

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

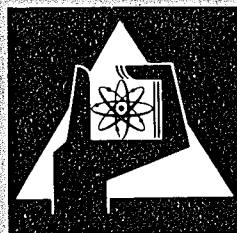
April 1974

KFK 1904

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik
Projekt Schneller Brüter

**Erhöhung der Zentraltemperatur durch
Uran-Plutonium-Entmischung
in Mischoxid-Brennstäben schneller Reaktoren**

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 1904

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik
Projekt Schneller Brüter

Erhöhung der Zentraltemperatur durch Uran-Plutonium-Entmischung
in Mischoxid-Brennstäben schneller Reaktoren

M. Bober

G. Schumacher

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zusammenfassung

Es werden die Ergebnisse von Untersuchungen der Entmischung des Urans und Plutoniums in bestrahlten Mischoxid-Brennstäben schneller Reaktoren zusammengestellt. Die Entmischung durch Verdampfungs-Kondensations-Prozesse hängt eindeutig von der Stöchiometrie jedoch nur im geringen Maße von der Stableistung und dem Abbrand ab und wird im wesentlichen in der ersten Restrukturierungsphase aufgebaut. Die Plutoniumanreicherungen am Zentralkanal betragen bis zu 170% der mittleren Konzentration. Daraus ergeben sich Zentraltemperaturerhöhungen bis zu 150°C. Bei Entmischung durch Thermodiffusion wird die Anreicherung hauptsächlich von der Stableistung und dem Abbrand bestimmt, wobei bis zum Ende der Bestrahlung noch merkliche Beiträge zum Entmischungseffekt erbracht werden. Bei 500 W/cm betragen hier die Plutoniumanreicherungen am Zentralkanal bis zu 140% mit Zentraltemperaturerhöhungen bis zu 100°C.

Increase in central temperature due to redistribution of uranium and plutonium in fast reactor mixed oxide fuels.

Abstract

Results of post irradiation examinations of redistribution of uranium and plutonium in fast reactor mixed oxide fuel pins are reviewed. Redistribution by evaporation-condensation processes clearly depends on stoichiometry and only to a less degree on power rating and burnup. It mainly develops in the first stage of fuel restructuring. At the central void the plutonium enrichment yields up to 170% of the average concentration. This causes an increase in central temperature up to 150°C. The enrichment due to redistribution by thermal diffusion is mainly determined by power rating and burnup. It still grows until the irradiation has been finished. At a power rating of 500 W/cm the enrichment of plutonium yields up to 140% which increases the central temperature up to 100°C.

1. Einleitung

Einer der wichtigen Faktoren, die während der Bestrahlung im Reaktor eine Änderung der Zentraltemperatur in den Brennstäben hervorrufen, ist die Entmischung von Uran und Plutonium. Sie sollte so niedrig bleiben, daß auch unter extremen Betriebsbedingungen kein zentrales Schmelzen auftreten kann.

Wir wissen aus Nachbestrahlungsuntersuchungen /1-6/ und Beobachtungen von Transportprozessen in Laborexperimenten /7-9/, daß unter Bedingungen, die für Mischoxidbrennstäbe schneller Reaktoren typisch sind, eine Anreicherung von Plutonium in der Nähe der Brennstabachse bzw. um den Zentralkanal herum zu erwarten ist. Diese Anreicherung ruft je nach Ausmaß verschieden starke Erhöhungen der Zentraltemperatur hervor. Es ist deshalb nützlich zu wissen, welcher Zusammenhang zwischen den Brennstoffspezifikationen und der Anreicherung im Zentrum und damit der Erhöhung der Zentraltemperatur besteht.

Ausgehend von den Grundphänomenen, die der Entmischung durch Verdampfungs-Kondensations-Transport von Materie in Rissen und in wandernden Hohlräumen zugrunde liegen, kann man einen Zusammenhang zwischen der Größe des Entmischungseffektes und der Ausgangsstöchiometrie des Brennstoffs erwarten /9/. Je größer das Ausgangs-O/M-Verhältnis ist, desto höher sollte die Anreicherung an Plutonium im Zentrum sein. Dieser Zusammenhang konnte durch die Ergebnisse von Nachbestrahlungsuntersuchungen bestätigt werden /6/. Das bedeutet, daß die Größe des Entmischungseffektes und damit die Temperaturerhöhung bis zu einem bestimmten Grade durch das Anfangs-O/M des Mischoxid-Brennstoffs beeinflußt werden kann. Das ist ein Gesichtspunkt der bei der Diskussion über das O/M-Verhältnis des Brennstoffs für schnelle Reaktoren berücksichtigt werden sollte. Erst bei höheren Stabileistungen und Zentraltemperaturen über 2300°C wird nach längerer Bestrahlungszeit die Höhe des Entmischungs-

effektes durch die Thermodiffusion bestimmt.

In dem vorliegenden Bericht wird versucht, aus den in Nachbarstrahlungsuntersuchungen beobachteten Entmischungen von Uran und Plutonium im Mischoxid-Brennstoff eine Übersicht über die Größe der Entmischungseffekte und ihre Abhängigkeit von der Stöchiometrie und der Stableistung zu gewinnen. Der Einfluß der gefundenen Konzentrationsänderungen auf die Zentraltemperaturen werden berechnet, um zu zeigen, welche Temperaturerhöhungen in Abhängigkeit von den Ausgangsstöchiometrien erwartet werden müssen. Zur Beurteilung von Entmischungsvorgängen in hochbelasteten oder stark unterstöchiometrischen Mischoxid-Brennstäben werden Änderungen der radialen Plutoniumverteilung durch Thermodiffusion mit Hilfe von bekannten Daten berechnet.

2. Berechnung der Temperaturverteilung und der Zentraltemperaturerhöhung

Die Erhöhung der Zentraltemperatur durch die Zunahme der Plutoniumkonzentration in der Nähe des Zentralkanals wird aus den Temperaturprofilen ermittelt, die sich für den Brennstoff mit einheitlicher bzw. uneinheitlicher Plutoniumkonzentration ergeben. Da die Temperaturprofile der betrachteten Brennstäbe recht unterschiedlich sind - mit Zentraltemperaturen zwischen 1700 und 2600°C (Tab.1) - werden die Stäbe entsprechend ihrer Stableistung in drei Gruppen eingeteilt und für jede der Gruppen eine einheitliche Ausgangstemperaturverteilung angenommen. Obwohl die realen Werte für die einzelnen Stäbe davon mehr oder weniger abweichen, ist der Fehler, der damit in der Bestimmung der Zentraltemperaturerhöhung begangen wird, vernachlässigbar klein.

Wir benutzen für die Berechnungen ein Mehrzonenmodell mit dem sich die Temperaturverteilung im Brennstab in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit - und Wärmequellverteilung - bestimmen läßt. Die Berechnungen werden für die Stableistungsgruppen

<400, 400-500 und >500 W/cm durchgeführt und einheitlich auf einen mittleren Abbrand von 5 At%, eine Hüllwandinnen-temperatur von 575°C und eine Wärmeübergangszahl von 1 W/cm²°C bezogen.

In dem Mehrzonenmodell werden die Stabquerschnitte in n konzentrische Zonen eingeteilt und in jeder Zone konstante Wärmeleitfähigkeiten λ_i und Wärmequell-dichten s_i angenommen. Die Temperaturverteilung $T_i(r)$ in der i-ten Zone ($1 \leq i \leq n$) mit $r_{i-1} \leq r \leq r_i$ wird errechnet aus

$$T_i(r) = T_B + \sum_{k=i}^n \frac{1}{4\lambda_k} \left\{ s_k (r_k^2 - \rho_{k-1}^2) + \left[s_k r_{k-1}^2 - \sum_{m=1}^{k-1} s_m (r_m^2 - r_{m-1}^2) \right] \ln \frac{\rho_{k-1}^2}{r_k^2} \right\} \quad (1)$$

wobei T_B die Temperatur in der Brennstoffoberfläche ist. Die Summe über m (\sum_m) verschwindet für k=1 und die Größe ρ_{k-1} ist:

$$\rho_{k-1} = \begin{cases} r & \text{für } k=i \\ r_{k-1} & \text{für } k>i. \end{cases} \quad (2)$$

Das gesamte radiale Temperaturprofil $T(r)$, vom Radius des Zentralkanals r_0 bis zum äußeren Brennstoffradius r_n erhält man indem man die einzelnen Abschnitte $T_i(r)$ aneinander fügt.

Bei den hier durchzuführenden Berechnungen wird eine Einteilung der Stabquerschnitte in 16 Zonen benutzt. Für jede Zone werden die Werte für die Wärmeleitfähigkeit eingesetzt, die der lokalen Temperatur, Dichte, Stöchiometrieabweichung und Spaltproduktkonzentration entsprechen, sowie die Werte für die Wärmequell-dichte, die sich für einen schnellen Reaktor einfach aus der lokalen Spaltstoffkonzentration, Dichte und Stableistung ergeben. Die Erhöhung der Zentraltemperatur durch die Spaltstoffverlagerung wird aus der Differenz zweier Rechnungen ermittelt in denen einmal der gemessene radiale Konzentrationsverlauf des Plutoniums und einmal eine gleichmäßige Verteilung des Plutoniums bei der Ermittlung der Wärmequellverteilung zugrunde liegt.

Die Annahme einer einheitlichen mittleren Wärmeübergangszahl von $1 \text{ W/cm}^2\text{°C}$ ist zwar ausreichend für die Bestimmung der durch die Entmischung von Uran und Plutonium hervorgerufenen Temperaturerhöhung am Zentralkanal, nicht jedoch für die Bestimmung der Entmischung durch Thermodiffusion. Dieser Entmischungsprozeß ist diffusionskontrolliert und hängt deshalb wesentlich von der Temperaturverteilung ab, die wiederum von der Wärmeübergangszahl beeinflußt wird. Deshalb werden für die Berechnung der Thermodiffusionseffekte und der damit verbundenen Temperaturerhöhungen am Zentralkanal detaillierte Angaben über die Wärmeübergangszahl erforderlich. Im allgemeinen wird angenommen, daß die Wärmeübergangszahl zu Beginn der Bestrahlung schnell auf einen niedrigen Wert, ca. $0,6 \text{ W/cm}^2\text{°C}$, sinkt, dann langsam wieder ansteigt und nach etwa 1% Abbrand einen konstanten Wert von ca. $1 \text{ W/cm}^2\text{°C}$ erreicht. Die Berechnung der Thermodiffusionseffekte erfolgt deshalb mit nach Gl.2 errechneten Temperaturverteilungen, in denen bis zu 1% Abbrand neben der Änderung der Wärmeleitfähigkeit auch die Verschiebung der Wärmeübergangszahl von $0,6$ auf $1 \text{ W/cm}^2\text{°C}$ berücksichtigt ist.

3. Zusammenstellung und Diskussion von Ergebnissen aus Nachbestrahlungsuntersuchungen

Von den zugänglichen Nachbestrahlungsuntersuchungen der radialen Konzentrationsverteilungen des Plutoniums wurden diejenigen ausgewählt, welche für die Beurteilung der Vorgänge in Mischoxid-Brennstäben schneller Reaktoren brauchbar sind. Es wurde davon ausgegangen, daß der Brennstoff in den Stäben in Tablettenform vorliegt, daß die Stableistungen mehr als 300 W/cm betragen und Abbrände bis zu $10 \text{ At}\%$ möglich sind. Bestrahlungsexperimente mit zu hoher Stableistung, bei denen zentrales Schmelzen auftrat, wurden ausgeschlossen, da dieser Fall im Reaktorbetrieb vermieden werden soll. Die für uns wichtigen Daten der betrachteten Bestrahlungsexperimente sind, soweit sie bekannt sind, in Tab.1 aufgelistet.

