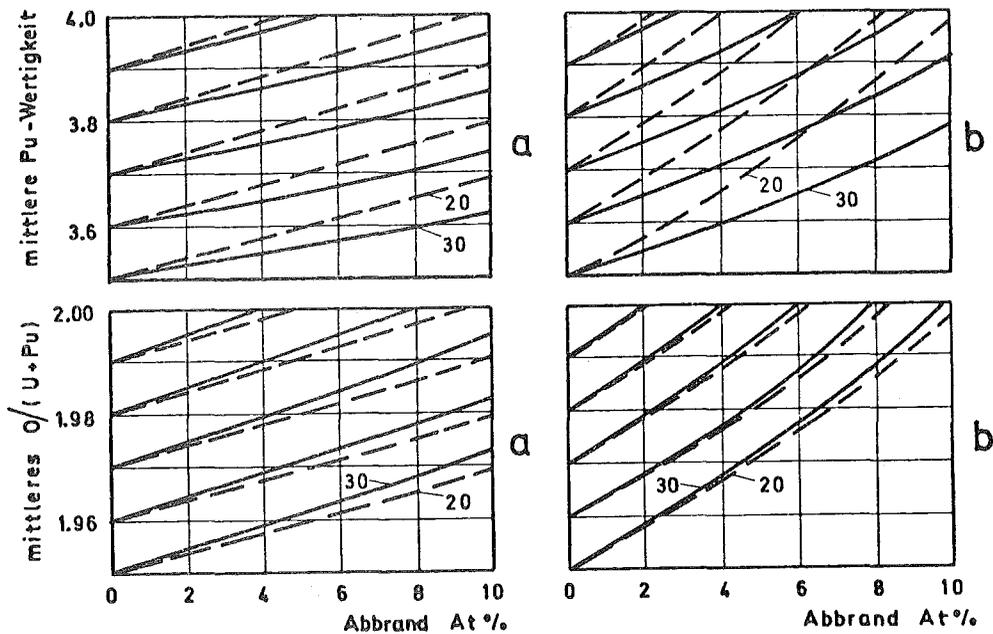
Mit Gl.(5) bis (8) und den Querschnittsdaten aus Tabelle III ergeben sich für die verschiedenen Brennstoffe die in Tabelle V aufgelisteten Spaltzahlen und Konversionsparameter. Durch die Verschiebung der Isotopenzusammensetzung mit dem Abbrand verändern sich diese Werte geringfügig. In Klammern sind die Werte angegeben, die nach 10% Abbrand gelten. Diese Werte weichen nur geringfügig von den Anfangswerten ab, weshalb eine schrittweise Berechnung der Stöchiometrieverschiebung mit vom Abbrand abhängigen Werten gegenüber der Berechnung mit konstanten Werten nach Gl.(4) nur unbedeutende Abweichungen erbringt. Das gilt insbesondere für den Brennstoff mit angereichertem Uran. Aber auch bei dem Brennstoff mit Natururan sind die Abweichungen in der Plutoniumwertigkeit noch kleiner als 0,003, d.h. kleiner als der Fehler den man für die Stöchiometriebestimmung des Brennstoffs annehmen muß. Deshalb kann in Gl.(4) ohne Bedenken mit konstanten Spaltzahlen  $f$  und konstanten Konversionsparameter  $a$  gerechnet werden.

Tabelle V: Spaltzahlen und Konversionsparameter, berechnet für das Neutronenspektrum des RAPSODIE-Reaktors bei 0% und 10% Abbrand. Die Werte in Klammern gelten bei 10% Abbrand.

Brennstoff	$f_{U5}$	$f_{U8}$	$f_{Pu}$	a
$(U_{0,7}^{83\% \text{ anger.}}, Pu_{0,3})O_{2-y}$	0,63 (0,63)	0,01 (0,01)	0,36 (0,36)	0,014 (0,015)
$(U_{0,8}^{83\% \text{ anger.}}, Pu_{0,2})O_{2-y}$	0,74 (0,74)	0,01 (0,01)	0,25 (0,25)	0,016 (0,017)
$(U_{0,7}^{\text{Natur}}, Pu_{0,3})O_{2-y}$	0,01 (0,01)	0,09 (0,10)	0,90 (0,89)	0,21 (0,25)
$(U_{0,8}^{\text{Natur}}, Pu_{0,2})O_{2-y}$	0,02 (0,02)	0,14 (0,16)	0,84 (0,82)	0,34 (0,40)

Das Ergebnis der Berechnung der mittleren Plutoniumwertigkeit bzw. des O/(U+Pu)-Verhältnisses als Funktion des Abbrandes mit Gl.(4) unter Verwendung der Daten aus Tabelle III und V für die vier ausgewählten Brennstoffe ist in Abb.2 dargestellt.

Ein Vergleich zwischen Abb. 2a und 2b zeigt augenfällig, daß die Plutoniumwertigkeit in dem Natururan-Mischoxidbrennstoff wesentlich stärker mit dem Abbrand ansteigt als in dem Mischoxidbrennstoff mit angereichertem Uran. Dieses Verhalten rührt von den verschiedenen Spaltproduktspektren der Spaltstoffe Pu-239 und U-235 her, die unterschiedlich viele Oxidbildner enthalten (vgl. Tabelle II und III). Der Mischoxidbrennstoff mit angereichertem Uran wird auch bei 10% Abbrand noch nicht stöchiometrisch, wenn man von einer anfänglichen Plutoniumwertigkeit von 3,7 ausgeht. Setzt man dagegen einen Natururan-Mischoxidbrennstoff mit einer anfänglichen Plutoniumwertigkeit von 3,7 ein, erreicht der Brennstoff mit 20 Mol % Plutoniumoxid nach 6% Abbrand, der mit 30 Mol % nach 9% Abbrand den stöchiometrischen Zustand. Betrachtet man das O/(U+Pu)-Verhältnis als Funktion des Abbrandes (Abb.2 unten), ist der Einfluß der Plutoniumkonzentration gering.



**Abb.2:** Mittlere Plutoniumwertigkeit (oben) bzw. mittleres O/(U+Pu)-Verhältnis (unten) als Funktion des Abbrandes von Mischoxidbrennstoffen aus 30 Mol% (ausgezogene Linien) und 20 Mol % (gestrichelte Linien) Plutoniumoxid, links (a) mit 83% angereichertem Uranoxid und rechts (b) mit natürlichem Uranoxid für verschiedene Ausgangsstöchiometrien.

