

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Juni 1973

KFK 1736

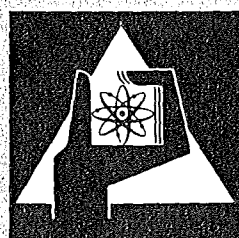
Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

**UO<sub>2</sub> -PuO<sub>2</sub> -Brennstabündel-Bestrahlung Mol-7A.  
Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den  
bestrahlten Brennstäben**

W. Dienst, K. Ehrlich, O. Götzmann, H. Hoffmann  
H. Kleykamp, L. Schäfer, B. Schulz, H. Zimmermann

unter Mitarbeit von

G. Gausmann, H.-D. Gottschalg, G. Halm, R. Fritzen



**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 1736

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

$UO_2$ - $PuO_2$ -Brennstabbündel-Bestrahlung Mol-7A.

Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten Brennstäben

---

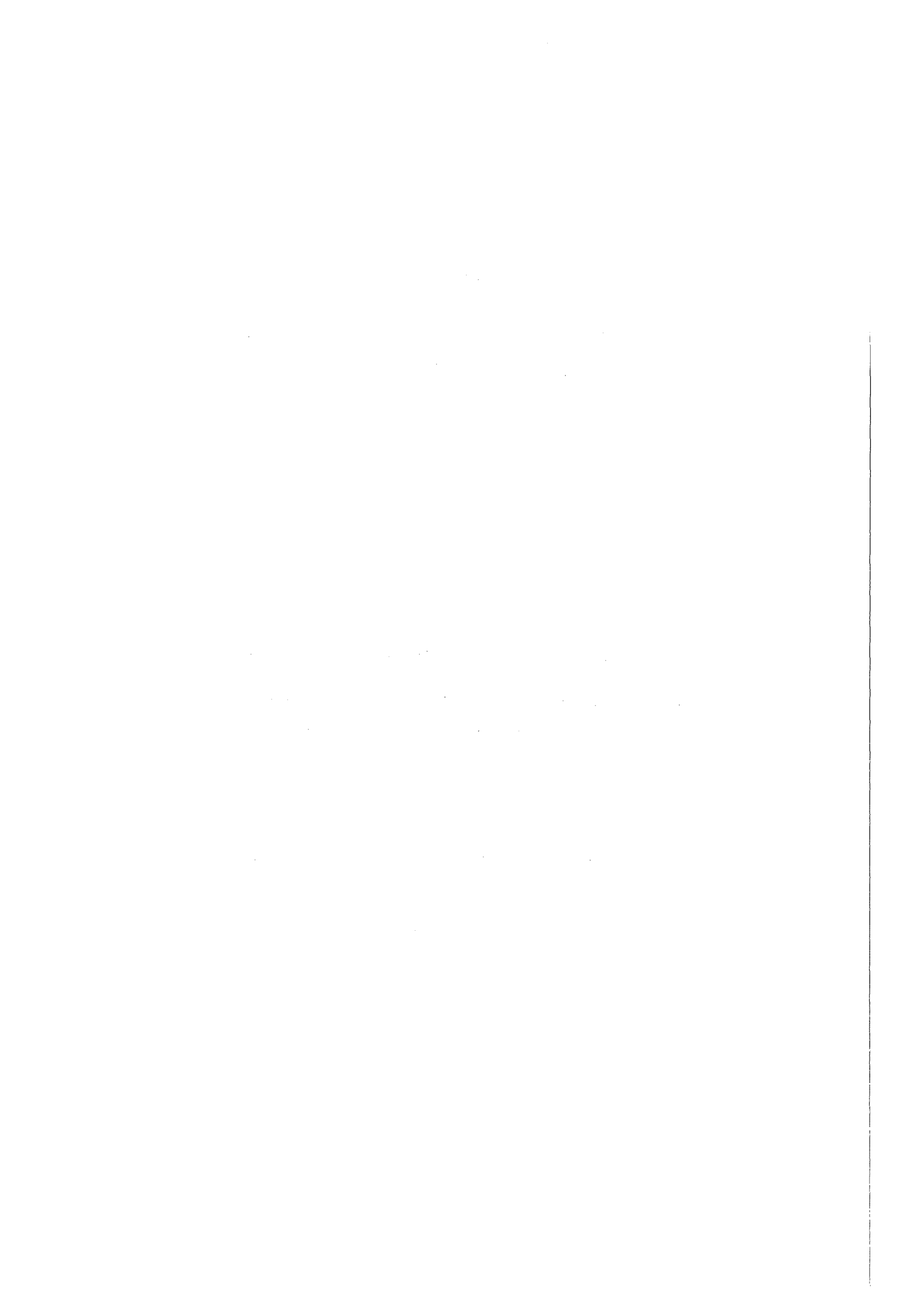
von

W.Dienst, K.Ehrlich, O.Götzmann, H.Hoffmann  
H.Kleykamp, L.Schäfer, B.Schulz, H.Zimmermann

unter Mitarbeit von

G.Gausmann, H.-D.Gottschalg, G.Halm, R.Fritzen

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



Dieser Bericht beruht auf Bestrahlungsdaten und Untersuchungsergebnissen aus den Heissen Zellen, für deren Zusammenstellung und Aufbereitung bzw. Erarbeitung und Vorauswertung wir allen beteiligten Mitarbeitern von IMF/LB und RB danken, im besonderen den Herren F.Bauer, W.Ernst, D.Geithoff, P.Weimar (IMF) und H.Enderlein, H.Gräbner, E.Hardock, W.Hellriegel, R.Pejsa, B.Schweigel (RB).

Als Manuskript eingereicht am 7.5.1973



## Zusammenfassung

Im Bestrahlungsversuch Mol-7A wurden sieben  $\text{UO}_2$ -20%  $\text{PuO}_2$ -Brennstäbe (Brennstofflänge 500 mm) in einem Brennstabbündel bestrahlt, das von strömendem Natrium gekühlt wurde. Die Bestrahlung erfolgte im epithermischen Neutronenfluss des Versuchsreaktors BR 2 (Mol) bei Stabileistungen zwischen etwa 300 W/cm (am Stabende) und 560 W/cm (im Neutronenflussmaximum) bis zu einem maximalen Abbrand von 45 MWd/kg (U+Pu). Die maximale Brennstoffzentraltemperatur wurde für den Bestrahlungsbeginn zu etwa 2800°C, für den weiteren Bestrahlungsverlauf zu etwa 2000°C berechnet. Die maximale Hüllinnentemperatur (an den heissen Stabenden) lag zwischen 570 und 620°C.

Die erzeugten Spaltgase wurden in drei Stufen als freies Spaltgas, in grossen Blasen zurückgehaltenes Spaltgas sowie in kleinen Blasen und im Kristallgitter zurückgehaltenes Spaltgas gemessen. Das geschah durch Anbohren der Brennstabhülle, durch Mahlen des Brennstoffes sowie durch chemisches Auflösen des Brennstoffes. Die Messungen ergaben eine leichte Korrektur einer früher aufgestellten Formel für die Spaltgasrückhaltung in drei Brennstofftemperaturzonen.

Die Untersuchung der Leervolumenverteilung an Brennstabquerschnitten erfolgte durch Ermittlung von Spaltbreiten, Rissbreiten und Zentralkanal-durchmessern sowie durch Vermessung der Porosität mit einem elektronischen Gefügebildanalysator. Die Messergebnisse wurden mit Berechnungen nach dem Brennstabverhaltens-Modell-Code SATURN verglichen. Die über die Wanderung von Sinterporen errechnete radiale Porositätsverteilung beschreibt den wahren Verlauf nur teilweise richtig. Die Abweichung im Bereich der Säulenkristallzone wurde durch Berücksichtigung der Spaltgas-porenbildung vermindert. Die gemessene Rissvolumenverteilung liess sich mit gewissen Einschränkungen verifizieren. Die Temperaturgrenze für die Rissausheilung wurde zu etwa 1750°C ermittelt.

Für Stabileistungen  $\gtrsim$ 420 W/cm ist der gemessene Zentralkalldurchmesser grösser als über die Sinterporenwanderung berechnet. Es ergab sich jedoch ein systematischer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis des Zentralkanalquerschnittes zur "Schmierporosität" und der lokalen Stabileistung.

Die axiale Leervolumenverteilung nach der Bestrahlung scheint eine Funktion der Brennstoffzentraltemperatur zu sein. Das deutet auf einen Materialtransport durch Verdampfung-Kondensation im Zentralkanal hin. Eine Verdichtung in der Randzone des Brennstoffes ist eventuell durch bestrahlungsbedingtes Nachsintern zu erklären.

Durch Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analyse wurden die Uran-Plutonium-Entmischung im Brennstoff, die Verteilung und Phasenbildung der Spaltprodukte sowie die Hüllinnen- und -aussekkorrosion untersucht. Die Uran-Plutonium-Entmischung im radialen Temperaturgradienten führt zu einer Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal, die am oberen Übergang zum Brutstoff Werte bis zu 28%  $\text{PuO}_2$  (gegenüber ursprünglich 20%  $\text{PuO}_2$ ) erreicht, und deren Höhe vom höheren O/M-Verhältnis im Brutstoff zusätzlich beeinflusst wird. Die radiale Verteilung des im Brennstoff gelösten Spaltprodukts Neodym wurde bestimmt. Weiterhin konnte eine grosse Zahl von metallischen und oxydischen Spaltproduktausscheidungen aufgefunden werden, die im Spalt und an der Brennstoffoberfläche teilweise auch Eisen-Nickel (metallische Phasen) oder Chrom (oxydische Phasen) enthalten. Aus den Untersuchungen zur radialen Abhängigkeit der im gesamten Brennstoff auftretenden Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen ergibt sich in Übereinstimmung mit den  $\beta$ - $\gamma$ -Autoradiographien ein Maximum der Ausscheidungs-dichte im kälteren Bereich der Stengelkristallzone; dabei steigt das Mo/Ru-Verhältnis in diesen Ausscheidungen zunächst mit zunehmendem Abstand vom Zentralkanal an, während es jenseits des Maximums wieder sinkt. Telluride und palladiumhaltige Phasen mit flüchtigen Spaltprodukten (Sn, Sb, Te) treten vorzugsweise in der Porositätszone und im Spalt auf. Barium-Molybdate, -Zirkonate und -Cerate werden gelegentlich im Brennstoff und im Spalt beobachtet, während Cäsium-Oxide, -Molybdate, -Chromate, -Uranate und -Plutonate nur im kälteren Teil des Spaltes gebildet werden. In einem defekten Stab hat das in den Brennstoff eingedrungene Kühlmittel eine ringförmige Natrium-Uranat-Zone gebildet, während das Plutonium in das Zentrum des durch das Natrium bis in den unterstöchiometrischen Bereich reduzierten Brennstoffs mit einer maximalen Konzentration von 42%  $\text{PuO}_2$  verlagert wurde. Dadurch wird die Bildung von besonders stabilen Uran-Plutonium-Platinmetall-Phasen ermöglicht, die im Zentralkanal und im zentralkanalnahen Bereich auftreten.



Die mikroskopische Schliffbild- und Mikrosondenuntersuchung der chemischen Reaktion zwischen dem  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Brennstoff (ursprüngl. O/M =  $1,98 \pm 0,015$ ) und den Hüllrohren aus drei verschiedenen nichtrostenden austenitischen Stählen ergab, dass die Reaktion bei einer Hüllinnentemperatur von etwa  $500^\circ\text{C}$  beginnt. Die Hüllangriffstiefe steigt dann mit der Temperatur stark an und erreicht bei  $620^\circ\text{C}$  etwa  $100\ \mu\text{m}$ . Eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Hüllmaterialien war nicht erkennbar. Meistens fand der stärkste Angriff am Übergang Brennstoff/Brutstoff statt (an Korngrenzen max.  $130\ \mu\text{m}$  tief), möglicherweise durch lokal verstärkten Sauerstoff-Antransport aus dem Brennstoff-Zentralkanal. In den Korngrenzen der Hülle konnten die Spaltprodukte Cs, Mo, Pd und Te sowie eine Cr-Anreicherung nachgewiesen werden. Gelegentlich wurde an der Hüllaußenseite eine durch Na-Korrosion gebildete maximal  $5\ \mu\text{m}$  dicke an Cr und Mo angereicherte Reaktionsschicht beobachtet.

Die Änderung der mechanischen Hüllrohreigenschaften unter Bestrahlung wurde durch Rohrinneindruck-Zeitstandversuche und Zugversuche an Brennstababschnitten geprüft. Die Zugversuchsergebnisse zeigten die übliche Bestrahlungsverfestigung. Die Zeitstandversuchsergebnisse legen den Schluss nahe, dass das Hüllrohr über die gesamte Länge geschwächt worden ist. Eine Abhängigkeit von der schnellen Neutronendosis ( $0,5 - 7 \cdot 10^{21}\ \text{n/cm}^2$ ) konnte nicht beobachtet werden, wohl aber eine deutliche Abnahme der Reststandzeit mit steigender Bestrahlungstemperatur. Der am meisten geschwächte Hüllabschnitt lag am oberen (heissen) Übergang Brennstoff/Brutstoff. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit wird mit der Stärke des (inneren und äusseren) Korrosionsangriffes auf die Hülle in Zusammenhang gebracht. Die gemessenen Zeitstandbruchdehnungen erreichten Mindestwerte von etwa  $0,5\%$ . Von den eingesetzten Hüllwerkstoffen behielt der nichtrostende Stahl 1.4988 eine höhere Zeitstandfestigkeit als 1.4961 und AISI 316.



## UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> Fuel-Rod-Bundle Irradiation Mol-7A.

### Evaluation of the Investigation Results on the Irradiated Fuel Rods

---

#### Abstract

In the irradiation test Mol-7A, seven UO<sub>2</sub>-20% PuO<sub>2</sub> fuel rods (500 mm fuel length) were irradiated in a fuel rod bundle cooled by flowing sodium. Irradiation was performed in the epithermal neutron flux of the test reactor BR 2 (Mol) at rod powers between about 300 W/cm (fuel end) and 560 W/cm (neutron flux maximum) to a maximum burnup of about 45 MWd/kg (U+Pu). The maximum fuel centre temperature was calculated to be about 2800°C in the beginning, and about 2000°C for the largest part of irradiation time. The maximum cladding i.d. temperature (at the hot rod ends) was between 570 and 620°C.

The amount of fission gas was measured in three steps as released fission gas, fission gas retained in large bubbles and fission gas retained in small bubbles and crystal lattice sites. This was done by piercing the fuel rods, by grinding the fuel and by chemical solution of the powdered fuel. The measurements resulted in a slight correction of a formula recently derived to describe the fission gas retention in 3 fuel temperature zones.

The void volume distribution in fuel rod cross-sections was investigated by measuring gap widths, crack widths, central hole diameters, and porosity. Porosity was measured by an electronic micrograph analyser. The measured results were compared to computations by means of the fuel rod performance modeling-code SATURN. The radial pore volume distribution computed from pore migration in the fuel temperature gradient proved to be only partially correct. A considerable difference occurred in the columnar grain zone and was reduced by allowing for fission gas bubble formation. The measured crack volume distribution could be verified under certain limitations. The temperature limit for crack healing was found to be about 1750°C.

At rod powers  $\gtrsim$  420 W/cm the measured central hole diameter was larger than computed from pore migration. On the other hand, the proportion

central hole cross-section/"smeared porosity" turned out to be a function of the local rod power. The axial void volume distribution seems to be a function of the fuel centre temperature. This result suggests a material transport by evaporation-condensation in the central void. Some densification observed in the unstructured fuel rim is possibly due to irradiation-induced after-sintering.

Electron microprobe analysis was applied to examine plutonium redistribution, fission-product compound composition and distribution and cladding corrosion. Redistribution of uranium and plutonium in the radial fuel temperature gradient results in Pu-enrichment around the central void amounting up to 28%  $\text{PuO}_2$  (original content 20%) at the top (hot) end of the fuel column. The radial distribution of the fission-product Nd was measured in fuel solid solution. A large number of fission product metal and oxide phases could be found, which partly contained also Fe-Ni (metal phases) and Cr (oxide phases) in the gap and on the fuel surface. The radial distribution of metallic Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-precipitates exhibited maximum precipitation density in the cooler part of the columnar grain zone. The Mo/Ru proportion increased with distance from the central void, but dropped back on the other side of the maximum. Tellurides and Pd-containing phases with volatile fission products (Sn, Sb, Te) exist preferably in the porous outer fuel zone and in the gap. Ba-molybdate, -zirconate and -cerate were occasionally observed in the fuel and in the gap. Cs-oxide, -molybdate, -chromate, -uranate and -plutonate had been formed only in the cooler part of the gap. In a defective rod damaged by a cladding crack an annular zone of Na-uranate was formed by penetrating sodium, while Pu was removed into the inner fuel zone. The plutonium maximum concentration amounted to 42%  $\text{PuO}_2$ . As the fuel was reduced by Na to become substoichiometric, particularly stable uranium-plutonium-platinum metal-phases could be formed in and around the central void.

Chemical reaction between the  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  fuel (original O/M =  $1.98 \pm 0.015$ ) and the cladding tubes of three different austenitic stainless steels was shown by micrographs and microprobe measurements. The reaction became observable at a cladding i.d. temperature of about 500°C. Above this temperature the penetration depth of cladding attack strongly

increased with temperature up to about 100  $\mu\text{m}$  at 620 $^{\circ}\text{C}$ . There was no clear dependence on cladding material composition. Generally the strongest attack (up to a maximum grain boundary penetration depth of 130  $\mu\text{m}$ ) was observed in the vicinity of the fuel/blanket contact. It was possibly due to a local acceleration of oxygen transport from the central void to the cladding. In the cladding grain boundaries the fission products Cs, Mo, Pd, Te and a Cr-enrichment could be found. On the cladding o.d. surface a sodium corrosion product layer was occasionally observed, which showed a maximum thickness of 5  $\mu\text{m}$  and was enriched in Cr and Mo.

The changes of cladding mechanical properties under irradiation were measured by stress-rupture tube burst tests and by tensile tests on fuel rod sections. The tensile test results showed usual irradiation strengthening. The stress-rupture test results allow the conclusion, that the cladding tubes were weakened over their full length. No dependence on the fast neutron fluence ( $0.5 - 7 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ) could be found, but a clear decrease of the remaining rupture-time with increasing cladding irradiation temperature. The cladding tubes were most weakened in the vicinity of the upper (hot) fuel/blanket contact. This temperature dependence can be related to the amount of cladding (i.d. and o.d.) corrosion attack. Stress-rupture elongation minimum values were at about 0.5%. The cladding material ss 1.4988 retained higher stress-rupture burst strength than 1.4961 and AISI 316.



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Bestrahlungsdaten und Vorauswertung (W.Dienst, B.Schulz)	1
1.1 Allgemeines	3
1.2 Probenmaterial, Bestrahlungsbedingungen	4
1.3 Temperaturverteilung im Brennstab	5
1.4 Zentralkanal und Aussenrisse im Brennstoff	7
Literatur, Tabelle, Abbildungen	9 - 15
2. Spaltgasfreisetzung und -rückhaltung (H.Zimmermann)	17
2.1 Messergebnisse	19
2.2 Diskussion	20
Tabellen	23 - 24
3. Radiale Riss- und Porenvolumenverteilungen (H.Hoffmann)	25
3.1 Einleitung	27
3.2 Messungen der radialen Riss- und Poren- volumenverteilungen	28
3.3 Berechnung der Leervolumenverteilung	29
3.3.1 Rissvolumen	29
3.3.2 Porenvolumen	30
3.3.3 Eingabedaten	32
3.4 Aufstellen einer Leervolumenbilanz	33
3.5 Diskussion der Ergebnisse	34
3.5.1 Rissvolumen	34
3.5.2 Porenvolumen	35
3.5.3 Parameterstudien	38
3.5.4 Leervolumenbilanz	39
3.6 Schlussfolgerungen	40
Literatur, Tabellen, Abbildungen	42 - 61
4. Mikrosondenuntersuchungen (H.Kleykamp)	63
4.1 Einleitung	65
4.2 Experimentelles	67
4.3 Uran-Plutonium-Verteilung im Brennstoff	67
4.4 Spaltproduktphasen im Brennstoff und im Spalt	67

	Seite
4.4.1 Im Brennstoff lösliche Spaltprodukte	70
4.4.2 Metallische Ausscheidungen	70
4.4.3 Oxydische Ausscheidungen	72
4.4.4 Verhalten der Spaltprodukte im Spalt	73
4.5 Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle	75
4.6 Aussenkorrosion mit dem Kühlmittel	77
4.7 Verhalten des defekten Stabes	78
4.8 Folgerungen	82
Literatur, Abbildungen (Tabellen im Text)	82 - 101
5. Verträglichkeit Hülle / Brennstoff (O.Götzmann)	103
Literatur, Abbildungen	110 - 114
6. Mechanische Eigenschaften, Mikrostruktur und Porenbildung der Hüllrohre (L.Schäfer, K.Ehrlich)	115
6.1 Einleitung	117
6.2 Mechanische Eigenschaften	117
6.2.1 Versuchsmaterial	117
6.2.2 Versuchsdurchführung	117
6.2.3 Versuchsergebnisse und Diskussion	118
6.2.3.1 Zeitstandversuche	118
6.2.3.2 Zugversuche	120
6.3 Porenbildung und Mikrostruktur	120
6.4 Zusammenfassung und Folgerungen	121
Literatur, Tabellen, Abbildungen	122 - 133



## 1. Bestrahlungsdaten und Vorauswertung

W.Dienst, B.Schulz



## 1.1 Allgemeines

Mit dem Bestrahlungsversuch Mol 7 A wurden im Projekt Schneller Brüter zum ersten Mal ziemlich lange  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Brennstäbe (Brennstofflänge 500 mm) zum Einsatz gebracht. Sieben Brennstäbe kamen in einem Brennstabbündel zur Bestrahlung, das von strömendem Natrium gekühlt wurde. Diese Annäherung an die Betriebsbedingungen in einem Schnellen Brüter machte es möglich, auch schon nach Einflüssen des axialen Stableistungs- und Hülltemperaturgefälles auf das Brennstabverhalten zu suchen.

Damit waren die Veränderungen des Brennstoffes und seine chemischen Reaktionen mit der Brennstabhülle als gut brauchbares Bild der Vorgänge in einem Schnellbrüter-Brennstab anzusehen. Das gilt jedoch nicht für die Durchmesseränderung des Hüllrohres, weil die Bestrahlung im BR 2 (Mol) zwar unter Abschirmung des thermischen Neutronenflusses, aber doch noch mit vergleichsweise sehr niedrigem Anteil schneller Neutronen erfolgte. Dadurch entfiel die bestrahlungsbedingte Hüllschwellung.

Die technischen Folgerungen aus dem Versuch Mol-7A blieben durch den nur mässig hohen Abbrand von maximal etwa 45 MWd/kg (U+Pu) beschränkt. Dafür lieferten die Versuchsergebnisse aber eine für grundsätzliche Betrachtungen sehr nützliche Beschreibung des Brennstabzustandes an der oberen Grenze desjenigen Abbrandbereiches, in dem die Veränderungen im Brennstab noch vorwiegend durch die Temperaturverteilung und die Spaltungsrate bedingt sind. Bei höherem Abbrand wird dieser Zustand durch Folgeerscheinungen der Spaltproduktanhäufung überlagert. In diesem Rahmen war der Versuch besonders aussagekräftig, weil eine relativ hohe maximale Stableistung von etwa 600 W/cm erreicht wurde.

Über die Auslegung und Herstellung der Brennstäbe, über den Bestrahlungsverlauf sowie über die zerstörungsfreie und zerstörende Nachuntersuchung der bestrahlten Stäbe wurde bereits ausführlich berichtet [1.1]. Im folgenden Abschnitt werden nur die wichtigsten Auslegungs- und Bestrahlungsdaten wiederholt. In den Kapiteln über die Auswertung der Untersuchungsergebnisse wird dann auf die jeweils massgebenden Daten im einzelnen Bezug genommen.

## 1.2 Probenmaterial, Bestrahlungsbedingungen

Die Konstruktion und die Abmessungen der Brennstäbe gehen aus Abb.1.1 hervor. Der Aussendurchmesser der Stäbe beträgt 6,0 mm, die Hüllwanddicke 0,38 mm. An den unteren Endstopfen schliesst ein kleiner Spaltgasraum an, der durch ein Stützrohr gesichert wird. Hierauf folgen untere Brutzone, Brennstoff und obere Brutzone. Der grosse obere Spaltgasraum enthält eine Druckfeder zur Fixierung der Brennstoff-Brutstoff-Säule bei Handhabung und Transport der Stäbe. An den beiden Grenzen zwischen Spaltgasraum und Brutstoff befindet sich jeweils ein Zwischenstopfen mit einem SinterstahlfILTER, durch den das Spaltgas in die Gasräume gelangen kann. Die Endstopfen wurden mit dem Hüllrohr in Heliumatmosphäre verschweisst.

Die Brennstofftabletten bestehen aus 20 Gew.-%  $\text{PuO}_2$  und 80 Gew.-%  $\text{UO}_2$  (mechanisch gemischt). Die Isotopenzusammensetzung des Pu ergab sich zu 91% Pu-239, 8,2% Pu-240, 0,74% Pu-241, 0,04% Pu-242 sowie 0,02% Pu-238. Das U enthielt 79% U-235. Das Sauerstoff/Metall-Verhältnis war mit  $O/M = 1,98 \pm 0,015$  spezifiziert. Die mittlere Brennstoffdichte der sieben verwendeten Brennstäbe betrug  $88,4 \pm 0,6\%$  TD (Anteil der theoretischen Dichte), die mittlere Schmierdichte  $80,6 \pm 0,6\%$  TD, der mittlere Brennstoffdurchmesser  $5,01 \pm 0,01$  mm. Die mittlere radiale Kaltspaltbreite zwischen Brennstoff und Hülle ergab sich zu  $120 \mu\text{m} \begin{matrix} + 13 \mu\text{m} \\ - 7 \mu\text{m} \end{matrix}$ .

Die Brennstäbe waren während der Bestrahlung zu einem Hexagonalbündel montiert, in dem der Stab Nr.1 die Zentralposition und die Stäbe Nr.3,4,5, 6,7 und 9 die Aussenpositionen einnahmen. Für die Stäbe wurden -bei sonst gleicher Auslegung- verschiedene austenitische Cr-Ni-Stähle als Hüllmaterial verwendet, und zwar für Nr.1,3 und 9 ein Stahl nach VdEh-Werkstoffnr. 1.4988, für Nr.4 und 5 nach VdEh-Werkstoffnr. 1.4961 und für Nr.6 und 7 nach AISI-Werkstoffnr.316.

Abb. 1.2 gibt einen Überblick über die für die gesamte Bestrahlungsdauer gemittelten Werte der Hüllenmittentemperatur und der Stableistung sowie des daraus berechneten Abbrandes für die sechs äusseren Stäbe im Bündel. Sie sind durch ihren Verlauf über der Brennstofflänge dargestellt. Die radiochemische Abbrandbestimmung an Brennstoffproben aus den bestrahlten

Stäben ergab einen ähnlichen Abbrandverlauf mit maximalen Werten von 43 - 44 MWd/kg (U+Pu); der Abbrand am unteren Brennstoffsäulenende lag danach jedoch etwa gleich hoch wie am oberen [1.1]. Der mittlere Abbrand in den äusseren Stäben betrug 35 MWd/kg. Der Abbrand und die Stableistung des zentralen Stabes im Bündel lagen um 5 - 10% niedriger als in den äusseren Stäben. Das lokale zeitliche Maximum der Stableistung lag jeweils um etwa 100 W/cm höher als der zeitliche Mittelwert und erreichte im höchstbelasteten Stabquerschnitt der äusseren Stäbe kurzzeitig etwa 600 W/cm. Bezüglich des genauen zeitlichen Verlaufes der Stableistung wird auf den oben erwähnten Bericht [1.1] verwiesen.

### 1.3 Temperaturverteilung im Brennstab

In [1.1] sind noch keine Angaben über die Bestrahlungstemperaturen im Brennstabinnern und im besonderen im Brennstoff enthalten. Da solche Angaben für die im folgenden dargestellten Auswertungsarbeiten von allgemeinem Interesse sind, wurde eine Temperatur- und Temperaturzonenberechnung nach einem schon früher beschriebenen Verfahren [1.2] durchgeführt. Sie erfolgte für den zentralen Stab und für einen äusseren Stab an jeweils vier verschiedenen Querschnitten, die durch die Stableistungs- und Hülltemperaturdarstellungen in [1.1] vorgegeben waren. Die Ergebnisse sind in Tab.1.1 enthalten.

Die axialen Positionen -310 und +190 liegen am unteren und oberen Ende der 500 mm langen Brennstoffsäule, die Position 0 ist durch die Mittelebene des BR 2-Cores gegeben. Für den ersten Bestrahlungszyklus wurde mit einem Einzonenmodell gerechnet, für alle weiteren mit einem Zweizonenmodell für den Brennstoff [1.2]. Für das Zweizonenmodell wurde eine mittlere Stableistung verwendet, die sich durch Planimetrieren des in [1.1] dargestellten Leistungsverlaufes über alle Bestrahlungszyklen ergab. Die Leistung des zentralen Stabes wurde gemäss [1.1] um 10% niedriger angenommen als diejenige eines äusseren Stabes. Die Hülltemperatur kann aus [1.1] für alle Bestrahlungszyklen entnommen werden. Durch Planimetrieren des Hülltemperaturverlaufes wurde eine mittlere Hülltemperatur für die Rechnung nach dem Zweizonenmodell erhalten. Die Hülloberflächentemperatur der äusseren Stäbe wurde als Mittelwert der Temperaturen am äusseren und inneren Kühlkanal [1.3] angenommen.