In den Diskussionen über die Stöchiometrieabhängigkeit wollen wir wegen der unterschiedlichen Plutoniumkonzentrationen der betrachteten Brennstoffe zur Kennzeichnung der Stöchiometrie statt des O/(U+Pu)-Verhältnisses die Plutoniumvalenz V_{Pu} benutzen, die zumindest im Konzentrationsbereich bis 30 Mol% Plutoniumoxid eine in bezug auf die Sauerstoffaktivität konzentrationsunabhängige Betrachtung erlaubt. Die Plutoniumvalenz V_{Pu} ergibt sich aus dem O/(U+Pu)-Verhältnis und dem Pu/(U+Pu)-Verhältnis wie folgt:

$$V_{Pu} = 4 - 2 \frac{2 - O/(U+Pu)}{Pu/(U+Pu)} \text{ für } O/(U+Pu) \leq 2 \quad (3)$$

In Abb.1 sind alle Plutoniumkonzentrationsprofile aus den hier betrachteten Nachbestrahlungsuntersuchungen in einem Diagramm eingezeichnet. Diese Zusammenstellung läßt das von den Mechanismen der Transportvorgänge her zu erwartende Bild erkennen. Abgesehen von den Brennstäben mit ungewöhnlich stark unterstöchiometrischem Brennstoff haben alle ein mehr oder weniger starke Anreicherung von Plutonium im Zentrum bzw. um den Zentralkanal herum. Unmittelbar an diese angereicherte Zone schließt sich nach außen hin die Zone der Plutoniumabreicherung an. An der Charakteristik dieser Abreicherungszone sollte man den Prozeß, der in den einzelnen Fällen zum Transport des Plutoniums ins Zentrum geführt hat, erkennen. Das gelingt nicht überall eindeutig, was auf die Überlagerung der Transportprozesse und auf die besonderen Schwierigkeiten bei der Untersuchung der bestrahlten Brennstabquerschnitte zurückgeführt werden kann. Unter eindeutig definierten Bedingungen, wie sie bei Laborexperimenten eingestellt werden können, erlaubt die Charakteristik der Konzentrationsverteilung des Plutoniums Aussagen über die Transportprozesse, die zur Entmischung geführt haben /7/. Liegt nur ein Thermodiffusionstransport vor, muß man das Minimum der Plutoniumkonzentration etwa in der Mitte der Säulenkristallzone, d.h. in der Nähe des Zentralkanals erwarten. Der Konzentrationsverlauf ist in diesem Fall durch Diffusion geprägt, zeigt deshalb ein charakteristisches Diffusionsprofil. Bei einem Transport durch Verdampfungs-Kondensationsprozesse in wandernden Poren und Hohlräumen und auch in radialen Rissen liegt das Minimum am

äußeren Ende der Säulenkristalle. Es zeigt kein Diffusionsprofil sondern einen abrupten Konzentrationsabfall direkt am Rande der Säulenkristalle. Außerdem ist der Konzentrationsanstieg in der Nähe des Zentralkanals viel steiler als im Falle der Thermodiffusion. Bei hohen Temperaturen kann die Steigung abflachen bis auf einen Grad, welcher der stationären Steigung im Falle der Thermodiffusion entspricht. Dann verhindern die Thermodiffusionskräfte das weitere Abflachen der Plutoniumanreicherung durch Diffusion im Konzentrationsgradienten /10/.

Die in Abb.1 zusammengestellten Uran-Plutonium-Entmischungen in Brennstäben schneller Reaktoren führten zu maximalen Anreicherungen von 160% gegenüber der mittleren Konzentration im Brennstoff und im Falle des sehr stark unterstöchiometrischen Brennstoffs zu einer Abreicherung am Zentralkanal auf 75%. Man erkennt, daß im allgemeinen die schwach belasteten und weniger dichten Stäbe z.B. die Nummern 7 bis 12 den für Verdampfungs-Kondensations-Entmischung typischen steilen Konzentrationsabfall am äußeren Ende der Säulenkristallzone bei $r/r_B \approx 0,75$ besitzen (r_B =Brennstoffradius), während stark belastete dichtere Brennstäbe Thermodiffusionsprofile aufweisen mit einem Konzentrationsminimum etwa in der Mitte der Säulenkristallzone wie bei den Stäben 15 und 16. Im relativ stark belasteten wenig dichten Stab 18, in dem das Plutonium nominell bis auf den dreiwertigen Zustand reduziert war, ereignete sich durch bevorzugte Verdampfung von Plutoniumoxiden ein Plutoniumtransport in Richtung fallender Temperaturen. Die zwei Brennstäbe Nummer 5 und 21 mit einer anfänglichen mittleren Plutonium-Valenz von 3,8 bzw. 3,75 weisen starke Plutoniumanreicherungen an der Brennstoffperipherie auf, die durch einen Transport über die feste Phase oder über bevorzugte Verdampfung der Uran bzw. Plutoniumoxide wegen der dort herrschenden niedrigen Temperaturen nur unbefriedigend zu erklären sind. Wahrscheinlich handelt es sich hier um einen Gastransport über flüchtige oxidische Uran- oder Plutoniumspaltproduktkomplexe.

Für die Berechnungen der Zentraltemperaturerhöhungen, die der

Plutoniumtransport verursacht, werden die Kurven entsprechend der Stabileistung in 3 Gruppen (<400, 400-500, >500) und entsprechend der Ausgangsstöchiometrie in 2 Gruppen eingeteilt (Abb.2 und 3). Zur Erleichterung der Rechnungen sind die Kurven durch lineare Verbindung der Originalmeßpunkte, bzw., wo es vernünftig erschien, durch lineare Interpolation der Meßpunkte dargestellt. Die Ordinate der Diagramme enthält die prozentuale Plutoniumoxidkonzentration bezogen auf die mittlere Konzentration im Brennstoff.

Mit Ausnahme der steilen Kurve 2 in Abb.3 beobachten wir bei den unterstöchiometrischen Brennstäben, mit mittleren Plutoniumvalenzen von 3,85 (entsprechend $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{1,985}$) und kleiner relativ flache Steigungen im Plutoniumkonzentrationsverlauf in der Nähe des Zentralkanals (Abb.3). Diese Steigungen entsprechen einem quasi - stationären Zustand wie er durch Thermodiffusion zu erwarten ist /7, 10/. In Bezug auf den Grad der Plutoniumanreicherung am Zentralkanal ist bei den unterstöchiometrischen Stäben mit steigender Stabileistung eine Zunahme des Effektes zu beobachten, besonders wenn man bedenkt, daß die beiden Stäbe 4 und 6 (Abb.3) bis zu 7,9% bzw. 8,4% abgebrannt wurden, während die hochbelasteten Stäbe 2, 3 und 15 (Abb.3) nur bis zu Abbränden von 4,7, 2,9 bzw. 1,3% bestrahlt wurden. Die Abhängigkeit des Entmischungseffektes von der Stabileistung ist charakteristisch für die Thermodiffusion, die ein diffusionskontrollierter Langzeitprozeß ist. Ein anderes Bild bietet sich bei den stöchiometrischen bzw. nahezu stöchiometrischen Brennstäben (Abb.2). Hier sind die Steigungen des Plutoniumkonzentrationsverlaufs in der Nähe des Zentralkanals bedeutend steiler und nicht mehr durch Thermodiffusion zu erklären. Die Steilheit der Steigung und die maximale Höhe der Plutoniumanreicherung, am Zentralkanal reduziert sich bei sehr hohen Stabileistungen was auf die Auswirkung der Diffusionsvorgänge zurückgeführt werden kann, die einen Ausgleich der in der ersten Restrukturierungsphase durch Verdampfungseffekte erzeugten Entmischungen anstreben. Offenbar gibt es nach dieser ersten Restrukturierungsphase keine bedeutenden neuen Beiträge zur Entmischung durch Verdampfung und Kondensation. Das stimmt überein

mit der Beobachtung, daß dieser Entmischungsprozeß im wesentlichen vom Abbrand unabhängig ist /11/. Die Folge ist, daß im Allgemeinen die Brennstäbe mit anfänglich mittleren Pu-Valenzen von 3,85 und kleiner die durch die Stöchiometrieverschiebung während des Abbrandes den stöchiometrischen Zustand erreichen, keine wesentlichen Entmischungen durch Verdampfung-Kondensation erfahren. Wenn sie den stöchiometrischen Zustand erreichen, was etwa in der Mitte der Bestrahlungsperiode der Fall ist, sind die wesentlichen Restrukturierungsvorgänge längst abgeschlossen und durch Verdampfungsprozesse keine bedeutenden Beiträge zur Entmischung mehr zu erwarten.

Trägt man die Plutoniumanreicherungen in der Nähe des Zentralkanals gegen die mittlere Plutoniumvalenz im Brennstoff auf, ergibt sich die in Abb.4 gezeigte eindeutige Zunahme der Effekte mit steigender Annäherung an den stöchiometrischen Zustand, die auf die Zunahme der Dampfdrücke des Urantrioxids zurückgeführt werden kann /12/. Eine mittlere Gruppe im Bereich zwischen 120 und 135% repräsentiert die Thermodiffusionseffekte, die in den hochbelasteten und dichten Stäben dominieren. In dieser Gruppe liegen auch Brennstäbe mit stöchiometrischem Ausgangszustand, bei denen aufgrund der hohen Zentraltemperaturen ein Abbau der steilen Konzentrationsmaxima bis auf den quasi-stationären Zustand der Entmischung durch Thermodiffusion stattgefunden haben kann (Stäbe 1, 13, 17) oder wegen hoher Anfangsdichte keine großen Beiträge durch Verdampfungsprozesse möglich waren (z.B. Nr.17). Bei anfänglichen mittleren Plutoniumvalenzen von 3,4 bis 3,66 (Nr. 22 und 23 in Abb.4) tritt kein Entmischungseffekt auf, obwohl aufgrund der sich durch Thermodiffusion des Sauerstoffs einstellenden radialen Sauerstoffverteilung im Inneren des Stabes das Plutonium nahezu dreiwertig sein mußte. Die durch den 3-wertigen Zustand des Plutoniums während der Restrukturierungsphase durch bevorzugte Plutoniumoxidverdampfung erzeugte Plutoniumabreicherung in der Nähe des Zentralkanals wurde offenbar durch Thermodiffusion des Plutoniums egalisiert. Die relativ langen Bestrahlungszeiten dieser durch die Nummern 22 und 23 repräsentierten Brennstäbe konnten den Thermodiffusionsprozeß zum Tragen kommen lassen.

Bei dem Stab Nr. 18, in dem das Plutonium nominell anfänglich 3-wertig war, ist der Anreicherungs-effekt erhalten geblieben, weil die Bestrahlungszeit sehr kurz war.

4. Einfluß der beobachteten Entmischungseffekte auf die Zentraltemperatur

Aus den in den Diagrammen 2 und 3 dargestellten radialen Konzentrationsverteilungen des Plutoniums wurde nach dem in Kap.2 beschriebenen Verfahren die Temperaturerhöhung am Zentralkanal bestimmt. Bei der Auswahl der Kurven für die Rechnungen wurde je ein Repräsentant der schwachen und einer der starken Effekte einer jeden Stableistungsgruppe berücksichtigt, für die Gruppe <400 W in Abb.2 z.B. die Kurven der Stäbe Nr.10 und 14.

Die Berechnung der Temperaturerhöhungen wurde für einen Uran-Plutonium-Mischoxidbrennstoff mit natürlichem Uran durchgeführt. Für diese Rechnungen spielt die absolute Größe der mittleren Plutoniumkonzentration in dem Bereich der für schnelle Reaktoren interessant ist (15-30 Mol% PuO_2) praktisch keine Rolle. Berücksichtigen wir, daß die Bestrahlungsexperimente überwiegend mit Mischoxid-Brennstoffen mit stark angereichertem Uran durchgeführt wurden, muß bei der Übertragung der Thermoeffekte auf Mischoxid mit natürlichem Uran eine Korrektur angebracht werden. Ist das Uran im Mischoxid stark angereichert, bringt nämlich die radiale Plutoniumverschiebung keine merkliche Temperaturerhöhung am Zentralkanal. Bei natürlichem Uran erhöht sich jedoch die Temperatur merklich, mit dem Ergebnis, daß die Thermoeffusion im Verlaufe der Bestrahlung entsprechend der Temperaturerhöhung verstärkt wird. Wie wir noch sehen werden handelt es sich in diesen Fällen, abgesehen von sehr hohen Stableistungen, um Temperaturerhöhungen von 0-40°C (Abb.3), so daß die Abweichungen von den Ergebnissen der Nachbestrahlungsuntersuchungen klein sind. Wesentlich höher sind die Temperaturerhöhungen bei der Entmischung durch Verdampfung und Kondensation (Abb.2). Hier ist jedoch, wie wir bereits bei der Diskussion

der Entmischungskurven in Kap.3 erwähnten, kein merklicher Einfluß der Stableistung bzw. Zentraltemperatur auf den Entmischungseffekt zu beobachten, so daß ebenfalls keine Korrekturen erforderlich sind.

Die Ergebnisse der Berechnungen der Temperaturerhöhungen am Zentralkanal, bezogen auf Brennstäbe mit nicht angereichertem Uran, sind in der Abb.2 für stöchiometrisches und nahezu stöchiometrisches Mischoxid (Pu-Wertigkeit $>3,85$) und in der Abb.3 für stärker unterstöchiometrisches Mischoxid (Pu-Wertigkeit $<3,85$) eingetragen. Die stärksten Temperaturerhöhungen, nämlich bis zu 130°C , wurden für die nahezu stöchiometrischen Mischoxid-Brennstäbe mit niedrigen und mittleren Stableistungen gefunden (Abb.2). Im stärker unterstöchiometrischen Brennstoff ergeben sich erwartungsgemäß wesentliche Temperaturerhöhungen erst bei sehr hohen Stableistungen (Abb.3).

Für die Abhängigkeit der Zentraltemperaturerhöhung von der Erhöhung der Plutoniumkonzentration am Zentralkanal finden wir den in Abb.5 gezeigten Zusammenhang. Die Temperaturerhöhung steigt stärker als linear mit der Konzentrationserhöhung an.