Im Hinblick auf die Bestrahlungsexperimente an (U, Pu)-Mischoxiden mit stark angereichertem Uran bedeutet das, daß diese Mischoxide in der abbrandabhängigen Stöchiometrieverschiebung nicht mit dem Natururan-Mischoxid, das für den SNR vorgesehen ist, vergleichbar sind.

### 3. Radiale Sauerstoffverteilung

#### 3.1 Grundlagen

Wegen der steilen radialen Temperaturgradienten und der hohen Beweglichkeit des Sauerstoffs im unterstöchiometrischen Mischoxid kann nicht erwartet werden, daß der Sauerstoff über den Brennstabquerschnitt gleichmäßig verteilt bleibt. Im Temperaturgradienten sind thermodynamische Kräfte vorhanden, die eine Verschiebung des Sauerstoffs bewirken. Diese Verschiebung erfolgt über zwei Transportwege, nämlich über die feste Phase durch Diffusion im Kristallgitter und über die Gasphase durch

Partialdruckausgleich der Sauerstoffträger  $H_2O$  und  $CO_2$  in Rissen und untereinander verbundenen Poren.

Der Transport über die feste Phase erfolgt durch Thermodiffusion wobei die treibende Kraft durch die Überführungswärme und den Temperaturgradienten bestimmt wird. Die Überführungswärme ist diejenige Energie, die das Ion bzw. Atom bei seiner Wanderung mit sich nimmt. Sie bestimmt die Richtung des Transports [11]. Im Uran-Plutonium-Mischoxid bewirkt sie eine Verschiebung des Sauerstoffs zu niedrigeren Temperaturen.

Der Transport über die Gasphase erfolgt durch einen Diffusionsausgleich in dem Partialdruckgradienten, der durch die örtlich unterschiedlichen Gleichgewichtspartialdrucke von  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  und  $H_2$  in den Rissen und Poren in Richtung des Temperaturgradienten entsteht. Der Transport des Sauerstoffs über die Trägergase  $CO_2$  und  $H_2O$  läuft solange ab, bis sich die Kräfte, die einerseits durch den Gradienten im Sauerstoffpotential und andererseits durch den Partialdruckgradienten der Sauerstoffträger entstehen, die Waage halten. Rand und Markin [12] bestimmten zum ersten Mal mit Hilfe thermodynamischer Daten die radiale Sauerstoffverteilung, die bei einem solchen Prozeß im Brennstoff entsteht, und stellten fest, daß der Sauerstoff in den kälteren oder heißeren Zonen angereichert wird, je nachdem, ob das Uran-Plutonium-Mischoxid unter- oder überstöchiometrisch ist.

Bei der Berechnung der Sauerstoffverteilung im unterstöchiometrischen Mischoxid wollen wir nur den Transport durch Thermodiffusion in der festen Phase betrachten. Es gibt hierfür zwei Gründe. Der erste ist, daß in der restrukturierten dichten Brennstoffzone im Inneren dieses der allein bestimmende Prozeß ist, da nur geringfügige Gastransportwege entlang der Korngrenzen vorhanden sind und außerdem dort der Brennstoff stark unterstöchiometrisch ist. Dazu kommt,

daß die Beweglichkeit des Sauerstoffs in der festen Phase in der äußeren porösen Zone eines unterstöchiometrischen Brennstoffs wahrscheinlich so hoch ist, daß dort die Thermodiffusion dominiert [13]. Der zweite Grund ist, daß, wie später noch gezeigt wird, die Rechnung unter der Annahme eines zusätzlichen Transports über die Gasphase für die äußere Zone nur ein geringfügig anderes Ergebnis bringt als eine Rechnung bei der nur Thermodiffusion in der festen Phase als Transportprozeß berücksichtigt wird (vgl. Abb.4).

Da die Mobilität des Sauerstoffs in der festen Phase sehr hoch ist, genügt es, den stationären Zustand zu betrachten, d.h. den Zustand, in dem der Thermodiffusionsfluß und der Rückdiffusionsfluß entgegengesetzt gleich groß sind. Dieser Fall wird durch die Soret-Beziehung beschrieben. Berücksichtigen wir, daß  $y$  die Zahl der Sauerstoffleerstellen pro Oxidmolekül im Mischoxidgitter angibt, erhalten wir für  $y \ll 1$  [14] :

$$\frac{1}{y} \frac{\nabla y}{\nabla T} = - \frac{Q^*}{RT^2} . \quad (12)$$

Darin ist:  $Q^*$  = effektive Überführungswärme der Sauerstoffleerstellen,  
 $R$  = Gaskonstante,  
 $T$  = absolute Temperatur.

Formt man Gl.(12) um in

$$\frac{d \ln y}{d(1/T)} = - \frac{Q^*}{R} , \quad (13)$$

erkennt man, daß im  $\ln y/(1/T)$ -Diagramm eine Gerade mit der Steigung  $Q^*/R$  zu erwarten ist, wenn  $Q^*$  konstant ist. Neuere Untersuchungen zeigten jedoch, daß  $Q^*$  von der Plutoniumwertigkeit  $V_{Pu}$  abhängt und in der folgenden Form dargestellt werden kann [15] :

$$Q^* = -27 + 38(4 - V_{pu}) \text{ Kcal/Mol.} \quad (14)$$

Diese Abhängigkeit kann durch die Änderung der Gitterkräfte und der thermoelektrischen Kräfte mit  $V_{pu}$  verursacht sein. Bis jetzt ist jedoch noch nichts über die Größe der thermoelektrischen Kräfte bekannt, die im Mischoxid unter Einfluß des Temperaturgradienten auftreten. Aus der Betrachtung des Leitungsmechanismus  $-n$ -Leitung in unterstöchiometrischem Mischoxid bei höheren Temperaturen ergibt sich, daß diese Kräfte versuchen, den Sauerstoff zu höheren Temperaturen bzw. die Leerstellen zu niedrigeren Temperaturen zu verschieben. Sie wirken also der Thermodiffusion entgegen. Das drückt sich in einer Verringerung der Überführungswärme aus. Es ist [14] :

$$Q^* = Q^{*'} - z\nabla\phi/\nabla T. \quad (15)$$

Darin bedeuten:  $z$  = elektrische Ladung, die von der Zahl der Leerstellen transportiert wird, welche 1 Mol Sauerstoff entspricht,  
 $\phi$  = thermoelektrisches Potential  
 $Q^{*'}$  = Überführungswärme ohne thermoelektrischen Potentialgradienten.