Für die Temperaturberechnung wurden ausser den vorgegebenen Werten der mittleren Stableistung  $\chi$  und der Hülloberflächentemperatur  $T_{Ha}$  die folgenden Daten verwendet:

- Bezüglich der Brennstofftemperatur gemittelte Wärmeleitfähigkeit  
 $\lambda_{UO_2-20\% PuO_2} = 0,023_2 \text{ W/cm K}$
- Wärmeleitfähigkeit der Hülle  $\lambda_H = 0,2 \text{ W/cm K}$
- Sinterporosität des Brennstoffes: 11 Vol.-%
- Hüllausser- und -innenradius: 0,3 und 0,262 cm
- Brennstoffradius: 0,251 cm
- Zentralkanalradius (im Zweizonenmodell): 0,1 cm. Dieser Zentralkanalradius wurde im Anschluss an mikroskopische Messungen an zahlreichen Brennstabquerschnitten dieser Versuchsgruppe als Mittelwert angenommen.
- Wärmeübergangskoeffizient Brennstoff/Hülle  
im Einzonenmodell (1.Bestr.-Zyklus):  $0,5 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{K}$   
im Zweizonenmodell (weitere Bestr.-Zyklen):  $1,0 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{K}$ .

Die in Tab. 1.1 verwendeten Bezeichnungen bedeuten:

- $\chi$  mittlere Stableistung
- $T_{Ha}$  Hülloberflächentemperatur
- $T_{Hi}$  Hüllinnenwandtemperatur
- $T_B$  Brennstoffoberflächentemperatur
- $T_Z$  Brennstoffzentraltemperatur
- $r_{1300 \text{ u. } 1700}$  Brennstoffradien bei  $T = 1300 \text{ u. } 1700^\circ\text{C}$

In diesem Zusammenhang muss angemerkt werden, dass der Brennstab Nr.4 gegen Bestrahlungsende weit über die hier mit dem Zweizonenmodell berechneten Brennstofftemperaturen hinaus überhitzt worden ist. Die Überhitzung führte zu einer starken Beschädigung des Stabes, die eine Beendigung der Bestrahlung erforderlich machte. Die Untersuchungsergebnisse gestatten jedoch den Schluss, dass die Überhitzung wahrscheinlich nicht direkt durch

Vorgänge im noch unbeschädigten Brennstab verursacht wurde. Sie dürfte vielmehr auf einer starken lokalen Verminderung der Kühlung und/oder der Wärmedämmung durch Reaktionsprodukte des Natriums beruhen, das durch einen Hüllschaden in den Spalt zwischen Brennstoff und Hülle eingedrungen ist.

#### 1.4 Zentralkanal und Aussenrisse im Brennstoff

(Vergleich mit Versuchsgruppe FR 2-4a)

Bei der Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten  $UO_2$ - $PuO_2$ -Brennstäben der Versuchsgruppe FR 2-4a [1.2] erfolgte im Rahmen der Untersuchungen über die Leervolumen-Verlagerung eine besondere Betrachtung der relativ grob verteilten Leervolumenanteile im Zentralkanal und in den breiten radialen Aussenrissen des Brennstoffes. Dabei wurde auch auf die Bedeutung dieser Anteile für die Berechnung der Temperaturverteilung bzw. für den Nachweis von bestrahlungsbedingten Sintereffekten im Brennstoff hingewiesen. Unter diesen Gesichtspunkten soll hier ein weiterführender Vergleich mit den entsprechenden Ergebnissen der Versuchsgruppe Mol-7A erfolgen.

Abb. 1.3 zeigt die typische Brennstoffgefügestruktur in zwei Brennstabquerschnitten aus der hier untersuchten Versuchsgruppe. Die Zentralkanalradien aller Brennstabquerschnitte wurden bereits im Zusammenhang mit der mikroskopischen Gefügeuntersuchung in den Heissen Zellen ermittelt. Zur Ermittlung der Rissbreiten wurden Gefügebilder mit 15-facher Vergrößerung verwendet, die gerade den ganzen Brennstabquerschnitt erfassen (s. Abb. 1.3). Mit einer 20-fach vergrößernden Messlupe wurden die Rissbreiten am Brennstoffumfang (unter Korrektur deutlich erkennbarer Ausbrüche) gemessen.

Abb. 1.4 zeigt eine Darstellung der Abhängigkeit der Zentralkanalquerschnittsfläche von der maximalen Stableistung, die bei der Auswertung der Versuchsgruppe FR 2-4a als besonders brauchbar befunden wurde. Die Zentralkanalquerschnittsfläche ist durch ihr Verhältnis zum Querschnitt des gesamten ursprünglichen Leervolumens (Brennstoffporen + Spalt zwischen Brennstoff und Hülle) dargestellt. Die im Verlauf der Bestrahlung maximal erreichte Stableistung für die Position des Brennstabquerschnittes ist bezüglich der Brennstoffporosität durch den Faktor  $1/1-2P_{Schmierd}$ , normiert,

wobei die "Schmierporosität"  $P_{\text{Schmierd.}}$  aus der relativen Schmierdichte als  $P_{\text{Schmierd.}} = (1 - \text{Schmierdichte})$  abgeleitet ist. In Abb.1.4 ist das Ergebnisband der Versuchsgruppe FR 2-4a ohne Messpunkte wiedergegeben. Die Lage der eingetragenen Messpunkte aus der Versuchsgruppe Mol-7 A deutet auf eine allgemeine Gültigkeit des Diagrammes hin, wenn das Messwertband etwas verbreitert und flacher verlegt wird. Das beiden Versuchsgruppen gemeinsame Band ist in Abb.1.4 gestrichelt eingezeichnet. Seine Mittellinie könnte den in Schnellbrüter-Oxidbrennstäben zu erwartenden Zentralkanalquerschnitt mit einer relativen Ungenauigkeit von etwa  $\pm 25\%$  (im Diagramm  $\pm 14\%$  "absolut") angeben, wenn der ursprüngliche Leervolumen-Gehalt (Sinterporosität des Brennstoffes, evt. Dishing, Spalt zwischen Brennstoff und Hülle) und die maximale Stableistung der Brennstäbe bekannt sind.

In Abb. 1.5 ist die Summe der Aussenrissbreiten in jeweils einem Brennstabquerschnitt über dem zugehörigen lokalen Abbrand aufgetragen. Die Rissbreiten-Summe ist bezüglich der ursprünglichen Spaltbreite  $d_{\text{Spalt}}$  (zwischen Brennstoff und Hülle) mit dem Faktor  $1/2 \cdot d_{\text{Spalt}}$  normiert dargestellt. Die aufgetragenen Verhältnismerte müssten für die echten, nicht durch die Schliffpräparation vergrösserten Rissbreiten  $\leq 1,0$  bleiben, wenn die äussere Brennstoffzone unter Bestrahlung keine Sinterschrumpfung erleidet. Die ausgezogene Kurve gibt den mittleren Verlauf aus den entsprechenden Messungen in der Versuchsgruppe FR 2-4a wieder [1.2]. Sie liegt, ebenso wie die Mol-7 A-Messpunkte, bei Werten weit oberhalb 1,0. Da die Kurve jedoch auf Messungen an Brennstoff hoher Sinterdichte von etwa 92% TD beruht, der bei der Porositätsmessung keine Anzeichen einer deutlichen bestrahlungsbedingten Nachsinterung aufwies, muss der Messwertüberschuss über 1,0 auf eine Rissverbreiterung bei der Schliffpräparation zurückgeführt werden [1.2]. Die Mol-7 A-Messpunkte für einen Brennstoff niedrigerer Sinterdichte (88,4% TD), der sogar anfälliger gegen Nachsinterung und auch gegen Schliffausbrüche sein sollte, liegen weit überwiegend unterhalb der Kurve. Die Mittelwerte für jeden Mol 7 A-Brennstab liegen sogar ausschliesslich unterhalb der Kurve.

Das legt den Vorschlag nahe, die in Abb.1.5 gestrichelt eingezeichnete Gerade vorläufig als "Nachsinterungsgrenze" in folgendem Sinn anzusehen:



In Schnellbrüter-Oxidbrennstäben, für die der Mittelwert der normierten Rissbreitensumme aus mehreren, nach üblichem Verfahren präparierten Brennstabquerschnitten oberhalb dieser Grenzgeraden liegt, hat mit hoher Wahrscheinlichkeit eine bestrahlungsbedingte Nachsinterung der äusseren, relativ kalten Brennstoffzone stattgefunden, in der nicht mit einer rein thermisch bedingten Nachsinterung zu rechnen ist. Messwerte unterhalb der Grenzgeraden schliessen eine Nachsinterung aber nicht aus, weil solche Werte auch durch eine besonders gute Schliffpräparation oder durch eine besonders schnelle Auffüllung der Aussenrisse im Brennstoff bei steigendem Abbrand bedingt sein können. Das gilt auch für die Mol 7 A-Messpunkte in Abb. 1.5.

#### Literatur

- [1.1] K.Kummerer, D.Geithoff, P.Weimar  
Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung des  $UO_2$ - $PuO_2$ -  
Brennstab-Bündels Mol-7 A  
KFK 1522, November 1972
- [1.2] W.Dienst, O.Götzmann, H.Kleykamp, G.Ondracek, B.Schulz,  
H.Zimmermann  
Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten  
 $UO_2$ - $PuO_2$ -Brennstäben der Versuchsgruppe FR 2-4a  
KFK 1727, Januar 1973
- [1.3] W.Borkowetz, unveröffentlichte Notiz

Tabelle 1.1 Temperaturverteilung in den Brennstäben während des Bestrahlungsversuches Mol-7 A

1. Bestrahlungszyklus (Einonenmodell)

axiale Pos. (mm)	$\chi$ (W/cm)	$T_{Ha}$ (°C)	$T_{Hi}$ (°C)	$T_B$ (°C)	$T_Z$ (°C)	$r_{1300}$ (cm)	$r_{1700}$ (cm)
<u>Zentralstab</u>							
+ 190	232	590	610	900	1800	0,204	0,088
0	441	510	560	1140	2610	0,241	0,193
- 120	463	460	510	1110	2660	0,240	0,194
- 310	288	370	400	840	1800	0,181	0,081
<u>Aussenstab</u>							
+ 190	261	540	570	980	1850	0,201	0,105
0	495	480	530	1140	2790	0,240	0,216
- 120	520	440	490	1140	2880	0,240	0,214
- 310	324	370	400	870	1950	0,191	0,120

2. u. folgende Bestrahlungszyklen (Zweizonenmodell)

<u>Zentralstab</u>							
+ 190	328	580	615	820	1510	0,185	-
0	469	540	590	890	1830	0,216	0,155
- 120	496	505	560	870	1860	0,216	0,159
- 310	300	410	440	630	1300	0,105	-
<u>Aussenstab</u>							
+ 190	369	530	570	800	1570	0,191	-
0	527	505	560	900	1940	0,221	0,172
- 120	557	480	540	890	1990	0,222	0,177
- 310	337	405	440	650	1380	0,152	-

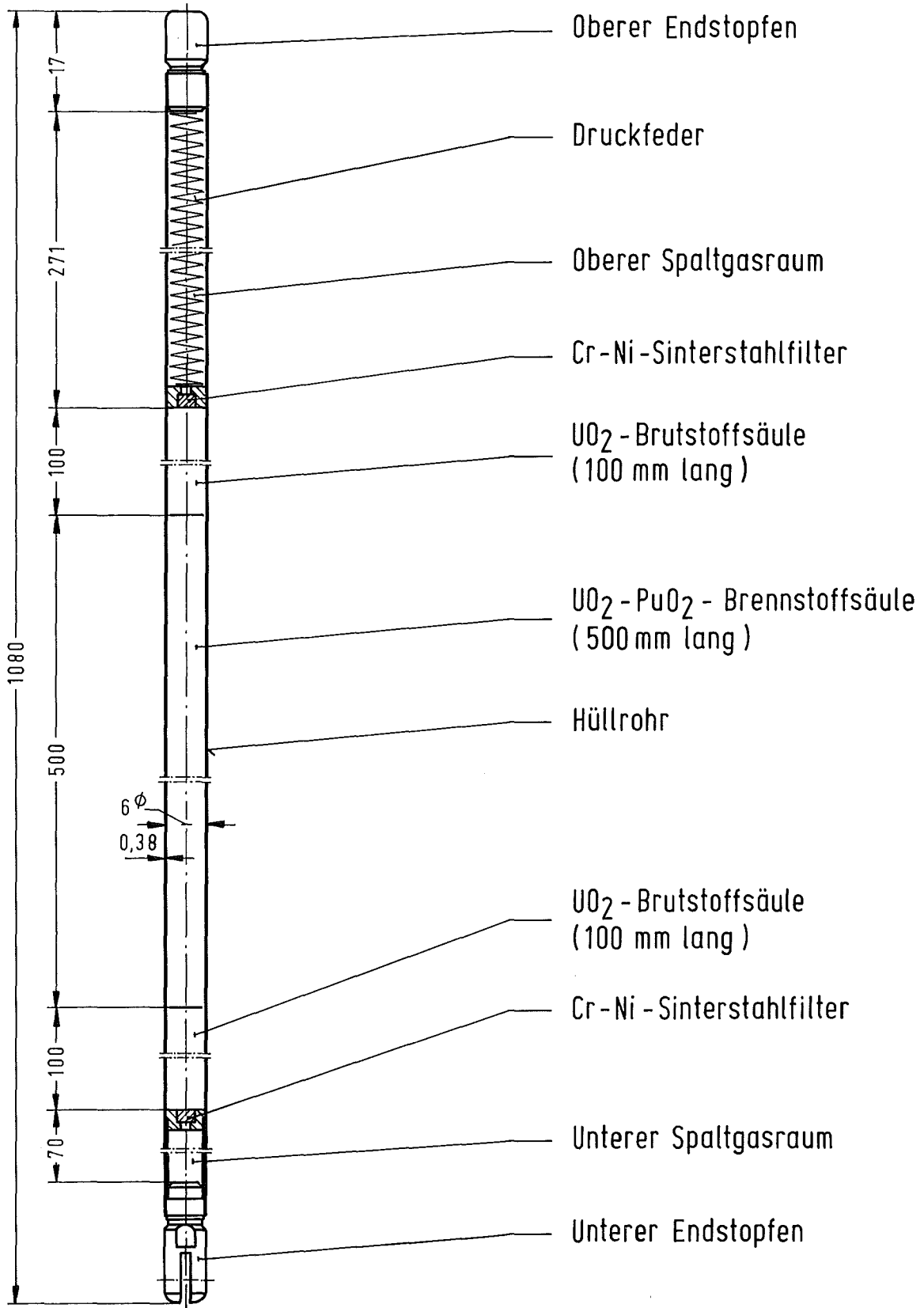
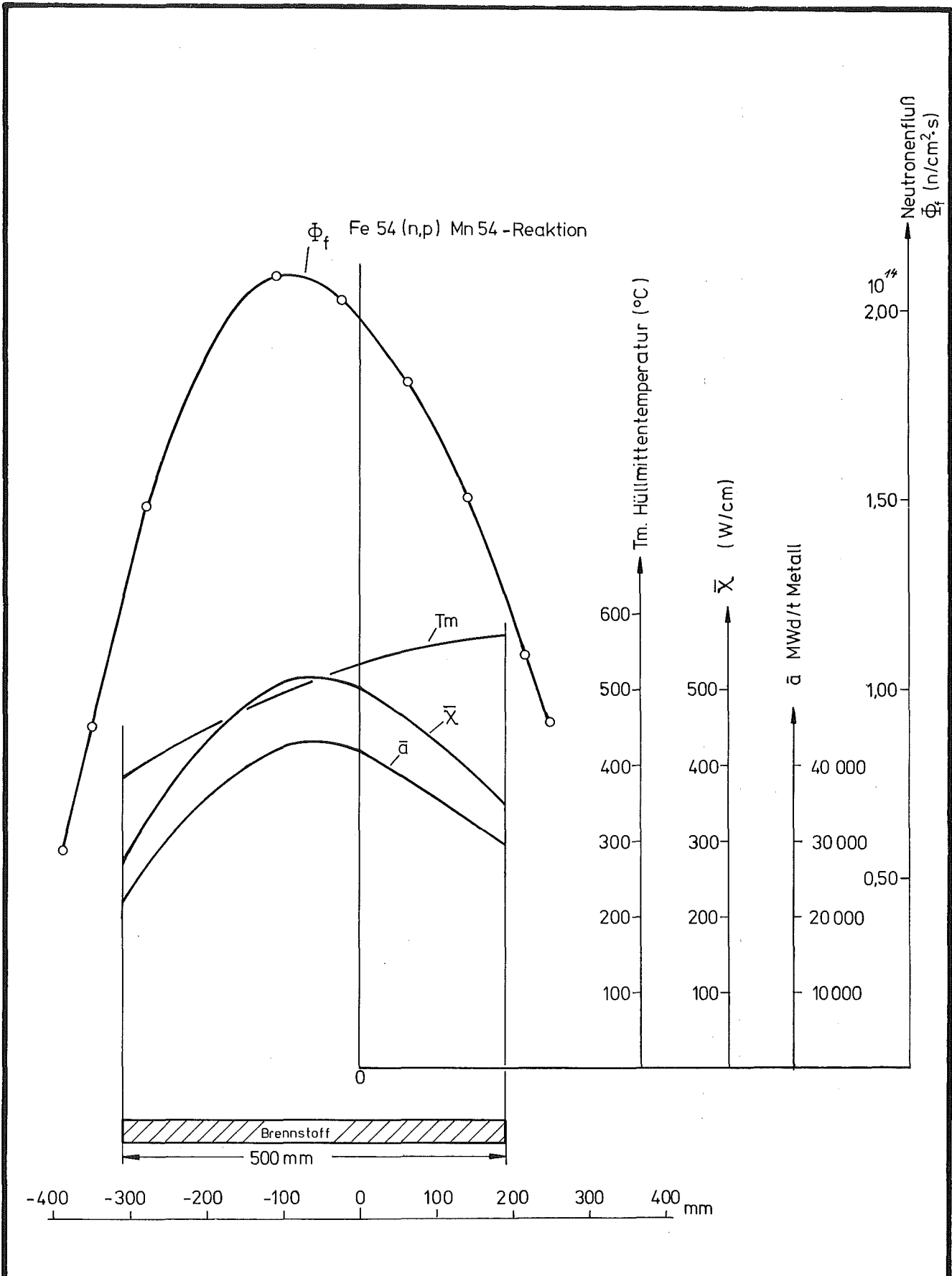


Abb. 1.1  
Brennstab für die Stabbündel - Bestrahlung Mol-7A



Axiale Verläufe von Fluß, mittlerer Stableistung, -  
Hüllmittentemperatur und-Abbrand über alle  
Zyklen der 6 äußeren Stäbe (aus [1.1])

Abb. 1.2

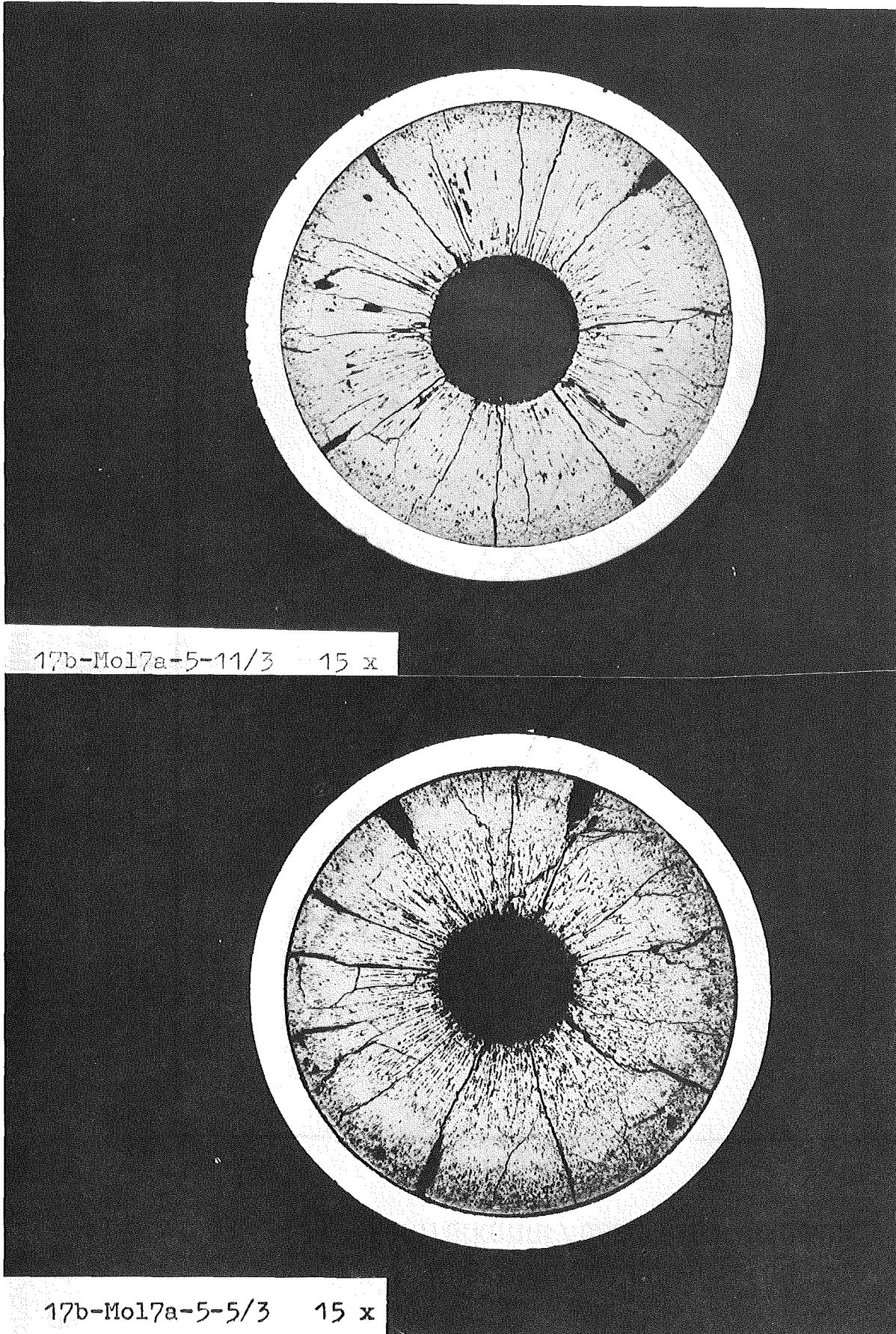


Abb. 1.3 Typische Brennstoffgefügestruktur in zwei Querschnitten des Brennstabes Mol 7A-5 bei maximaler Stableistung (oben) und bei geringerer Stableistung (unten)

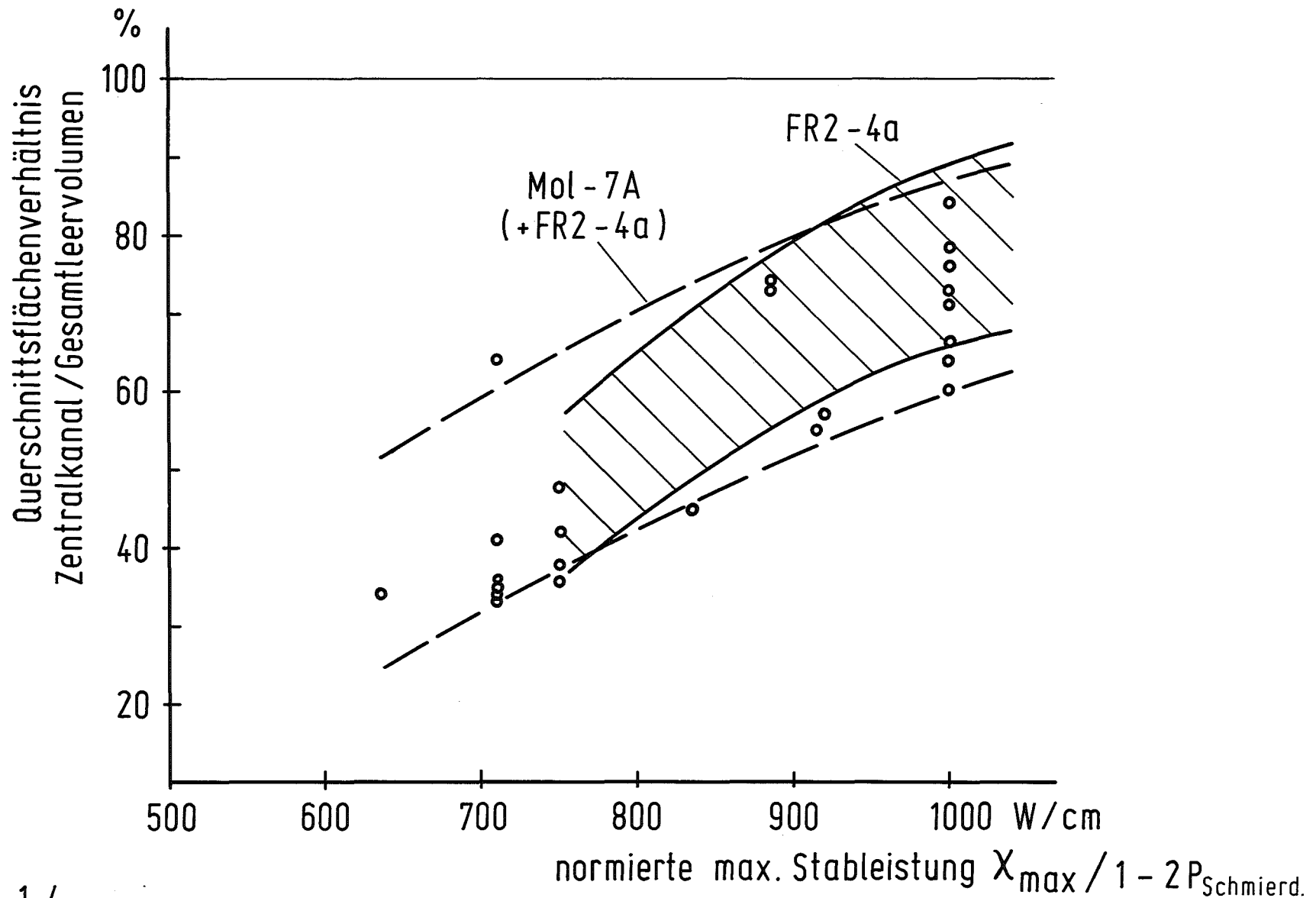
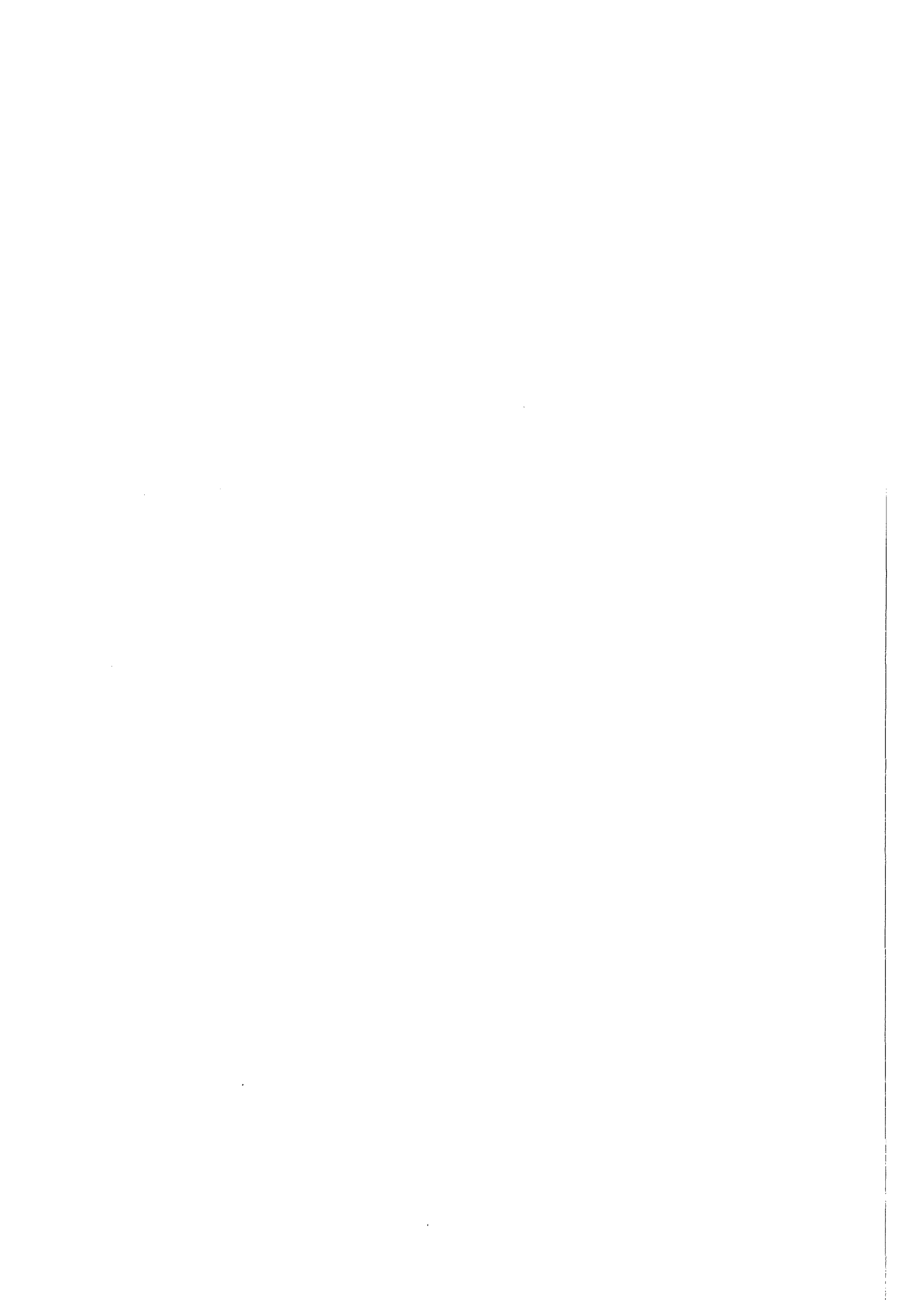


Abb. 1.4  
 Verhältnis des Zentralkanals zum ursprünglichen Leervolumen in Abhängigkeit von  
 der maximalen Stableistung







## 2. Spaltgasfreisetzung und -rückhaltung

H. Zimmermann



## 2.1 Meßergebnisse

Das aus dem Brennstoff freigesetzte Spaltgas wird nach Anbohren des Brennstabes und Absaugen des gesamten Gases gaschromatographisch bestimmt (freies Spaltgas). Zur Bestimmung der Menge des im Brennstoff zurückgehaltenen Spaltgases werden an verschiedenen Stellen Proben entnommen, gemahlen und anschließend in Salpetersäure aufgelöst. Beim Mahlen wird der Brennstoff bis auf Teilchengrößen unter  $1\ \mu\text{m}$  zerkleinert. Dadurch wird das in Poren und Blasen mit Durchmessern über ca.  $0,5\ \mu\text{m}$  befindliche Spaltgas freigesetzt (Porensplattgas). Beim Auflösen des Brennstoffs wird dann das restliche Spaltgas, das sich im Brennstoff in dynamischer Lösung oder in sehr kleinen Blasen befindet, freigesetzt (Gittersplattgas).