Die Daten der Brennstäbe, die zu den Kurven gehören mit denen gerechnet wurde, und die errechneten Temperaturerhöhungen sind in der Tab.2 zusammengestellt. Trägt man die Temperaturerhöhungen der Spalte 8 gegen die Plutoniumwertigkeit des Ausgangsbrennstoffs auf, erhält man das in Abb.6 gezeigte Bild. Wie aus dem Einfluß der Plutoniumvalenz auf den Entmischungsprozeß zu erwarten ist, steigt die Erhöhung der Zentraltemperatur mit zunehmender Wertigkeit an. Der Streubereich ist groß, da natürlich Porosität, Stableistung und Abbrand in den einzelnen Fällen bedeutende Abweichungen verursachen. Die Linie der maximalen Temperaturerhöhungen, die für die Brennstabauslegung von Bedeutung ist, markiert sich jedoch eindeutig. Für einen Mischoxid-Brennstoff mit 20 Mol% Plutoniumoxid gilt, daß bei einem Ausgangs- $\text{O}/(\text{U}+\text{Pu}) < 1,96$ die Zentraltemperatur um bis zu 30°C abgesenkt wird. Bei einem Ausgangs- $\text{O}/(\text{U}+\text{Pu}) = 1,96$

ist keine Entmischung und damit verbundene Änderung der Zentraltemperatur zu erwarten. Ist das Ausgangs- $O/(U+Pu) > 1,96$, steigt die Zentraltemperatur in der Anfangsphase der Bestrahlung. Im stöchiometrischen Mischoxid muß nach Ablauf der Restrukturierung mit einer Temperaturerhöhung bis zu 150°C gerechnet werden (Abb.6).

5. Einfluß von Thermodiffusionseffekten auf die Zentraltemperatur

Für die Brennstäbe, in denen die Entmischung durch Thermodiffusion bestimmt wird, lassen sich die Entmischungseffekte und damit die Erhöhung der Zentraltemperatur berechnen, wenn die Diffusionsdaten und die effektive Überführungswärme des Plutoniums im Mischoxid bekannt sind /10/. Das gilt für Brennstäbe mit sehr hohen Stableistungen unabhängig von der Stöchiometrie und für Brennstäbe mit mittleren und hohen Stableistungen, die eine Ausgangs- $O/(U+Pu)$ zwischen 1,96 und 1,98 hatten.

Wir führen die Berechnung des Plutonium-Transport durch Thermodiffusion mit einer effektiven Überführungswärme von

$$Q^* = -35 \text{ kcal/Mol} \quad (4)$$

für Plutonium in $(U,Pu)O_2$ durch, die aus einem in Labor-experimenten beobachteten Entmischungseffekt bestimmt wurde /7/. Bei der Auswertung einer in Nachbestrahlungsuntersuchungen gefundenen Entmischung wurde eine Überführungswärme von $Q^* = -30 \text{ kcal}$ berechnet /5/ was innerhalb der Fehlerbreite eine befriedigende Übereinstimmung ergibt. Andere Autoren /4, 21/ konnten die in Reaktor-brennstäben beobachteten Plutoniumverteilungen ebenfalls durch eine Thermodiffusionsrechnung mit einer Überführungswärme von -35 kcal/Mol darstellen.

Bei der Auswahl der Diffusionsdaten ist zu berücksichtigen, daß die Diffusion der Kationen erheblich von der Stöchiometrie des Mischoxids abhängt /15/. Da die Plutoniumvalenz im Brennstoff

sowohl örtlich als auch in Abhängigkeit vom Abbrand variiert, muß deshalb mit variablen Diffusionskoeffizienten des Plutoniums im Mischoxid gerechnet werden. Die radiale Variation der Plutoniumvalenz in einem Brennstab mit $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2-y}$ mit einem anfänglichen O/(U+Pu)-Verhältnis von 1,975 (entsprechend einer Pu-Valenz von 3,75) ist in Abb.7 zu sehen. Die Zahlen an den Kurven bedeuten den Abbrand in Atom% und die zugehörige über den Brennstabquerschnitt gemittelte Plutoniumvalenz. Die untere Kurve stellt sich zu Beginn der Bestrahlung ein. Mit dem Abbrand verschiebt sich überall die Plutoniumvalenz zu höheren Werten bis schließlich bei 6,1% Abbrand im ganzen Querschnitt der stöchiometrische Zustand erreicht ist. Die Abhängigkeit der mittleren Plutoniumvalenz im Brennstoff vom Abbrand ist in Abb.8 dargestellt. Die Berechnung der Sauerstoffverteilung und ihre Abbrandabhängigkeit ist im Anhang 1 wiedergegeben. Die Abb.9 zeigt die Situation für die Diffusionsdaten. Aus den Diffusionsmessungen bei verschiedenen Plutoniumvalenzen sind keine Aktivierungsenergien bekannt /15, 16/. Deshalb mußten Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten getroffen werden. Diese Betrachtungen sind im Anhang 2 beschrieben. Sie führen zu Temperaturabhängigkeiten, die in Abb.9 gestrichelt dargestellt sind. Als Ausgangspunkte für die Extrapolation wurden die durch volle Kreise gekennzeichneten Messungen ausgewählt.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind für einen Brennstoff mit einer Ausgangszusammensetzung von $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{1.975}$ in Abb.11 dargestellt. Das Bild zeigt die radialen Plutoniumprofile, die sich durch Thermodiffusion ergeben, zusammen mit der Temperaturverteilung für die 3 Stabileistungen 400, 450 und 500 W/cm. Außer den Plutoniumprofilen für 1% und 9% Abbrand enthalten die Diagramme die Temperaturverteilungen ebenfalls für 1% und 9% Abbrand. Die gestrichelten Kurven zeigen die Temperaturverteilung wie sie sich nach 9% Abbrand einstellen würde, wenn kein Plutoniumtransport vorhanden wäre. Der unverhältnismäßig starke Entmischungseffekt nach 1% Abbrand ist auf die höheren Temperaturen, die in der ersten Abbrandphase geherrscht haben, zurückzuführen. Wie in Kap.2 ausgeführt, müssen wegen des schlechteren Wärmeübergangs zwischen Hülle und Brenn-

stoff in der Anfangsphase der Bestrahlung höhere Temperaturen auftreten. Es kann, wie hier geschehen, angenommen werden, daß sich die Wärmeübergangsverhältnisse ab 1% Abbrand stabilisieren. Deshalb wurde hier zum Vergleich nicht die Ausgangstemperaturverteilung, sondern die Verteilung nach 1% Abbrand eingetragen.

Betrachten wir nur die Erhöhung der Plutoniumkonzentration am Zentralkanal, ergibt sich die in Abb.12 oben gezeigte Abhängigkeit vom Abbrand. Auch hier spiegelt der steile Anstieg der Konzentrationen in der Anfangsphase des Abbrandes den anfänglich schlechten Wärmeübergang wieder. Zwischen 1,5 und 4% Abbrand ist nur ein geringer Beitrag vorhanden, da hier die für die Thermodiffusion interessante innere Zone des Brennstabes gerade einen Stöchiometriebereich ($O/(U+Pu) = 1,98$, $V_{Pu} = 3,8$) durchläuft, in dem der Diffusionskoeffizient des Plutoniums ein Minimum hat (vergl. Abb.7 und 9). Die Abb.12 unten zeigt die mit der Konzentrations-Verschiebung durch Thermodiffusion verbundene Erhöhung der Zentraltemperatur, die bei hohen Stableistungen mit der Erhöhung der Temperatur durch Verdampfungs-Kondensations-Transport (Kap.4) vergleichbar ist.

6. Diskussion

Die Ergebnisse der referierten Nachbestrahlungs-Untersuchungen zeigen, daß von den Brennstoffspezifikationen die Stöchiometrie den größten Einfluß auf die Entmischungsvorgänge hat. Dieser Einfluß wird besonders über die Verdampfungs-Kondensations-Vorgänge ausgeübt, da die Dampfzusammensetzung stark von der Stöchiometrie abhängt. Benutzt man stöchiometrischen Brennstoff, muß mit Plutoniumanreicherungen von maximal 170%, bezogen auf die mittlere Konzentration, gerechnet werden. Solche Anreicherungen erhöhen die Zentraltemperatur um etwa 150°C . Die Anreicherung bzw. Temperaturerhöhung wird hauptsächlich in der anfänglichen Restrukturierungsphase der Bestrahlung eingestellt. Geringer ist der Einfluß der Stöchiometrie auf die Thermodiffusionseffekte, da die Stöchiometrieverschiebung

während des Abbrandes dafür sorgt, daß die Kationenbeweglichkeit nur für einen Teil der Bestrahlungszeit sehr niedrig ist. Das Minimum der Beweglichkeit liegt in einem Brennstoff mit 15 Mol% Plutoniumoxid bei einem O/M-Verhältnis von 1,985 /15/, was einer Plutoniumvalenz von 3,8 entspricht.

Die Stableistung beeinflusst die Entmischung durch Verdampfungs-Kondensationsvorgänge bei normalen Stableistungen nicht, erst bei hohen Stableistungen von ca. 500 W/cm kann mit steigendem Abbrand ein Abbau der in der Restrukturierungsphase aufgebauten Plutoniumanreicherung erfolgen. Dieser Abbau ist ein diffusionskontrollierter Vorgang, der aufhört, wenn der durch die Überführungswärme der Thermodiffusion bestimmte Gradient in der Plutoniumkonzentration eingestellt ist. Einen entscheidenden Einfluß hat die Stableistung auf die Entmischung durch Thermodiffusion, da nur bei entsprechend hohen Temperaturen (Zentraltemperaturen über 2100°C) die Beweglichkeit der Uran- und Plutoniumionen in der inneren Brennstabzone groß genug ist, um während des Aufenthalts im Reaktor deutliche Effekte hervorzurufen. Bei Stableistungen von 450 W/cm (Zentraltemperatur 2150°C) betragen die Temperaturerhöhungen aufgrund der Entmischung nur 50°C und erst bei 500 W/cm (Zentraltemperatur 2300°C) wird eine Temperaturerhöhung von etwa 100°C erreicht.

Betrachten wir den zeitlichen Ablauf der Entmischungsvorgänge, bzw. ihre Abhängigkeit vom Abbrand, so stellen wir fest, daß eine wesentliche Abhängigkeit vom Abbrand nur bei dem Thermodiffusionstransport vorhanden ist. Die Entmischung durch Verdampfung und Kondensation beschränkt sich hauptsächlich auf die Restrukturierungsphase, mit nur geringen Beiträgen in der übrigen Bestrahlungszeit. Eindeutige Abhängigkeiten von der Brennstoffdichte konnten nicht gefunden werden.

Im Gegensatz zur Thermodiffusion beschränken wir uns im Falle der Entmischung durch Verdampfung und Kondensation im Temperaturgradienten auf die Betrachtung der in Nachbestrahlungsuntersuchungen beobachteten Effekte. Wir meinen, daß die bisher erstellten Modelle zur Berechnung der Effekte dieses Entmischungs-

prozesses eines weiteren Ausbaus bedürfen, da bisher in keinem Modell die diffusionskontrollierte Konzentrationsverteilung an der verdampfenden Oberfläche berücksichtigt wurde. Diese Konzentrationsverteilung bestimmt den Dampfstrom der bevorzugt verdampfenden Brennstoffkomponente. Sie variiert mit der Temperatur, dem Diffusionskoeffizienten und dem $O/(U+Pu)$ -Verhältnis. Bei Beginn der Wanderung einer Pore oder des Auffüllens eines Risses ändert sich diese Verteilung schnell, bis ein quasi-stationärer Zustand erreicht ist /8,24/. Vier der bisher vorgeschlagenen Modelle zur Beschreibung der Entmischung durch Verdampfung und Kondensation gehen davon aus, daß der Entmischungseffekt hauptsächlich durch Verdampfungsprozesse in den zum Zentralkanal wandernden Poren und Hohlräumen hervorgerufen wird /27-30/, während im fünften Modell der Haupteffekt der Entmischung auf Verdampfungsprozesse in radialen Rissen zurückgeführt wird /31/.

Abschließend kann gesagt werden, daß die wesentlichen Auswirkungen der Entmischungsvorgänge in Mischoxid-Kernbrennstoffen Temperaturerhöhungen am Zentralkanal sind. Diese Temperaturerhöhungen können bei stöchiometrischem Brennstoff 150°C erreichen. Die Temperaturerhöhungen können durch Verwendung von unterstöchiometrischem Brennstoff stark reduziert werden. Wesentliche Einflüsse auf den Dopplerkoeffizienten sind bei dem Ausmaß der bisher beobachteten Plutonium-Anreicherungen nicht zu erwarten.

Wir danken Herrn Dr. Hj. Matzke, Europäisches Institut für Transurane Karlsruhe, für Diskussionen über die Diffusion im unterstöchiometrischen Mischoxid, Herrn W. Breitung für Diskussionen über Transport durch Verdampfungsvorgänge und Herrn R. Huber für die Anfertigung der Diagramme.