Da bis jetzt keinerlei Kenntnis vom Einfluß der Temperatur auf  $\phi$  besteht, kann aus Gl.(15) nicht unbedingt auf eine deutliche Temperaturabhängigkeit der effektiven Überführungswärme  $Q^*$  geschlossen werden. Tatsächlich konnte eine solche Abhängigkeit bei den Untersuchungen der Thermodiffusion in Uran-Plutonium-Mischoxid nicht nachgewiesen werden [15].

### 3.2 Anwendung

Mit der in Gl. (14) gegebenen effektiven Überführungswärme  $Q^*$ , die auch den Anteil der thermoelektrischen Kräfte enthält, wurden aus Gl. (13) Sauerstoffverteilungen berechnet, die als Funktion von  $1/T$  in Abb.3 zu sehen sind. Das Ergebnis ist ein bei hohen Temperaturen stark unterstöchiometrisches und bei niedrigen Temperaturen nahezu stöchiometrisches Mischoxid.

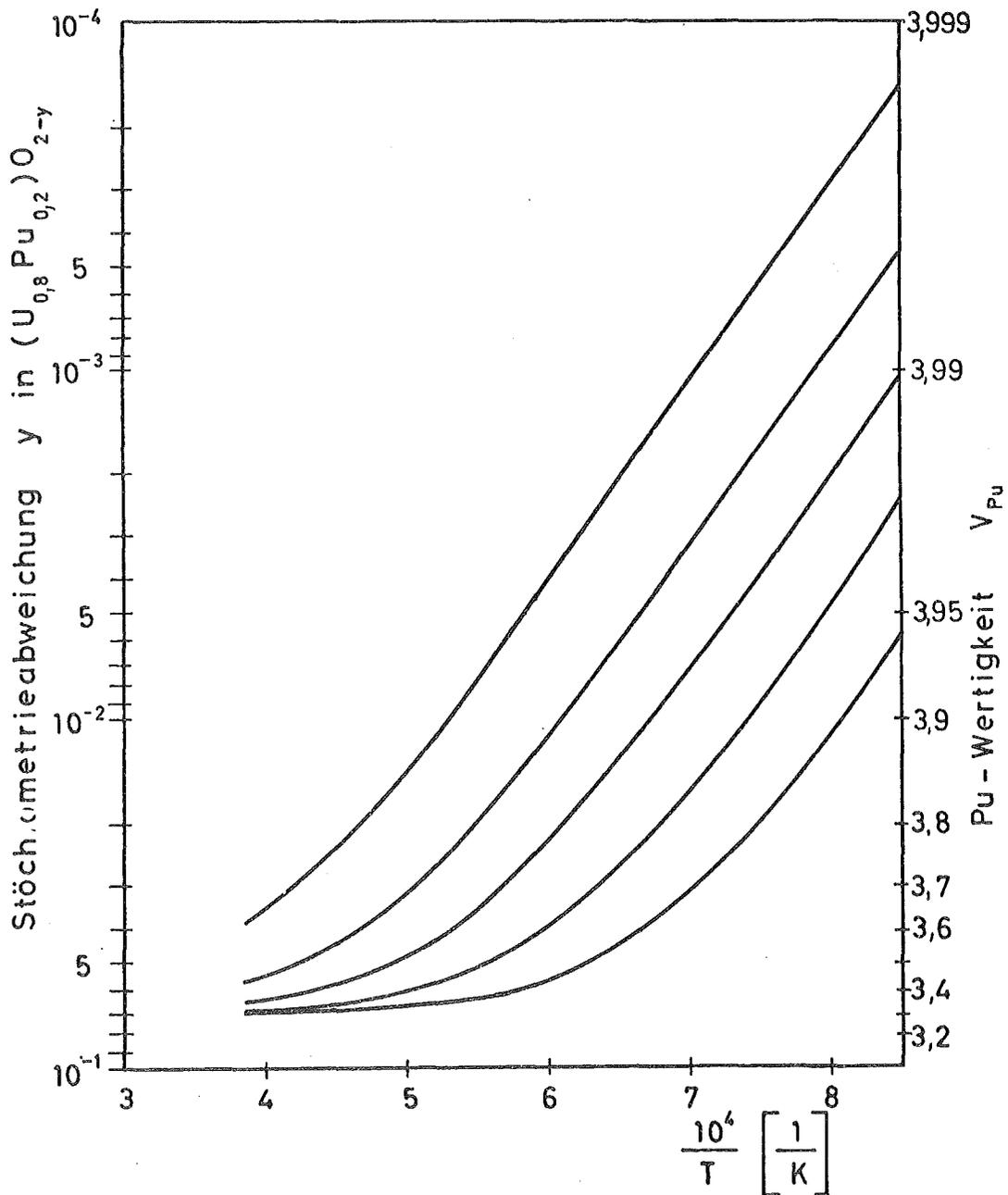


Abb.3 Stöchiometrieabweichung  $y$  in  $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2-y}$  als Funktion von  $1/T$ , berechnet mit Thermodiffusion für verschiedene  $V_{Pu}$  an der Brennstoffperipherie. Verwendete Überführungswärme  $Q^* = -27 + 38(4 - V_{Pu})$  Kcal/Mol. Anwendung auf Mischoxide mit anderen Plutoniumkonzentrationen mit Hilfe von  $V_{Pu}$  (rechte Ordinate).

Ein anschaulicher Eindruck wird vermittelt, wenn man die Stöchiometrieabweichung als Funktion des Radius in einem Brennstab darstellt. Hierzu gehen wir von der integrierten Form der Gl. (12) aus

$$y_i = y_{i-1} \exp \frac{1}{R} Q^* \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{i-1}} \right) \quad (16)$$

und rechnen schrittweise vom Rande des Brennstoffs, wo  $y$  vorgegeben wird, zum Zentrum hin die Stöchiometrieabweichung aus, wobei wir  $Q^*$  entsprechend Gl. (14) mit  $y_{i-1}$  variieren. In mehreren Durchgängen wird  $y$  am Rande so lange verändert, bis schließlich die Sauerstoffverteilung für einen bestimmten radialen Mittelwert von  $y$  bzw.  $V_{Pu}$  gefunden ist. Die Abb. 4 zeigt das Ergebnis solcher Rechnungen für einen typischen Brennstab eines schnellen Reaktors, nämlich für einen Stab aus dem Monitor Bestrahlungsexperiment im RAPSODIE-Reaktor [16]. Das Mischoxid wird im Brennstabzentrum stark unterstöchiometrisch, während es an der Peripherie nahezu stöchiometrisch bleibt.