Die gemessenen Werte des freien, des Poren- und des Gittersplattgases sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Die Mengen des Poren- und Gittersplattgases wurden entsprechend dem Verhältnis der Gesamtbrennstoffmenge eines Stabes ( $95,8\ \text{g}\ \text{UO}_2\text{-PuO}_2$ ) zur Probenmenge (durchschn.  $1,3\ \text{g}\ \text{UO}_2\text{-PuO}_2$ ) auf die Gesamtmenge umgerechnet. Diese Werte wurden mit dem freien Spaltgas zur gesamten entstandenen Spaltgasmenge zusammengefaßt. Die Spaltgasmengen der Außenstäbe zeigen nur eine relativ geringe Streuung. Die Spaltgasmenge des Zentralstabes dagegen liegt um ca. 20 % niedriger, obwohl sein Abbrand nur um ca. 10 % geringer ist als der der Außenstäbe. Dieser Diskrepanz kann jedoch keine allzu große Bedeutung beigemessen werden, da die Bestimmung der Spaltgasgesamtmenge mit nur schwer abschätzbaren Fehlern behaftet sein kann. Der Anteil des freien Spaltgases beträgt im Mittel 75 %. Der Anteil des Porensplattgases liegt bei durchschnittlich 18 % und der des Gittersplattgases bei ca. 7 %. Der Zentralstab weist eine geringfügig niedrigere Freisetzung auf als die Außenstäbe. Ein solches Verhalten ist auf Grund des geringeren Abbrandes und der niedrigeren Stableistung auch zu erwarten.

Das Xe:Kr-Verhältnis des insgesamt erzeugten Spaltgases beträgt 7:1. Dieser nach Bestrahlung im BR 2 hinter Cd-Abschirmung gefundene Wert entspricht dem bei späteren Bestrahlungen im DFR gefundenen. Das Xe:Kr-Verhältnis des freien Spaltgases ist ebenfalls 7:1. Dagegen ist das des Porensplattgases mit einem mittleren Wert von 6,2:1 kleiner und das des Gittersplattgases mit 9,2:1 größer, als es der Erzeugung entspricht. Damit wird die bereits bei der Auswertung der Versuchsgruppe FR 2-4a gemachte Beobachtung bestätigt, daß thermische Diffusion ein wesentlicher Vorgang bei der Spaltgasaufnahme durch Poren ist.

In der Tabelle 2 sind die Gehalte an Poren- und Gittersplattgas für die verschiedenen axialen Positionen der einzelnen Brennstäbe aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß am oberen Ende der Brennstoffsäule die Gehalte an Poren- und Gittersplattgas am niedrigsten sind. Sie steigen dann nach unten hin an, wobei der Anstieg des Porensplattgases besonders ausgeprägt ist. Nach Durchlaufen eines Maximums fällt der Gehalt an Porensplattgas dann im allgemeinen am unteren Stabende wieder leicht ab. Der Anstieg des Gittersplattgases verläuft wesentlich langsamer, setzt sich jedoch bis zum unteren Stabende fort.

## 2.2 Diskussion

In [1.2] war eine empirische Formel für die Spaltgasfreisetzung angegeben worden, die auf einem 3-Zonen-Modell des Brennstoffes entsprechend den ausschlaggebenden Gastransportmechanismen beruht, wobei für jede der 3 Temperaturzonen Sättigungswerte des gebundenen Spaltgases eingesetzt wurden, die auf den in der Versuchsgruppe FR 2-4a gemessenen Werten basieren. Neben zuverlässigen Meßwerten, die bis jetzt noch nicht in ausreichender Zahl vorliegen, ist Voraussetzung für eine allgemeine formelmäßige Erfassung des Spaltgasverhaltens die genaue Kenntnis der Temperaturverteilung im Brennstoff und der Zahl der pro Spaltung entstehenden Spaltgasatome.

Für die Zahl der pro Spaltung entstehenden Gasatome werden in der Literatur meistens Werte zwischen 0,22 und 0,27 Atome/Spaltung genannt. Es gibt jedoch auch Hinweise darauf, daß sie höher liegen könnten. Da

die auf Grund der Messungen der verschiedenen Spaltgasanteile abgeschätzten Gesamtgasmengen in den Außenstäben des Mol 7A-Stabbündels relativ wenig streuen, soll der Versuch gemacht werden, für die vorliegenden Brennstoff- und Bestrahlungsdaten die Zahl der pro Spaltung entstandenen Gasatome abzuschätzen. Es ist klar, daß eine derartige grobe Abschätzung keine exakten Werte liefern kann, sie kann aber dazu dienen, Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Spaltgasmengen zu vermeiden und auf diese Weise die aufgestellte Freisetzungsgleichung besser an die jeweiligen Versuchsbedingungen anzupassen. Bezieht man die gesamte in den Außenstäben vorhandene Spaltgasmenge auf die gesamte Brennstoffmenge und den aus thermischen Daten berechneten mittleren Abbrand von 35,26 MWd/kg M, so ergibt sich ein Wert von 0,00314 Gasatomen/Metallatom  $\cdot$  10 MWd/kg M. Setzt man voraus, daß 10 MWd/kg M 1,07 % Abbrand entsprechen, so zeigt sich, daß 0,29 Gasatome/Spaltung entstanden sind. Den gleichen Wert erhält man, wenn man den radiochemisch bestimmten und über die Stablänge gemittelten Abbrandwert in die Rechnung einsetzt.

Geht man mit den für Mol 7A ermittelten Werten des Abbrandes und der Temperaturverteilung in die in [1.2] angegebene Formel, wobei man wegen des axialen Stableistungs- und Hülltemperaturverlaufes zusätzlich zur radialen Temperaturzoneneinteilung noch eine axiale vornehmen muß, so ergibt sich ein zu niedriger Freisetzungswert von nur 68 %. Um die gemessene Freisetzung von 75 % zu erklären, muß man ein etwas geringeres Rückhaltevermögen des Brennstoffes annehmen. Es ergibt sich dann für die Sättigungskonzentration des gebundenen Spaltgases in der Zone über 1300°C  $7 \cdot 10^{-4}$  Gasatome/Metallatom ( $8 \cdot 10^{-4}$  bei FR 2-4a) und für 1300 - 1000°C  $5 \cdot 10^{-3}$  Gasatome/Metallatom ( $6 \cdot 10^{-3}$  bei FR 2-4a). Die Formel für die Freisetzung lautet dann:

$$F = F_1 + F_2 + F_3$$

mit

$$F_1 = \left[ 1 - \frac{7 \cdot 10^{-4}}{0,29 A} (1 - e^{-A/0,005}) \right] \frac{r_{1300}^2 - r_{ZK}^2}{r^2 - r_{ZK}^2}$$

$$F_2 = \begin{cases} 0 & \text{für } A \leq 0,03 \\ \left[ 1 - \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,29(A-0,03)} (1 - e^{-(A-0,03)/0,03}) \right] \frac{r_{1000}^2 - r_{1300}^2}{r^2 - r_{ZK}^2} & \text{für } A > 0,03 \end{cases}$$

$$F_3 = \begin{cases} 0 & \text{für } A \leq 0,04 \\ \left[ 1 - \frac{1 \cdot 10^{-2}}{0,29(A-0,04)} (1 - e^{-(A-0,04)/0,04}) \right] \frac{r^2 - r_{1000}^2}{r^2 - r_{ZK}^2} & \text{für } A > 0,04 \end{cases}$$

A      Abbrand

r      Brennstoffradius

$r_{ZK}$       Radius des Zentralkanals

$r_{1300}$       Radius der 1300°C-Isothermen

$r_{1000}$       Radius der 1000°C-Isothermen

Tabelle 2.1 Freigesetztes und zurückgehaltenes Spaltgas

Stab	Freies Spaltgas F			Porenspaltgas P			Gitterspaltgas G			ges. Spaltgas (F+P+G)	
	cm <sup>3</sup>	% (F+P+G)	Xe:Kr	cm <sup>3</sup>	% (F+P+G)	Xe:Kr	cm <sup>3</sup>	% (F+P+G)	Xe:Kr	cm <sup>3</sup>	Xe:Kr
1	53,50	72,2	9,0	14,76	19,9	5,9	5,87	7,9	8,0	74,13	8,1
3	78,50	79,7	6,8	13,09	13,3	6,3	6,87	7,0	10,0	98,46	6,9
5	62,46	73,0	5,7	17,86	20,9	5,6	5,26	6,1	9,2	85,58	5,8
6	75,35	75,7	6,7	15,39	15,5	6,2	8,84	8,8	9,8	99,58	6,8
7	71,15	77,8	8,6	15,11	16,5	6,2	5,24	5,7	8,6	91,50	8,1
9	72,20	74,3	6,7	19,78	20,3	7,6	5,28	5,4	9,6	97,26	7,0

Tabelle 2.2 Poren- und Gitterspaltgasgehalt in verschiedenen axialen Positionen

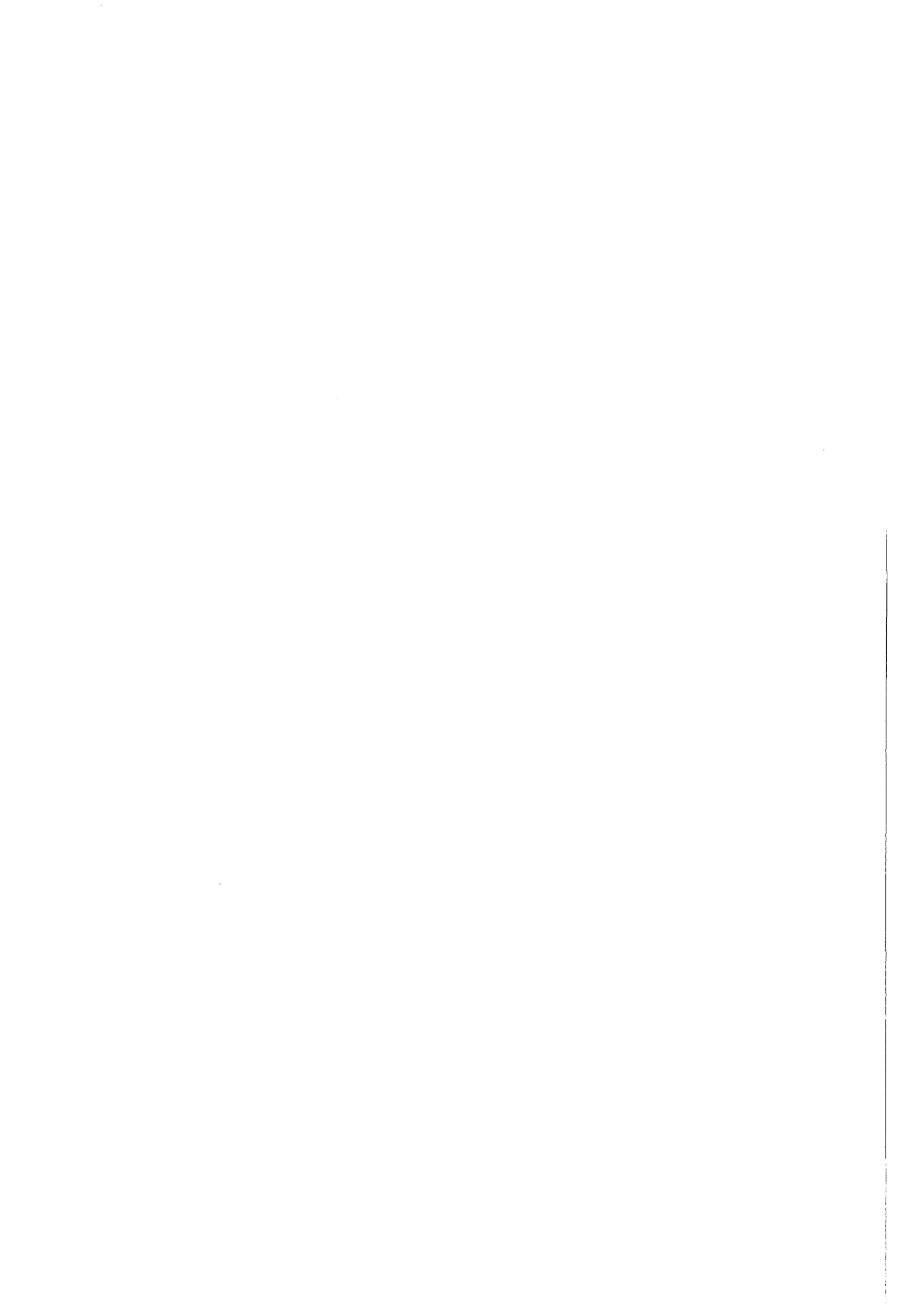
	Spaltgasgehalt, cm <sup>3</sup> /g Brennstoff					
	Stab 1	Stab 3	Stab 5	Stab 6	Stab 7	Stab 9
<b>Porenspaltgas</b>						
oben	0,122	0,059	0,156	0,077	0,155	0,120
Mitte	0,209	0,203	0,224	0,203	0,178	0,303
unten	0,197	0,170	0,180	0,215	0,141	0,213
<b>Gitterspaltgas</b>						
oben	0,052	0,033	0,040	0,076	0,048	0,054
Mitte	0,086	0,093	0,051	0,112	0,045	0,034
unten	0,056	0,104	0,074	0,102	0,076	0,067



### 3. Radiale Riss- und Porenvolumenverteilungen

---

H. Hoffmann



### 3.1 Einleitung

In den ersten Bestrahlungsstunden bilden sich im Brennstoff meist Linsporen aus, die zum Brennstoffzentrum wandern und dort den Zentralkanal bilden. Es wurde abgeschätzt, daß der dominierende Beitrag zur Wanderungsgeschwindigkeit durch den Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus verursacht wird [3.1]. Dieses Wanderungsmodell erwies sich zur Beschreibung der Porenwanderung kurzzeitig bestrahlter Brennstoffproben als brauchbar: ein Vergleich zwischen errechneten und gemessenen Porositätsverteilungen gab gute Übereinstimmung [3.2]. Für diesen Vergleich wurde die Wärmeübergangszahl zwischen Brennstoff und Hülle als Fitting-Parameter behandelt.

Beim Anfahren des Reaktors reißt der Brennstoff vollständig auf. Während des Betriebes kann ein Teil des Rißvolumens durch Bildung von Linsporen ausheilen. In der äußeren "kälteren" Zone hingegen verbleiben keilförmige Risse, die nicht ausheilen und auch dem schwellenden Brennstoff nicht zur Verfügung stehen.

Anhand des Bestrahlungsexperimentes Mol-7A soll untersucht werden, ob eine Porositätsverteilung nach ca. 4 % Abbrand ebenfalls über die Wanderung der Sinterporen ermittelt werden kann, obwohl sich gegenüber der oben zitierten Kurzzeitbestrahlung folgende gravierende Unterschiede ergeben:

- Schneller Fluß, da Bestrahlung unter Cd-Abschirmung
- Schwellen des Brennstoffes, verursacht durch feste und gasförmige Spaltprodukte
- Zyklischer Bestrahlungsablauf, verbunden mit einem zyklischen Aufreißen des Brennstoffes und einem teilweisen Ausheilen der Risse während des Betriebes.

Es soll geprüft werden, ob die Rißvolumenverteilungen bei zyklischer Bestrahlungsgeschichte rechnerisch verifiziert werden können. Eine mit diesen Untersuchungen verknüpfte Leervolumenbilanz soll Aussagen über evtl. axiale Leervolumenverteilungen liefern.

### 3.2 Messungen der radialen Riß- und Porenvolumenverteilungen

Sowohl die Riß- als auch die Porenvolumenverteilungen wurden auf fotografischem Wege gefunden[3.3]:

- Die Bestimmung der radialen Porositätsverteilung erfolgte durch elektronische Auswertung von Schliffbildern nichtgerissener Brennstoffbereiche bezüglich des Porengehaltes (die Vergrößerung der Einzelaufnahmen betrug das 200-fache).
- Das Rißvolumen wurde aus Querschnittsaufnahmen in ca. 75-facher Vergrößerung durch Ausmessen der Schnittlinien der Risse mit äquidistanten konzentrischen Kreisen gewonnen.

Abbildung 3.1 gibt eine typische Verteilung des Riß- und Porenvolumens wieder. Beide Verteilungen sind deutlich voneinander verschieden:

- Die Rißvolumenverteilung zeigt für alle Querschnitte einen ähnlichen Kurvenverlauf. Von außen nach innen findet zuerst ein leichter Anstieg des Rißvolumens, dann ein Abfall und Erreichen eines Minimums statt. Zum Zentralkanal hin steigt das Rißvolumen wieder stetig an. Qualitativ kann dies durch Addition zweier verschiedener Rißtypen verstanden werden: Im Bereich der Stengelkornzone erstrecken sich reine Abkühlungsrisse und in der "kalten" Außenzone existieren keilförmige Außenrisse.
- Für die Porenvolumenverteilung existiert bei niedriger Stabileistung noch eine Außenzone mit ursprünglicher Porosität. Mit zunehmender Temperatur erfolgt eine Verdichtung mit dem Maximum im Bereich der gerichteten Kornwachstumszone und ein erneuter Anstieg des Porenvolumens zum Zentralkanal hin. Bei größerer Stabileistung, dies ist aus den Abb. 3.10, 3.11 und 3.13 zu entnehmen, wurde sogar der ursprüngliche Porengehalt in der Außenzone abgetragen.

Diese Verteilungen bilden die Grundlage jeweils für die Leervolumenbilanz, wie auch für den Vergleich mit der Theorie. Der Fülle des Stoffes wegen wird in Abb. 3.1 nur eine typische Verteilung wiedergegeben; für die übrigen

Stabquerschnitte werden die einzelnen Verteilungen direkt mit den theoretischen Ergebnissen verglichen (Abb. 3.2 bis 3.7 und 3.9 bis 3.14).

Vergleicht man die zum gleichen Querschnitt gehörende Poren- und Rißvolumenverteilung miteinander, so findet man, daß das Minimum der Porenvolumenverteilung mit dem Wendepunkt der Rißvolumenverteilung übereinstimmt.

### 3.3 Berechnung der Leervolumenverteilung

Sowohl die Verteilung des Rißvolumens als auch die Verteilung des Porenvolumens wird mit dem Rechenprogramm SATURN 1 [3.4] ermittelt.

#### 3.3.1 Rißvolumen

Beim Überschreiten von Rißspannungen infolge thermischer Zyklierung reißt der Brennstoff auf. Die Rißausbreitung dürfte beim Aufheizen von außen nach innen und beim Abkühlen von innen nach außen erfolgen. Das Rechenprogramm enthält ein thermisches und ein auf der Tangentialspannung basierendes Aufreißkriterium: Überschreitet die Tangentialspannung am Außen- bzw. Innenrand des Brennstoffes einen bestimmten Maximalwert ( $30 \text{ kp/mm}^2$ ) bzw. überschreitet die Änderung des Temperaturgradienten pro Zeiteinheit einen Grenzwert, und bleibt gleichzeitig die mittlere Brennstoff-Temperatur unterhalb einer kritischen Temperatur, so reißt der Brennstoff auf. Das Rißvolumen selbst wird durch Vergleich der Brennstoff-Ringelementvolumina vor und nach der thermischen Ausdehnung berechnet:

$$dF' - dF'_{\text{Ri\ss}} = (dF - dF_{\text{Ri\ss}}) \cdot \frac{(1 + \alpha'(T' - T_0))^2}{(1 + \alpha(T - T_0))^2}$$

$dF, dF'$  = Ringelementfläche vor und nach der thermischen Ausdehnung

$dF'_{\text{Ri\ss}}, dF_{\text{Ri\ss}}$  = Rißfläche im Ringelement vor und nach der thermischen Ausdehnung

$\alpha', \alpha$  = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient

Nach dem Aufreißen heilen die Risse durch Bildung von Linsenporen teilweise bis zu einer Grenztemperatur wieder aus. Diese Grenztemperatur  $T_{Gr}$  wird im Programm als Parameter betrachtet. Das Rißvolumen wird für  $T > T_{Gr}$  als Porenvolumen betrachtet und unterliegt wie dieses der Geschwindigkeitsrelation von Nichols (siehe unten).

### 3.3.2 Porenvolumen

Für die Wanderung der Sinterporen wird die von Nichols [3.5] aufgestellte Geschwindigkeitsrelation benutzt:

$$v \left( \frac{\text{mm}}{\text{h}} \right) \approx \frac{2 \cdot 10^{13}}{P_{\text{tot}}} \cdot \frac{1}{T^{3/2}} \cdot \exp(-71700/RT) \cdot (dT/dr)$$

$T$  [°K] Brennstofftemperatur

$P_{\text{tot}}$  [atm] totaler Druck in der Pore (=1 atm)

$dT/dr$  [°K/cm] Temperaturgradient

Sie beschreibt die Wanderung nach dem Verdampfungs-Kondensations-Modell. Im Zeitintervall  $dt$  wandert vom  $n$ -ten Ringelement zum nächstheißeren ( $n-1$ )-ten Ringelement ein Porenanteil  $\Delta P_n$ :

$$\Delta P_n = P_n(t) \cdot \frac{v_n \cdot dt}{dr_n}$$

und vom nächstkälteren ( $n+1$ )-ten zum  $n$ -ten Ringelement ein Porenanteil  $\Delta P_{n+1}$ :

$$\Delta P_{n+1} = P_{n+1}(t) \cdot \frac{v_{n+1} \cdot dt}{dr_{n+1}} \cdot \frac{(1 + \alpha_n (T_n - T_o))^3}{(1 + \alpha_{n+1} (T_{n+1} - T_o))^3}$$

so daß sich im  $n$ -ten Ringelement die verbleibende Porosität  $P_n^*$  zu

$$P_n^* = P_n - \Delta P_n + \Delta P_{n+1}$$

errechnet, wobei

$P_n, P_{n+1}$	ursprüngl. Porosität	} des n-ten bzw. (n+1)-ten Ringelements
$dr_n, dr_{n+1}$	Dicke	
$\Delta P_n, \Delta P_{n+1}$	Anteil der wandernden Porosität	
$\alpha_n, \alpha_{n+1}$	therm. Ausdehnungskoeff.	

Übersteigt die Porosität im innersten Ringelement einen Maximalwert (80 %), so wird das Ringelement als Leervolumen, d.h. als Zentralkanal, definiert. Ebenso wird dem Programm eine Minimalporosität eingegeben, die dem experimentellen Befund entnommen wurde ( $P_{\min} = 0,02$ ).

Mit zunehmendem Abbrand bilden sich Spaltgase, die zur Volumenvergrößerung des Brennstoffes und damit unter Voraussetzung der Massenkonstanz zur lokalen Porositätszunahme führen [3.6] :

$$P' = 1 - (1-P) \frac{1}{1+\beta \cdot \Delta t}$$

- P = ursprüngl. Porosität
- P' = durch Gasschwellen vergrößerte Porosität
- $\beta [1/h]$  = Gasschwellengeschwindigkeit
- $\Delta t$  = Zeitintervall

P' unterliegt ebenfalls der Nichols'schen Geschwindigkeitsrelation. Die Gasschwellung in axialer Richtung wurde vernachlässigt, dieser Anteil wurde dem in radialer und tangentialer Richtung zugeschlagen. Dieses sog. "Gasschwellen" wurde nur im Bereich der Stengelkornzone berücksichtigt (siehe Eingabedaten unter 3.3.3 ). Das Ringelementvolumen nimmt demnach bei Blasen volumenzunahme nur in radialer Richtung zu. Bei der Blasenfreigabe zum Zentralkanal tritt eine Volumenkontraktion an der dem Zentralkanal zugewandten Seite des Ringelementvolumens ein. Dies führt zu einer Verlagerung des Brennstoffes in Richtung Hülle, damit verbunden zu einer Abnahme des radialen Spaltes und einer Zunahme des Zentralkanalradius. Diese

Verlagerung kommt zum Stillstand, wenn der Brennstoff mit der Hülle in Kontakt tritt. Die Gasschwellung führt dann zu einem "pulsierenden" Brennstoff: Die lokale Porositätszunahme in der Stengelkornzone, durch die Wanderungsgeschwindigkeit begrenzt, führt zur Verkleinerung und die Blasenfreigabe zur Vergrößerung des Zentralkanals. Über die Zeit gemittelt ändert sich letzterer nicht; die Spaltgasfreigabe führt zur Druckzunahme des Gases im Zentralkanal und im Plenum.

### 3.3.3 Eingabedaten

Die Nachbestrahlungsuntersuchungen zeigen für die äußeren Stäbe des Stabbündels eine durchgehende exzentrische Verlagerung des Zentralkanals (infolge Leistungsdichteabsenkung) über die gesamte Stabachse (bis zu 0,2 mm). Diese Stäbe eignen sich nur bedingt für die Leervolumenanalyse, da die Strukturzonen in verschiedenen radialen Richtungen unterschiedlich ausgebildet sind. Der zentrale Stab (Stab Nr. 1) zeigt eine vernachlässigbare Leistungsdichteabsenkung und damit keine Zentralkanalverschiebung. Das Hauptgewicht der Arbeit liegt demnach auf der Untersuchung des Stabes Nr. 1.

Da die Stäbe kein konstantes axiales Leistungsprofil zeigten, wurde die Leervolumenanalyse an Stab Nr. 1 in vier und an Stab Nr. 3 in drei verschiedenen Stabhöhen durchgeführt. In Tab. 3.1 sind für diese Stabquerschnitte die entsprechenden Auslegungs- und Bestrahlungsdaten angegeben [3.7]. Die Rechnungen wurden für einen schnellen Fluß ohne Flußabsenkung durchgeführt. Für die dargestellten Ergebnisse wurde kein zyklisches Betriebsverhalten berücksichtigt. Die Wärmeleitfähigkeit des stöchiometrischen  $U_{0,8}Pu_{0,2}O_{2,0}$ -Brennstoffes wurde nach [3.8] zu

$$\lambda = (1-p^{2/3}) \frac{1 - 0,274 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,25 \cdot 10^{-13} T^4}{10,8 + 0,0235 \cdot \theta}$$
$$\theta = \begin{cases} T & \text{für } T < 2050^\circ\text{C} \\ 2050^\circ\text{C} & \text{für } T \geq 2050^\circ\text{C} \end{cases}$$

gesetzt. Die Wärmeübergangszahl zwischen Brennstoff und Hülle wurde als Parameter behandelt. Für  $h_{\text{gap}} = 0,6 \text{ W/cm}^2\text{ }^\circ\text{C}$  ergab sich für alle Brennstababschnitte die beste Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung.



Die Ausgangsporosität war 11,8 % und die Hülle hatte folgende Ausgangsgeometrie:  $r_{Hi} = 2,62$  mm und  $r_{Ha} = 3,00$  mm. Die Bestrahlungszeit betrug 3335 h.

Die Schwellgeschwindigkeit  $\beta$  wurde aus extrapolierten Schwellraten von Chubb et al. [3.9] errechnet. Die Schwellgeschwindigkeit wird als

T [°C]	Gasschwellrate [%/10 <sup>20</sup> Sp/cm <sup>3</sup> ]	S(T) [ $\frac{\text{cm}^3}{\text{Wh}}$ ]
1700	0,1	$1,0 \cdot 10^{-9}$
2000	9	$1,0 \cdot 10^{-7}$
2500	35	$3,5 \cdot 10^{-7}$
3000	60	$7,0 \cdot 10^{-7}$

$\beta/q = S(T)$  in tabellarischer Form dem Programm eingegeben ( $q =$  Leistungsdichte in  $\text{W/cm}^3$ ). Im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen von Dollins et al. [3.10] wurden die Schwellraten für  $T < 1700^\circ\text{C}$  vernachlässigt, da im Experiment kein Porositätsanstieg in der Randzone gemessen wurde.

### 3.4 Aufstellen einer Leervolumenbilanz

Die gemessenen radialen Leervolumenverteilungen erlauben die Durchführung einer genauen Leervolumenbilanz, d.h. den Vergleich zwischen ursprünglich eingesetztem und nach der Bestrahlung vorhandenem Leervolumen. Zu diesem Zweck wurden die Treppenkurven in 6 bis 7 Abschnitte eingeteilt und ein volumetrisch gemitteltes Leervolumen im Brennstoff errechnet:

$$V_{\text{leer}}^i = \pi (r_{i+1}^2 - r_i^2) \cdot h \cdot P$$

$$\bar{V}_{\text{leer}} = \frac{\sum V_{\text{leer}}^i}{\pi (r_a^2 - r_z^2) h}$$

$r_i, r_{i+1}$  = Radien des i-ten Ringelements

$r_a, r_z$  = Außen- und Zentralkanalradius

$h$  wurde willkürlich zu 10 mm gesetzt.