7. Anhang

1. Berechnung der radialen Sauerstoffverteilung und der Stöchiometrieverschiebung mit dem Abbrand

Die radiale Sauerstoffverteilung im Brennstoff wird aus der Beziehung für den stationären Zustand, bei dem der Nettostrom des Sauerstoffs verschwindet, errechnet. Der Nettostrom verschwindet, wenn die folgende Beziehung zwischen den Gradienten der Konzentration und der Temperatur gilt, die der Soret-Beziehung entspricht /10/.

$$\frac{1}{y} \cdot \frac{\text{grad } y}{\text{grad } T} = - \frac{Q_v^*}{RT^2} \quad (5)$$

$y = 2-O/(U+Pu)$ = Konzentration der Sauerstoffleerstellen
[Mol⁻¹]

T = absolute Temperatur [K]

Q_v^* = Überführungswärme der Sauerstoffleerstellen [cal/Mol]

R = allgemeine Gaskonstante [cal/Mol·K]

Für die numerische Rechnung wird der Brennstoffquerschnitt in ca. 20 Ringzonen aufgeteilt. Man beginnt die Rechnung mit dem y in der peripheren Brennstoffzone und rechnet bis zum Zentralkanal. Zugleich wird der zugehörige y -Mittelwert des gesamten Brennstoffquerschnitts ermittelt. In den folgenden Rechnungen variiert man das y am Rande solange bis der geforderte y -Mittelwert des Brennstoffquerschnitts erreicht ist.

Wir verwenden hier für die Berechnung der Sauerstoffverteilung eine Überführungswärme von -30 kcal/Mol /24/, die in einem Laborexperiment gefunden wurde. Obwohl die Auswertung einer in Nachbestrahlungsuntersuchungen gefundenen Sauerstoffverteilung /23/ eine Überführungswärme von -23 kcal/Mol ergab /22/ und dieser Wert plausibel erscheint, wird er hier nicht verwendet, da er erst als gesichert gelten kann, wenn weitere Messungen an Brennstäben vorliegen. Der Unterschied zwischen den mit den beiden Überführungswärmen gerechneten Sauerstoffverteilungen ist nur in der Nähe des Zentralkanals von Be-

deutung, wo für $Q_v^* = -30$ kcal/mol eine stärkere Absenkung des O/M-Verhältnisses auftritt /25/. Das Ergebnis der Rechnung ist in Abb.7 dargestellt. Das Diagramm zeigt die Sauerstoffverteilung wie sie sich bei den angegebenen Mittelwerten der Pu-Valenzen im Querschnitt einstellt. Die Abbrandwerte in At.%, nach denen sich diese Sauerstoffverteilungen einstellen, sind aus der Abb.8 entnommen.

Die Stöchiometrieverschiebung mit dem Abbrand, d.h. die Änderung des γ -Mittelwertes des Brennstoffquerschnitts, wird aus einer Sauerstoffbilanz errechnet. Die Bilanz enthält den Sauerstoff der

- a) durch Spaltung von Uran bzw. Plutonium freigesetzt wird,
- b) bei der Konversion von Uran zu Plutonium, das je nach O/M-Verhältnis weniger Sauerstoff bindet, freigesetzt wird,
- c) durch Spaltprodukte gebunden wird.

Wenn wir anstelle von γ die Plutoniumvalenz V_{Pu} verwenden, die eine allgemeinere Aussage erlaubt, lautet die Bilanzgleichung /24/:

$$V_{Pu}^O = \frac{V_{Pu}^O X_{Pu} + 4b [a - f_U - \sum_k S_k (f_U y_k^U + f_{Pu} y_k^{Pu}) / 200]}{X_{Pu} + b(a - f_{Pu})} \quad (6)$$

V_{Pu}^O = Mittelwert der Pu-Valenz im Brennstoffquerschnitt zu Beginn der Bestrahlung

b = Abbrand in Atombruch

a = Konversionsverhältnis, Zahl der durch Konversion erzeugten Plutoniumatome dividiert durch die Zahl aller Spaltungen

f_U, f_{Pu} = Anzahl der Spaltungen von U bzw. Pu dividiert durch die Zahl aller Spaltungen

$y_{k,k}^{U,Pu}$ = Zahl der Atome des k-ten Spaltprodukts bezogen auf 100 Spaltungen von U bzw. Pu nach etwa einem halben Jahr Zerfallszeit. Es sind nur solche Spaltprodukte einzusetzen, deren Sauerstoffpotential niedriger als das des Brennstoffs ist.

S_k = O/M-Verhältnis des k-ten Spaltprodukttoxids.

Als Ergebnis der Rechnungen sind in Abb. 8 die Mittelwerte der Plutoniumvalenzen eingetragen, die sich im Brennstabquerschnitt des unterstöchiometrischen Mischoxids als Funktion des Abbrands einstellen. Man beachte den erheblichen Unterschied im Oxidationsverhalten des Brennstoffs bei Verwendung von angereichertem anstelle von Natururan. Bei angereichertem Uran im Mischoxid bleibt das Sauerstoffpotential viel niedriger.

2. Berechnung der Plutoniumverteilung durch Thermodiffusion

Die Flußgleichung für die Thermodiffusion der Plutoniumionen im Kationenteilgitter des Uran-Plutonium-Mischoxids lautet /10/:

$$J_{Pu} = -N D_{UPu} \left(\text{grad } X_{Pu} + X_U X_{Pu} \frac{Q_{UPu}^*}{RT^2} \text{ grad } T \right) \quad (7)$$

J_{Pu} = Nettofluß der Plutoniumionen,

N = Gesamtzahl der Atome pro Einheitsvolumen [cm^{-3}],

D_{UPu} = $X_{Pu} D_U + X_U D_{Pu}$ = chemischer Interdiffusionskoeffizient [cm^2/sec],

X_{Pu}, X_U = Molenbruch des Plutonium- bzw. Uranoxids im Mischoxid

Q_{UPu}^* = $\frac{D_{Pu}}{D_{UPu}} \cdot Q_{Pu}^* - \frac{D_U}{D_{UPu}} Q_U^* \approx Q_{Pu}^* - Q_U^*$, effektive Überführungswärme [cal/Mol]

R = allgemeine Gaskonstante [cal/Mol]

T = absolute Temperatur [K]

Neben der Flußgleichung (7) benötigen wir zur Berechnung der Pu-Konzentrationsverteilung die Kontinuitätsbeziehung:

$$\text{div } J_{Pu} + \partial X_{Pu} / \partial t = 0, \quad (8)$$

die uns die zeitliche Änderung des Molenbruchs $X_{Pu}(r,t)$ liefert. Wir beginnen die numerische Rechnung bei $t=0$ mit einheitlicher Konzentrationsverteilung des Plutoniums und bestimmen $X_{Pu}(r,t)$ nach einer vorgegebenen Zeit t durch Ausführung einer Folge

von definierten kleinen Zeitschritten. Die Konzentration $X_{\text{Pu}}(r, t + dt)$ nach einem solchen Zeitschritt ergibt sich aus dem zeitlich vorhergehenden Wert $X_{\text{Pu}}(r, t)$ durch

$$X_{\text{Pu}}(r, t + dt) = X_{\text{Pu}}(r, t) + \frac{\partial X_{\text{Pu}}(r, t)}{\partial t} dt \quad (9)$$

und wir erhalten mit Gl.(8)

$$X_{\text{Pu}}(r, t + dt) = X_{\text{Pu}}(r, t) - \text{div } J_{\text{Pu}} dt, \quad (10)$$

womit die zeitliche Änderung des radialen Konzentrationsprofils des Plutoniums errechnet wird.

Für die Durchführung der Rechnungen benötigen wir nun noch den Diffusionskoeffizienten, der nicht nur als Funktion der Temperatur sondern auch in Abhängigkeit von der Stöchiometrie bekannt sein sollte, da, wie in Abb.7 gezeigt, die Stöchiometrie im Brennstoffquerschnitt variiert. Wir gehen dabei von neueren Untersuchungen über die Stöchiometrie-Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Plutonium im unterstöchiometrischen Mischoxid aus /15/. Der Diffusionskoeffizient von Plutoniumionen in $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2-y}$ variiert danach bei 1600°C mit dem O/M-Verhältnis im Bereich von O/M=1,96 bis O/M=2,0 zwischen $7,6 \cdot 10^{-14}$ und $4,5 \cdot 10^{-15}$ cm^2/sec .

Da für diese Diffusionskoeffizienten keine Aktivierungsenergien angegeben werden, müssen Annahmen über die Temperaturabhängigkeit gemacht werden. Für diesen Zweck scheint es vernünftig den preexponentiellen Faktor über den ganzen Stöchiometriebereich konstant zu halten und die Aktivierungsenergie entsprechend der Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Valenz des Plutoniums zu variieren. Benutzen wir den preexponentiellen Faktor

$$D_0 = 0,5 \text{ cm}^2/\text{sec}, \quad (11)$$

der für die Diffusion von Uran in UO_2 als gesichert gelten kann /15/, erhalten wir die in Abb.9 durch die gestrichelten Linien dargestellte Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten des Plutoniums von der Temperatur. Der allgemeine Ausdruck des von uns für die Rechnung verwendeten Diffusionskoeffizienten lautet

$$D_{\text{Pu}} = 0,5 \exp(-Q(V_{\text{Pu}})/RT) \quad (12)$$

worin $Q(V_{\text{Pu}})$ die in Abb.10 dargestellte Abhängigkeit von der Temperatur hat. Es soll hier noch ausdrücklich betont werden, daß $Q(V_{\text{Pu}})$ nicht gemessen wurde. $Q(V_{\text{Pu}})$ wurde aus den oben genannten Meßwerten /15/ mit Hilfe der groben Vereinfachung bestimmt, daß nur die Aktivierungsenergie für die Variation des Diffusionskoeffizienten mit der Plutonium-Valenz verantwortlich ist.

Wir setzen den durch Gl. (12) bestimmten chemischen Diffusionskoeffizienten D_{Pu} für den in Gl.(7) verlangten chemischen Interdiffusionskoeffizienten D_{UPu} ein und machen damit eine weitere Vereinfachung. Der Fehler, der damit begangen wird, ist im stöchiometrischen Mischoxid vernachlässigbar, da sich D_{U} und D_{Pu} nicht stark unterscheiden und $X_{\text{U}}=4X_{\text{Pu}}$ ist.

Literatur

- /1/ D.R.O'Boyle, F.L.Brown and J.E.Sanecki, Solid fission product behavior in uranium-plutonium oxide fuel irradiation in a fast neutron flux, J.Nucl.Mater. 29 (1969) 27.

- /2/ R.O.Meyer, E.M.Butler and D.R.O'Boyle, Actinide Redistribution in mixed-oxide fuels irradiated in a fast flux, ANL-7929 (May 1972).

- /3/ E.A.Aitken, S.K.Evans, M.G.Adamson, T.E.Ludlov, GEAP-12229, Quarterly Report (July 1971).

- /4/ M.Conte, M.Mouchnino, F.Schmitz, Observations d'oxides mixtes irradies avec additions de produits de fission, Conf. on Reactor Materials Performance, Richland, 24-26 April 1972, CEA-Conf-2011.
M.Mouchnino, Thermodiffusion et vaporisation dans les oxydes mixtes irradies evolution du rapport Pu/(U+Pu), Panel on the Behavior and Chemical State of Fission Products in Irradiated Fuel, Vienna, 7-11 August 1972, C.E.A., Fontenay-aux-Roses, Nuclear Research Center, France (Paper 19 B).

- /5/ M.Bober, H.Kleykamp and G.Schumacher, Nucl. Techn., 1974, in Vorbereitung.

- /6/ 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 (1973) 265.

- /7/ M.Bober, C.Sari and G.Schumacher, Plutonium migration in a thermal gradient in mixed (U,Pu) oxide fuels, Trans.Am. Nucl.Soc. 12, 603 (1969)

- /8/ M.Bober, C.Sari and G.Schumacher, Redistribution of plutonium and uranium in mixed (U,Pu) oxide fuel materials in a thermal gradient, J.Nucl.Mater. 39, 265 (1971).
- /9/ M.Bober, C.Sari and G.Schumacher, Redistribution of uranium and plutonium during evaporation processes in mixed oxide fuels, J.Nucl.Mater. 40, 341 (1971)
- /10/ M.Bober and G.Schumacher, Material transport in the temperature gradient of fast reactor fuels, Adv.in Nucl. Sci.a.Technol. Vol.7(Chap.2) Academic Press 1973.
- /11/ D.R.O'Boyle and R.O.Meyer, Redistribution of uranium and plutonium in mixed oxide fuels during irradiation ANL/MSD-05.
- /12/ M.H.Rand and T.L.Markin, Some thermodynamic aspects of (U,Pu)O₂ solid solutions and their use as nuclear fuels, Thermodyn.of Nucl.Mater. IAEA Vienna 637 (1968).
- /13/ M.Hoch and F.J.Fuhrmann, Non-stoichiometry of UO₂-CeO₂. Proc.IAEA Symp. on Thermodynamics Vienna 2, 517, (1966)
- /14/ H.Hollek und H.Kleykamp, Zur Stöchiometrieverschiebung in einem oxidischen Brennelement bei hohem Abbrand, KFK-1181 (1970).
- /15/ Hj.Matzke, Lattice disorder and metal self diffusion in non-stoichiometric UO₂ and (U,Pu)O₂, J.de Physique C9, Tome 34, 213 (1973).
- /16/ Hj.Matzke and R.A.Lambert, The evaporation behaviour and metal self diffusion processes in (U,Pu)C and (U,Pu)O₂, J.Nucl.Mater. 49, 325, (1974)
- /17/ E.M.Meyer and R.O.Butler, Diffusion of Plutonium and uranium in irradiated mixed oxide fuel, J.Nucl.Mater. 47, 229 (1973).