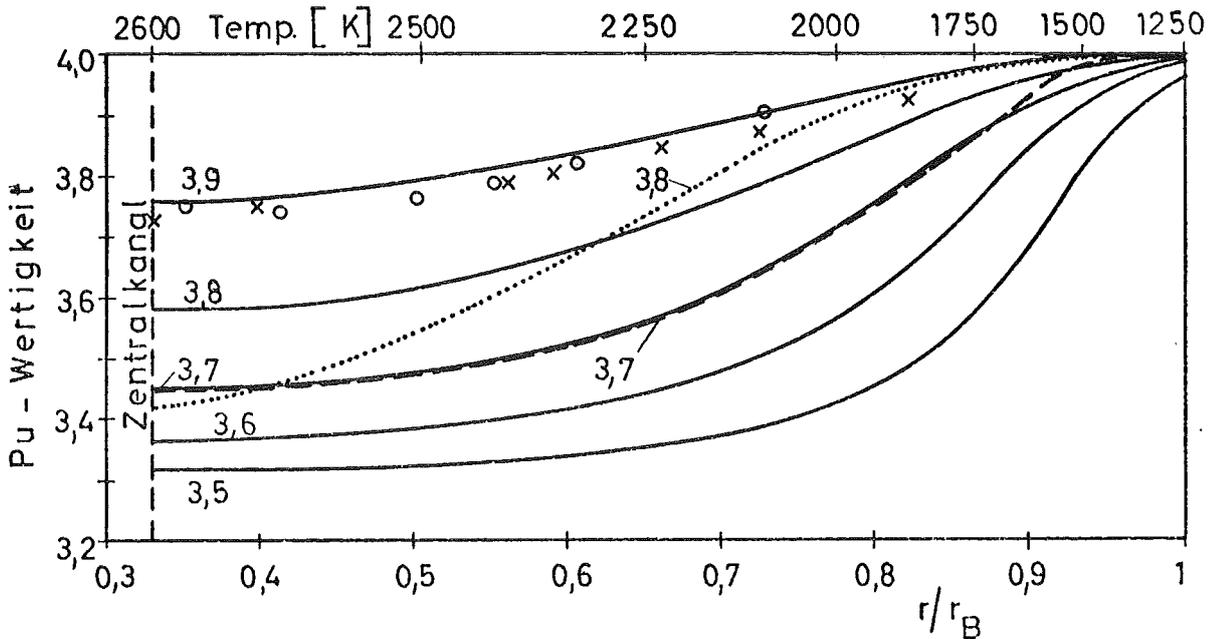
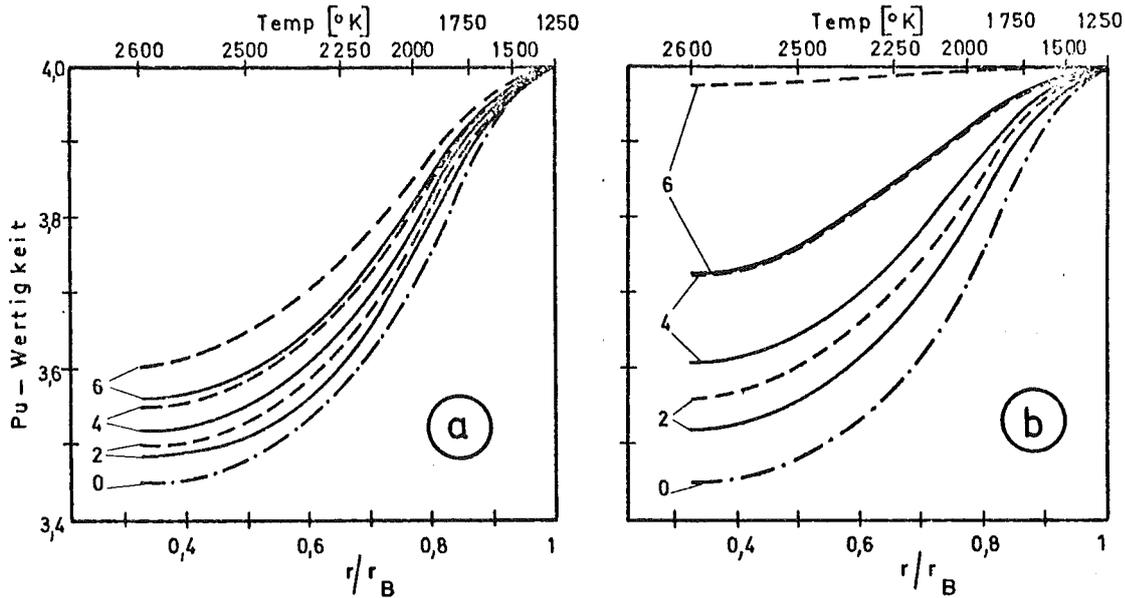


Abb. 4 Errechnete radiale Sauerstoffverteilung im unterstöchiometrischen Mischoxid für verschiedene mittlere Plutoniumwertigkeiten (Zahlen an den Kurven). Zum Vergleich eingetragen: Verlauf für  $Q^* = -30 \text{ Kcal/Mol} = \text{const.}$ , punktierte Linie; Verlauf für kombinierten Transportmechanismus, d.h. Thermodiffusion (innen) und Gasphasentransport nebst Thermodiffusion (außen), gestrichelte Linie; Meßwerte (ox) aus zwei bestrahlten Brennstäben mit mittl. Pu-Wertigkeit 3,88 [18, 19].

Wie zu erwarten, ergibt sich gegenüber den früheren näherungsweisen Berechnungen mit konstantem  $Q^*$  bei Berücksichtigung der Abhängigkeit von  $y$  im Brennstoffinneren ein viel flacherer Verlauf der  $V_{Pu}$ -Kurve. Zum Vergleich ist in Abb.4 eine punktierte Kurve eingetragen, die den radialen Verlauf der Stöchiometrieabweichung zeigt, wenn wie früher  $Q_v^* = -30 \text{ Kcal/Mol} = \text{const.}$  angenommen wird [14]. In diesem Diagramm zeigen wir außerdem mit der gestrichelten Kurve den Einfluß des Transports über die Gasphase dadurch, daß wir in der Rechnung außerhalb der restrukturierten Zone ( $r/r_B > 0,8$ ) einen kombinierten Transport über Gasphase und feste Phase annehmen. Dieser Einfluß gilt natürlich nur für ein poröses mit Rissen durchzogenes Material und für eine relativ geringe Sauerstoffbeweglichkeit im Gitter (Diffusionskoeffizient unbekannt). Überführungswärmen für den kombinierten Transport werden von Evans, Aitken und Craig [17] für verschiedene Stöchiometriezustände angegeben. Die Abweichung dieser Kurve von der entsprechenden durchgezogenen hat für die Beurteilung der Brennstoffeigenschaften keine praktische Bedeutung. Ein Vergleich von Nachbestrahlungsuntersuchungen der Sauerstoffverteilungen in den  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2-y}$  Brennstäben C-11(o) und F 2Z(x) aus dem EBR-II-Reaktor [18,19] mit den errechneten Kurven in Abb.4 zeigt, daß sich die Sauerstoffverteilung mit der stöchiometrieabhängigen Überführungswärme, Gl.(14), und dem Transport über die feste Phase gut darstellen läßt. Die Übereinstimmung ist besser als in der zugehörigen Brennstab-Modellrechnung [19] und als in früheren Rechnungen mit konstantem  $Q_v^*$  [20].