Tabelle 3.2 enthält diese Werte nebst denen für den Zentralkanal und den diametralen Spalt. Als Ausgangsporosität wurde die Sinterporosität der Tabletten angesetzt.

### 3.5 Diskussion der Ergebnisse

#### 3.5.1 Rißvolumen

In den Abb. 3.2 bis 3.7 werden die errechneten mit den gemessenen Rißvolumenverteilungen verglichen. Für den Querschnitt Mol 7A-3-5, der zu viele Ausbrüche zeigt, wurde kein Vergleich angestellt. Zwischen den experimentellen und errechneten Verteilungen besteht in der Tendenz recht gute Übereinstimmung: Sowohl die Absolutwerte für die Außenrißvolumina als auch die Rißtiefen der äußeren keilförmigen Risse (Definition siehe unten) stimmen innerhalb der Meßgenauigkeiten miteinander überein. Die Minima der Kurven stimmen nicht überein und der weitere Anstieg zum Zentralkanal differiert in den Absolutwerten. Erwähnenswert ist, daß auch experimentell von außen nach innen ein kleiner Rißvolumenanstieg ermittelt wurde, der zwar innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, dessen Tendenz aber offensichtlich vorhanden ist.

In Abb. 3.8 wurden die Werte ( $r_a - R$ ) als Funktion der Stableistung aufgetragen ( $r_a$  = Brennstoffaußenradius,  $R$  = Rißtiefe). Die errechneten Werte wurden als Tangentenschnittpunkte der Kurvenäste gewonnen; als experimenteller Vergleichswert wurde der Wendepunkt der durch die Treppenkurve hindurchgelegten Ersatzkurve herangezogen; hierdurch war eine optimale Übereinstimmung gewährleistet.

Für die aufgetragenen Ausheilradien ( $r_a - R$ ) ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit der Stableistung. Die thermische Analyse ergibt für diesen Radius am Ende der Bestrahlungszeit eine mittlere Temperatur von ca. 1750°C. Hierbei muß allerdings beachtet werden, daß zur Berechnung der Riß- und Porenvolumenverteilung ein Temperaturprofil zugrundegelegt wurde, welches durch

$$h_{\text{gap}} = 0,6 \text{ W/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C fixiert war.}$$

Für die Zentralkanalausbildung wurde Porenwanderung und Gasschwellung des Brennstoffs angenommen. Gegenüber der reinen Porenwanderung wurde der Zentralkanalradius größer errechnet (siehe Abb. 3.9 - 3.14), da das radiale Spaltvolumen zusätzlich über die Gasschwellung zum Zentralkanal transportiert wurde. Die Diskrepanz zwischen den errechneten und gemessenen Zentralkanalradien wurde dadurch nicht aufgehoben, sie kann nur durch axiale Materialtransporte im Bereich des Zentralkanals gedeutet werden. Durch die Verlagerung des Brennstoffes nach außen nahmen die Absolutwerte des Außenrißvolumens gegenüber denen bei reiner Porenwanderung um bis zu 25 % zu. Dieser Geometrieeffekt kam zum Stillstand, als der Brennstoff die Hülle erreichte.

Das Gesamtrißvolumen nach der Bestrahlung ist stets kleiner als das radiale Spaltvolumen vor der Bestrahlung. Rißausheilung und Spaltgasschwellung sind die Gründe dafür. Das Zentralkanalvolumen enthält außer dem transportierten Porenvolumen das um das Rißvolumen verminderte ursprüngliche Spaltvolumen.

Das Rißvolumen der keilförmigen Außenrisse läßt sich nicht allein über Temperaturänderungen, die über Rißspannungen zu zusätzlichen Rißvolumina führen, errechnen; die Spaltgasschwellung im Bereich der Stengelkornzone steuert einen maßgeblichen Anteil bei (durch die Verlagerung des Brennstoffs nach außen).

### 3.5.2 Porenvolumen

In den Abb. 3.9 - 3.14 sind den experimentellen Porenverteilungen die errechneten gegenübergestellt. Die gestrichelten Kurven wurden unter der Annahme reiner Porenwanderung errechnet. Sie zeigen an, daß in der sehr langen Bestrahlungszeit (3335 h) das gesamte Porenvolumen (bis auf die vorgegebene Minimalporosität von 2 %) aus dem inneren Brennstoffbereich zum Zentralkanal transportiert wurde. Dies steht im Gegensatz zum experimentellen Ergebnis, welches einen Porositätsanstieg zum Zentralkanal wiedergibt. Die Diskrepanz wird verringert durch die Berücksichtigung des Gasschwellens (durchgezogene Kurven). Dieses verursacht einen lokalen

Porositätsanstieg in der Stengelkornzone, der durch den Transport der neu gebildeten Porosität zum Zentralkanal begrenzt wird. Die noch bestehende Diskrepanz läßt sich durch die Vernachlässigung des Druckanstiegs im Porenvolumen erklären. Die Nichols-Formel wird unter der Annahme  $p_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$  auch auf die Spaltgasblasen angewandt, welches aber der Realität nicht entspricht.

Diskrepanzen bestehen auch in der Außenzone und im Bereich des Zentralkanals. In den Abb. 3.10 und 3.11 ist sogar die Ursprungsporosität in der Randzone vermindert. Testrechnungen mit maximalen Eingabedaten ( $T'_{\text{Ha}} = T_{\text{Ha}} \cdot 1,2; \chi' = \chi \cdot 1,1$ ) ergaben noch ausgeprägte Randzonen mit Ursprungsporosität. Die Abweichungen zum Experiment lassen sich durch eine negative Schwellrate von 0,6 bis 0,9 Vol.-% /% Abbrand erklären. Hierbei wurde angenommen, daß die negative Schwellrate nicht nur für das Volumen gilt, in dem sie sichtbar wird, sondern für die gesamte kalte Außenzone ( $r_a$  bis  $r_a - R$ ) [3.11]. Als Ursachen für die Porositätsverminderung kommen in Frage:

- (a) Strahlungsinduziertes Nachsintern des Brennstoffes
- (b) Kriechen des schwellenden Brennstoffs in die Randporosität.

Ein Wichten der beiden Beiträge ist nicht möglich, da erstens die Nachbestrahlungsuntersuchungen zu widersprüchlichen Aussagen führen und zweitens die theoretischen Ansätze nur ein Anpassen an das Experiment erlauben: Stab Nr. 1 zeigt gegenüber Stab Nr. 3 in der Tendenz gegenläufige Hüllaufweitungen [3.7], so daß die Zuordnung eines maximalen Brennstoffschwelldruckes zu einem bestimmten Brennstababschnitt nicht möglich ist (Hüllaufweitung durch Hüllmaterialschwellen wird infolge niedriger Neutronendosen ausgeschlossen). Will man die Porositätserniedrigung nur über Phänomen (b) erklären, so müßte in Stabmitte der höchste Schwelldruck geherrscht haben. Da dort die höchste Stableistung herrschte, steht dies aber mit den theoretischen Erwartungen im Widerspruch [3.12].

Aßmann und Stehle [3.13] entwickelten eine Verdichtungsrelation für strahlungsbedingtes Nachsintern. Da die Eingabedaten nicht bekannt sind, läßt sich dieser Formalismus nur zur qualitativen Beschreibung bzw. zum Anpassen an das Experiment heranziehen. Für große Poren ( $r > 10^{-4}$  cm) läßt sich nach [3.13] die Verdichtung wie folgt ansetzen:

$$P = P_0 \left( 1 - \frac{\eta \cdot \omega \cdot \lambda \cdot F}{3 r_0} \cdot t \right)^3$$

wobei  $\eta$  = Bruchteil der zur Verdichtung beitragenden  
Leerstellen

$\omega$  = Bruchteil des Porenvolumens, welches pro  
Spaltfragmenttreffer dispergiert wird

$\lambda$  = Länge der Spaltfragmentbahn

F = Spaltrate

$r_0$  = mittlerer Porenradius

t = Bestrahlungszeit

Faßt man  $\eta$  als Parameter auf und variiert ihn gemäß der über SATURN errechneten Ringdicke mit Ursprungsporosität, so ließe sich die beobachtete Verdichtung mit obiger Relation anpassen. Mit abnehmender Ringdicke gelangen anteilmäßig mehr diffundierende Leerstellen in den Einzugsbereich der Porenwanderung. Dies führt dann bei kleiner Ringdicke zur Verdichtung der Außenzone.

In allen Abbildungen stimmt der errechnete Zentralkanalradius nicht mit dem gemessenen überein. Diese Diskrepanz läßt sich nur unter Einbeziehung einer Leervolumenbilanz deuten. Abb.3.16 zeigt für die mittleren Brennstababschnitte eine Leervolumenzunahme und für die unteren eine Leervolumenabnahme während der Bestrahlung. Im Bereich des Zentralkanals dürften über den Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus axiale Materialtransporte stattgefunden haben. Ausgehend vom Fick'schen Gesetz der Diffusion und der Annahme, daß der Zentralkanal ein geschlossenes System darstellt, in dem evt. auftretende Konvektionsströme vernachlässigt werden, lassen sich molare Verdampfungsströme J an den heißesten Stellen des Zentralkanals berechnen:

$$J = - D \cdot \frac{1}{R^2 T^3} \cdot p \cdot \Delta H \cdot \frac{dT}{dl}$$

wobei  $D$  = Diffusionskoeffizient  
 $p$  = Dampfdruck der verdampfenden Spezies  
( $UO_2$ ,  $UO_3$ ,  $PuO$  ...)  
 $\Delta H$  = molare Verdampfungsenthalpie  
 $\frac{dT}{dl}$  = axialer Temp.-Gradient im Zentralkanal

Diese Materialströme führen an den heißen Stellen des Zentralkanals zu einer Vergrößerung und an den kälteren (das ist im unteren Stababschnitt) zu einer Verkleinerung desselben (siehe Abb. 3.10 bis 3.14). Hierdurch findet ein Temperatenausgleich statt, der in 1. Näherung beendet ist, wenn sich die Zentralkanaloberfläche entlang einer Isothermen ausgebildet hat. Mit obiger Relation wurde die Zeit, die hierzu nötig ist, zu 2 bis 3 Tagen abgeschätzt.

### 3.5.3 Parameterstudien

Die Wärmeübergangszahl zwischen Brennstoff und Hülle wurde so gewählt, daß die errechneten und gemessenen Porositätsverteilungen in der Außenzone übereinstimmen. Für alle Brennstababschnitte wurde mit  $h_{gap} = 0,6 \text{ W/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$  die beste Übereinstimmung erzielt.

Bei der Berechnung der Porositätsverteilung über reine Porenwanderung ergaben sich auch am Ende der Bestrahlungszeit Restspalte von 25 - 37  $\mu\text{m}$ ; diese wurden der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Nachbestrahlungsuntersuchungen hingegen deuten auf ein Wechselwirken zwischen Hülle und Brennstoff. Die Berücksichtigung der Gasschwellraten läßt den Brennstoff aufblähen und in Kontakt mit der Hülle treten. Die Porositätsverteilungen ändern sich, wie in den Abb. 3.9 - 3.14 dargestellt.

Testberechnungen ergaben, daß die Porositätsverteilungen von der Zahl der Bestrahlungszyklen unabhängig sind. Auch erwies sich der Einfluß auf das Rißverhalten von untergeordneter Bedeutung. Solange der radiale Spalt noch nicht geschlossen war, wuchs das errechnete Rißvolumen mit zunehmender Zyklenzahl und fortschreitender Gasschwellrate an, da hierbei der Brennstoff

immer weiter zur Hülle geschoben wurde. Bei Erreichen der Hülle änderte sich das Rißvolumen, auch bei steigender Zyklenzahl, nicht mehr.

#### 3.5.4 Leervolumenbilanz

Das in Tab. 3.2 angegebene gemessene Zentralkanalvolumen erweist sich als linear von der Stableistung abhängig (siehe Abb. 3.15). Als Fehlerbreiten wurden  $\pm 5\%$  für die Stableistungen und  $\pm 3\%$  für das Zentralkanalvolumen angenommen. In Abb. 3.16 wurden die Leervolumina vor und nach der Bestrahlung über der Brennstoffsäulenlänge aufgetragen. Die ursprünglichen Leervolumina liegen innerhalb eines horizontalen, die nach der Bestrahlung gemessenen innerhalb eines konvex gekrümmten Streubandes. Zusätzlich sind die Stableistungen, die Hüllaußentemperaturen und die mit diesen Werten errechneten Zentraltemperaturen aufgetragen. Letztere gelten für die über die Porenwanderung errechneten Zentralkanalradien, die nicht immer mit den gemessenen übereinstimmen. Sie spiegeln die Temperaturverteilung im Zentralkanal wieder, bevor sich dessen Rand entlang einer Isothermen ausgebildet hat. Die Leervolumenverteilung scheint eine lineare Funktion dieser Zentraltemperatur zu sein, welches wiederum auf den Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus im Bereich des Zentralkanals deutet.

Das Leervolumen nimmt im Mittel für Stableistungen  $> ca. 420 \text{ W/cm}$  zu. Eine Verdichtung im unteren Brennstabbereich, verursacht durch das Gewicht der Brennstoffsäule, dürfte hier keine Rolle spielen. Das Gewicht verursacht bei freistehendem Brennstoff einen Druck von ca.  $0,42 \text{ kp/cm}^2$ ; merkliche Kriechgeschwindigkeiten treten erst im Bereich von  $1 \text{ kp/mm}^2$  auf.

Aus der Leervolumenbilanz kann man auf eine Verlängerung der Brennstoffsäulen schließen. Extrapolationen liefern für beide Stäbe eine Verlängerung von ca.  $6,25 \text{ mm}$ . Gemessen wurden für Stab Nr. 1 eine Verlängerung von  $1,69 \text{ mm}$  und für Stab Nr. 3 eine von ca.  $4,94 \text{ mm}$  [3.7]. Aus dieser Diskrepanz kann man

Rückschlüsse auf die Genauigkeit des angewandten Verfahrens ziehen: Die Abweichungen betragen maximal 0,9 %, bezogen auf die Gesamtbrennstoffsäulenlänge von 500 mm, und maximal 5 %, bezogen auf das Gesamtleervolumen im 10 mm hohen Brennstababschnitt. Außerhalb dieser Unsicherheit sollte eine durch Spaltproduktschwellen hervorgerufene Verlängerung sein. Die Schwellrate verursacht durch "kondensierte" Spaltprodukte (feste Spaltprodukte und Spaltgase in sehr kleinen Blasen) wurde experimentell zu ca. 0,8 Vol.-%/Abbrand [3.14] und rechnerisch zu 0,87 %/Abbrand [3.15, 3.16] gewonnen. Im Bereich der Stengelkornzone reduziert sich diese Schwellrate auf den Anteil, der durch feste Spaltprodukte hervorgerufen wird. Berücksichtigt man diese Rate für den gesamten Brennstoff (0,5 %/Abbrand nach [3.17]), so ergibt sich bei ca. 4 % Abbrand eine axiale Verlängerung der Brennstoffsäulenlänge von ca. 10 mm (Es wurde  $\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta V}{V}$  gesetzt, da sich nach Abb. 3.16 der Brennstoff im Stabquerschnitt im Mittel verringerte). Das Fehlen dieser Verlängerung kann entweder durch eine um den Faktor 10 erniedrigte Schwellrate erklärt werden (was unwahrscheinlich ist) oder durch Verdampfen von Brennstoff und Spaltprodukten aus dem Bereich der Brennstoffsäule. Anreicherungen von Cs-134 im Bereich der Brutstoffzone und im Sinterstahlfilter, sowie Anreicherungen von Cs-137 im radialen Spalt am oberen und unteren Ende der Brennstoffsäule (diese gehen bei der Schliffpräparation verloren und täuschen Leervolumen vor) scheinen dies zu bestätigen. Dagegen liegen keine Anzeichen für Kondensation von (U,Pu)O<sub>2</sub> im Bereich der Brutstoffsäule vor.

### 3.6 Schlußfolgerungen

Bezugnehmend auf die Aufgabenstellung können aus den experimentellen Ergebnissen und dem Vergleich mit der Theorie folgende Feststellungen getroffen werden:

- Bestrahlungen im schnellen Fluß rufen bezüglich der Porenwanderung und Rißbildung keine systematischen Unterschiede gegenüber solchen im thermischen Fluß hervor. Infolge der konstanten Leistungsdichteverteilung über den Brennstoffradius wird lediglich die Zentraltemperatur (und damit das Temperaturprofil) erhöht, welches zu einem schnelleren Ablauf der Leervolumenumverteilung führt.



- Ein Einfluß auf die Riß- und Porenvolumenverteilung durch den zyklischen Bestrahlungsablauf wurde nicht festgestellt.
- Infolge thermischer Zyklierung reißt der Brennstoff beim Überschreiten von Rißspannungen auf. Mit zunehmender Bestrahlungszeit heilen die Risse (z.B. durch Bildung von Linsenporen) z.T. aus. Die Spaltgasschwellung der inneren Brennstoffzone ( $T > 1700^{\circ}\text{C}$ ) trägt zum Aussenrißvolumen einen zusätzlichen Anteil bei. Die gemessenen Rißvolumenverteilungen lassen sich mit Einschränkung verifizieren. Zwischen der Rißtiefe der äußeren keilförmigen Risse und der Stableistung besteht ein linearer Zusammenhang. Die Rißausheiltemperatur wurde zu ca.  $1750^{\circ}\text{C}$  ermittelt.
- Die Porositätsverteilung, errechnet über die Wanderung der Sinterporen, beschreibt den wahren Verlauf nur teilweise richtig. Die Berücksichtigung der Gasschwellung im Bereich der Stengelkornzone verminderte die Diskrepanz in diesem Bereich.
- Für Stableistungen  $\geq$  ca.  $420 \text{ W/cm}$  ist der gemessene Zentralkanal größer als über die Porenwanderung vertretbar. Die Diskrepanz kann durch axiale Materialtransporte im Bereich des Zentralkanals erklärt werden.
- Die Gesamtleervolumenverteilung nach der Bestrahlung scheint eine Funktion der errechneten Zentraltemperatur zu sein. Dies deutet ebenfalls auf Verdampfung-Kondensation im Bereich des Zentralkanals.
- Aus der Leervolumenbilanz wurde auf eine Verlängerung der Brennstoffsäulenlänge von ca.  $6,25 \text{ mm}$  geschlossen. Volumenschwellung durch feste Spaltprodukte sollte zu einer weiteren Verlängerung von ca.  $10 \text{ mm}$  führen. Die gemessene Verlängerung betrug für Stab Nr. 1  $1,69 \text{ mm}$  und für Stab Nr. 3  $4,94 \text{ mm}$ . Eine Deutung dieser Abweichungen ist möglich durch die Annahme geringerer Schwellraten als üblich oder einer Verdampfung von Brennstoff und/oder von Spaltprodukten aus dem Bereich der Brennstoffsäule.
- Die Verdichtung in der Randzone kann durch strahlungsinduziertes Nachsintern erklärt werden; auch ein Kriechen des Brennstoffes in die Randporosität ist möglich.

Literatur

- [ 3.1 ] H. Hoffmann  
Die Wanderung der Herstellungsporen  
Beitrag in KFK-1400 (1971) 161-176
- [ 3.2 ] H. Hoffmann, W. Hellriegel  
Radiale Porenverteilung kurzzeitig bestrahlter  
Brennstab-Prüflinge  
Atomwirtschaft- Atomtechnik 17 (1972) 317-18
- [ 3.3 ] H. Hoffmann, W. Hellriegel, K. Spieler  
Radiale Porenverteilung im bestrahlten Brennstoff  
Tagungsbericht, Reaktortagung Bonn (1971) 574-577
- [ 3.4 ] F. Depisch, H. Elbel, H. Kämpf  
Die Behandlung des mechanischen und thermischen  
Verhaltens von Brennstäben in SATURN 1  
KFK-1477 (1971)
- [ 3.5 ] F. A. Nichols  
Behaviour of Gaseous Fission Products in Oxide  
Fuel Elements  
WAPD-TM-570 (1966)
- [ 3.6 ] H. Kämpf, H. Elbel, F. Depisch  
Das Rechenprogramm SATURN 1a für Brennstäbe  
KFK-1575 (1972)
- [ 3.7 ] K. Kummerer, D. Geithoff, P. Weimar  
Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung des  
 $UO_2$ - $PuO_2$ -Brennstab-Bündels Mol-7A  
KFK-1522 (1972)
- [ 3.8 ] H. E. Schmidt  
Die Wärmeleitfähigkeit unbestrahlter keramischer  
Kernbrennstoffe  
Beitrag in KFK-1400 (1971) 227-245

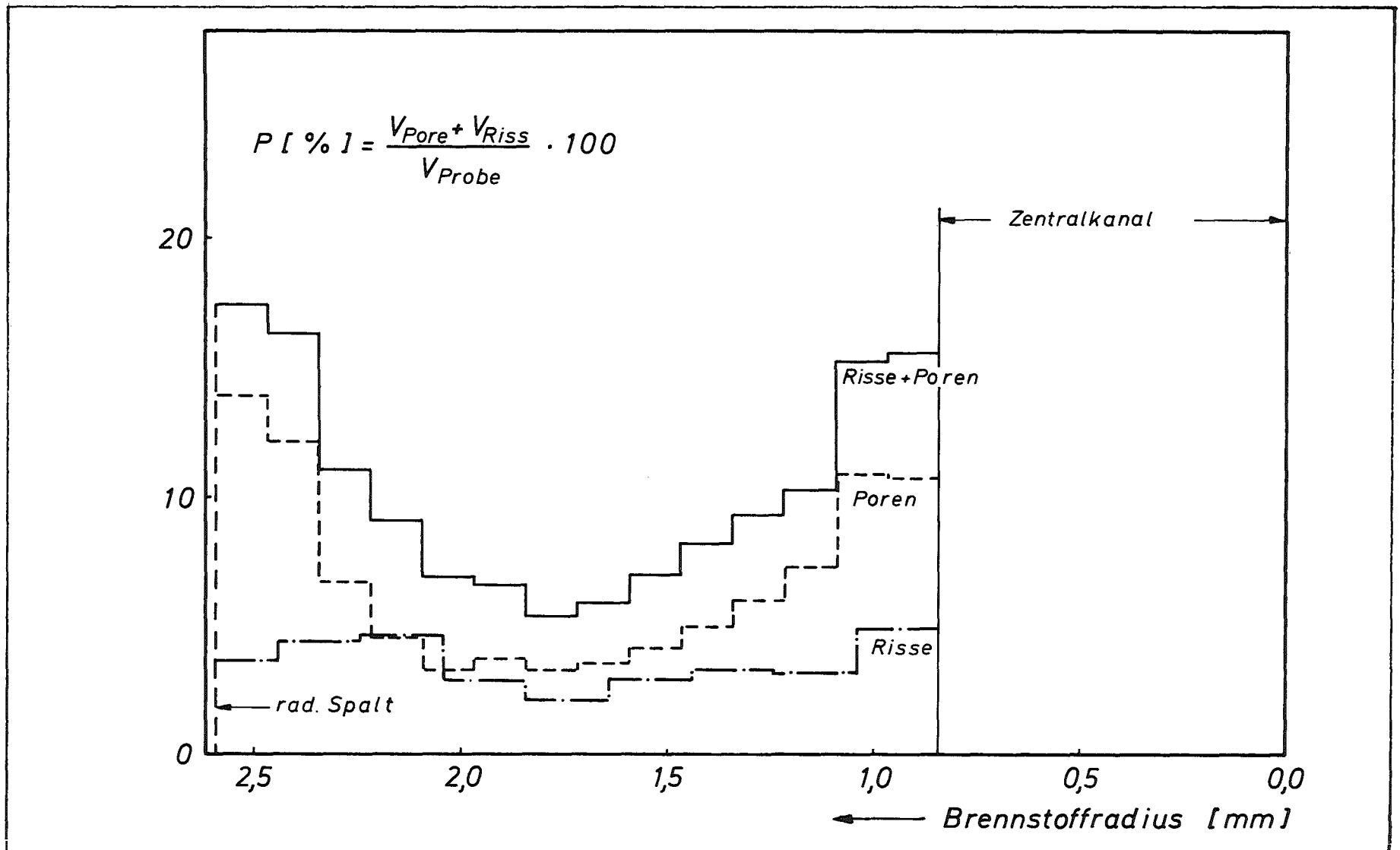
- [3.9] W. Chubb, R.F. Hilbert, V.W. Storhok, D.L. Keller  
Fission Gas Swelling of Refractory Nuclear Fuels  
Mat. Sci. Eng. 9 (1972) 293
- [3.10] C.C. Dollins, H. Ocken  
A Fission Gas Swelling Model Incorporating Re-Solution  
Effects  
Nucl. Appl. Techn. 9 (1970) 141
- [3.11] W. Dienst  
persönliche Mitteilung
- [3.12] H. Kämpf, H. Elbel, F. Depisch  
Die Behandlung des mechanischen und thermischen  
Verhaltens von Brennstäben in SATURN 1  
KFK-1477 (1971)
- [3.13] H. Aßmann, H. Stehle  
Verdichtungseffekte in gesintertem  $UO_2$   
Tagungsbericht, Reaktortagung Karlsruhe (1973)
- [3.14] D. Brucklacher, W. Dienst, F. Thümmel  
Untersuchungen über das Kriechen keramischer Kernbrennstoffe  
unter Neutronenbestrahlung  
Proc. Int. Meeting Fast Reactor Fuel and Fuel Elements, GfK,  
Karlsruhe 1970, S. 343
- [3.15] E. Wait in J.B. Ainscough (ed.)  
Some Limiting Aspects of  $UO_2$  Performance  
TRG 1937 (S), 1970
- [3.16] W.K. Barney, W.E. Seymour in J. Belle (ed.)  
Uranium Dioxide  
1961, S. 547
- [3.17] B.R.T. Frost, E. Wait  
Irradiation Experiments of Plutonium Fuels for Fast Reactors  
Symp. on Plutonium as a Reactor Fuel, Brüssel, 1967

Tabelle 3.1 Auslegungs- und Bestrahlungsdaten der Stäbe 1 und 3

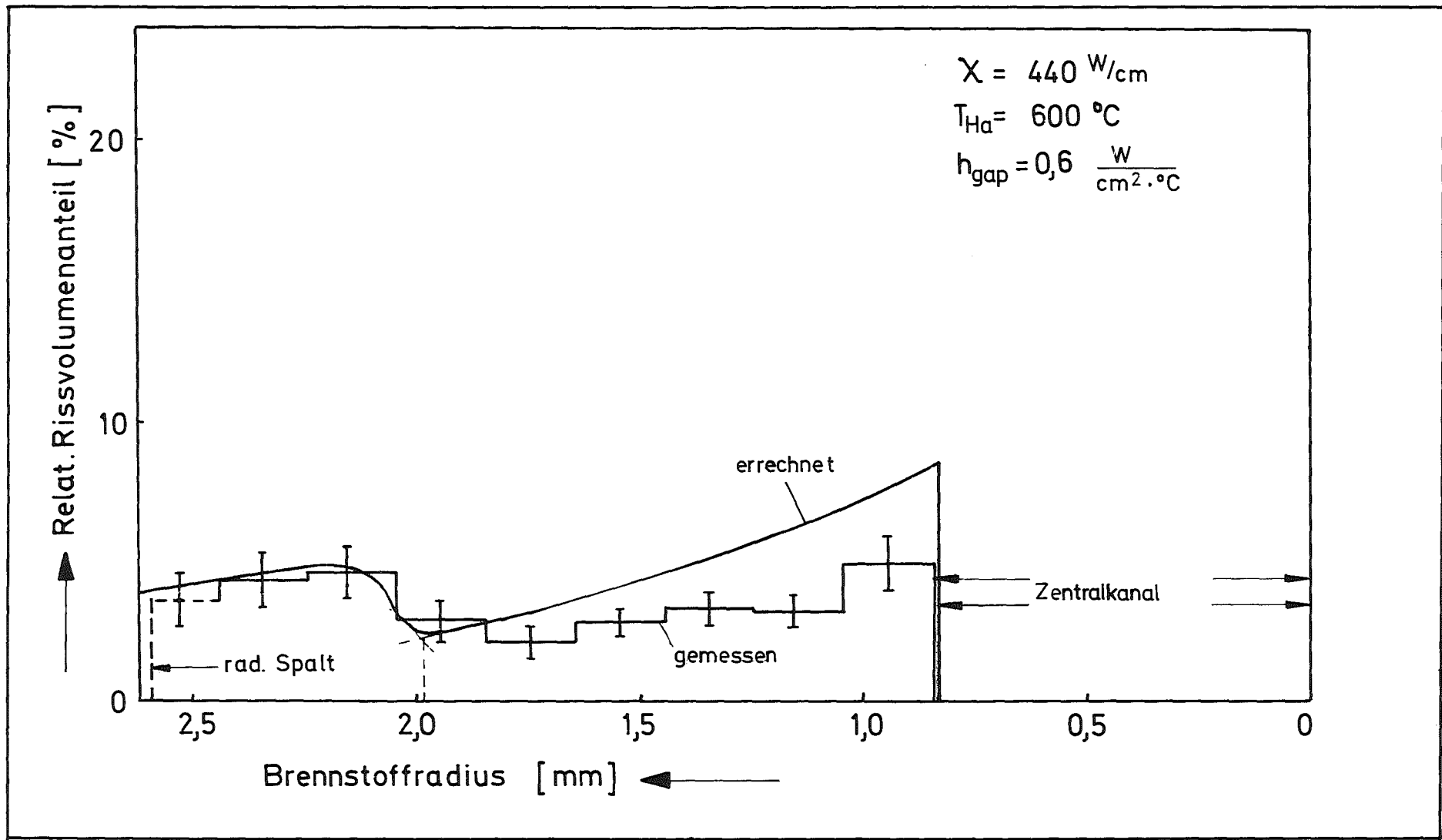
Probe	Entfernung von der oberen Brutstoffzone [mm]	Tabletten- radius [cm]	mittlere Hüllaußen- temperatur [°C]	Abbrand [MWd/t schwere Atome]	Stableistung $\chi$ (gem. Abbrand) [W/cm]
Mol 7A-					
1-5	51	0,251	600	36 300	440
1-8	274	0,251	530	41 900	510
1-10	327	0,257	510	41 300	500
1-11	442	0,250	460	34 600	420
Mol 7A-					
3-5	53	0,257	575	35 000	425
3-9	275	0,251	510	44 900	545
3-13	441	0,250	435	38 100	465