- /18/ J.H.Davies and P.E.Novak, Diffusion of plutonium and uranium in oxide fuel at 2400°C, Trans.Am.Nucl.Soc. 7, 393 (1964).
- /19/ F.Schmitz and R.Lindner, Diffusion of heavy elements in nuclear fuels: Actinides in UO₂, J.Nucl.Mater. 17, 259 (1965)
- /20/ G.Riemer and H.L.Scherff, Plutonium diffusion in hyperstoichiometric mixed uranium-plutonium-dioxides, J.Nucl. Mater. 39, 183 (1971).
- /21/ N.G.Demas, R.Natesch and C.W.Maynard, Plutonium migration in high-temperature mixed-oxide fuel, Trans.Am.Nucl.Soc.14, 593 (1971).
- /22/ M.Bober and G.Schumacher, Considerations on the oxygen distribution in hypostoichiometric mixed oxide fuel pins, J.Nucl.Mater. 49, 322, (1974).
- /23/ I.Johnson, C.E.Johnson, C.E.Crouthamel and C.A.Seils, Oxygen potential of irradiated urania-plutonia fuels pins, J. Nucl. Mater. 48, 21 (1973).
- /24/ G.Schumacher, Entmischung von Uran und Plutonium in oxidischen Kernbrennstoffen unter Einwirkung eines Temperaturgradienten, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Ext. Ber. INR-4/70-27, (1970).
- /25/ M.Bober und G.Schumacher, Berechnung der vom Abbrand abhängigen Stöchiometrieverschiebung und der radialen Sauerstoffverteilung in Mischoxid-Brennstäben, KFK-1965 (1974), im Druck.
- /26/ S.K.Evans, E.A.Aitken and C.N.Craig, Effect of a temperature gradient on the stoichiometry of urania-plutonia fuel, J. Nucl. Mater. 30 (1969), 57.

- /27/ M.G. Adamson, Pu, U Redistribution in (U,Pu)O₂ fuels by temperature gradients, GEAP-12318, p.3 (1972).
- /28/ W.J. Lackey, F.J. Homan and A.R. Olsen, Porosity and actinide redistribution during irradiation of (U,Pu)O₂, Nuclear Technology 16, 120 (1972).
- /29/ R.O. Meyer, PLUTO 2 - A Plutonium segregation and restructuring subroutine, ANL-8043 (1973).
- /30/ P.E. Blackburn, C.E. Johnson, Modeling uranium, plutonium, and oxygen redistribution in irradiated oxide fuel by vapor transport and solid diffusion, Trans. Am. Nucl. Soc. 17, 196 (1973).
- /31/ D.R. Olander, The kinetics of actinide redistribution by vapor migration in mixed oxide fuels, (I) by cracks, (II) by pores, J. Nucl. Mater. 49, 21-44 (1973/74).

Tabelle 1.: Daten der betrachteten Brennstäbe

Stab Nr	Stab-Identif., /Ref./	Reaktor	Stabl. /W/cm/	Abbr. [At. %]	Anfangs-Brennst-Dichte [% TD]	Brennst. ϕ [mm]
1	/1/	EBRII	560 ⁺⁾	2,7	83,3	6,4
2	ANL 007, Mitte	/2/ EBRII	512	4,7	79,0	6,4
3	ANL 012, Mitte	/2/ EBRII	525	2,9	81,1	6,3
4	NUMEC C-6, oben	/2/ EBRII	338	7,9	91,2	5,5
5	NUMEC C-6, Mitte	/2/ EBRII	446	10,5	91,3	5,5
6	NUMEC C-6, unten	/2/ EBRII	361	8,4	91,3	5,5
7	NUMEC C-11, oben	/2/ EBRII	364	8,7	90,6	5,5
8	NUMEC C-11, Mitte	/2/ EBRII	456	10,8	89,0	5,5
9	NUMEC C-11, unten	/2/ EBRII	367	8,7	89,0	5,5
10	NUMEC C-15, oben	/2/ EBRII	341	8,5	85,0	5,5
11	NUMEC C-15, Mitte	/2/ EBRII	420	10,5	83,9	5,5
12	NUMEC C-15, unten	/2/ EBRII	341	8,5	83,9	5,5
13	F2C-8A	/3/ EBRII	455	5,9		5,6
14	F2C-11B	/3/ EBRII	365	5,3		5,6
15	B	/4/ RAPSODIE	515	1,3	94	6,5
16	S 11	/4/ EL 3 ⁺⁺⁾	450	0,66	93	5,4
17	S 23	/4/ EL 3 ⁺⁺⁾	525	0,66	96,5	5,4
18	S 24	/4/ EL 3 ⁺⁺⁾	450	0,66	82	5,4
19	AU-34-505	/5/ RAPSODIE	439	6,8	85	5,1
20	AU-31-532 A	/5/ RAPSODIE	425	6,6	85	5,1
21	BU-18-485 A	/5/ RAPSODIE	443	6,9	85	5,1
22	C 19	/6/	370	9,9	82,9-83,4	
23	A 4	/6/	400	9,4	83,2-85,1	

*) Werte aus den vorhandenen Daten von uns bestimmt;

+) Maximalwert

++) thermischer Fluß

Stab Nr.	Zentral- kanal ϕ [mm]	Anfangs- Pu $\frac{Pu}{U+Pu}$	Anfangs- O/(U+Pu)	Anfangs- Pu-Valenz	Max. Pu-Konz.- Erhöhung %	angegebene Zentral- Temperatur [°C]
1	1,9	0,20	2,00	4,0	40	2600*)
2	2,3	0,20	1,98	3,8	48	2210
3	2,0	0,20	1,98	3,8	35	2280
4	0,9	0,20	1,984	3,84	24	1710
5	1,9	0,20	1,980	3,80	24	1810
6	0,9	0,20	1,980	3,80	21	1750
7	1,2	0,20	2,000	4,00	46	1800
8	1,7	0,20	2,000	4,00	47	1970
9	1,0	0,20	2,000	4,00	46	1830
10	1,4	0,20	1,998	3,98	65	1760
11	1,9	0,20	1,993	3,93	48	1910
12	1,1	0,20	1,993	3,93	46	1830
13	0,7	0,20	2,0	4,0	25*	
14	0,4	0,20	2,0	4,0	33*	
15	1,3	0,24	1,97	3,75	17*	2500
16	0,6	0,20	2,00	4,0	55*	
17	0,9	0,20	2,00	4,0	30*	
18	1,9	0,20	1,90	3,0	-25*	
19	1,7	0,28	1,99	3,93	45*	2100*
20	1,7	0,28	1,98	3,86	55*	2100*
21	1,6	0,28	1,965	3,75	25*	2200*
22		0,20	1,940-1,966	3,40-3,66	- 4	
23		0,20	1,956-1,961	3,56-3,61	-2	

Tabelle 2.: Erhöhung der Konzentration des Plutoniums und der Temperatur am Zentralkanal in den Brennstäben mit dem größten und kleinsten Entmischungseffekten einer jeden Gruppe von Abb. 2 und 3

Abb. Nr.	Stab Nr.	Stab-Leist. [W/cm]	Abbr. [At.%]	Anfangs-Pu-Valenz	Anfangs-Brennst.-Dichte [%TD]	Max. Pu-Konzentr. Erhöhung [%]	Erhöhung der Zentraltemp. [°C]
2 oben	10	341	8,5	3,98	85	65	130
2 oben	7	364	8,7	4,00	90,6	46	45
2mitte	20	425	6,6	3,86	85	55	100
2mitte	19	439	6,8	3,93	85	45	90
2mitte	8	456	10,8	4,00	89	47	60
2unten	17	525	0,66	4,0	96,5	30	40
2unten	1	560	6,4	4,0	83,3	40	40
3 oben	4	338	7,9	3,84	91,2	24	20
3mitte	21	443	6,9	3,75	85	25	40
3mitte	18	450	0,66	3,0	82	-25	-60
3unten	15	515	1,3	3,75	94	17	55
3unten	3	525	2,9	3,8	81,1	35	90
-	22	370	9,9	3,40-3,66	82,9-83,4	- 4	0
-	23	400	9,4	3,56-3,61	83,2-85,1	- 2	0

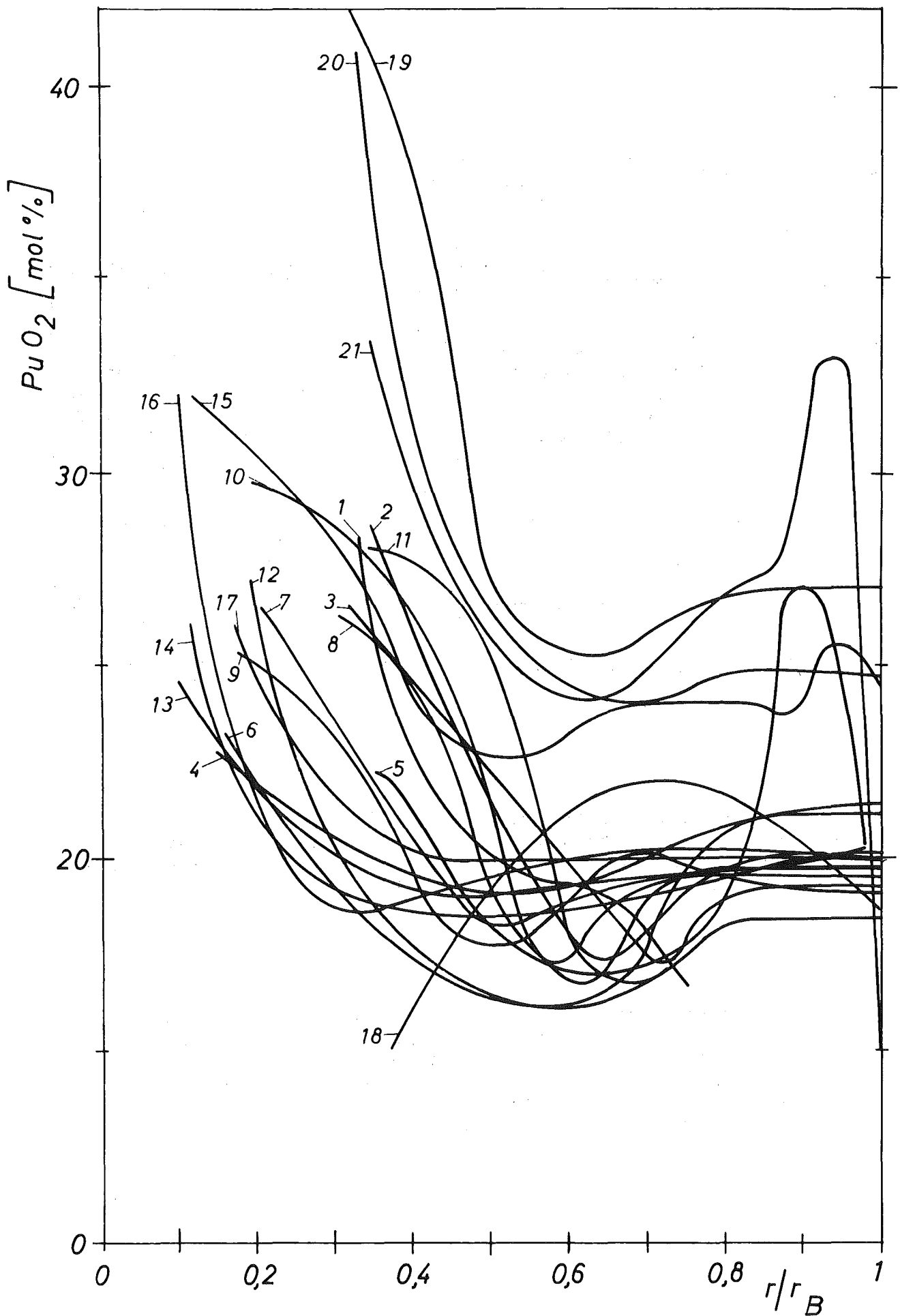


Abb.1 Radialer Pu - Transport in Mischoxidbrennstäben
(siehe Tabelle I, Zahlen entspr. Stabnummern)