Mit den nächsten Diagrammen in Abb.5a und b soll gezeigt werden, wie sich die Sauerstoffkonzentration entlang des Radius bei Brennstoffen mit Natururan (Abb.5b) bzw. angereichertem Uran (Abb.5a) mit dem Abbrand ändert. Die Abhängigkeit der radialen Sauerstoffverteilung vom Abbrand wird aus den mittleren Plutoniumwertigkeiten im Brennstabquerschnitt berechnet, die in den Abb.2a und b in Abhängigkeit vom Abbrand dargestellt sind. Das Abbrandstadium ist an den Kurven als Parameter angegeben, die durchgezogenen Linien kennzeichnen den Brennstoff mit 30 Mol %, die gestrichelten denjenigen mit 20 Mol % Plutoniumoxid. Als anfängliche mittlere Plutoniumwertigkeit wurde in allen Fällen 3,7 angenommen.



**Abb.5** Errechnete radiale Sauerstoffverteilung im Mischoxid-Brennstab eines schnellen Reaktors. Die Temperatur entspricht der beim RAPSODIE-I Monitor Bestrahlungsexperiment.

- · - · - Anfängliche Verteilung (Abbrand 0), mittlere Plutoniumwertigkeit 3.7, Konzentration von Plutoniumoxid 20 und 30 Mol %
  - - - - Verteilung nach 2,4, 6% Abbrand, Konzentration des Plutoniumoxids 20 Mol %
  - Verteilung nach 2,4, 6% Abbrand, Konzentration des Plutoniumoxids 30 Mol %
- a) Mischoxid mit angereichertem Uran (83% U-235) wie beim RAPSODIE Monitor Experiment  
 b) Mischoxid mit Natururan.

Betrachten wir zunächst die Mischoxidbrennstäbe mit Natururan. Abb.5b zeigt, daß der Brennstoff mit 20 Mol % Plutoniumoxid nach 4% Abbrand innen noch stark unterstöchiometrisch ist, jedoch nach 6% Abbrand den stöchiometrischen Zustand erreicht. In dem Brennstab mit 30 Mol % Plutoniumoxid steigt die Plutoniumwertigkeit im Zentrum wesentlich langsamer. Der stöchiometrische Zustand wird erst nach ca. 9% Abbrand erreicht (vgl. Abb.2b). Für diesen Brennstoff ergibt sich nach 6% Abbrand erst eine Sauerstoffverteilung, die sich bei einem Mischoxid mit 20 Mol % Plutoniumoxid schon nach 4% Abbrand einstellt. Die entsprechenden Kurven in Abb.5b fallen zusammen. Der höhere Gehalt an Plutoniumoxid wirkt sich positiv auf die Eigenschaften des Brennstoffs aus, der sich im unterstöchiometrischen Zustand hinsichtlich Korrosion und Uran-Plutonium-Entmischung günstiger verhält.

Im Mischoxid mit angereichertem Uran (83% U-235) steigt das Sauerstoffpotential während der Bestrahlung, wie schon die Abb.2a und b zeigen, noch langsamer an. In Abb.5a wird ebenfalls jeweils ein Mischoxid mit 20 Mol % Plutoniumoxid und eines mit 30 Mol % betrachtet. Letzteres entspricht dem im RAPSODIE Monitor Experiment verwendeten Brennstoff. Die Unterschiede in der Konzentration des Plutoniumoxids fallen hier nicht so stark ins Gewicht. Bis zu 6% Abbrand überschreitet die Plutoniumwertigkeit im Zentrum nicht wesentlich 3,6, d.h. bis dahin dürfte dort keine Entmischung durch bevorzugte Uranoxid-Verdampfung möglich sein [4, 14]. Diese Betrachtung gilt auch hier für einen Brennstoff mit einer anfänglichen mittleren Wertigkeit des Plutoniums von 3,7 (Abbrand 0). Sie zeigt noch einmal deutlich, daß man bei der Anwendung der Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente auf die Auslegung von Brennstäben unbedingt die unterschiedliche Entwicklung der Sauerstoffverteilung und damit des Sauerstoffpotentials berücksichtigen muß.

#### 4. Rechnungen für Brennstäbe des SNR-300 und SNR-2

Wie in den Abschnitten 2 und 3 gezeigt, sollen nun die Stöchiometrieverschiebung mit dem Abbrand und die radiale Sauerstoffverteilung für die Brennstäbe im Mark-Ia-Core des SNR-300 berechnet werden. Wir benötigen dazu wieder die Wirkungsquerschnitte für Einfang und Spaltung, die in Tabelle VI zusammen mit den entsprechenden Werten für das SNR-2-Core wiedergegeben sind. Mit der Isotopenzusammensetzung des Plutoniums für das Mark-Ia-Core des SNR-300, die in Tabelle VII angegeben ist, wurden aus den Angaben in Tabelle VI die Spaltzahlen des U-235 ( $f_{U5}$ ), des U 238 ( $f_{U8}$ ) und des Pu ( $f_{Pu}$ ) sowie die Konversionsparameter  $a$  für Brennstoffe mit 20 und 30 Mol% Plutoniumoxid berechnet. Diese Daten sind in Tabelle VIII zusammengestellt. Eine Erklärung der Spaltzahlen und Konversionsparameter findet sich in Abschnitt 2.1 auf Seite 5.

Tabelle VI: Effektive mikroskopische Eingruppenquerschnitte in barn für Einfang und Spaltung in der inneren Core-Zone des SNR-300 (Mark-Ia-Core) und des SNR-2 [21.]