Tabelle 3.2 Leervolumenbilanz, gültig für Prüflingsproben von 10 mm Höhe ( V in mm<sup>3</sup>)

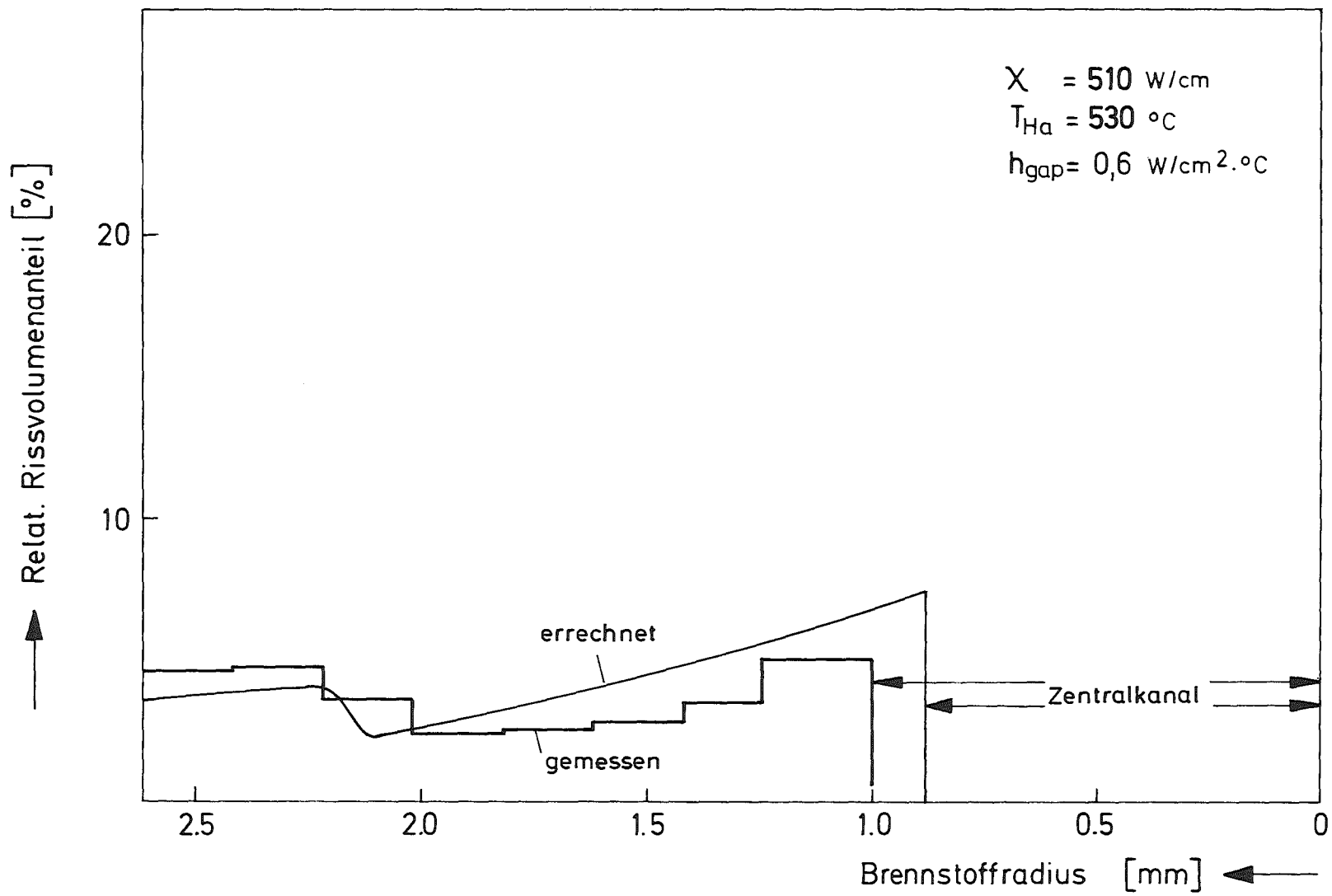
Probe	v o r h e r				n a c h h e r			
	diametrales Spaltvolumen	Poren-Volumen	Zentralkanal-Volumen	Gesamt-Volumen	diametrales Spaltvolumen	Zentralkanal-Volumen	Poren+Riß-Volumen	Gesamt-Volumen
Mol 7A-1-5	17,72	23,34	-	41,06	4,50	22,15	21,15	47,80
1-8	18,51	23,25	-	41,76	-	31,40	14,73	46,13
1-10	18,11	24,68	-	42,79	-	31,40	12,89	44,29
1-11	19,30	22,96	-	42,26	2,30	17,27	19,60	39,17
3-5	18,51	22,07	-	40,58	4,91	18,13	20,98	44,02
3-9	18,51	22,07	-	40,58	-	31,40	19,39	50,79
3-13	20,07	22,67	-	42,74	2,30	14,52	20,25	37,07



GfK Karlsruhe IMF / LB	Radiale Riß- und Porenvolumenverteilung des Prüflings Mol 7A - 1- 5	Abb. 3.1
---------------------------	--	----------



GfK Karlsruhe IMF/LB	Radiale Rissvolumenverteilung des Prüflings Mol 7A-1-5	Abb. 3. 2
-------------------------	---	-----------

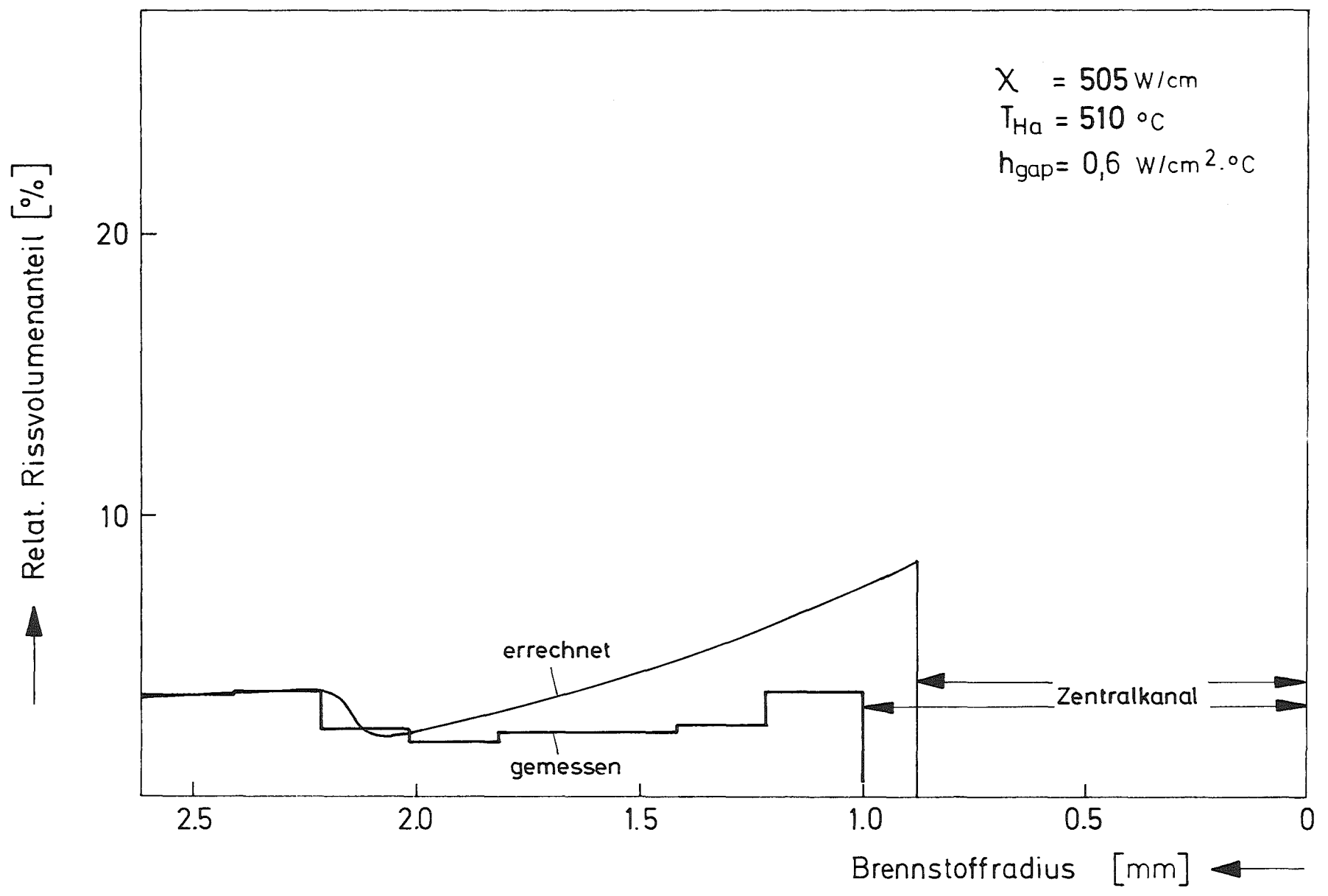


GfK Karlsruhe  
IMF / LB

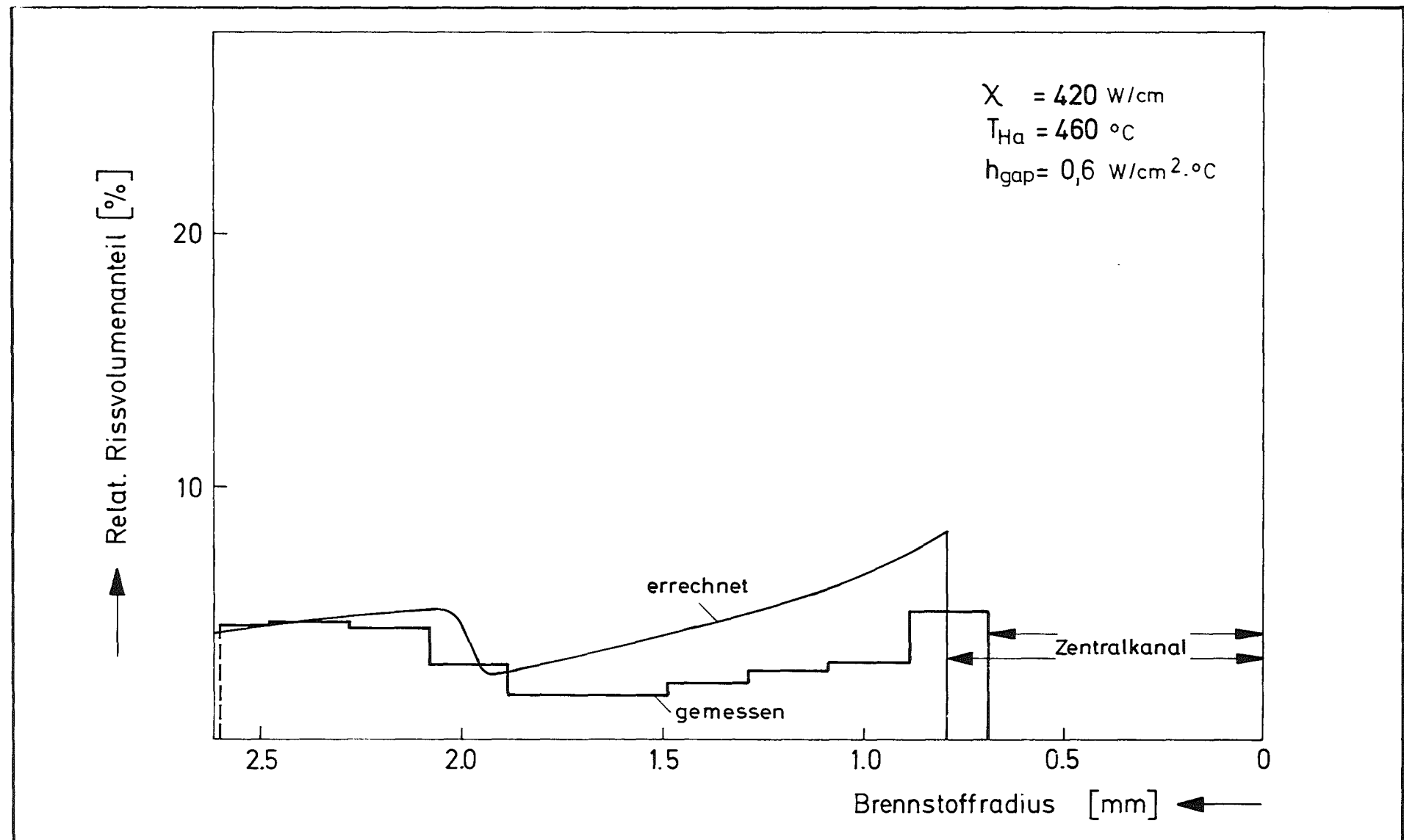
Radiale Rissvolumenverteilung des Prüflings  
Mol 7A-1-8

Abb. 3.3

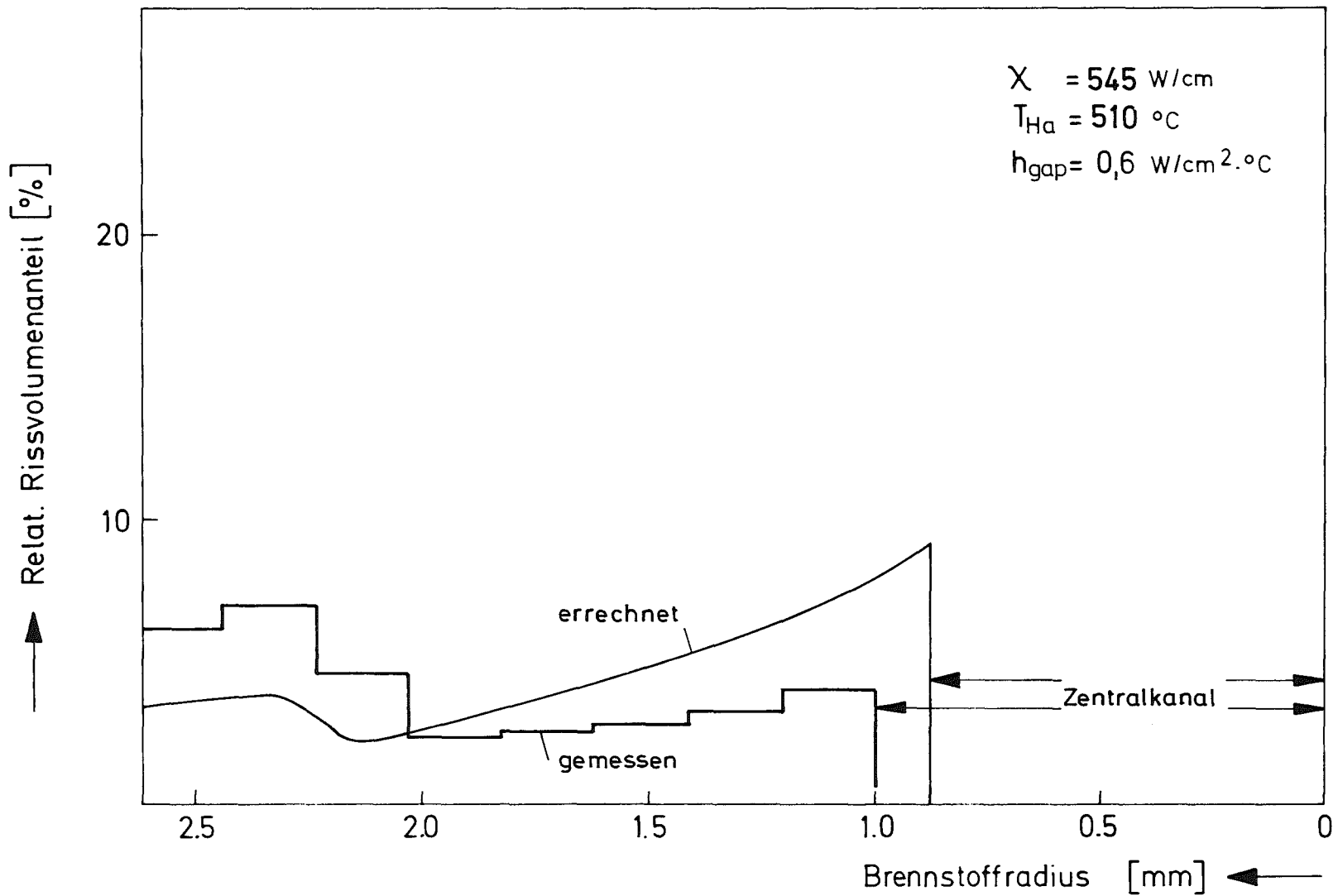




GfK Karlsruhe IMF / LB	Radiale Rissvolumenverteilung des Prüflings Mol 7A-1-10	Abb. 3.4
---------------------------	--	----------



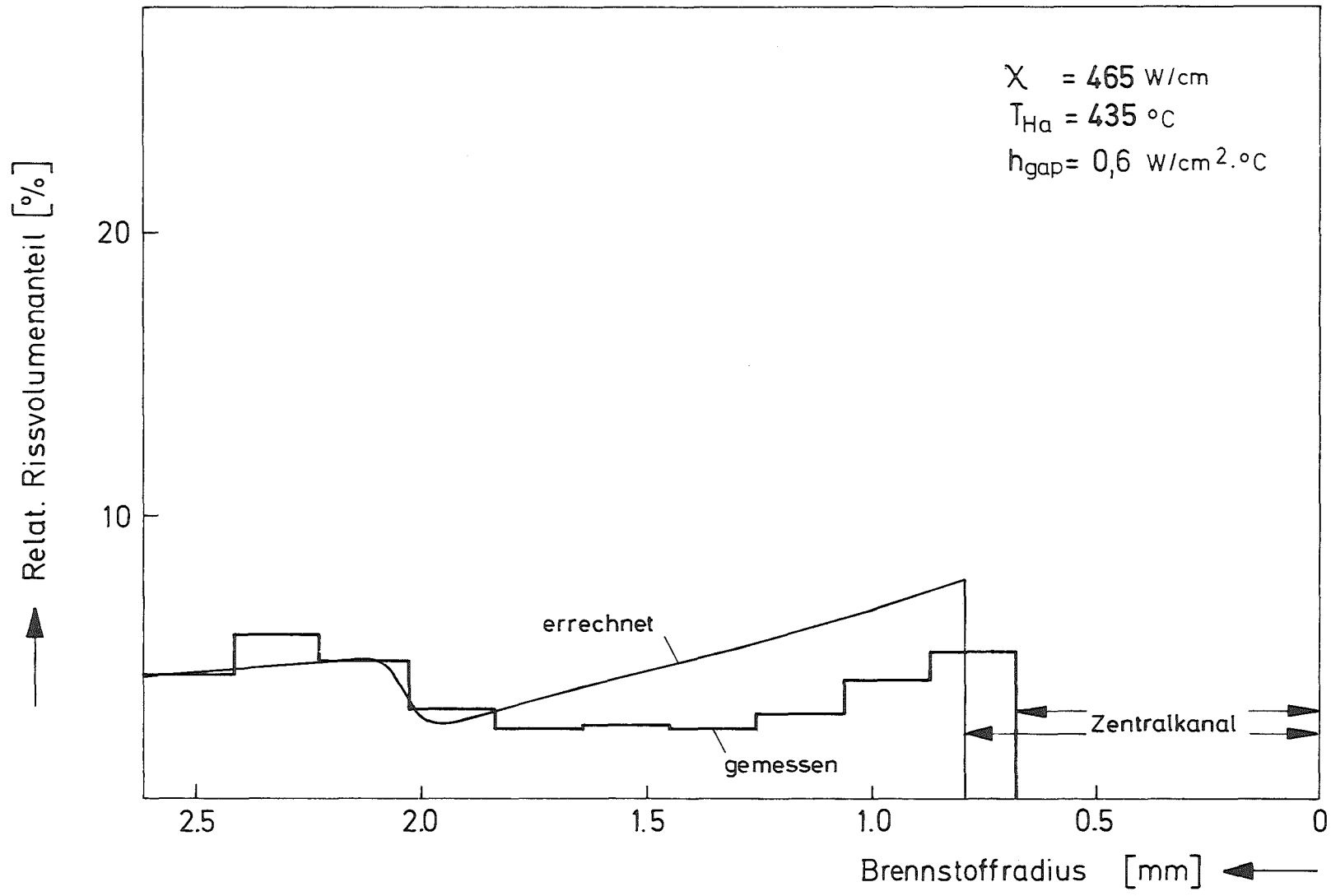
GfK Karlsruhe IMF / LB	<b>Radiale Rissvolumenverteilung des Prüflings</b> Mol 7A-1-11	<b>Abb. 3.5</b>
---------------------------	---	-----------------