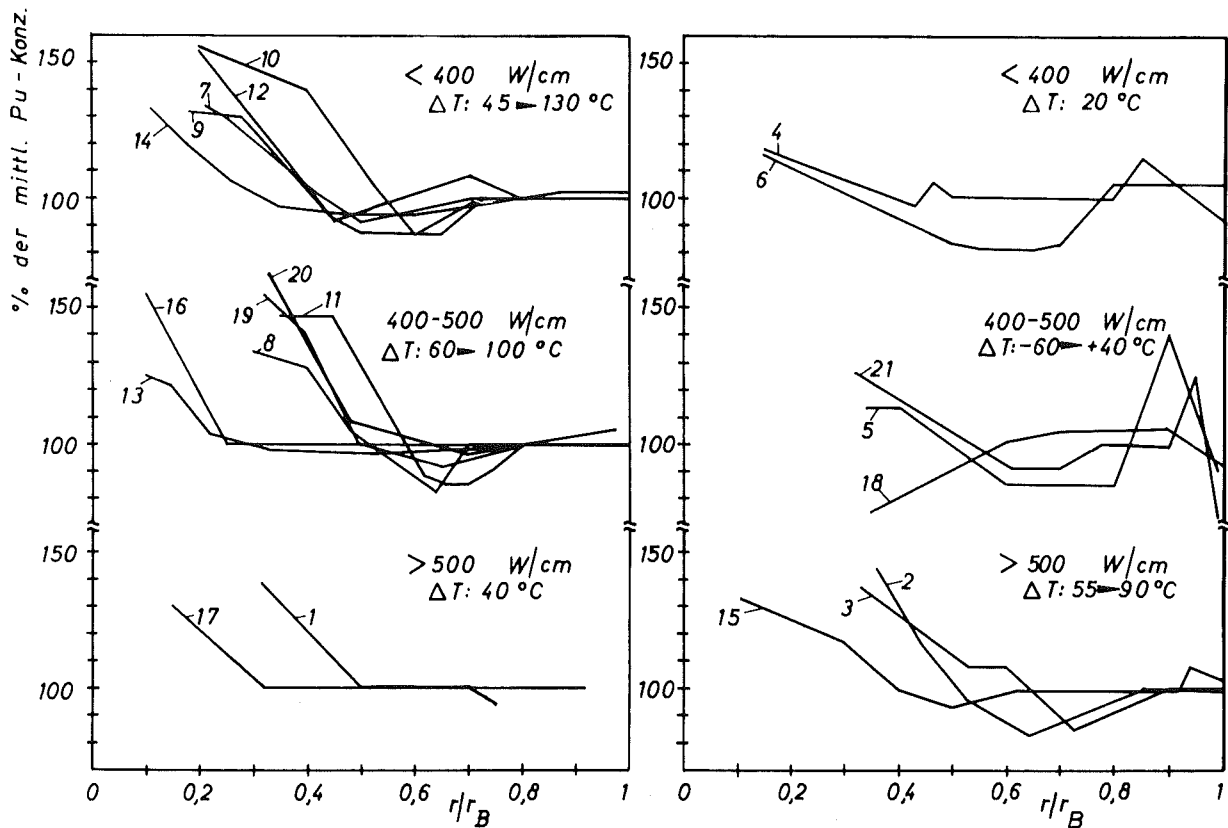


Abb. 2 Pu-Konzentrationsverteilung in Brennstäben mit anfänglichen Pu-Valenzen von 3,85 bis 4.

Abb. 3 Pu-Konzentrationsverteilung in Brennstäben mit anfänglichen Pu-Valenzen kleiner als 3,85.

Die Zahlen sind die Brennstabnummern laut Tab. 1 und Tab. 2. ΔT gibt die errechnete Zentraltemperaturerhöhung für den kleinsten und größten Entmischungseffekt der betreffenden Stableistungsgruppe (<400, 400-500 und >500) wieder. Die Berechnung von ΔT wurde für U-Pu-Mischoxide mit nicht angereichertem Uran durchgeführt.

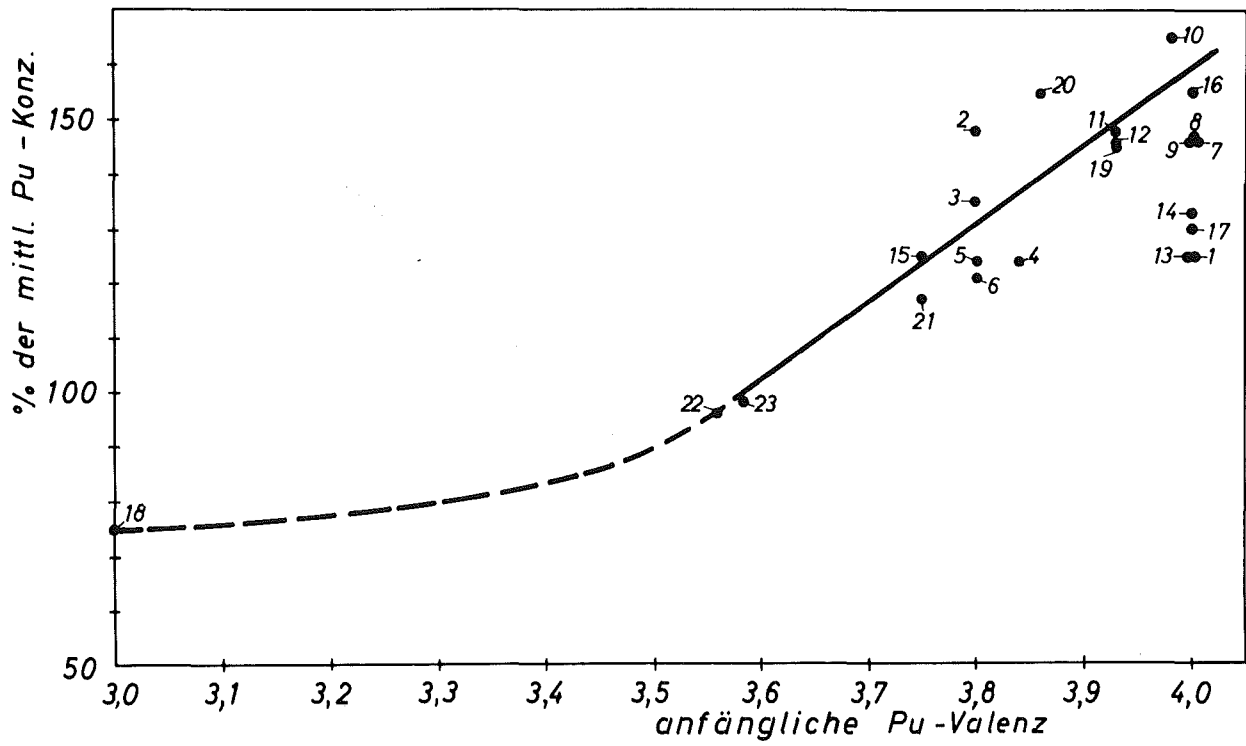


Abb.4 Relative Pu-Konzentration am Zentralkanal als Funktion der anfänglichen Pu-Valenz in den Brennstäben. Die Zahlen stellen die Nummern der untersuchten Brennstäbe laut Tab. 1 dar.

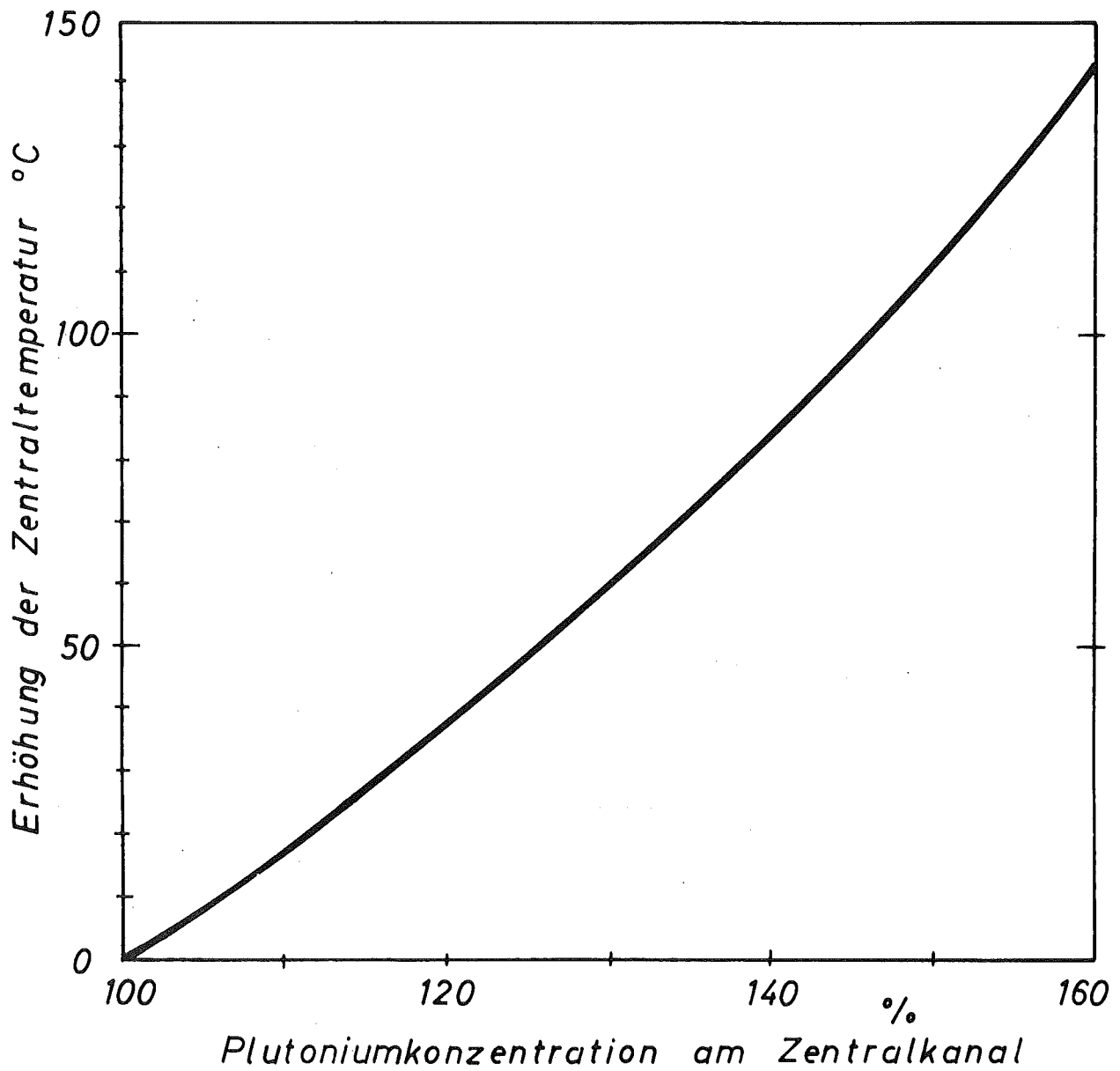


Abb.5 Zentraltemperatur als Funktion der relativen Pu-Konzentration am Zentralkanal für $(U_{0,8}^{238}, Pu_{0,2}^{239})O_{2-y}$, errechnet aus den in Abb.2 und 3 gezeigten Ergebnissen der Nachbestrahlungsuntersuchungen.