	SNR-300*)		SNR-2	
	$\sigma_f$	$\sigma_c$	$\sigma_f$	$\sigma_c$
Th-232	0,011	0,46	0,008	0,54
U-233	2,96	0,40	3,17	0,47
U-234	0,37	0,58	0,30	0,67
U-235	1,87	0,50	2,02	0,57
U-236	0,12	0,64	0,093	0,73
U-238	0,052	0,27	0,040	0,30
Pu-239	1,80	0,43	1,85	0,52
Pu-240	0,42	0,35	0,36	0,41
Pu-241	2,46	0,51	2,65	0,60
Pu-242	0,31	0,51	0,25	0,59

\*) Genauigkeit der Werte für den SNR-300 besser 5%.

Tabelle VII: Isotopenzusammensetzung des Plutoniums im Brennstoff für das Mark-Ia-Core des SNR-300 [21.]

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

Tabelle VIII: Spaltzahlen und Konversionsparameter berechnet für die innere Core-Zone des SNR-300 (Mark-Ia-Core) und des SNR-2.

Brennstoff	SNR-300				SNR-2			
	$f_{U5}$	$f_{U8}$	$f_{Pu}$	a	$f_{U5}$	$f_{U8}$	$f_{Pu}$	a
$(U_{0.7}^{Natur}Pu_{0.3})O_{2-y}$	0,02	0,07	0,91	0,38	0,02	0,06	0,92	0,42
$(U_{0.8}^{Natur}Pu_{0.2})O_{2-y}$	0,03	0,12	0,85	0,61	0,03	0,09	0,88	0,68

Zunächst wird die Stöchiometrierverschiebung als Funktion des Abbrands berechnet. Wir verwenden dafür Gl.(4) und (4a) und die in Tabelle II auf Seite 8 angegebenen Spaltproduktbe-  
träge für schnelle Spaltungen von Uran und Plutonium sowie die Spaltzahlen und Konversionsparameter von Tabelle VIII. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb.6 für Brennstoffe mit 15,20 und 30 Mol% Plutoniumoxid dargestellt. Für den Ausgangszustand (Abbrand 0) wurden in Abb.6a mittlere Plutoniumwertigkeiten von 3,5 bis 3,9 und in Abb.6b mittlere O/(U+Pu)-Verhältnisse von 1,95-1,99 angenommen. Der Anstieg der Plutoniumwertigkeit bzw. des O/(U+Pu)-Verhältnisses mit dem Abbrand unterscheidet sich nur unwesentlich von dem für die gleiche Plutoniumkonzentration und den Neutronenfluß des RAPSODIE Reaktors berechneten Brennstoffen mit Natururan in Abb.2b. Der Einfluß des unterschiedlichen Neutronenspektrums und der verschiedenen Isotopenzusammensetzung des Plutoniums im Brennstoff des betrachteten Bestrahlungsexperiments im RAPSODIE Reaktor und des Brennstoffs im SNR-300 ist offenbar gering. Das gleiche gilt für die Verhältnisse im SNR-2 auf den die erhaltenen Ergebnisse voll übertragbar sind.

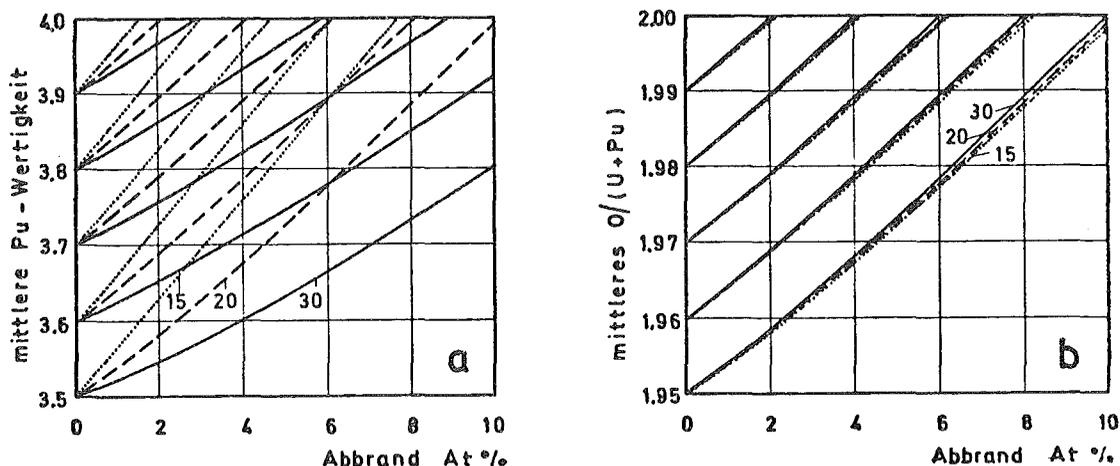


Abb.6 Stöchiometrierverschiebung mit dem Abbrand in Mischoxidbrennstäben des SNR-300 und SNR-2 mit 15, 20 und 30 Mol% Plutoniumoxid.

Als Ausgangszustand wurden effektive Plutoniumwertigkeiten von 3,5 bis 3,9 (a) und O/(U+Pu)-Verhältnisse von 1,95 bis 1,99 angenommen.

Kommen wir nun zur radialen Sauerstoffverteilung in einem Brennstab des SNR-300. Im Abschnitt 3 wurde gezeigt, daß die radiale Verteilung des Sauerstoffs nur von der Temperatur, dem Temperaturgradienten und der mittleren effektiven Wertigkeit des Plutoniums abhängt. Wie aus dem Vergleich von Abb. 2b und Abb. 6 hervorgeht, bestehen praktisch keine Unterschiede in der Abhängigkeit der Wertigkeit des Plutoniums vom Abbrand zwischen einem Brennstoff mit Natururan und 20 bis 30 Mol% Plutoniumoxid im RAPSODIE-Reaktor und im SNR-300. Aus dieser Sicht kann die radiale Sauerstoffverteilung im SNR-300 ohne weiteres durch Abb. 5b dargestellt werden. Da die Temperatur im Brennstab jedoch stark von dem Ort im Core sowie von dem Abbrandstadium und der Stöchiometrie des Brennstoffs abhängt [22], muß geprüft werden, wie die Sauerstoffverteilung von den möglichen Temperaturänderungen beeinflusst wird. Hierzu wird bei festgehaltener Brennstoffaußentemperatur von 900°C eine Änderung in der Stableistung von 300 bis 450 W/cm angenommen und für die entsprechenden Temperaturverteilungen, die sich für die beiden Extremwerte ergeben, eine entsprechende radiale Sauerstoffverteilung ausgerechnet. Das Ergebnis zeigt Abb. 7, die auch die beiden Temperaturverteilungen für den restrukturierten Brennstoff in diesen Beispielen enthält. Die Zentraltemperaturen betragen hier bei 300 W/cm 2080 K und bei 450 W/cm 2550 K. Wir sehen, daß selbst bei dieser relativ großen Differenz in der Zentraltemperatur keine wesentliche Abweichung in der Sauerstoffverteilung auftritt. Eine geringe Abweichung läßt sich bei niedrigen Wertigkeiten des Plutoniums gerade noch erkennen, sie verschwindet jedoch bei höheren Wertigkeiten. Ein ähnliches Bild erhält man bei einer Variation der Randtemperatur, so daß man sagen kann, die in Abb. 5b dargestellte radiale Sauerstoffverteilung ist für das Core des SNR-300 voll gültig, unabhängig von der aktuellen Stableistung, respektive Temperaturverteilung. Es genügt also, die in Abb. 5b bzw. Abb. 7 dargestellte Abhängigkeit der effektiven Wertigkeit des Plutoniums vom relativen Brennstabradius zu betrachten.