GfK Karlsruhe  
IMF / LB

Radiale Rissvolumenverteilung des Prüflings  
Mol 7A-3-9

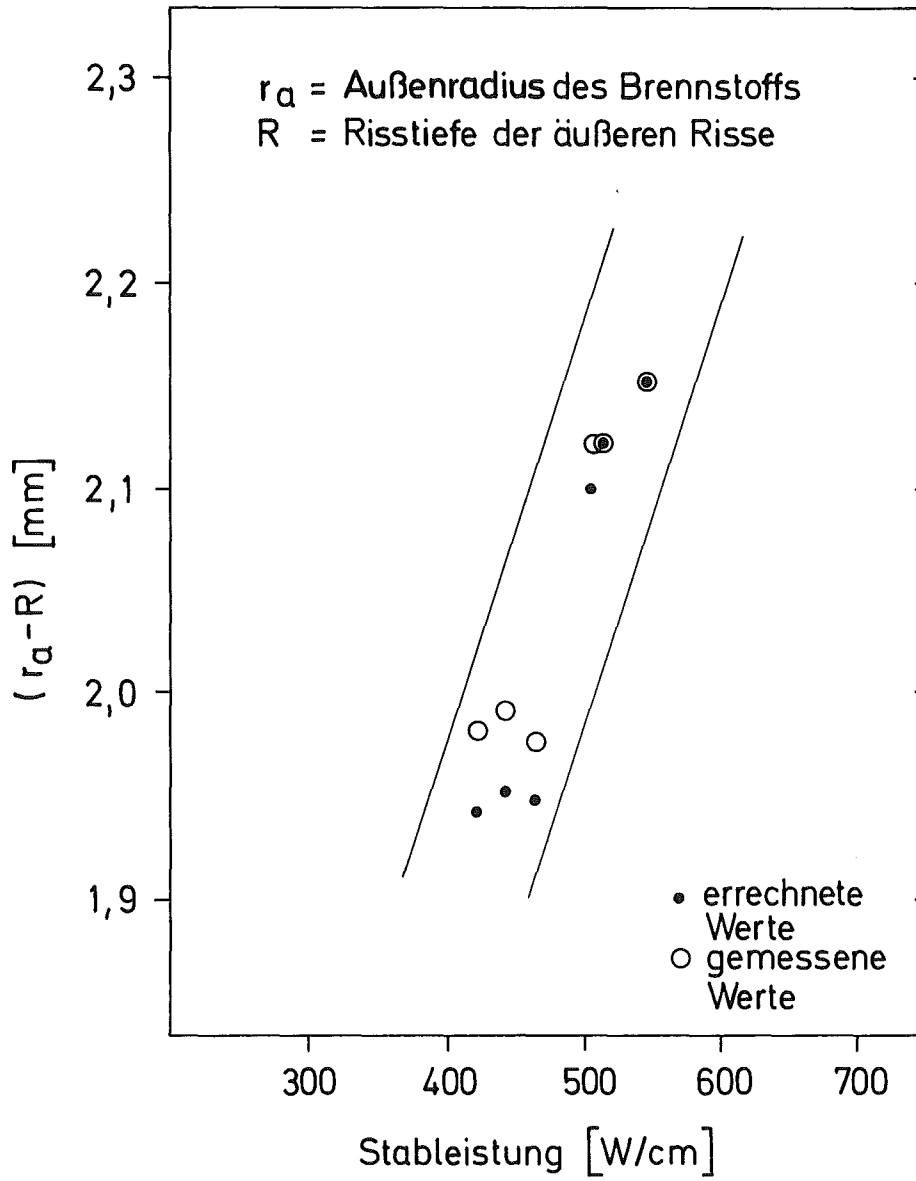
Abb. 3.6



GfK Karlsruhe  
IMF / LB

Radiale Rissvolumenverteilung des Prüflings  
Mol 7A-3-13

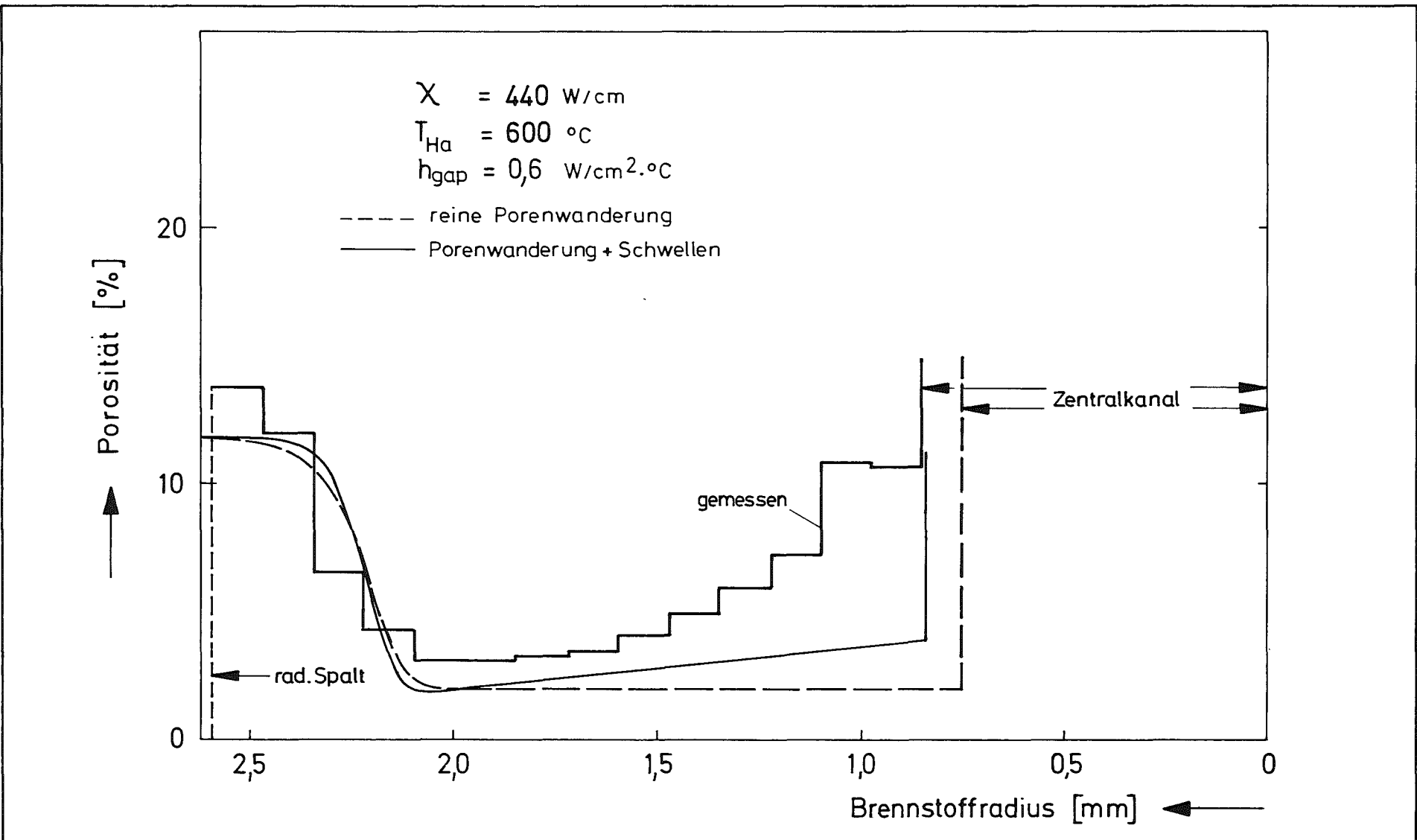
Abb. 3.7



GfK Karlsruhe  
IMF/LB

$(r_a - R)$  als Funktion der  
Stableistung

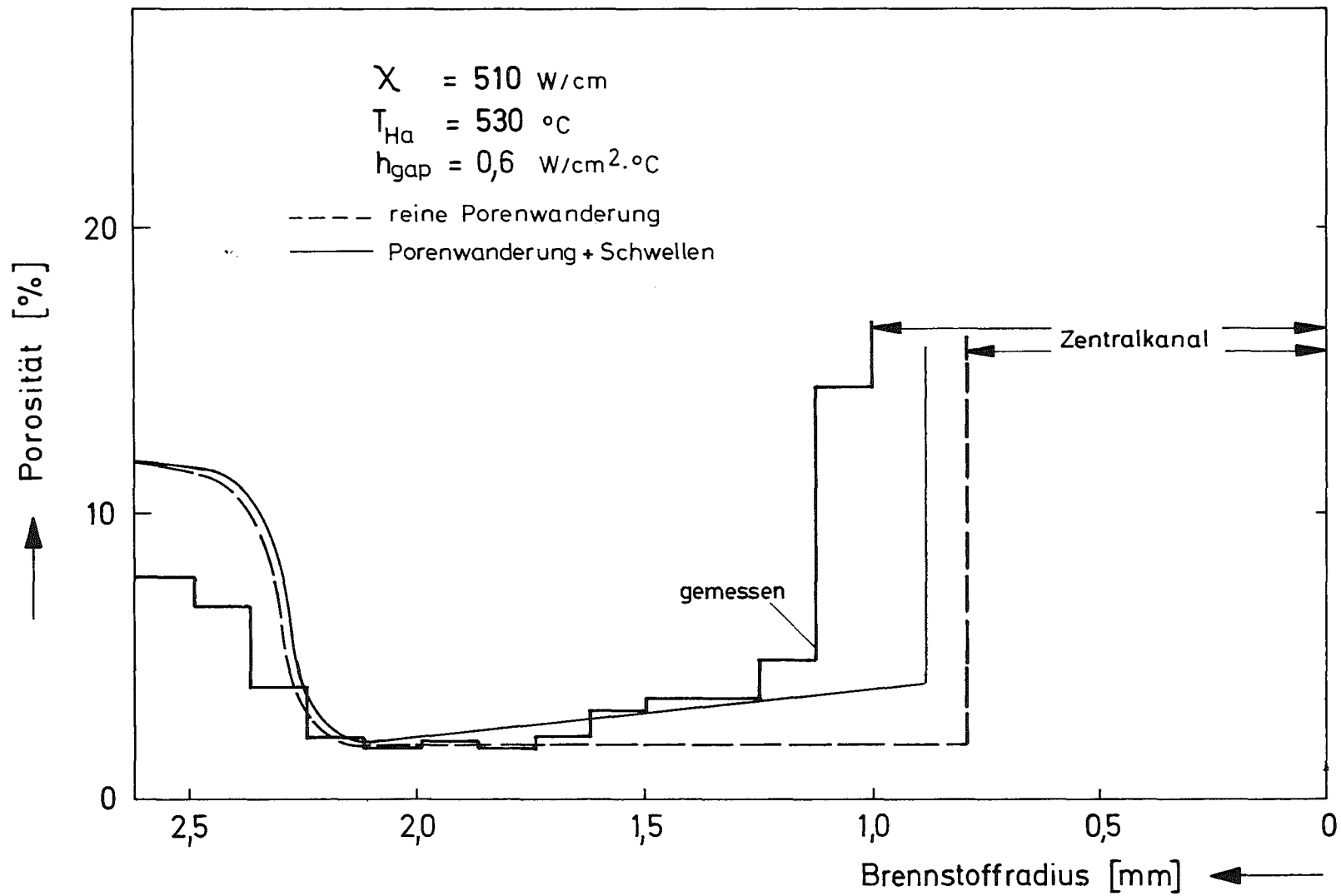
Abb. 3.8



GfK Karlsruhe  
IMF / LB

Radiale Porositätsverteilung des Prüflings  
 Mol 7A-1-5

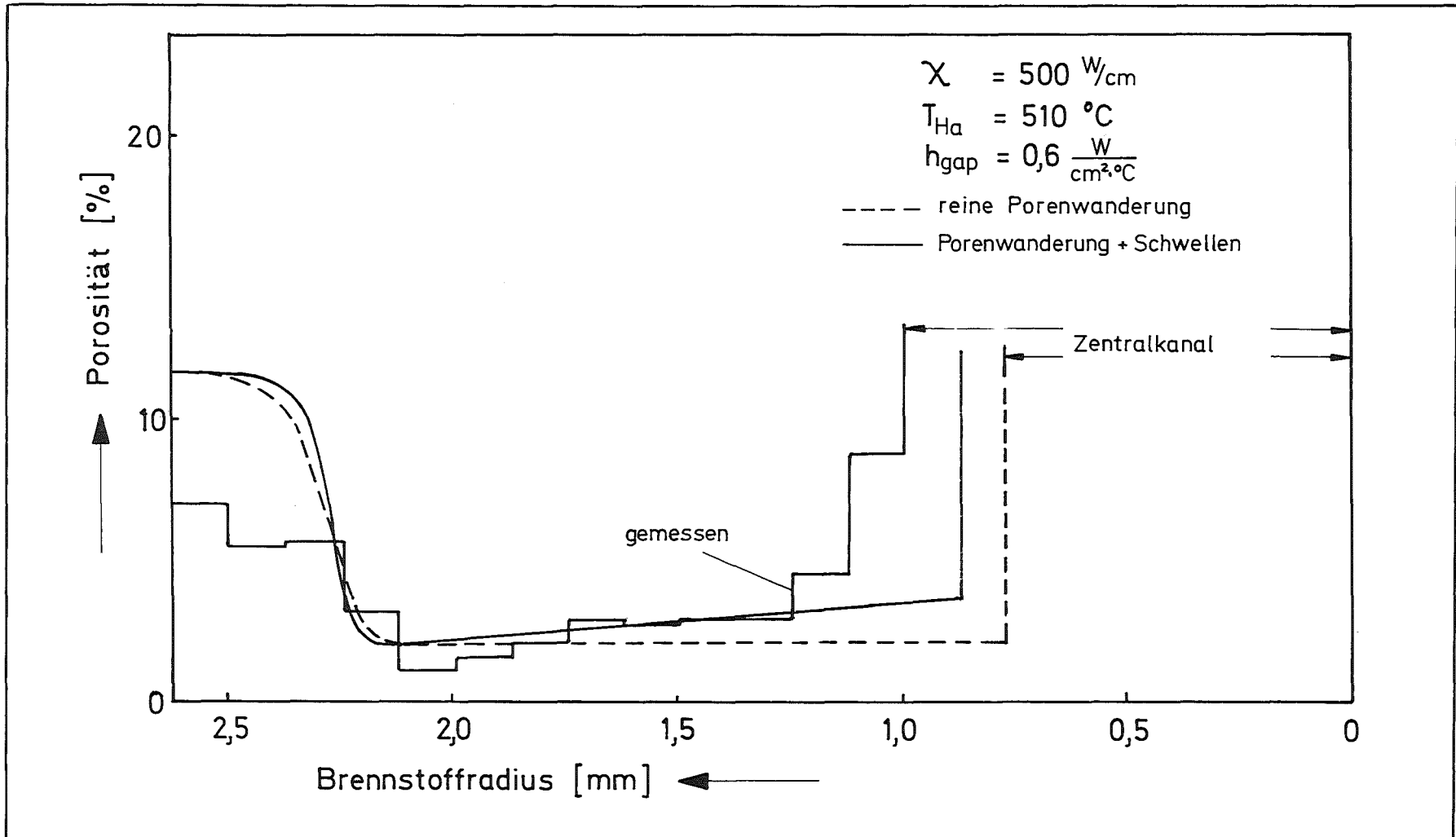
Abb. 3.9



GfK Karlsruhe  
IMF / LB

Radiale Porositätsverteilung des Prüflings  
Mol 7A-1-8

Abb. 3.10

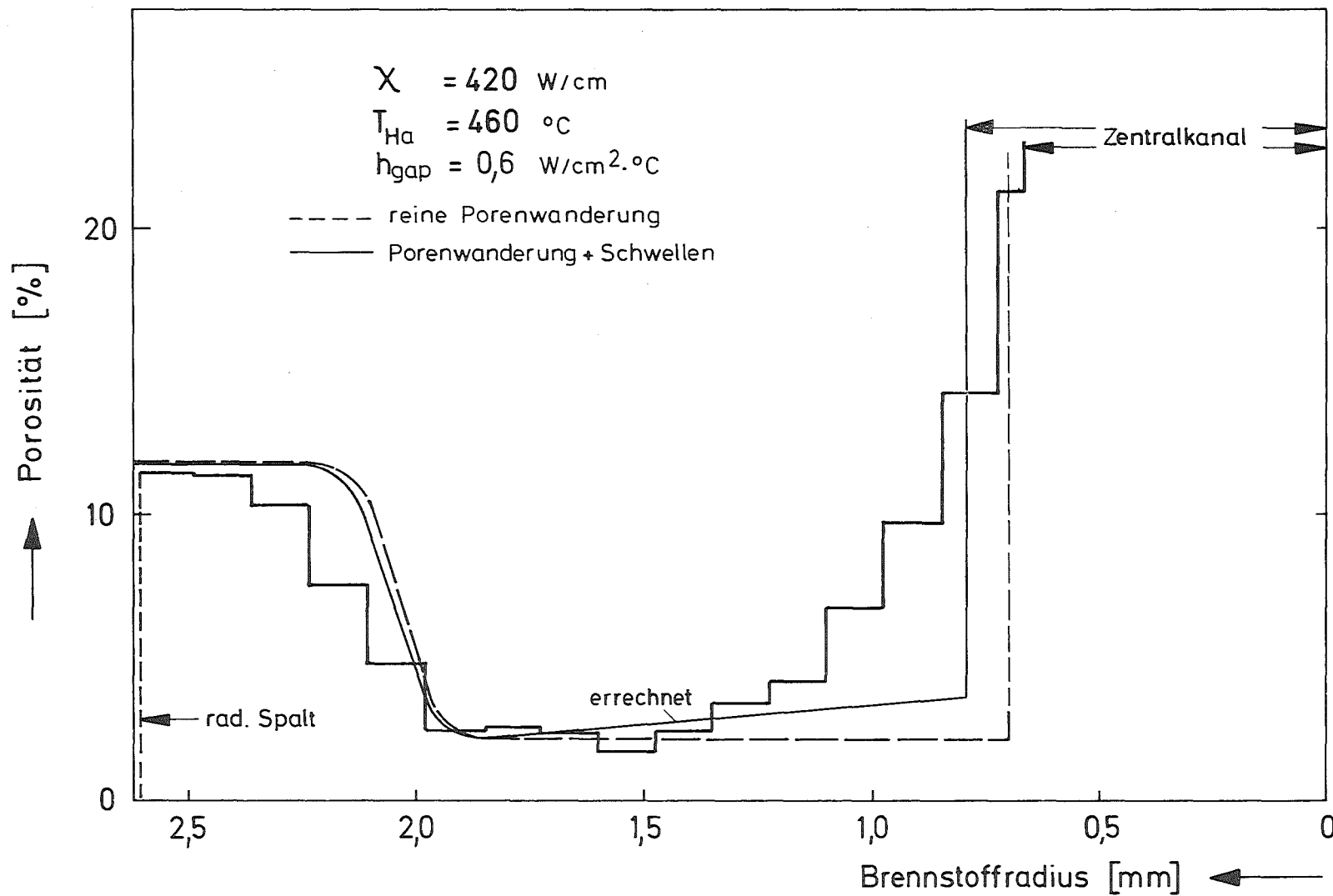


GfK Karlsruhe  
IMF/LB

Radiale Porositätsverteilung des Prüflings  
Mol 7A-1-10

Abb. 3.11

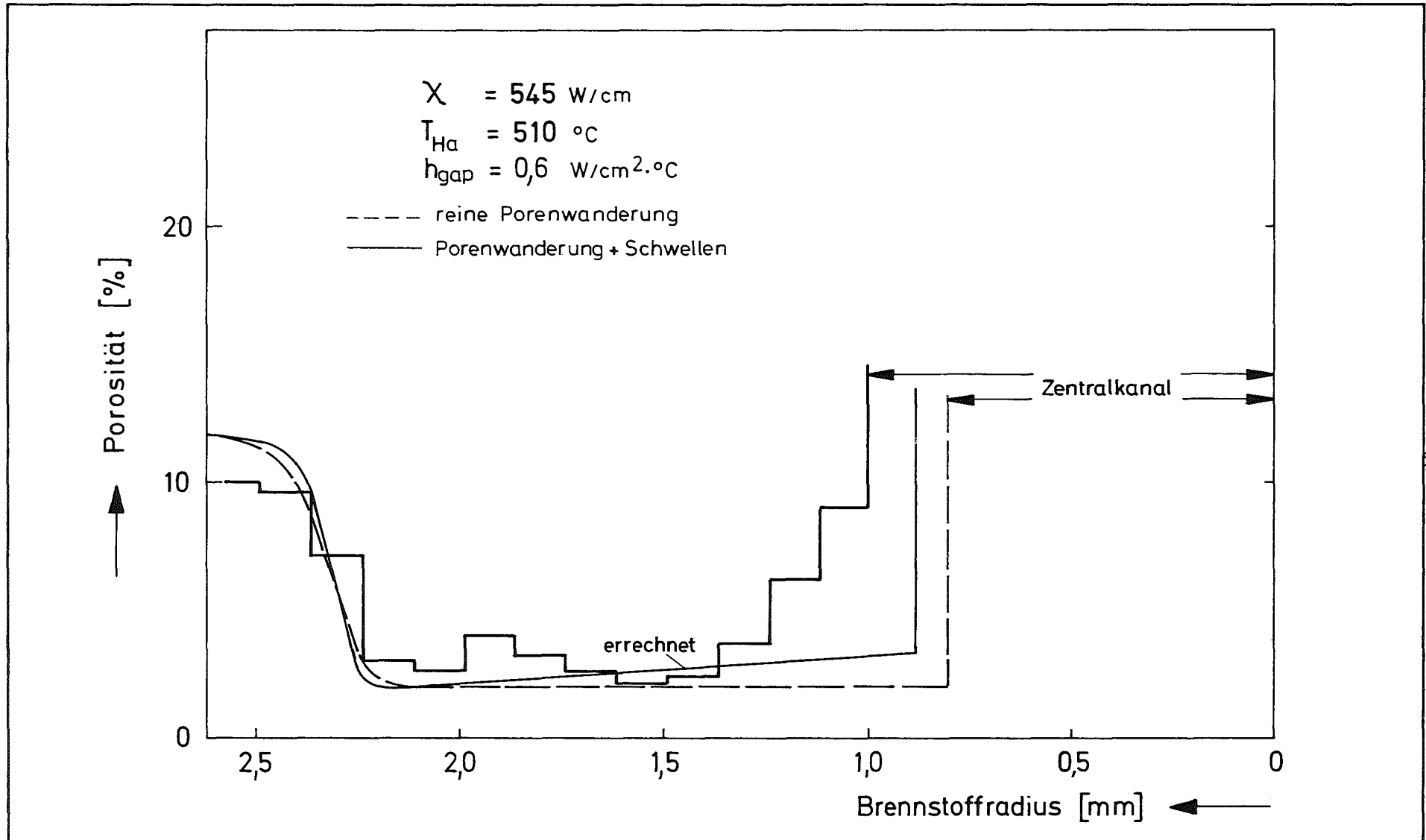




GfK Karlsruhe  
IMF / LB

Radiale Porositätsverteilung des Prüflings  
Mol 7A - 1 - 11

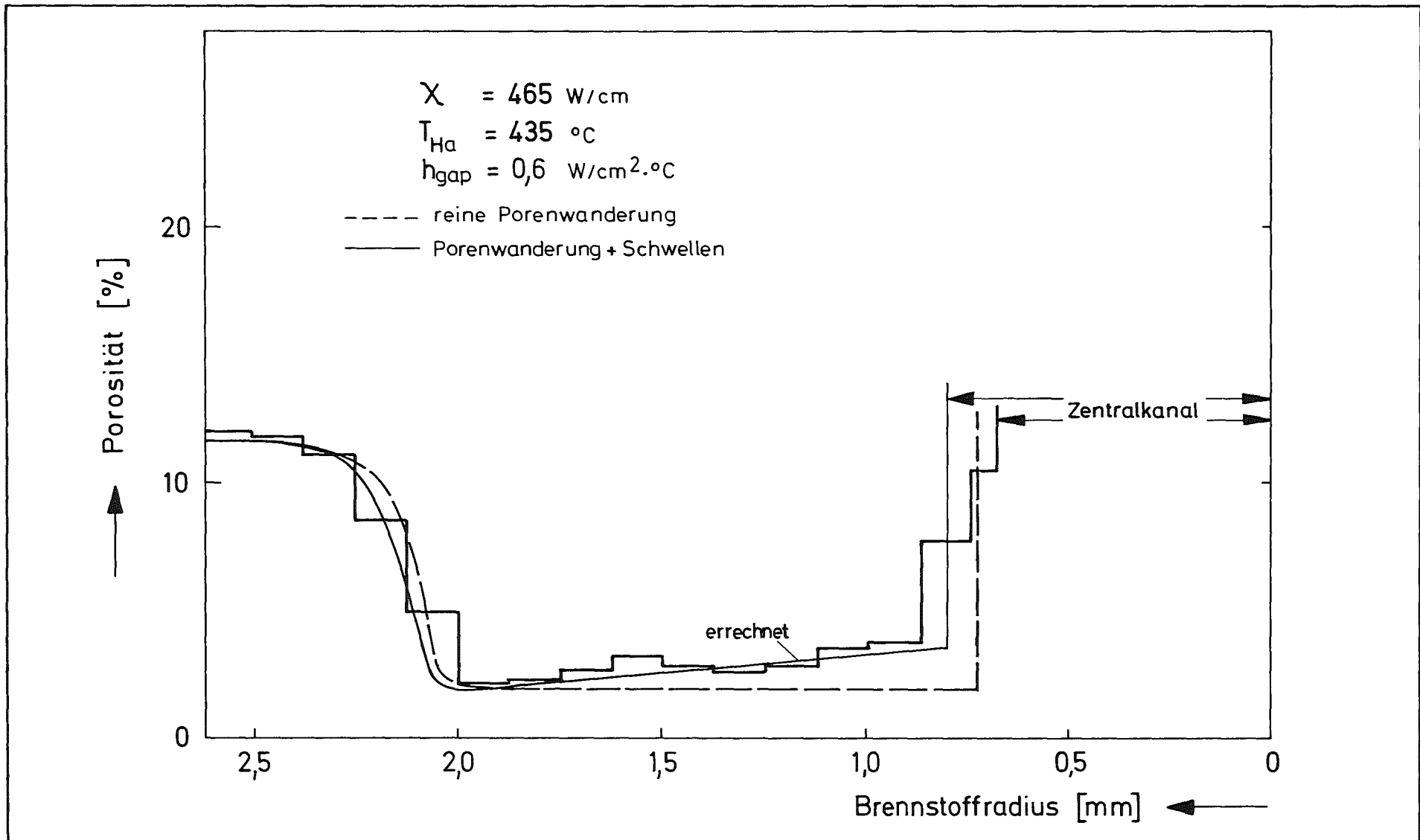
Abb. 3.12



GfK Karlsruhe  
IMF / LB

Radiale Porositätsverteilung des Prüflings  
Mol 7A-3-9

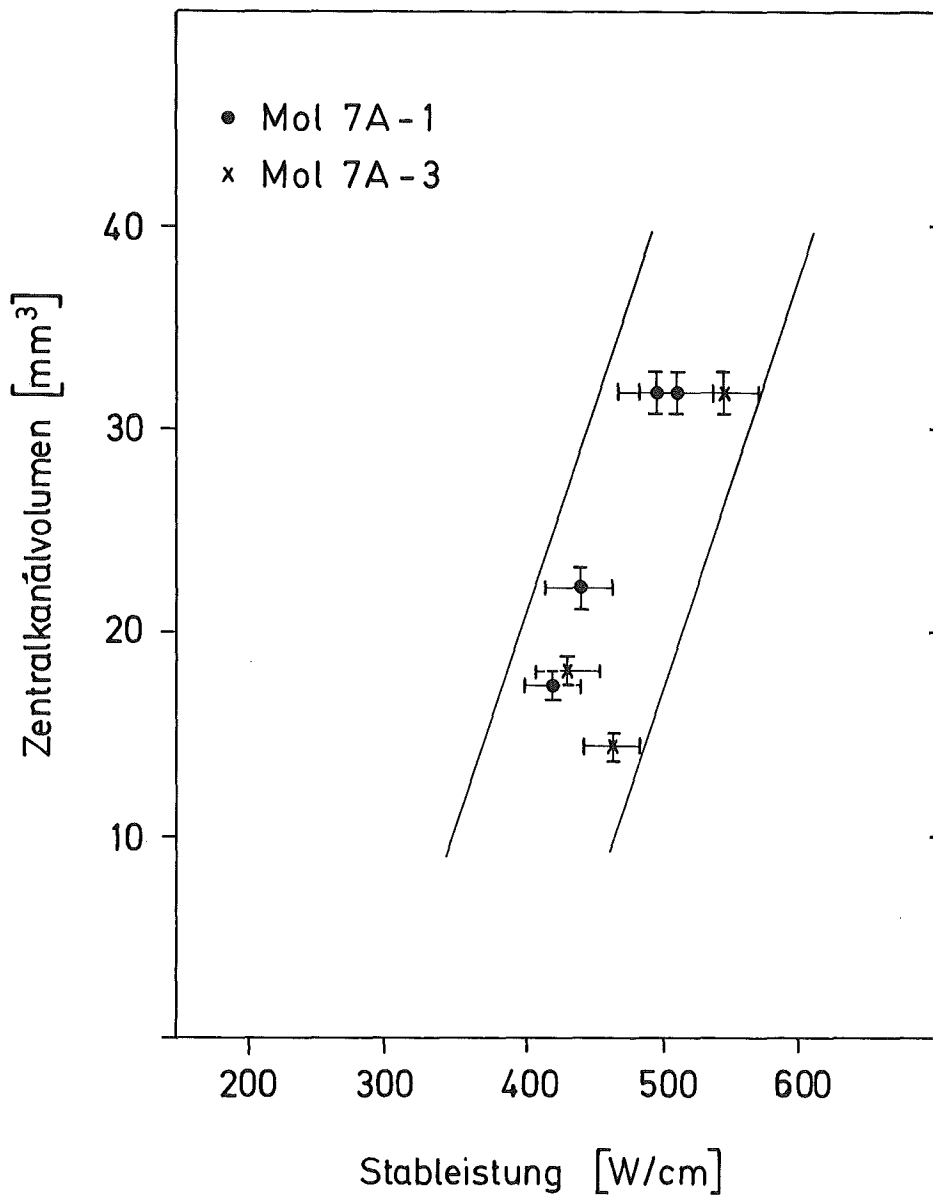
Abb. 3.13



GfK Karlsruhe  
IMF / LB

Radiale Porositätsverteilung des Prüflings  
Mol 7A-3-13

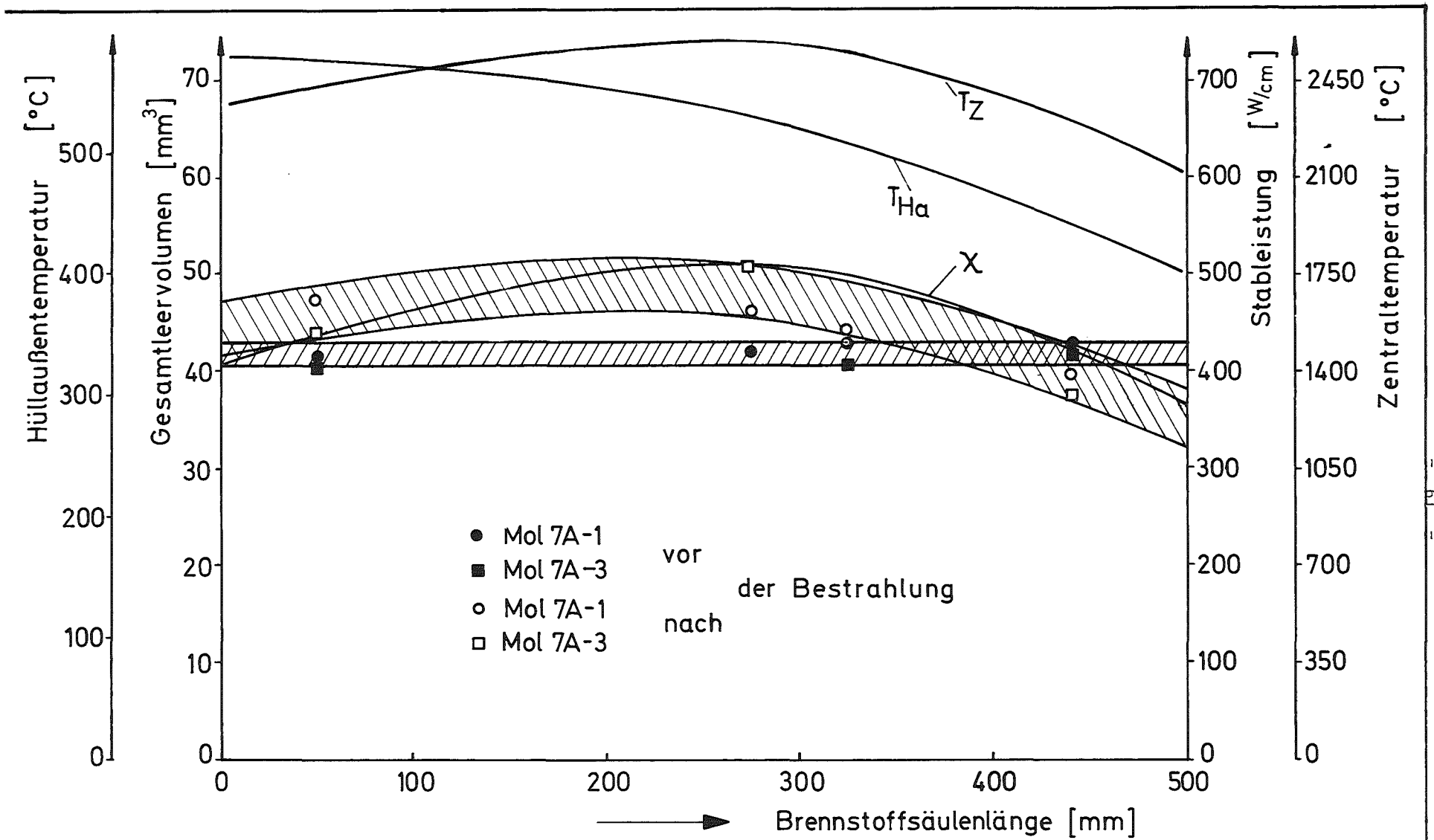
Abb. 3.14



GfK Karlsruhe  
IMF/LB

Zentralkanalvolumen als Funktion der Stableistung

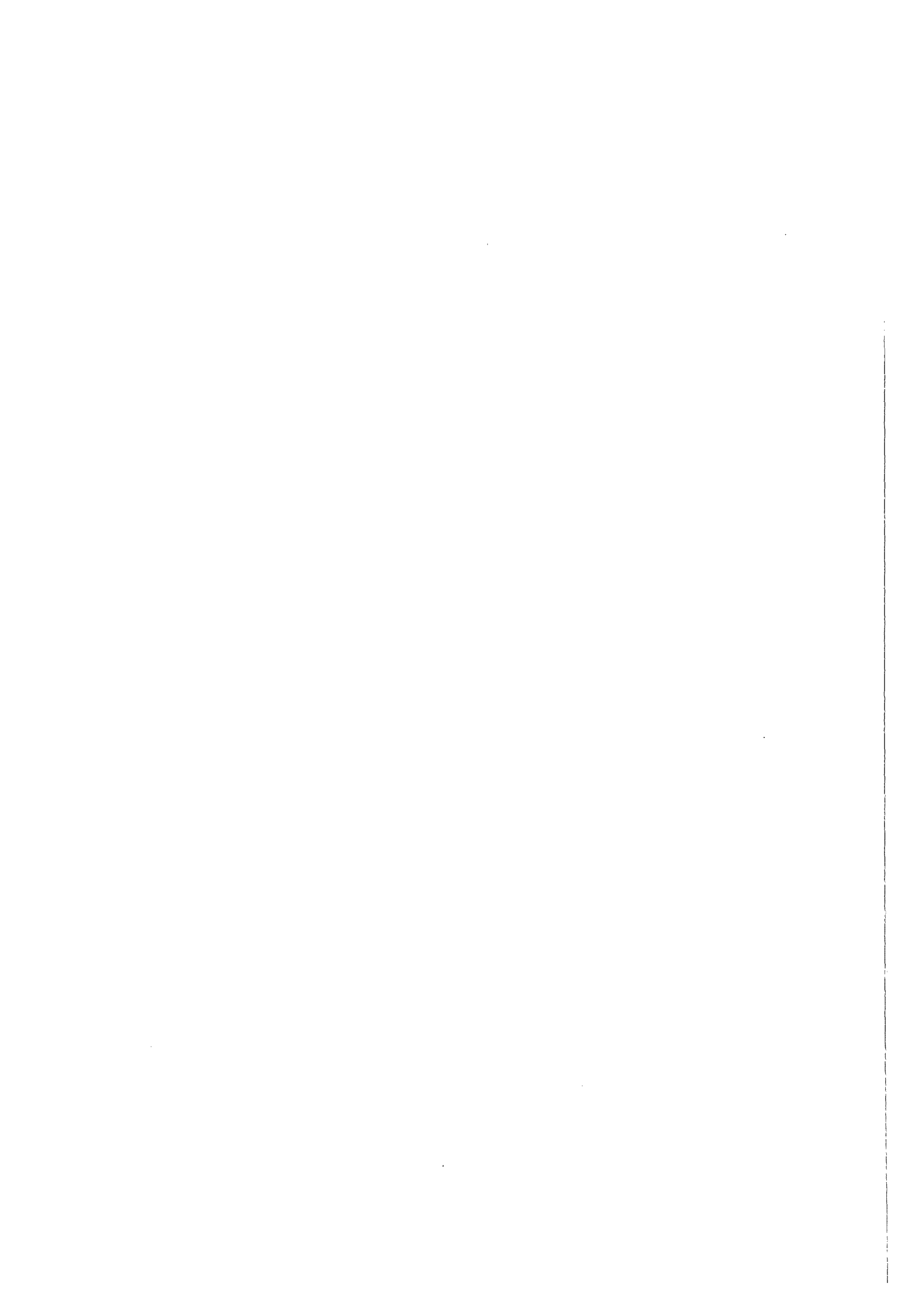
Abb. 3.15



GfK Karlsruhe  
IMF/LB

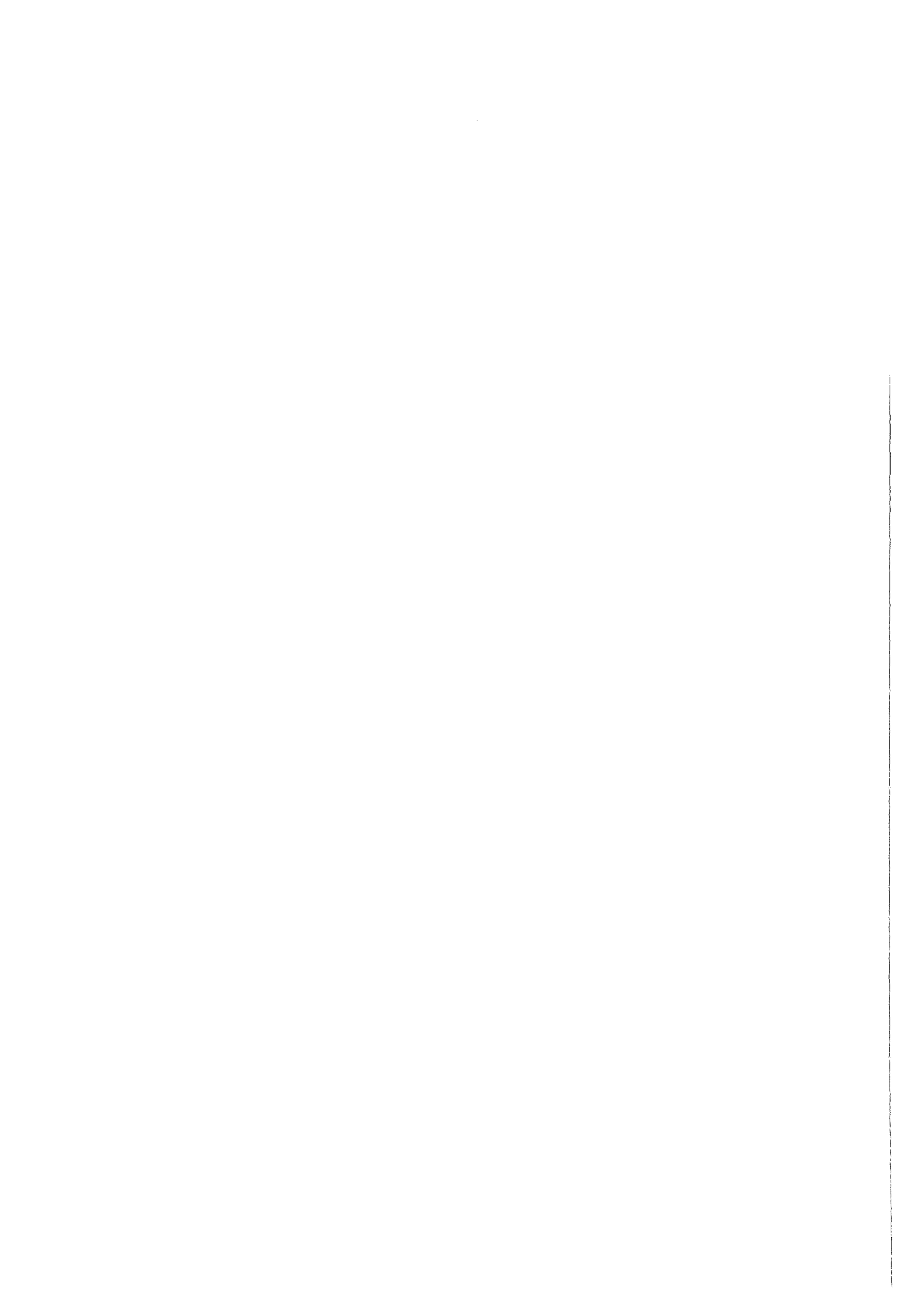
Gesamtleervolumen vor und nach der Bestrahlung  
für Prüflingsproben von 10mm Höhe

Abb. 3.16



#### 4. Mikrosondenuntersuchungen

H. Kleykamp





#### 4.1 Einleitung

Das im cadmiumgehärteten Neutronenfluss des Reaktors BR 2 durchgeführte Bestrahlungsexperiment Mol 7A, das in der Auslegung der Brennstäbe hinsichtlich Materialzusammensetzung und Geometrie sowie im Betriebsverhalten eine weitgehende Simulation der Verhältnisse in einem Schnellbrüter-Prototyp darstellt, hat für die Nachbestrahlungsuntersuchungen mit der abgeschirmten Cameca-Mikrosonde MS 46 insofern eine grosse Bedeutung, als zum ersten Mal nicht Einzelproben [4.1 - 4.4], sondern eine grössere Anzahl zur Untersuchung gelangte, so dass zwischen den beobachteten systematischen und den Einzelercheinungen unterschieden werden konnte. Während das Mischoxid  $\text{Pu}_{0,20}^{235}\text{U}_{0,64}^{238}\text{U}_{0,16}^0$  und die Brennstabgeometrie in allen untersuchten sieben Stäben des Bündels gleich waren, wurden als Parameter drei Hüllmaterialien, die rostfreien Stähle 1.4988, 1.4961 und AISI 316 variiert. Die Auslegungs- und Bestrahlungsdaten sind in [4.5] ausführlich beschrieben.

Es wurden 21 Proben ausgewählt, die aufgrund der Gefügaufnahmen, sowie der  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -Autoradiographien für das gesamte Bündel charakteristische Erscheinungen aufwiesen. Dabei wurden Proben verschiedener Stäbe aus ähnlichen Schnittlagen bevorzugt, damit die Bestrahlungsbedingungen, wie Stableistung und Hülltemperatur, vergleichbar blieben. In Tabelle 4.1 sind die Proben zusammen mit deren Dosisleistung angegeben. Dieser Wert bezieht sich auf die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung in einem Abstand Quelle - Messgerät von 30 cm unmittelbar vor der Mikrosondenuntersuchung.

Die Aufgaben erstreckten sich auf die Uran- und Plutonium-Verteilung im Brennstoff, die Zusammensetzung und radiale Verteilung der im Brennstoff und im Spalt ausgeschiedenen metallischen und oxydischen Spaltproduktphasen, die Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle, die Aussenkorrosion mit dem Natrium sowie das Verhalten des defekten Stabes 4.

Tabelle 4.1:      Ausgewählte Proben für die Mikrosondenuntersuchungen

Stab	Stahl	Probe	<sup>+) </sup> Schnittlage (mm)	$\beta$ - $\gamma$ -Dosisleistung (mrem/h)	Probendicke (mm)
1	1.4988	3	383	2000	2,9 (a)
1	1.4988	5	483	2000	0,5
1	1.4988	8	656	1000	(b)
1	1.4988	10	715	2000	0,7
3	1.4988	5	441	1400	0,7
4	1.4961	2	401	700	0,7
4	1.4961	4	579	800	0,4
4	1.4961	7	654	150	(c)
4	1.4961	9	704	1750	0,5
4	1.4961	12	817	(b)	0,5
4	1.4961	13	862	2000	0,5
5	1.4961	2	275	500	(d)
5	1.4961	5	441	500	0,5
5	1.4961	11	718	1000	0,5
6	AISI316	6	441	700	0,5
6	AISI316	12	718	600	0,4
7	AISI316	4	442	2000	0,5
7	AISI316	9	664	1000	0,9
7	AISI316	13	831	1000	0,6
9	1.4988	6	441	500	0,6
9	1.4988	14	719	1500	0,6

+ ) Abstand vom oberen Stabende

(a) Längsschliff, Schliffebene in der Achse

(b) nicht gemessen

(c) Hüllrohrprobe

(d) Sinterstahlfilter

## 4.2 Experimentelles

Die für allgemeine Untersuchungen hergestellten Schiffe wurden wegen einer notwendigen Begrenzung auf die maximal zulässige Dosisleistung von 2,5 rem/h nach einer Umbettung auf einige Zehntel mm aktiven Materials abgeschliffen, poliert und anschliessend dekontaminiert, bis der Wischtest der Probe Zählraten für die  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -Strahlung ergab, die unter einer festgesetzten Grenze lagen. Alle Proben wurden wasserfrei mit einer Dispersion aus Dekalin und Tonerde mit einem Zusatz von 5  $\mu$ m-Diamantpulver behandelt.

Die Mikrosondenuntersuchungen erfolgten bei einer Strahlspannung zwischen 20 und 30 kV und einem Strahlstrom in der Probenebene bis zu 150 nA. Die mechanischen Scans wurden im allgemeinen bei einem Probenvorschub von 18  $\mu$ m/min und einem Papiervorschub von 20 mm/min aufgenommen. Bei genügend grossen Ausscheidungen wurde eine quantitative Analyse mit einer Absorptionskorrektur nach Philibert und einer Ordnungszahlkorrektur nach Belk durchgeführt. Da die aktiven Proben nicht bedampft werden konnten, mussten Justierungsschwierigkeiten und ein geringeres Auflösungsvermögen in Kauf genommen werden. Einzelheiten über die Durchführung der Messungen sind in [4.3] beschrieben worden.

Die in den folgenden Unterabschnitten mitgeteilten Ergebnisse stellen eine Zusammenfassung und einen kritischen Vergleich der an den Stäben 1, 3, 4, 5, 6, 7 und 9 durchgeführten Einzeluntersuchungen dar, die in unveröffentlichten Berichten mit einem umfangreichen Bildmaterial dokumentiert sind [4.6].

## 4.3 Uran-Plutonium-Verteilung im Brennstoff

Die radiale Uran-Plutonium-Entmischung ist von einer grossen Zahl von Brennstoff- und Bestrahlungsparametern, wie Stöchiometrie, Porosität, Zentraltemperatur und Temperaturgradient sowie mittelbar von der Uran-Anreicherung abhängig; in diesem Bestrahlungsexperiment ist aufgrund der Auslegung unmittelbar nur der Einfluss der Stableistung und somit des Temperaturgradienten erkennbar. In allen  $\alpha$ -Autoradiographien von Querschliffen unbeschädigter Stäbe wird eine Plutonium-Anrei-

cherung am Zentralkanal beobachtet (Abb.4.1). Dieses Bild ist jedoch zu vereinfacht und lässt Unterschiede zwischen zwei Proben sowie geringe Plutonium-Konzentrationen (s.Abschnitt 4.7) nicht erkennen. In Abb.4.2 sind die mit der Mikrosonde quantitativ messbaren Uran- und Plutonium-Profile derselben Probe aus dem Bereich maximaler Stableistung in der in Abb.4.1 angegebenen Spur dargestellt. Die Ergebnisse an 19 Proben bestätigen die out-of-pile Untersuchungen [4.7] sowie die an den NUMEC-Bestrahlungen gewonnenen Ergebnisse [4.8] mit einer Anreicherung an Plutonium am Zentralkanal durch bevorzugte Verdampfung von  $UO_3$  in Poren und Hohlräumen des Brennstoffs sowie am Zentralkanal und durch Thermodiffusion des  $PuO_2$ , die als Langzeiteffekt im wesentlichen für das Minimum im kälteren Bereich der Säulenkristallzone verantwortlich ist.

Bei der überwiegenden Zahl der Querschliffe im heisseren Bereich der Stäbe wurde eine exzentrische Lage des Zentralkanals beobachtet. Hiermit ist eine nicht-radialsymmetrische  $PuO_2$ -Konzentration derart verbunden, dass sie auf der Seite maximalen Abstands Zentralkanalwand-Brennstoffoberfläche einen grössten Wert besitzt (Abb.4.2). Daraus kann man schliessen, dass die Berandung des Zentralkanals nicht zugleich Isotherme ist. Vermutlich ist die Exzentrizität nicht auf eine Flussabsenkung auf der dem Zentralstab zugewandten Seite der Aussenstäbe oder auf die Differenz der Hüllaussentemperatur zwischen der dem Zentralstab zugewandten und abgewandten Seite der Hülle zurückzuführen, weil die Aussenkorrosion mit dem Kühlmittel (s.Abschnitt 4.6) nicht mit diesem Bild übereinstimmt, die Exzentrizität beruht vielmehr auf der zufälligen Lage der Brennstofftablette in der Hülle. Da der diametrale Kaltspalt in diesem Bestrahlungsexperiment mit  $240 \mu m$  [4.5] wesentlich höher als in den Bestrahlungsexperimenten DFR 304 und 350 ist [4.9, 4.10] und ein Heisspalt existiert, ergibt sich durch die einseitige Berührung des Brennstoffs mit der Hüllinnenwand eine Abweichung der Temperaturverteilung und somit der Plutonium-Verteilung von der Zentralsymmetrie.

Die in verschiedenen Schnittlagen gewonnenen radialen bzw. diametralen Plutonium-Profile wurden gemittelt und sind in Abb. 4.3 im Bereich maximaler Hülltemperatur in der Nähe des Übergangs Brennstoff-Brutstoff, im Bereich maximaler Stableistung und im unteren Bereich des Brennstabs dargestellt. Das ausgeprägte Plutonium-Minimum mit etwa 16%  $PuO_2$  liegt im

Bereich maximaler Stableistung -hier ist der Temperaturgradient am grössten-, während die Minima im oberen und unteren Bereich der Stäbe nur schwach ausgeprägt sind. Im unteren Bereich ist auch die Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal nur gering, weil Zentralkanaltemperatur und Stableistung nur geringe Werte besitzen. Am auffälligsten ist die grösste Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal von 28%  $\text{PuO}_2$  und das schwache Nebenmaximum im Bereich höchster Hülltemperatur. Wenn auch dieser Effekt in diesem Bereich durch eine höhere Zentralkanaltemperatur als im Bereich maximaler Stableistung verursacht werden kann, so beruht er doch auf dem höheren O/M-Verhältnis in der Brutstoffzone als in der Brennstoffzone, was einen höheren  $\text{UO}_3$ -Partialdruck im Grenzbereich zur Folge hat, und auf dem breiten Zwischenraum zwischen Brennstoff- und Brutstoffzone, der einen ungehinderten  $\text{UO}_3$ -Gastransport in Richtung Hülle bewirkt. Aus diesen beiden Gründen baut sich an dieser Stelle des Zentralkanals eine hohe  $\text{PuO}_2$ -Konzentration auf. Die Ergebnisse sind in einem Konzentrationsschichtliniendiagramm, das die radiale und axiale Plutonium-Verteilung erkennen lässt, in Abb.4.4 zusammengefasst.

#### Ergebnis

Die starke Plutoniumanreicherung am oberen Ende des Zentralkanals (Abb. 4.4) wird durch das höhere O/M-Verhältnis im Brutstoff verstärkt. Sie kann zu einer beträchtlichen Erhöhung der Zentralkanaltemperatur besonders im Betrieb mit Natururan anstatt mit U-235 führen, was eine Erniedrigung der maximal zulässigen Stableistung um Werte bis zu 100 W/cm zur Folge hätte.