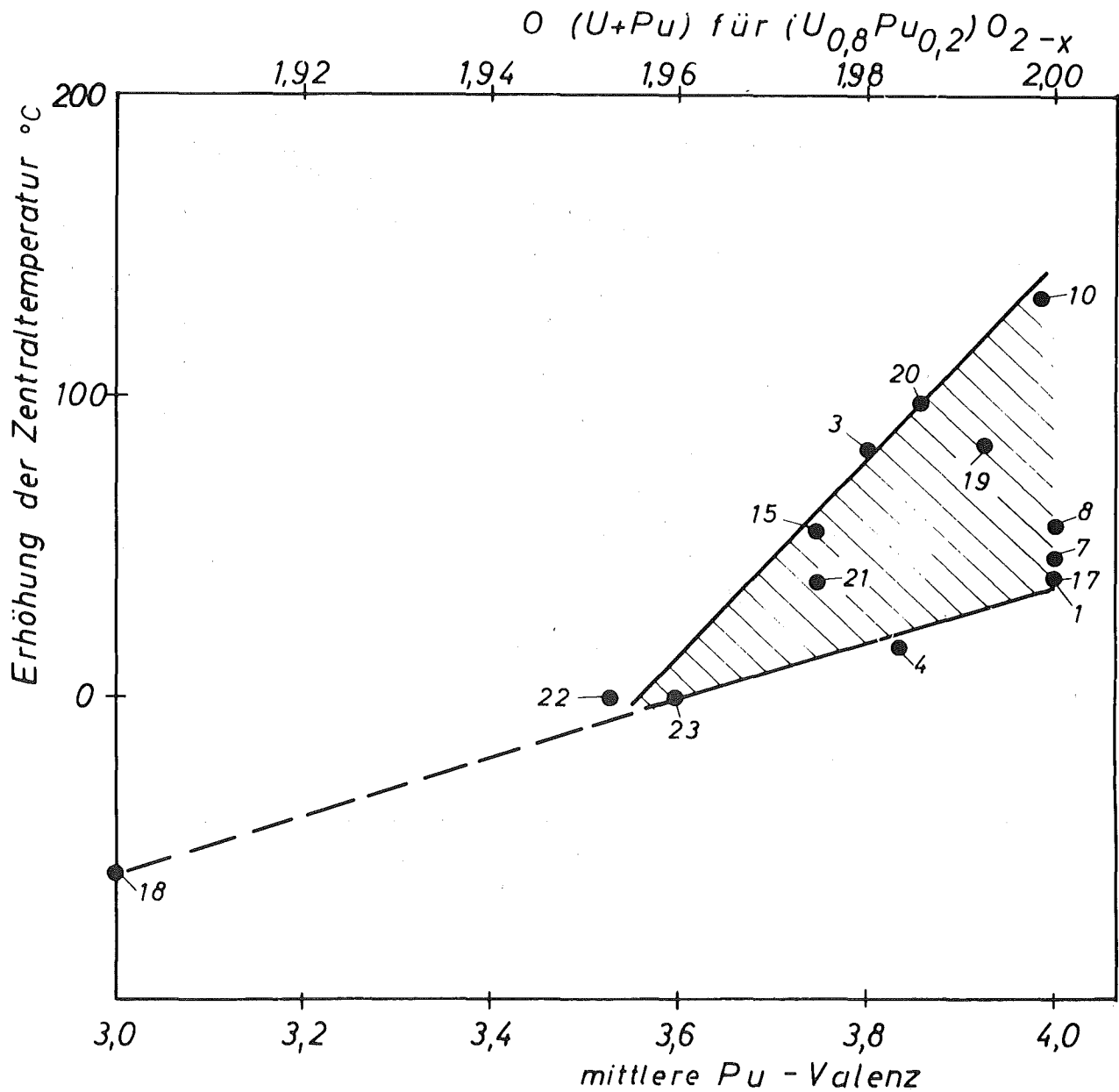


Abb.6 Erhöhung der Zentraltemperatur als Funktion der anfänglichen mittleren Pu-Valenz in $(U_{0,8}^{238}, Pu_{0,2}^{239})O_{2-y}$, errechnet aus den Entmischungseffekten, die in Nachbestrahlungsuntersuchungen beobachtet wurden. Die Zahlen geben die Nummern der untersuchten Brennstäbe in Tab. 1 und 2 wieder.

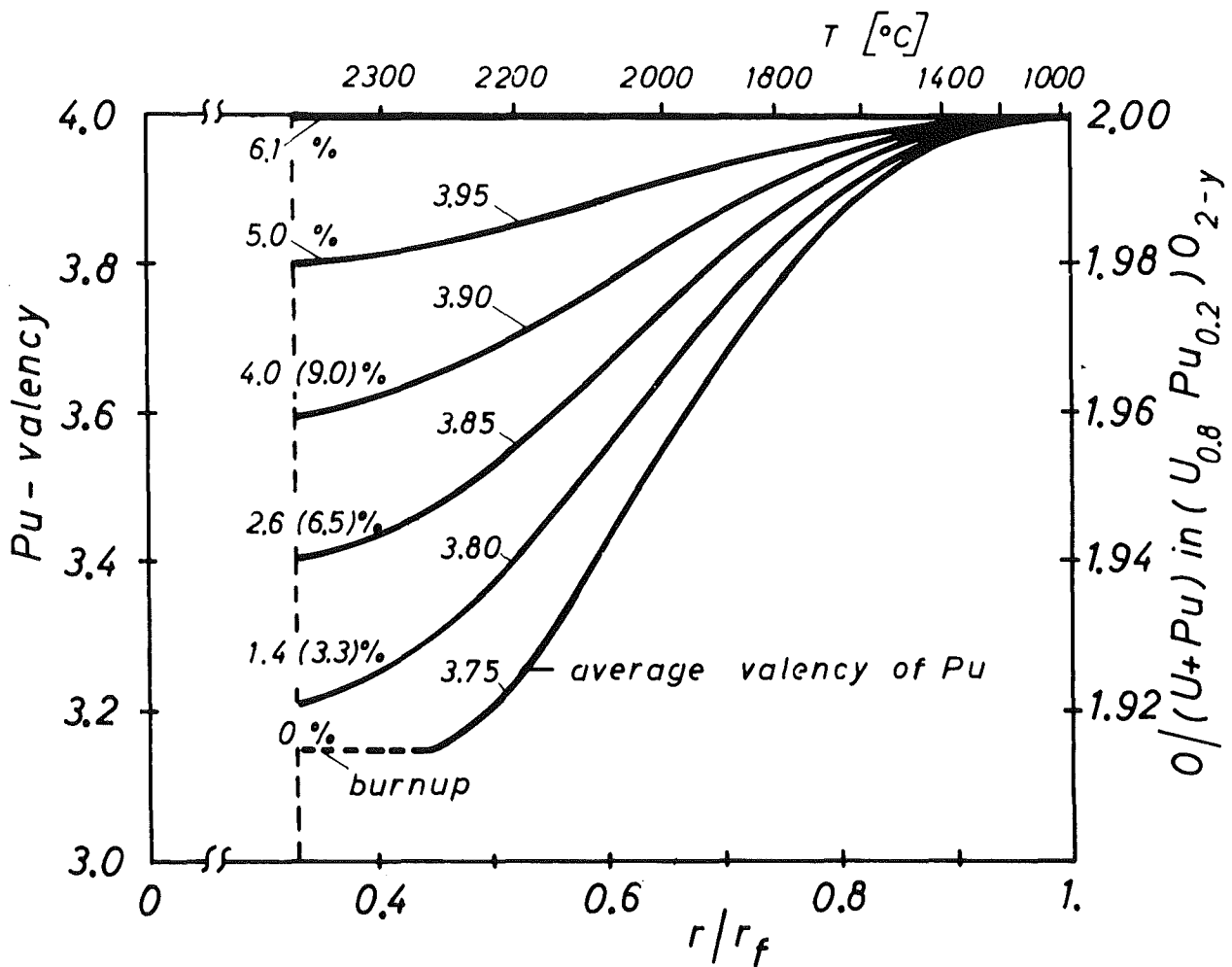


Abb. 7 Radiale Variation der Pu-Valenz für verschiedene mittlere Pu-Valenzen. Links die zugehörigen Abbrandwerte in % für $(U_{0.8}^{238}, Pu_{0.2}^{239})O_{2-y}$, in Klammern für $[U_{0.72}^{238} (83\% \text{ anger.}), Pu_{0.28}^{239}]O_{2-y}$, wenn man von einem Brennstoff mit einer anfänglichen Pu-Valenz von 3.75 ausgeht.

In Anlehnung an eine Untersuchung des Sauerstofftransports im Temperaturgradienten /26/ wurde angenommen, daß eine Reduktion des Mischoxids bis zu einer Pu-Valenz von 3.15 möglich ist.

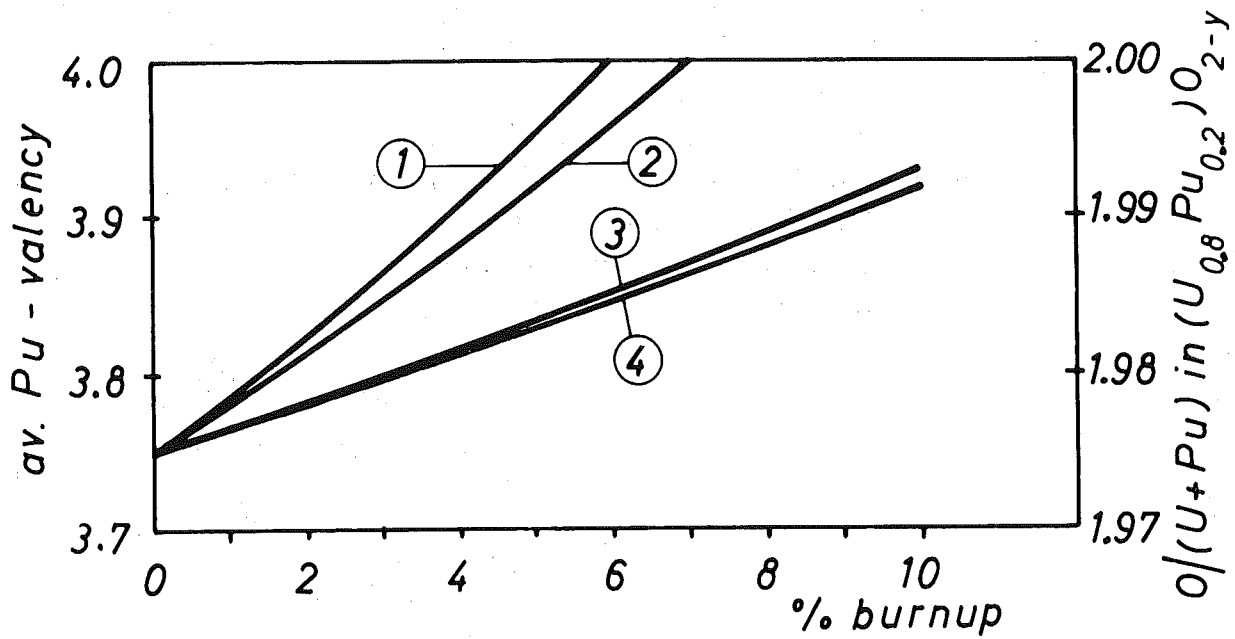


Abb. 8 Mittlere Pu-Valenzen als Funktion des Abbrands für verschiedene Mischoxid-Brennstoffe mit einer anfänglichen Pu-Valenz von 3,75, berechnet mit Gl. (6) für den RAPSODIE-Reaktor.

1: Brennstab mit $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{1,975}$, $f_U = 0,13$, $f_{Pu} = 0,87$,
 $a = 0,33$.

2: Brennstab mit $(U_{0,72}Pu_{0,28})O_{1,975}$, $f_U = 0,09$, $f_{Pu} = 0,91$
 $a = 0,22$

3: Brennstab mit $(U_{0,8}^{83\%235}Pu_{0,2})O_{1,975}$, $f_U = 0,74$, $f_{Pu} = 0,26$,
 $a = 0,017$.

4: Brennstab mit $(U_{0,72}^{83\%235}Pu_{0,28})O_{1,965}$, $f_U = 0,67$, $f_{Pu} = 0,33$,
 $a = 0,014$.

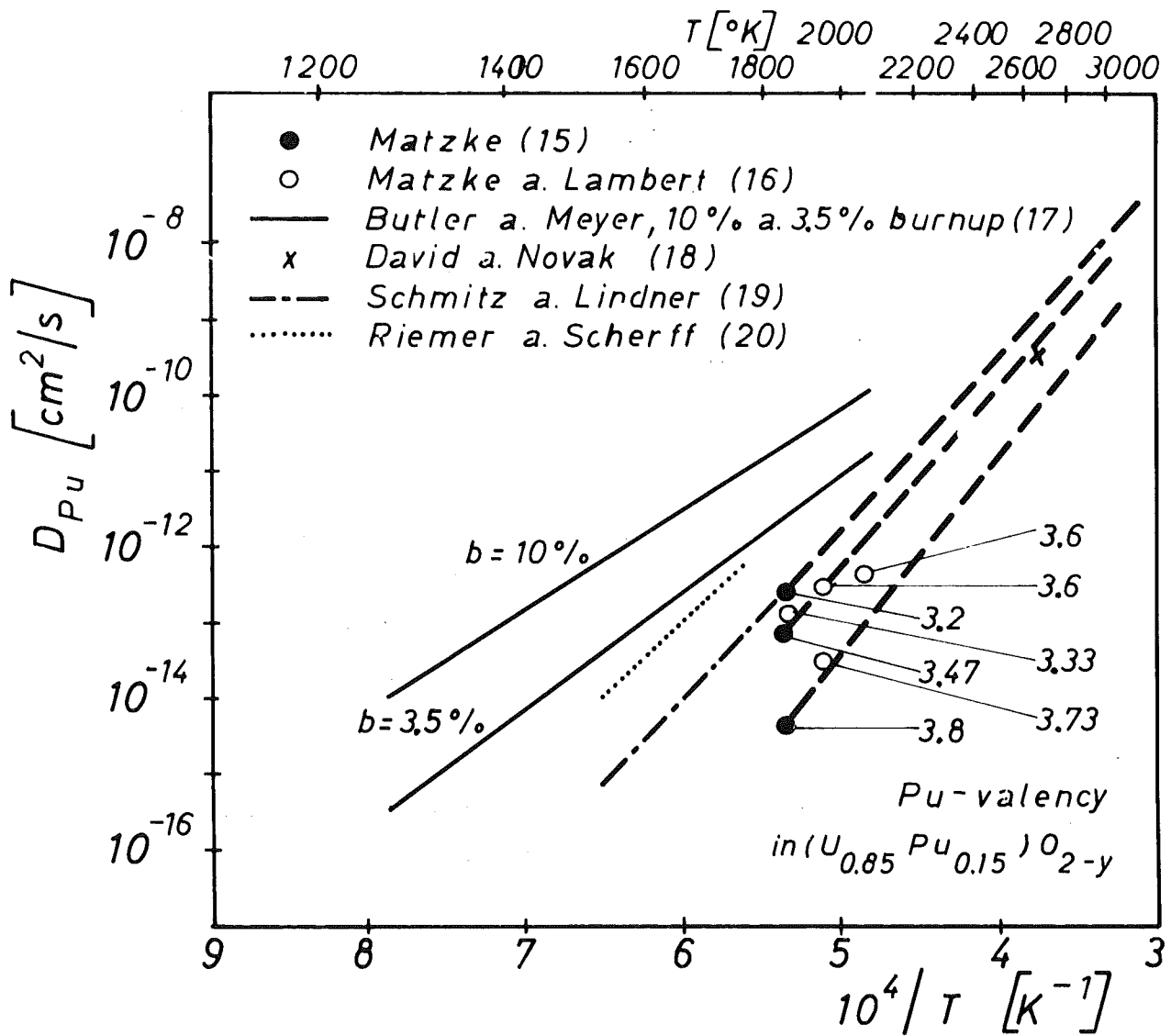


Abb.9 Pu-Diffusion in UO_2 und $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2\pm y}$. Die gestrichelten Linien geben die in den Rechnungen verwendete Temperaturabhängigkeit der Pu-Diffusion für die 3 von Matzke /15/ in unterstöchiometrischem Mischoxid bei 1600°C bestimmten Diffusionskoeffizienten wieder.