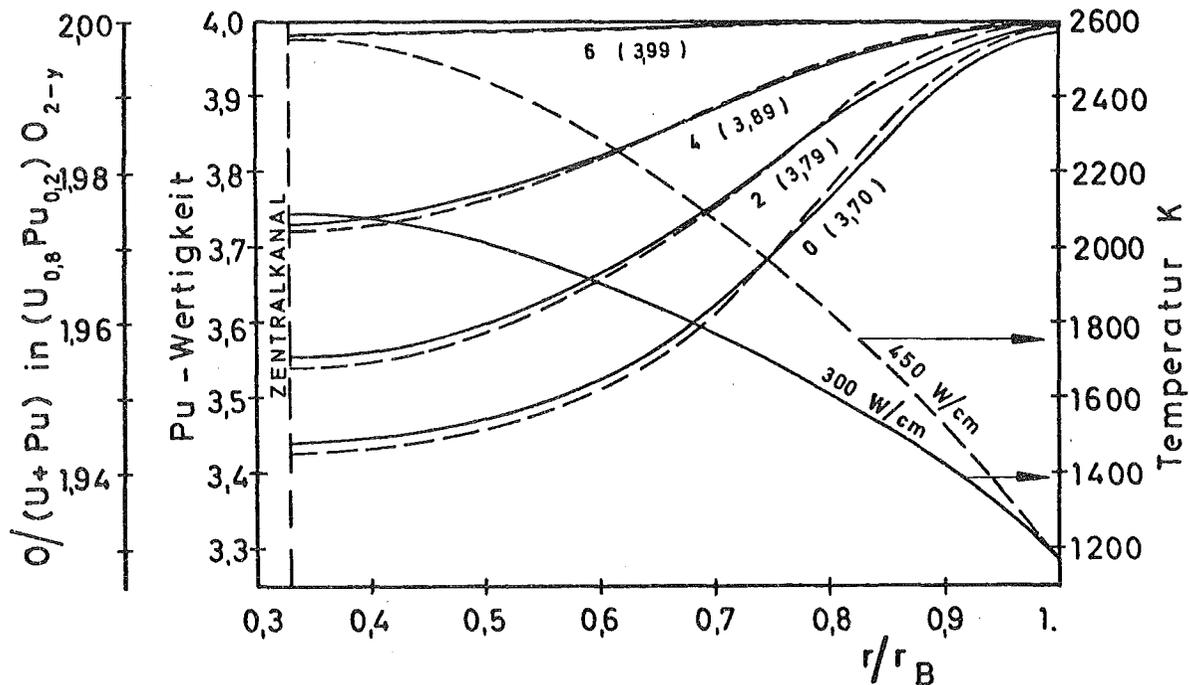


Abb.7 Radiale Sauerstoffverteilung im SNR-300-Brennstab mit  $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2-y}$  für verschiedene Abbrandstadien (Zahlen an den Kurven) und für zwei verschiedene Temperaturverteilungen, die 300 (durchgezogen) und 450 W/cm (gestrichelt) entsprechen. Die Zahlen in Klammern geben den Mittelwert der effektiven Wertigkeit des Plutoniums an, die sich bei den entsprechendem Abbrandstadium einstellt.

Sauerstoffverteilungen für andere Abbrandstadien können aus Abb.2 bzw. 6 zusammen mit Abb.4 graphisch ermittelt oder mit den in den Abschnitten 2 und 3 beschriebenen Beziehungen berechnet werden. Eine Berechnung mit den Spaltzahlen und Konversionsparametern für Natururanmischoxid im SNR-2 stimmt innerhalb der Ablesegenauigkeit mit den Diagrammen für den SNR-300 überein.

## 5. Schlußbemerkung

Es wurde gezeigt, wie die Zunahme des mittleren O/M-Verhältnisses, bzw. der mittleren effektiven Wertigkeit des Plutoniums im Mischoxid, mit dem Abbrand berechnet werden kann. Diese Rechnung beinhaltet den Einfluß des Neutronenflusses, der Konzentration des Plutoniumoxids und der Isotopenzusammensetzung des Brennstoffs. Den größten Einfluß hat die Isotopenzusammensetzung des Urans. Enthält das Mischoxid hoch angereichertes Uran, so erfolgt der Anstieg der effektiven Plutoniumwertigkeit bzw. des O/(U+Pu)-Verhältnisses mit dem Abbrand sehr langsam, im Gegensatz zum Mischoxid mit Natururan, in dem das O/(U+Pu)-Verhältnis als Funktion des Abbrandes rasch ansteigt. Das muß bei der Bewertung der Nachbestrahlungsuntersuchungen beachtet werden.

Die Berechnung der Abbrandabhängigkeit des mittleren O/(U+Pu)-Verhältnisses für den Neutronenfluß im RAPSODIE-Reaktor und für den im SNR-300 erbrachte praktisch das gleiche Ergebnis, das deshalb unmittelbar auf den SNR-300 und den SNR-2 übertragen werden kann, wenn man Natururan-Plutonium-Mischoxid betrachtet. Die Bestrahlungen von Mischoxid mit angereichertem Uran können jedoch keinen Aufschluß über das Verhalten des Sauerstoffs im SNR-Brennstoff geben.