#### 4.4 Spaltproduktphasen im Brennstoff und im Spalt

Die Spaltprodukte, die während des Abbrands im Brennstab entstehen, treten fast nie frei auf, sondern als metallische Legierungen in Form von Ausscheidungen entweder untereinander oder zusammen mit Hüllmaterial- oder Brennstoffkomponenten, ferner bilden sie oxydische Verbindungen oder lösen sich im Brennstoff. Die Phasen treten stets in gewissen Elementkombinationen auf und werden in bestimmten Bereichen des Brennstabs bevorzugt angetroffen, wenn auch Einzelercheinungen von der Regel abweichen. Das lokale chemische Potential des Sauerstoffs im Brennstoff und an der Hülle ist der wichtigste Faktor für die Art der Ausscheidung.

#### 4.4.1 Im Brennstoff lösliche Spaltprodukte

Im Brennstoff sind die Oxide der Metalle der Seltenen Erden, des Zirkons und des Strontiums löslich. Das einzige dieser Elemente, das im Brennstoff mit der Mikrosonde nachgewiesen werden konnte, war das Neodym. Die radiale Verteilung ist in Abb.4.5 dargestellt, in der die durch Punktanalysen gewonnene Zählrate gegen den Radius aufgetragen ist. Die auf der rechten Ordinate angegebene Neodym-Konzentration in Gew.-% erfolgte durch Rückrechnung mit Hilfe der Spaltproduktausbeute. Es wird angenommen, dass das Neodym-Oxid in Analogie zum System U-Ce-O [4.11] durch Thermodiffusion in Richtung höherer Temperaturen wandert. Ein zu erwartendes Konzentrationsminimum bei etwa 1700°C konnte nicht eindeutig bewiesen werden. Die anderen genannten Elemente konnten nicht nachgewiesen werden, teilweise wegen zu geringer Spaltproduktausbeute. Die Analyse von Cer und Zirkon stösst auch deshalb auf Schwierigkeiten, weil diese Elemente ternäre Oxide als Cerate und Zirkonate bilden [4.3], die im Gefügebild schlecht oder gar nicht wahrnehmbar sind. Die Bildung oxydischer Ausscheidungen hat dann zwangsläufig eine Abreicherung der Elemente in der Matrix zur Folge.

#### 4.4.2 Metallische Ausscheidungen

Über die im Brennstoff oder im Spalt metallisch ausgeschiedenen Spaltprodukte wird schon seit Beginn der Nachbestrahlungsuntersuchungen berichtet [4.1, 4.2, 4.12 - 4.23], jedoch ist eine systematische Klassifizierung wegen der starken Parameterabhängigkeit der Phasenbildung bisher nicht gelungen. Die Spaltprodukte bilden zum weitaus überwiegenden Teil mit sich selbst intermetallische Phasen, während die Verbindungsbildung mit Uran und Plutonium nur in stark unterstöchiometrischem Brennstoff möglich ist; mit Hüllmaterialkomponenten reagieren nur die Pt-Metalle und die flüchtigen Spaltprodukte.

Die am häufigsten beobachteten Ausscheidungen bestehen aus Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium und Palladium im gesamten Bereich des Brennstoffs. Palladium kann wegen des hohen Dampfdrucks in der Säulenkristallzone fehlen und liegt in diesen Ausscheidungen im Vergleich zu den anderen Komponenten immer unter der Konzentration, die der Spaltproduktausbeute entspricht. In der Porositätszone wird in diesen Aus-

scheidungen zusätzlich Eisen angetroffen, dessen Konzentration mit zunehmendem Abstand der Ausscheidungen von der Brennstoffoberfläche abnimmt. Das hauptsächlich in der Gasphase befindliche Palladium bildet vorzugsweise in der Porositätszone mit den Elementen Zinn, Antimon und Tellur eine zweite Art von Ausscheidungen. Weiterhin werden Molybdän-Einschlüsse zusammen mit Palladium oder geringen Mengen Technetium beobachtet. Diese Grundtypen metallischer Spaltprodukt-Phasen sind als vierphasiger Einschluss in einem radialen Riss etwa 300  $\mu\text{m}$  von der Brennstoffoberfläche entfernt in Abb.4.6. dargestellt:

Phase (1): Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Fe;

Phase (2): Mo 95%, Tc 5%;

Phase (3): Pd 84%, Sn 3%, Sb 1%, Te 1%, Fe 8%;

Phase (4): Pd 87%, Sn 9%, Sb 3%, Te <1%.

Die angegebenen Konzentrationen sind korrigierte Werte, sind aber von Ausscheidung zu Ausscheidung verschieden.

In den  $\beta$ - $\gamma$ -Autoradiographien von Querschliffen wird ein heller Ring im kälteren Bereich der Säulenkristallzone beobachtet, der auf eine erhöhte Spaltproduktkonzentration der Isotope der Zerfallsreihen Zr-Nb-Mo-95, Ru-Rh-103 und Ru-Rh-Pd-106 hinweist. Der Nachteil der  $\beta$ - $\gamma$ -Autoradiographie wie auch der  $\gamma$ -Spektrometrie liegt nun darin, dass die Verteilung nur eines Isotops des jeweiligen Elements nachgewiesen wird, während die Mikrosonde alle Isotope eines Elements analysiert. Die radiale Verteilung des in den beschriebenen metallischen Phasen ausgeschiedenen Molybdäns und Rutheniums ist durch Zählung der Nettoimpulse von abgerasterten Flächen, deren Seitenlänge von 200  $\mu\text{m}$  durch waagerechte Striche in Abb.4.7 dargestellt ist, gegen den Radius aufgetragen. Wie die Mikrosondenanalyse und die  $\beta$ - $\gamma$ -Autoradiographie in der angegebenen Spur ergeben, ist die Zone der Anreicherung nicht radialsymmetrisch. Während das Ruthenium-Maximum auf beiden Seiten etwa gleich hoch ist, ist die Molybdän-Verteilung nicht spiegelsymmetrisch. Der Konzentrationsverlauf auf der linken Seite stellt den Normalfall für ein leicht unterstöchiometrisches Oxid dar. Das Molybdän- und Ruthenium-Maximum wird durch einen Transport der Komponenten zum kalten Bereich erklärt, die sich an einer temperaturbedingten Barriere stauen und dort in erhöhter Konzentration ausscheiden.

Während nach dem beschriebenen Raster-Verfahren die radiale Konzentrationsabhängigkeit der Komponenten pro Flächeneinheit, die gross gegen die Fläche der einzelnen Ausscheidung ist, untersucht wurde, gibt die Punktanalyse in den einzelnen Ausscheidungen über die radiale Abhängigkeit der Konzentration bzw. des Konzentrationsverhältnisses der Komponenten in ihnen Auskunft. Es wurde festgestellt, dass die Molybdän-Konzentration im heisseren Teil der Säulenkristallzone mit zunehmendem Radius ansteigt und die Ruthenium-Konzentration komplementär dazu abnimmt, während im kälteren Teil der Säulenkristallzone das Verhalten entgegengesetzt ist. Die Konzentration der Elemente Technetium, Rhodium und Palladium in den Ausscheidungen ist nahezu radiusunabhängig. Die Molybdän-Konzentration liegt etwa zwischen 35 und 45%, die von Ruthenium zwischen 32 und 38%.

Die Legierungen des Palladiums mit den Hüllmaterialkomponenten Eisen und Nickel bilden eine weitere Gruppe von Ausscheidungen, die bis zu einigen hundert  $\mu\text{m}$  von der Brennstoffoberfläche entfernt vorzugsweise in radialen Rissen beobachtet werden und deren freie Enthalpie in diesem Temperaturbereich ein Minimum bildet. Die Gewichts-Konzentration der Elemente Eisen:Nickel:Palladium liegt zwischen 2:2:1 und 3:3:1.

#### 4.4.3 Oxydische Ausscheidungen

Neben den metallischen Phasen tritt im Brennstoff eine Reihe von oxydischen Ausscheidungen auf, die meistens aus bariumhaltigen Molybdaten, Zirkonaten und Ceraten bestehen. Eine radiale Abhängigkeit ihrer Verteilung ist nicht erkennbar, sie sind sowohl im Gefügebild als auch im elektronenoptischen Bild nur sehr schwer sichtbar.

Unterhalb einer Hüllmittentemperatur von etwa  $500^{\circ}\text{C}$  treten in Rissen in der Nähe der Brennstoffoberfläche und im Spalt zusätzlich Cäsium-Verbindungen mit Molybdän oder Chrom als Molybdate oder Chromate (Abb. 4.8, links) und mit Brennstoffkomponenten als Plutonate-Uranate (Abb. 4.8, rechts) auf. Oft sind die in Rissen befindlichen Eisen-Nickel-Palladium-Phasen von Cäsium-Chromaten umgeben, die im Gefügebild als dunkelgrau erscheinender Saum sichtbar sind. Ferner wurde im kälteren Bereich der Stäbe eine bisher nicht beobachtete Phase im Spalt und



im Brennstoff in der Nähe der Oberfläche gefunden, die aus Cäsium ohne nachweisbares Begleitelement besteht und insbesondere frei von Chrom, Tellur und Molybdän ist; sie erscheint im Gefügebild dunkelgrau und liegt sehr wahrscheinlich in oxydischer Form als Peroxid  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  (Schmelztemperatur  $590^\circ\text{C}$ ) oder weniger wahrscheinlich als Hyperoxid  $\text{CsO}_2$  vor.

#### 4.4.4 Verhalten der Spaltprodukte im Spalt

Die Beobachtungen zum Auftreten von Phasen im Spalt zwischen Brennstoff und Hülle führen zu folgendem Ergebnis: Bei einem starken Korngrenzenangriff oder einer Hüllmaterialauflockerung, die bei Hüllmittentemperaturen oberhalb  $500^\circ\text{C}$  beobachtet werden, bildet sich auf der Brennstoffseite im allgemeinen eine Schicht aus Hüllmaterialkomponenten, die mit maximal 40% Nickel über der Konzentration in der Hülle liegt und zuweilen Palladium enthält. Auf der Hüllseite werden Palladium, Cäsium-Molybdat und -Chromat sowie Barium- und Cäsium-Tellurid, einige der genannten Elemente auch in den Korngrenzen der Hülle beobachtet (s. Abschnitt 4.5).

Im kälteren Bereich des Stabes unterhalb einer Hüllmittentemperatur von etwa  $500^\circ\text{C}$  tritt der Korngrenzenangriff zurück, es bildet sich an der Brennstoffoberfläche gelegentlich Cäsium-Uranat-Plutonate, häufiger Plutonium-Tellurid, wahrscheinlich als Oxidtellurid der Form  $\text{PuTeO}$  oder  $\text{Pu}_2\text{TeO}_2$ . Die Zuordnung von Tellur ist nicht ganz geklärt, dieses Element geht mit Cäsium nur in den selteneren Fällen eine Verbindung ein. Jod wird nur auf der Brennstoffseite des Spaltes als Cäsiumjodid beobachtet.

In der nachstehenden Tabelle 4.2 werden die verschiedenen Spaltproduktphasen, die in die drei Gruppen Spaltprodukt-Spaltstoff-Verbindungen (I), Spaltprodukt-Spaltprodukt-Verbindungen (II) und Spaltprodukt-Hüllmaterial-Verbindungen (III) unterteilt werden können, zusammen mit dem Bereich ihres bevorzugten Auftretens zusammengestellt.

Tabelle 4.2 : Klassifizierung der im abgebrannten Oxid-Brennstoff auftretenden Spaltproduktphasen

Gruppe	Komponenten	Hauptbestandteile	Bereich
I	U-Pu-Rh-Pd U-Pu-Ru-Rh-Pd-(Sn)	U, Pu, Pd U, Ru, Rh, Pd	Zentralkanal Zentralkanal
	(U)-Pu-Te-(O) U-Pu-Cs-O	Pu, Te	Brennstoffoberfläche Spalt
II	Mo-Tc-Ru-Rh-Pd Mo-Tc-Ru-Rh Tc-Ru-Rh Mo-Tc Pd-Sn-Sb-Te Pd-Mo-Tc	Mo, Ru  Mo Pd	gesamter Brennstoff Säulenkristallzone Säulenkristallzone Porositätszone Porositätszone Porositätszone
	Ba-Mo-O Ba-Zr-O Ba-Ce-O  Cs-Mo-O Cs-O  Cs-Te Ba-Te Cs-J		} vorwiegend Korn- wachstums- und Po- rositätszone  } Brennstoffoberflä- che u. Spalt  Spalt Spalt Spalt
III	Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Fe Fe-Ni-Pd Fe-Mo-Pd Fe-Cr-Ni Cr-Te	Mo, Ru Fe, Ni Mo, Pd	Porositätszone Porositätszone Brennstoffoberfläche Brennstoffoberfläche Spalt
	Cs-Cr-O Ba-Cr-O		Spalt Spalt

## Ergebnis

Die reproduzierbare Bildung von Mischphasen sowie metallischen und keramischen Ausscheidungen in bestimmten Bereichen des Brennstoffs und im Spalt ist mit Hilfe von Konstitutionsuntersuchungen, thermodynamischen Daten und Transporterscheinungen erklärbar. Wegen der starken Abhängigkeit ihres Auftretens von den Brennstoffparametern, insbesondere der Stöchiometrie und den bisher schwer zu überschauenden Gas-Fest-Reaktionen ist aber eine vollständige Beschreibung noch nicht möglich.

### 4.5 Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle

Über die Phänomenologie des Korngrenzenangriffs der Hülle wird eingehend im Abschnitt 5 berichtet. Die Brennstäbe lassen sich hinsichtlich der Verträglichkeit des Brennstoffs und der Spaltprodukte mit der Hülle in drei Bereiche unterteilen:

- a) oberer Übergang Brennstoff-Brutstoffzone,
- b) Brennstoffzone oberhalb 500°C,
- c) Brennstoffzone unterhalb 500°C.