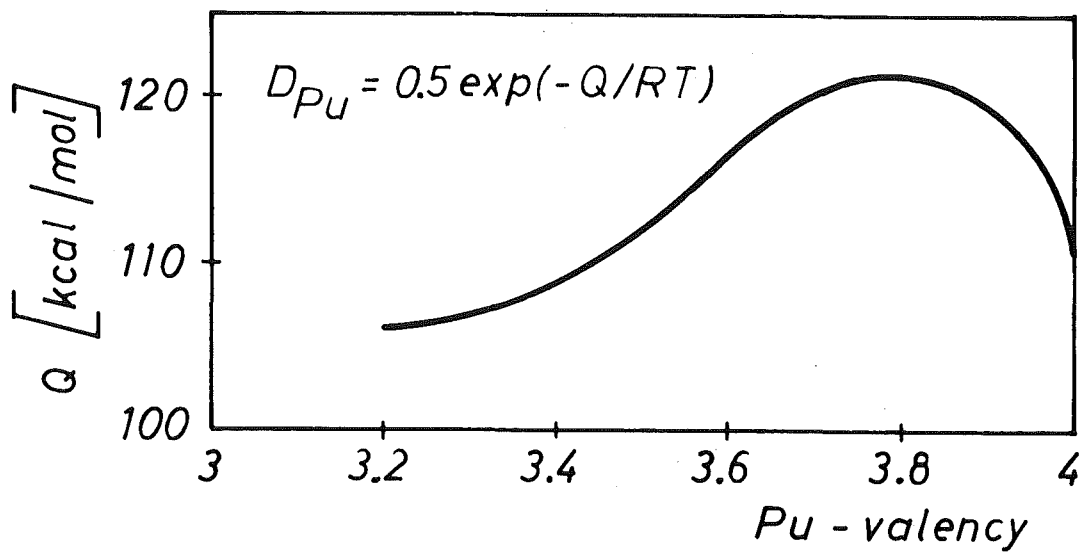


Abb.10 Variation von Q mit der Pu-Valenz, $Q(v_{Pu})$, in unterstöchiometrischem Mischoxid, wie sie für unsere Rechnungen angenommen wurde. Die $Q(v_{Pu})$ -Werte wurden aus Messungen von Matzke /15/ bei 1600°C ermittelt, indem $D_O = 0,5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ als konstant angenommen und die Stöchiometrieabhängigkeit von D_{Pu} durch Variation von $Q(v_{Pu})$ dargestellt wurde.

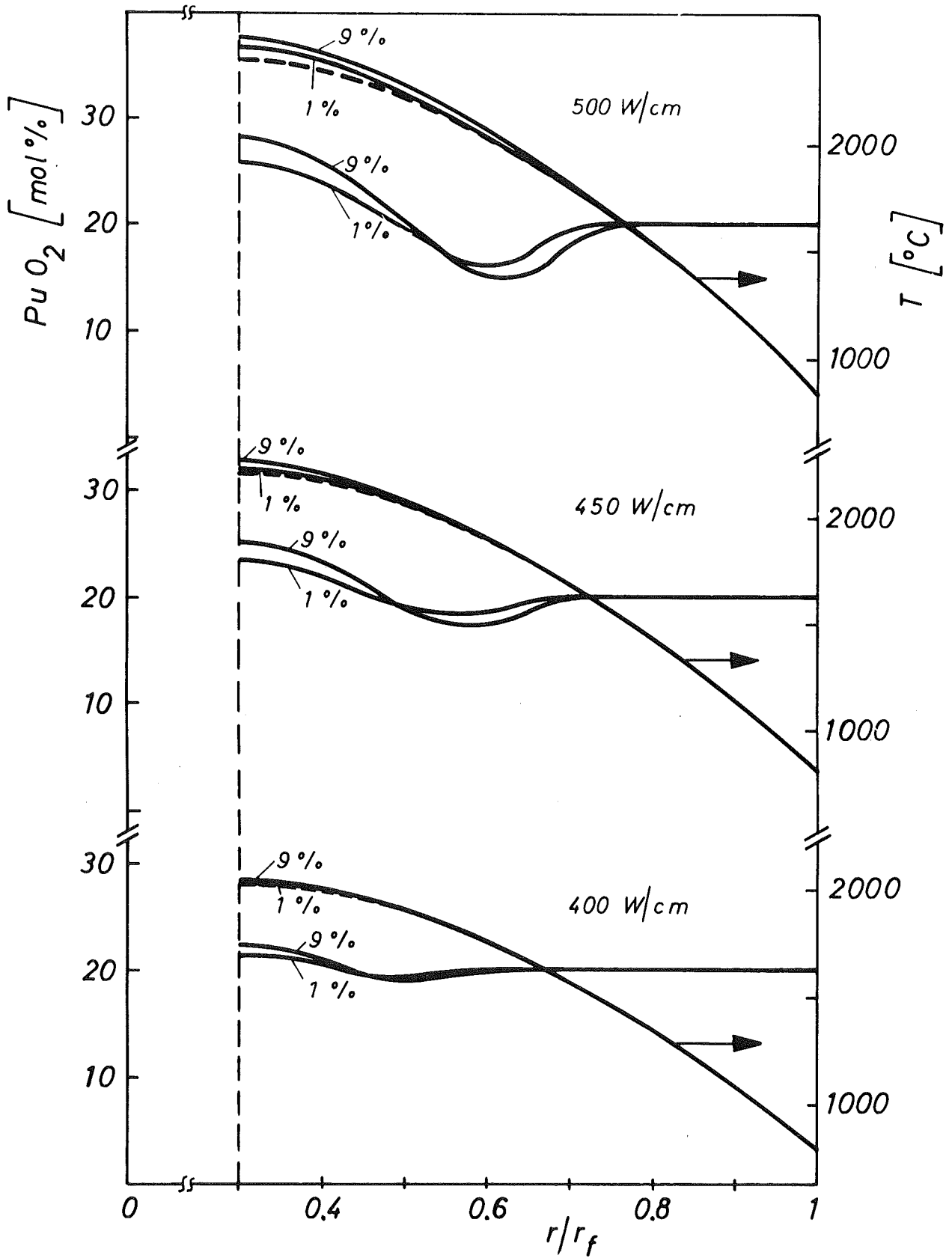


Abb.11 Errechneter radialer Pu-Transport durch Thermodiffusion nach 1% und 9% Abbrand mit den entsprechenden Temperaturverteilungen für Stabileistungen von 400, 450 und 500 W/cm. Gestrichelte Kurven $\hat{=}$ Temperaturverteilungen bei 9% Abbrand ohne Pu-Entmischung.

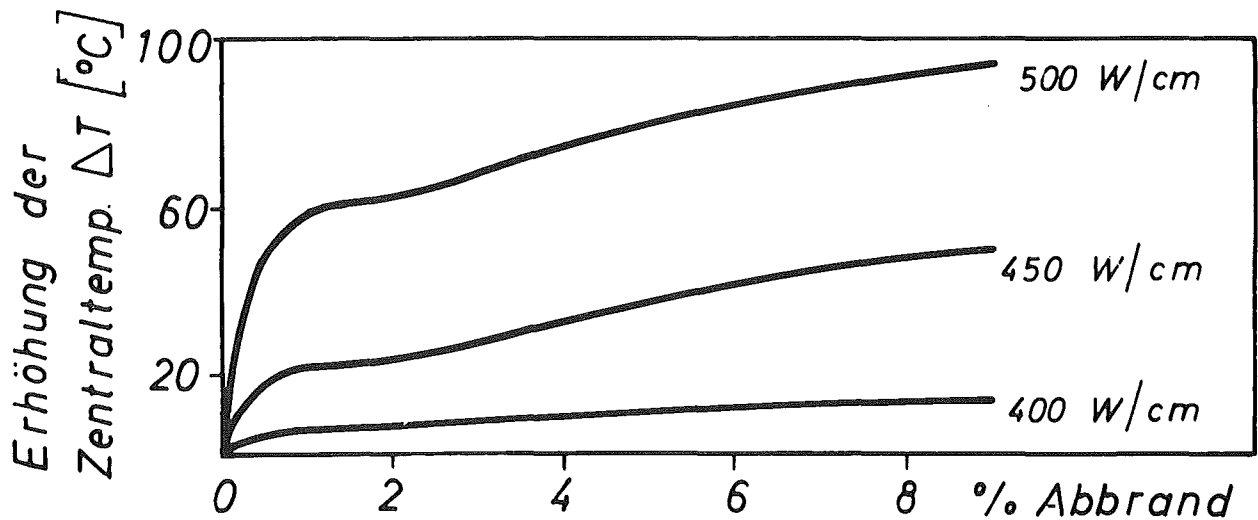
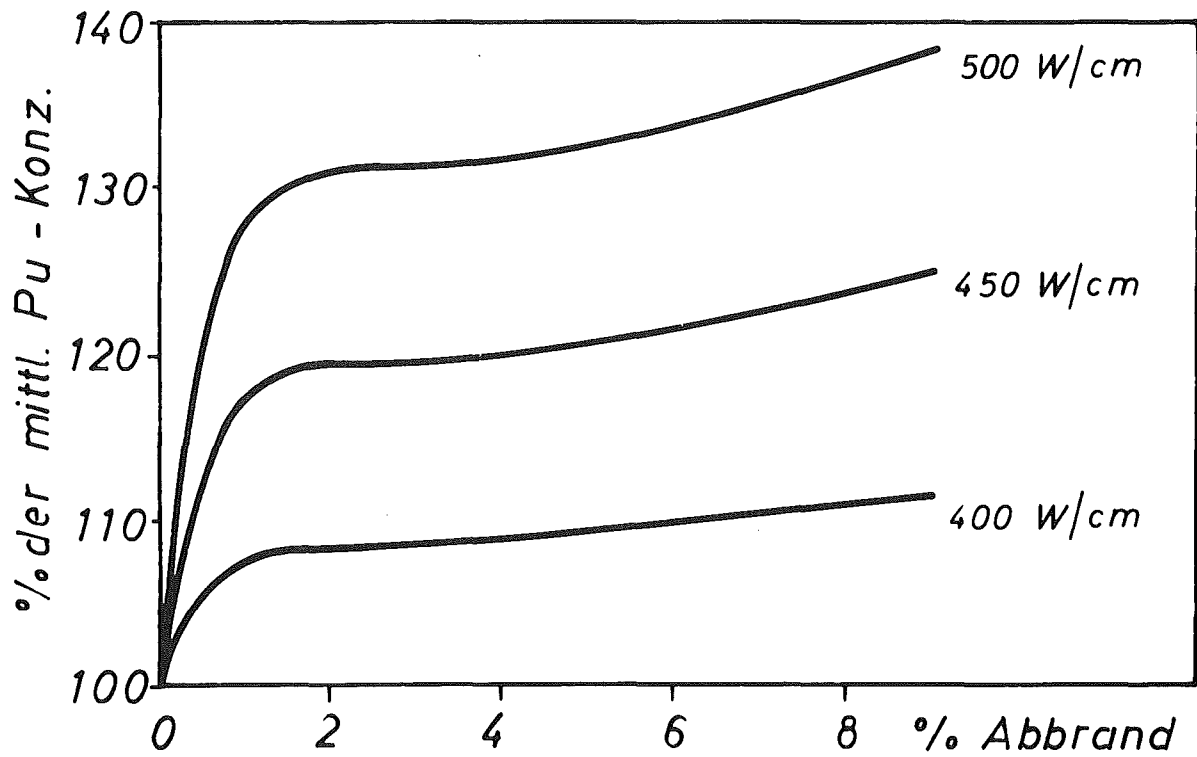


Abb.12 Erhöhung der Konzentration und der Temperatur am Zentralkanal durch Thermodiffusion als Funktion des Abbrandes für verschiedene Stableistungen, Ausgangsbrennstoff $(U_{0,8} Pu_{0,2})O_{1,975}$.