Die radiale Sauerstoffverteilung, die sich durch den Transport des Sauerstoffs im Temperaturgradienten einstellt, wird von der effektiven Überführungswärme des Sauerstoffs bzw. der Sauerstoffleerstellen sowie von der Temperatur und dem Temperaturgradienten beeinflusst. Bei ihrer Berechnung wurde die kürzlich gefundene Stöchiometrieabhängigkeit der Überführungswärme berücksichtigt. Es ergibt sich damit ein insgesamt flacherer Verlauf der radialen Sauerstoffverteilung im stationären Zustand, das bedeutet, die Brennstäbe sind im Inneren nicht so stark unterstöchiometrisch wie das mit der früher benutzten konstanten Überführungswärme den Anschein hatte. Für die Verhältnisse am Brennstoffrand ergibt sich daraus außerdem, daß das Sauerstoffpotential etwas niedriger ist als früher erwartet wurde. Das ist für die Betrachtung der

Reaktion zwischen Brennstoff und Hülle von Bedeutung. Wegen der vorher beschriebenen Analogie zwischen dem Verhalten eines Brennstoffs im RAPSODIE-Reaktor und im SNR-300 ist die radiale Sauerstoffverteilung als Funktion des Abbrands für den gleichen Brennstoff in beiden Reaktoren unmittelbar vergleichbar. Dasselbe gilt auch für den SNR-2. Der Einfluß von Unterschieden in der Temperatur und im Temperaturgradienten kann vernachlässigt werden. Die ermittelte radiale Sauerstoffverteilung ist also typisch für alle schnellen Reaktoren.

In dieser Arbeit konnte in Ermangelung von Daten nicht der axiale Sauerstofftransport berücksichtigt werden. Dieser Prozeß verursacht in axialer Richtung Abweichungen des radial gemittelten  $O/(U+Pu)$ -Verhältnisses vom Mittelwert über den Brennstab in der Core-Zone. Obwohl diese Abweichungen nicht sehr groß sein können ist es von großem Interesse die axiale Verteilung zu kennen, weil örtlich Umwandlungs- oder Reaktionspunkte über- oder unterschritten werden können. Eine Untersuchung dieses Transportprozesses soll der Gegenstand der nächsten Arbeiten sein.

---

Wir danken Herrn Dr. Karsten für einige nützliche Hinweise.

Literatur

- [1] J.W. Weber, E.D. Jensen  
Effect of O/M on irradiated mixed-oxide stainless-steel cladding compatibility  
Trans.Am.Nucl.Soc. 14, 175 (1971)
- [2] O. Götzmann, P. Hofmann  
Untersuchungen mit simulierten Spaltprodukten und  $UO_2$  zum Verträglichkeitsverhalten von Brennstäben  
KFK-1619 (1972)
- [3] E.A. Aitken, M.G. Adamson, D. Dutina, S.K. Evans  
Fission product reactions and thermomigration in breeder reactor oxide fuel systems; cesium, tellurium-induced cladding attack and cesium-fuel chemical interaction,  
Proc.IAEA Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials (Paper IAEA-SM-190/52) Vienna (1974)
- [4] M. Bober, C.Sari, G. Schumacher  
Redistribution of uranium and plutonium during evaporation processes in mixed oxide fuels  
J.Nucl.Mater. 40, 341 (1971)
- [5] R.O. Meyer, D.R. O'Boyle and E.M. Butler  
Effect of oxygen-to-metal ratio on plutonium redistribution in irradiated mixed oxide fuels  
J.Nucl.Mater. 47, 265 (1973)
- [6] M. Bober, G. Schumacher  
Erhöhung der Zentraltemperatur durch Uran-Plutonium-Entmischung in Mischoxid-Brennstäben schneller Reaktoren  
KFK 1904 (1974)
- [7] P. Hofmann  
Spaltproduktausbeuten bei der Spaltung von U-235, U-238, Pu-239 und Pu-241 mit Neutronen verschiedener Energien  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Ext.Ber. IMF-6/70-2 (1970)
- [8] J. Bouchard, D. Chavardes, M. Darrouzet, J. Gourdon, M. Robin  
Experimental study of burn-up in fast breeder reactors  
Nat.Topical Meeting on New Developments in Reactor Physics and Shielding Sept. 1972, Kiamesha Lake, NY.,  
Conf-720901, Book 2, p.888

- [9] H. Holleck, H. Kleykamp  
Zur Stöchiometrieverschiebung in einem oxidischen Brennelement bei hohem Abbrand  
KFK-1181 (1970)
- [10] G. Kiefhaber  
Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Private Mitteilung
- [11] K. Wirtz  
Zur kinetischen Theorie der Thermodiffusion im Kristallgitter  
Physik.Z. 44, 221 (1943)
- [12] M.H. Rand, T.L. Markin  
Some thermodynamic aspects of (U, Pu)O<sub>2</sub> solid solutions and their use as nuclear fuels  
Proc. IAEA Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna (1967) p.637
- [13] M. Bober, S. Dorner, G. Schumacher  
Kinetics of oxygen transport from mixed-oxide fuel to the clad  
Proc. IAEA Symp., Fuel and Fuel Elements for Fast Reactors, Vienna (1974) p.221
- [14] M. Bober, G. Schumacher  
Material transport in the temperature gradient of fast reactor fuels  
Adv. in Nucl.Sci. and Technol. Vol.7, Academic Press, 1973
- [15] C. Sari, G. Schumacher  
Radial transport of oxygen in mixed oxide fuel pins  
IAEA Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna (1974), (Paper SM 190/33)
- [16] M. Bober, H. Kleykamp, G. Schumacher  
Investigation of radial plutonium redistribution in mixed oxide fuels irradiated in a fast flux,  
to be published, Nucl.Technol. (1975), im Druck
- [17] S.K. Evans, E.A. Aitken, C.N. Craig  
Effect of a temperature gradient on the stoichiometry of urania-plutonia fuel  
J.Nucl.Mater. 30, 57 (1969)

- [18] I.Johnson, C.E.Johnson, C.E.Crouthamel, C.A.Seils  
Oxygen potential of irradiated urania-plutonia fuel pins  
J.Nucl.Mater. 48, 21 (1973)
- [19] P.E.Blackburn, C.E.Johnson  
Chemical modelling of uranium, plutonium and oxygen redistribution in oxide fuels by vapor transport and diffusion  
IAEA Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna (1974), (Paper SM-190/30)
- [20] M.Bober, G.Schumacher  
Considerations on the oxygen distribution in hypostoichiometric mixed oxide fuel pins  
J.Nucl.Mater. 49, 322 (1973/74)
- [21] G.Kiefhaber  
unveröffentlicht, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1975)
- [22] H.Elbel, J.Lopez Jiménez  
Parameterstudie über den Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf das thermische Verhalten von  $UO_2$ - $PuO_2$ -Brennstofftabletten SNR-300 typischer Brennstäbe  
KFK 1274/4 (1974)