Der Korngrenzenangriff ist am oberen Übergang des Brennstoffs zum Brutstoff und in der Brutstoffzone einige mm oberhalb des Übergangs am stärksten ausgeprägt und beträgt im Stab 1 (Stahl 1.4988, Abb.4.9 und 10) bis zu 130 µm, etwas weniger in den Stäben 5 (Stahl 1.4961) und 6 (Stahl AISI 316). Da die Hülltemperatur des Zentralstabes 1 nicht höher lag, scheint der Stahl 1.4988 für diesen Angriff besonders empfindlich zu sein. Wie im Abschnitt 4.3 dargelegt ist, baut sich im Zentralkanal ein mit steigendem O/(U+Pu)-Verhältnis stark anwachsender  $UO_3$ -Partialdruck auf, der durch den angrenzenden Brutstoff mit einem O/U-Verhältnis grösser als zwei verstärkt wird. Das  $UO_3$ -Molekül wird bevorzugt durch den Zwischenraum zwischen Brutstoff und Brennstoff in Richtung des negativen Temperaturgradienten transportiert und kondensiert als  $UO_2$  im kälteren Bereich des Brennstoffs, wobei ein Sauerstoffatom frei wird, das dann mit der Hülle reagieren kann und am Übergang Brennstoff-Brutstoff die hohen Korrosionstiefen verursacht.

Im heisseren Teil des Brennstabes über 500°C ausserhalb des Übergangs Brennstoff-Brutstoff überwiegt der Korngrenzenangriff mit einer Tiefe

bis zu 50 bis 70  $\mu\text{m}$ , während die Schichtstruktur des Hüllangriffs nicht so deutlich zu Tage tritt. Man kann jedoch auf der Brennstoffseite eine chromfreie Eisen-Nickel-Schicht beobachten, der sich eine Chrom-Anreicherung zusammen mit den Elementen Cäsium und Tellur anschließt, die auch in den Korngrenzen beobachtet werden (Abb.4.10). Das komplementäre Verhalten von Eisen und Nickel sowie Chrom, Tellur und Cäsium im aufgelockerten Hüllmaterialgefüge (Kornflächenangriffszone, Abb. 4.10) und manganhaltige Ausscheidungen auf der Brennstoffseite der Reaktionszone (Abb. 4.9) sind typische Merkmale. Oft sind Spalt und Angriffszone räumlich nicht zu trennen, der gesamte Bereich beträgt bis zu 220  $\mu\text{m}$ . Aus den Profilen der Elemente über diesen Bereich ergibt sich eine mehrschichtige Struktur der Hüllmaterialkomponenten und flüchtigen Spaltprodukte. Die in den Korngrenzen beobachteten Elemente sind Cäsium, Tellur, Palladium und Molybdän; dieses Element wird bevorzugt in den Korngrenzenspitzen beobachtet, während Tellur hinter den übrigen etwas zurückbleibt (Abb.4.9). In den Korngrenzen wird eine Anreicherung an Chrom festgestellt, was auf eine Oxydation dieser Hüllmaterialkomponente hinweist. Es bleibt zu klären, ob Palladium einen Korngrenzenangriff mittelbar verursacht oder begünstigt. Ein typisches Beispiel dieses Angriffs am Stahl 1.4988 im Bereich einer mittleren Hüllmittentemperatur von 560<sup>o</sup>C ergibt sich aus Abb.4.11; in Abb.4.12 sind an derselben Stelle senkrecht zur Hülloberfläche die Konzentrationsprofile dargestellt, die den Brennstoff, die Eisen-Nickel-Phase an der Brennstoffoberfläche, das Cäsium-Molybdat, die den Korngrenzenangriff verursachenden Spaltprodukte und die Hülle erkennen lassen. Ein Beispiel für den Hüllangriff des Stahls 1.4961 in demselben Temperaturbereich ergibt sich aus Abb.4.12; hier tritt der Korngrenzenangriff gegenüber dem schichtförmigen Reaktionsmechanismus nicht so stark hervor, die Spaltprodukte bilden schichtförmige Reaktionsprodukte als Chrom-Telluride und Barium-Molybdat und -Chromat.

Im kälteren Bereich der Stäbe tritt der Korngrenzenangriff der Hülle zurück und beträgt nur noch einige  $\mu\text{m}$ . Die flüchtigen Spaltprodukte verbleiben im Spalt oder an der Brennstoffoberfläche, Cäsium als Uranat-Plutonat, Tellur als Plutonium-(Oxid)-Tellurid, Jod als Cäsium-Jodid. Einzelheiten sind im Abschnitt 4.4.4 beschrieben.

## Ergebnis

Der kritische Bereich des Hüllangriffs liegt am Übergang Brennstoff-Brutstoff, weil durch den Brutstoff mit dem grösseren, über zwei liegenden O/U-Verhältnis ein hoher  $UO_3$ -Partialdruck aufgebaut wird; das  $UO_3$ -Molekül kondensiert im hülnahen Bereich als  $UO_2$ , wodurch ein Sauerstoffatom frei wird, das mit der Hülle reagiert. Die Korrosionstiefen in diesem Übergangsbereich liegen für den Stahl 1.4988 deutlich über den Stählen 1.4961 und AISI 316. Auch im übrigen Bereich des Korngrenzenangriffs scheint die Korrosionstiefe des Stahls 1.4988 etwas über der der Stähle 1.4961 und AISI 316 zu liegen, während bei diesen ein schichtförmiger Hüllangriff stärker hervortritt.

### 4.6 Aussenkorrosion mit dem Kühlmittel

Eine Natriumkorrosion auf der Aussenseite der Hülle konnte nur an der jeweils heissesten Stelle am oberen Übergang Brennstoff-Brutstoff der Stäbe 1 und 9 mit dem Hüllmaterial 1.4988 und am Stab 5 mit dem Hüllwerkstoff 1.4961 beobachtet werden. Ein Angriff der Stäbe 6 und 7 mit dem Hüllwerkstoff AISI 316 wurde nicht festgestellt. Die Korrosion erfolgte beim Zentralstab 1 über dem gesamten Umfang, während sie bei den Aussenstäben nur auf der Seite beobachtet wurde, die dem Zentralstab während der Bestrahlung zugewandt war. Die maximale Hülloberflächentemperatur dieser Seite lag mit etwa  $630^{\circ}C$  50 Grad höher als die dem Zentralstab abgewandte Seite.

Die Mikrosondenuntersuchungen führten in allen Fällen zu dem Ergebnis (Abb. 4.14), dass die Oberfläche des Hüllmaterials schichtförmig in einer Stärke von  $5 \mu m$  an Chrom und Molybdän, zuweilen auch an Eisen angereichert war. Es handelt sich offensichtlich um Natrium-Chromite und -Molybdate, wobei das Natrium beim Reinigen der Stäbe nach der Bestrahlung herausgelöst wurde.

Die Seite des Korrosionsangriffs und die Richtung des exzentrisch verlagerten Zentralkanals stehen in keinem ursächlichen Zusammenhang, weil diese von der zufälligen Lage des über dem Umfang nicht gleichmässig dicken Heisspalts abhängt (s. Abschnitt 4.3).

#### 4.7 Verhalten des defekten Stabes

In der Hülle des Aussenstabes 4 trat im Bereich der höchsten Stableistung während des Betriebs ein Schaden auf, der zum Einbruch von Natrium in den Stab führte. Wegen der aussergewöhnlichen Befunde aufgrund der metallographischen Beobachtungen sowie der  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -Autoradiographien wurde von diesem Stab eine grössere Anzahl von Proben untersucht (s. Tabelle 4.1). Die ungewöhnliche Uran-Plutonium-Verteilung und metallische Brennstoff-Spaltprodukt-Phasen sind die hervorragenden, in unbeschädigten Stäben nicht beobachteten Erscheinungen.

Die radiale Plutonium-Verteilung im Brennstoff geht über die bisher gewonnenen Vorstellungen an unbeschädigten Stäben hinaus. In Abb. 4.15 ist das Gefüge und die  $\alpha$ -Autoradiographie eines Querschliffs unmittelbar unterhalb der Bruchstelle in 15-facher Vergrösserung dargestellt. Eine plutoniumfreie Aussenzone, deren Dicke von der Schnittlage abhängt und in Höhe der Bruchstelle am grössten ist (Tab. 4.3), und eine plutoniumhaltige Innenzone sind deutlich erkennbar. Diametrale Uran-, Plutonium- und Natriumprofile mit der Mikrosonde an derselben Probe ergeben (Abb. 4.16), dass die Aussenzone natriumhaltig und an Uran mit mehr als 80%  $UO_2$  angereichert ist, während die Plutonium-Konzentration bis auf den Wert Null abfällt. Dieses Element ist in die Innenzone gewandert, die Konzentration über dem Radius ist konstant und beträgt in Höhe der Bruchstelle im Mittel 36%  $PuO_2$ , während der entsprechende  $UO_2$ -Anteil bei etwa 60% liegt (s. Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Natrium-Uranat-Schichtdicken in der Aussenzone und  $PuO_2$ -Konzentrationen in der Innenzone für verschiedene Schnittebenen des Stabes 4

Schnittebene <sup>+) (mm)</sup>	Reaktionsschicht ( $\mu$ m)	Max. $PuO_2$ -Konzentration (%)	Bemerkung
410	140	23	
580	300	-	
660	-	Hüllrohrprobe	Abb. 4.19 u. 20
710	520	42	Abb. 4.15 u. 16
820	300	25	
870	300	23	Abb. 4.17 u. 18

<sup>+) Abstand vom oberen Stabende</sup>

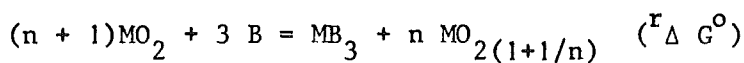
Als wichtigstes Ergebnis folgt aus den Profilen des Natriums, dass dieses Element offensichtlich nur ein Uranat und kein Plutonat bildet. Plutonium wandert in die natriumfreie Zone in Richtung des Zentralkanals und reichert sich dort an. Eine quantitative Angabe für das Natrium ist wegen des fehlenden Standards nicht möglich. Aus thermodynamischen Untersuchungen im System U-Na-O weiss man jedoch [4.24], dass das natriumreiche Uranat  $\text{Na}_3\text{UO}_4$  mit Natrium und  $\text{UO}_2$  im Gleichgewicht steht. Ähnliche Verhältnisse werden im quarternären System U-Pu-Na-O vorliegen. Aus Untersuchungen zur Reaktion zwischen Natrium und  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  ist bekannt [4.25], dass der Brennstoff durch die Uranat-Bildung bis in den unterstöchiometrischen Bereich reduziert wird und bei  $1000^\circ\text{C}$  ein O/M-Verhältnis von etwa 1,96 besitzt ( $\text{Pu/M} = 0,2$ ). Diese Reduktion ist eine Voraussetzung für das Auftreten der in diesem Stab gebildeten, besonders stabilen intermetallischen Phasen, die in unbeschädigten Brennelementen normalerweise nicht beobachtet werden.

Gegenüber den Untersuchungen an unbeschädigten Stäben treten im Zentralkanal und im zentralkanalnahen Bereich des gebrochenen Stabes 4 bestimmte metallische Spaltstoff-Platinmetall-Phasen auf, die bisher nur in einer Arbeit [4.26] erwähnt wurden. Da auch die in [4.26] untersuchte Probe einem schadhafte Brennstab entstammt, liegt die Vermutung nahe, dass die Anwesenheit von Natrium im Brennstoff die Bildung dieser Phase erst ermöglicht. In Abb. 4.17 ist der Zentralkanal vollkommen mit einem metallischen Regulus ausgefüllt, aus dessen Mitte ein Ausschnitt in Abb. 4.18 dargestellt ist. Die im Probenstrom zusammenhängende dunkle "Matrix" ist in ihrer Zusammensetzung identisch mit den wohlbekanntem "weissen" metallischen Ausscheidungen im Brennstoff. Die "Matrix" ist zweiphasig; Molybdän und Ruthenium verhalten sich komplementär, wie schon in bestrahlten  $\text{UO}_2$ -Brennstäben beobachtet wurde [4.3]. Die Gewichtsanteile der Komponenten liegen für Molybdän zwischen 45 und 65% und für Ruthenium zwischen 35 und 15%, während die für Technetium mit 15, Rhodium mit 3 bis 5 und Palladium mit 1 bis 2% nahezu konstant sind. Die "Matrix" ist frei von Uran und Plutonium. In ihr sind die Spaltprodukt-Platinmetall-Phasen ausgeschieden, die ebenfalls zweiphasig sind, wie man aus dem komplementären Verhalten von Rhodium und Palladium sowie von Uran und Plutonium in den röntgenspezifischen Bildern in Abb. 4.18 erkennt. Die quantitative Analyse an den beiden Typen der Ausscheidungen ergibt sich aus Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4: Quantitative Analyse der Spaltstoff-Platinmetall-Ausscheidungen im Zentralkanal

Element	Typ I		Typ II	
	Gew.-%	At.-%	Gew.-%	At.-%
Uran	30	18	40	23
Plutonium	13	8	3	2
Ruthenium	1	1	8	11
Rhodium	11	15	19	25
Palladium	45	59	31	40

Aus diesen Ergebnissen folgt in der Tat eine Struktur der Art  $MB_3$  mit  $M = (U, Pu)$  und  $B = (Ru, Rh, Pd)$ , wobei die Anteile der Komponenten in M und in B schwanken, ihre Summe in M und in B jedoch konstant ist. Die Existenz dieser Phasen ist wegen der hohen Stabilität der Verbindungen  $URu_3$  [4.27] und  $URh_3$  [4.28] verständlich, ebenso der geringere Ruthenium-Gehalt in der plutoniumreicheren Phase, da im System Plutonium-Ruthenium die Verbindung  $PuRu_3$  nicht existiert,  $PuPd_3$  jedoch sehr stabil zu sein scheint. Die Bildung sollte nach der Reaktion



mit

$$n \gg 1, MO_2 = (U, Pu)O_{2 \pm x}, B = Ru, Rh, Pd$$

und

$$r_{\Delta G}^{\circ} = f_{\Delta G}^{\circ} \langle MB_3 \rangle - f_{\Delta G}^{\circ} \langle MO_2 \rangle + \Delta G_{O_2}^{\circ} < 0$$

erfolgen.

Schon früher [4.29] wurde postuliert, dass sich diese Phase trotz ihrer hohen Stabilität nur in unterstöchiometrischem Oxid bei hohen Temperaturen bilden kann. Die Reaktion wird durch das in den Brennstoff eindringende Natrium ermöglicht. Dabei stehen im quasiternären System



Na - M (= U,Pu)-O die drei Phasen Natrium,  $MO_{2-x}$  und  $Na_3MO_4$  im Gleichgewicht. Die entscheidende Grösse ist der Sauerstoffdruck im Gleichgewicht mit den drei Phasen. Eine Reaktion des Natriums zum Uranat wird stattfinden, wenn der Sauerstoffdruck über dem Gleichgewichtsdruck liegt. Dieser hat nach Blackburns Ergebnissen [4.24, 4.25] bei 1000 bis 1200°C einen Wert, der einem O/M-Verhältnis bei  $M = U_{0,8}Pu_{0,2}$  von 1,96 entspricht, aber mit der Temperatur zunimmt. Das eindringende Natrium reduziert also den Brennstoff im gesamten Bereich bis zu einem O/M-Verhältnis von etwa 1,96, so dass die Bildung der Phase (U,Pu)·(Ru,Rh,Pd)<sub>3</sub> vorzugsweise bei den höchsten Temperaturen im Bereich des Zentralkanals ermöglicht wird. Die Grösse  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  wird somit genügend niedrig, so dass die freie Reaktionsenthalpie  $r\Delta G^0$  negativ werden kann.

Der Korngrenzenangriff der Hülle des defekten Stabes ist in der Nähe des Bruchs am grössten und beträgt bis zu 250 µm. In der Gesamtübersicht der Abb. 4.19 ist die Hülle ungefähr parallel zur Stabachse dargestellt. Die linke Begrenzung der unteren Hüllhälfte stellt die eigentliche Bruchfläche dar, sie ist in der rechten Aufnahme vergrössert abgebildet. Auf der Hüllinnenseite wurden Reste von Natrium-Uranat-Schichten (10 µm) und an der Oberfläche Nickel-Anreicherungen (15 µm) beobachtet (Abb. 4.20); an der Hüllaussenseite wurde kein Korrosionsangriff festgestellt. Es ist unwahrscheinlich, dass die Innenkorrosion allein für das aufgelockerte Gefüge verantwortlich ist. Cäsium, Tellur und Jod konnten in den Korngrenzen nicht nachgewiesen werden. Die Tiefe des Hüllangriffs im Stab 4 ist wegen des eingedrungenen Natriums nicht mit den Ergebnissen der anderen Stäbe vergleichbar und besitzt auch nicht das ausgeprägte Maximum am oberen, heissen Ende der Stäbe.

### Ergebnis

Der Natrium-Einbruch in den Brennstoff hat neben der besonders starken Plutonium-Anreicherung im Zentrum des Stabes die Bildung von Uran-Plutonium-Platinmetall-Phasen zur Folge, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Säuren bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe Schwierigkeiten verursachen werden.

#### 4.8 Folgerungen

Aus den Mikrosondenuntersuchungen ergibt sich eine Reihe von praxisbezogenen Konsequenzen: Die starke Plutonium-Anreicherung im Brennstoff am oberen Ende des Zentralkanals wird durch das höhere Sauerstoff/Uran-Verhältnis im benachbarten Brutstoff verstärkt. Dieser Effekt führt zu einer Steigerung der Zentralkanaltemperatur besonders im Betrieb mit Plutonium-Natururan-Oxid. Das höhere Sauerstoff/Uran-Verhältnis im Brutstoff mit einem grösseren Partialdruck an  $\text{UO}_3$  hat zur Folge, dass dieses Molekül in dem durch den Brutstoff und Brennstoff gebildeten Zwischenraum in Richtung Hülle transportiert wird und als  $\text{UO}_2$  im kälteren Bereich kondensiert, wobei Sauerstoff frei wird, der am Übergang Brennstoff-Brutstoff den sehr starken Korrosionsangriff der Hülle verursacht. In defekten Stäben werden mittelbar durch den Natriumeinbruch sehr stabile Uran-Plutonium-Platinmetall-Phasen gebildet, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Säuren bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe Schwierigkeiten verursachen werden.

#### Literatur

- [4.1] B.Kegel, Kerntechnik 11 (1969) 631
- [4.2] B.Kegel, Microchim.Acta, Suppl. IV (1970) 179
- [4.3] H.Huber, H.Kleykamp, KFK-1324 (1972)
- [4.4] W.Dienst, O.Götzmann, H.Kleykamp, G.Ondracek, B.Schulz, H.Zimmermann, KFK-1727 (1973)
- [4.5] K.Kummerer, D.Geithoff, P.Weimar, KFK-1522 (1972)
- [4.6] H.Kleykamp, H.-D.Gottschalg, G.Halm, unveröffentlichte Berichte (1972/73)
- [4.7] M.Bober, C.Sari, G.Schumacher, J.Nucl.Mat.39 (1971) 265
- [4.8] D.R. O'Boyle, R.O.Meyer, ANL/MSD-05 (1972)
- [4.9] P.Dünner, C.Heyne, Interatom, unveröffentlicher Bericht (1972)
- [4.10] D.Geithoff, K.Kummerer, KFK-1377 (1972)
- [4.11] H.Beisswenger, M.Bober, G.Schumacher, J.Nucl.Mat.21 (1967) 38
- [4.12] B.T. Bradbury, J.T.Demant, P.M.Martin, D.M.Poole, J.Nucl.Mat.17 (1965) 227
- [4.13] B.M.Jeffery, J.Nucl.Mat. 22 (1967) 33
- [4.14] D.R.O'Boyle, F.L.Brown, J.E.Sanecki, J.Nucl.Mat.29 (1967) 27
- [4.15] N.R. Stalica, C.A.Seils, ANL-7575 (1969)

- [4.16] N.R.Stalica, C.A.Seils, Ceram.Nucl.Fuels, Proc.Symp., Washington, 1969
- [4.17] B.R.T.Frost, Ceram.Nucl.Fuels, Proc.Symp., Washington, 1969
- [4.18] J.H.Davies, F.T.Ewart, R.G.Taylor, AERE-R-6264 (1969)
- [4.19] J.H.Davies, F.T.Ewart, AERE-R-6310 (1970)
- [4.20] C.E.Johnson, N.R.Stalica, C.A.Seils, K.E.Anderson, ANL-7675 (1970)
- [4.21] C.E.Crouthamel, C.E.Johnson, ANL-7753 (1970)
- [4.22] D.R.O'Boyle, F.L.Brown, A.E.Dwight, J.Nucl.Mat.35 (1970) 257
- [4.23] J.H.Davies, F.T.Ewart, J.Nucl.Mat.41 (1971) 143
- [4.24] P.E.Blackburn, in: Behaviour and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels, IAEA Panel, Wien, 1972
- [4.25] N.N., ANL-7850 (1971)
- [4.26] J.I.Bramman, R.M.Sharpe, D.Thom, G.Yates, N.Nucl.Mat.25 (1968) 201
- [4.27] H.Holleck, H.Kleykamp, KFK-1181 (1970)
- [4.28] H.Holleck, H.Kleykamp, J.Nucl.Mat.35 (1970) 158
- [4.29] H.Holleck, H.Kleykamp, J.Nucl.Mat.45 (1972) 47

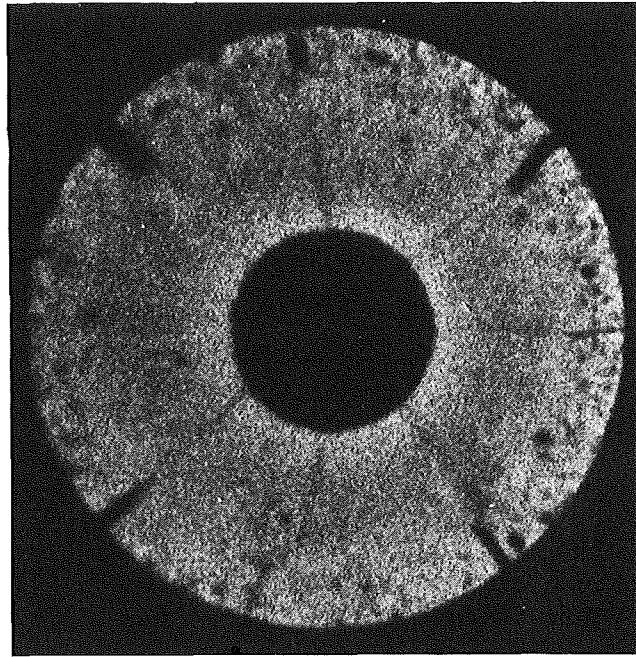


Abb. 4.1  $\alpha$ -Autoradiographie (Stab 5, Probe 11)

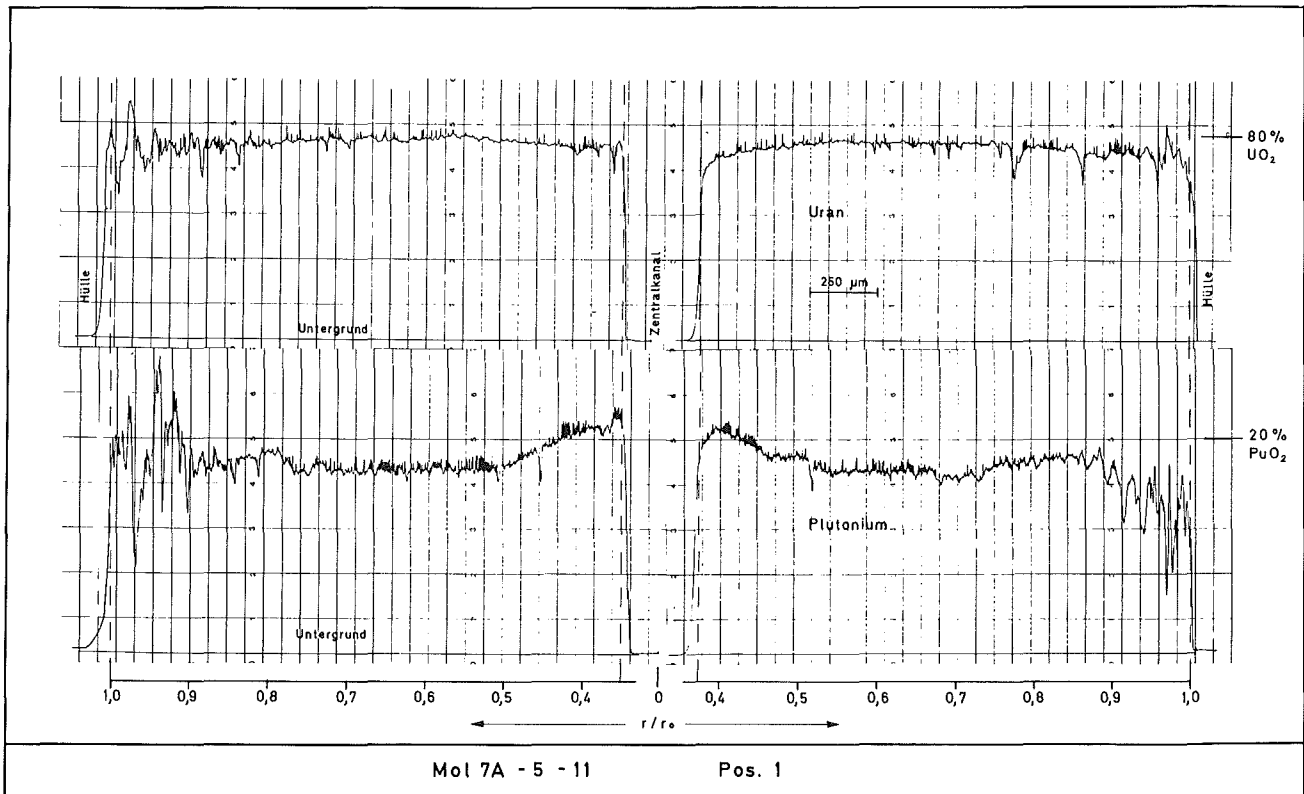


Abb. 4.2 Diametrales Uran- und Plutonium-Profil in Richtung der größten Verschiebung des Zentralkanals; die Spur ist in Abb. 4.1 angegeben. Maximale Pu-Anreicherung am Zentralkanal etwa 23%  $PuO_2$  (Stab 5, Probe 11)

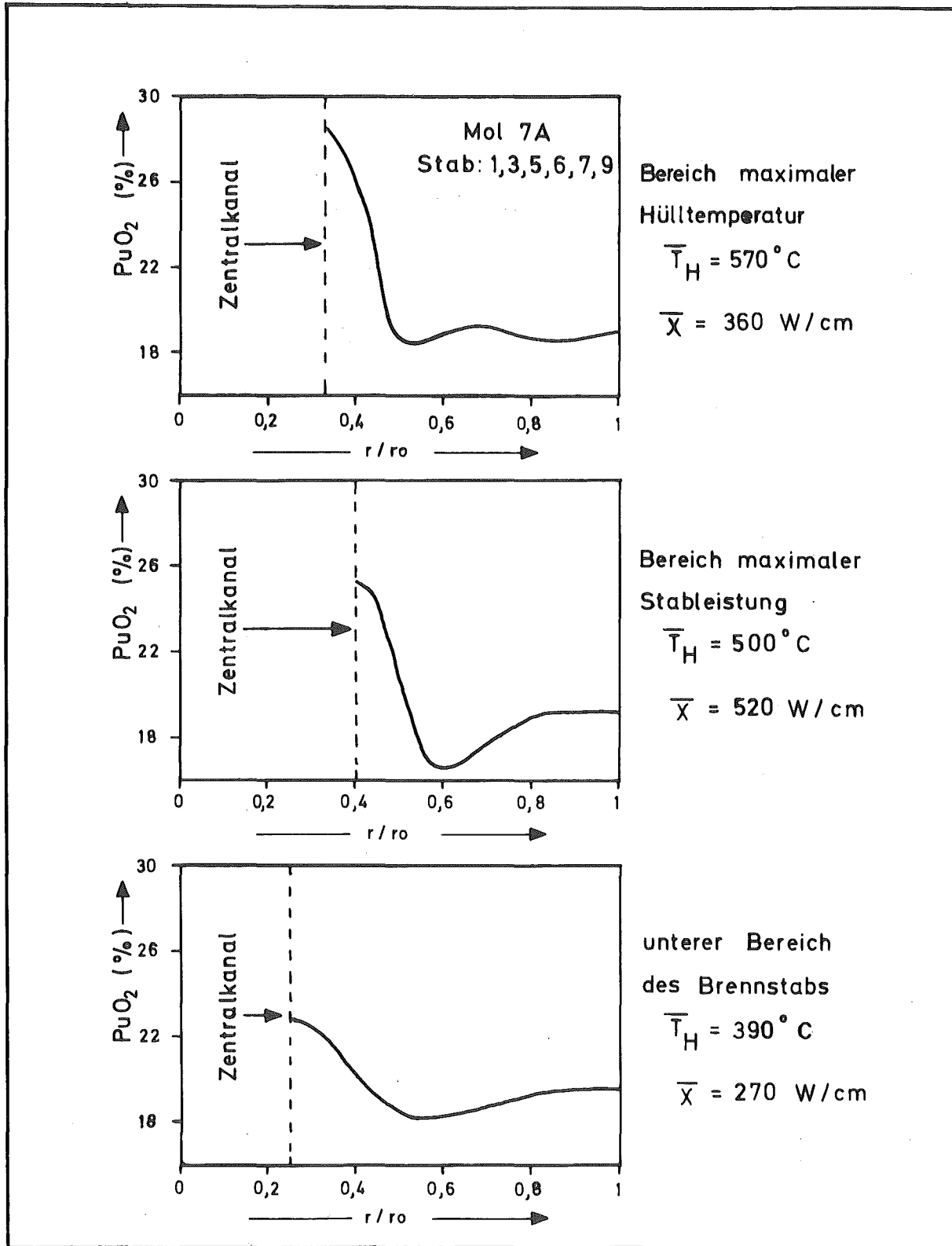


Abb. 4.3 Gemittelte radiale Plutonium-Profile der unbeschädigten Stäbe in den Zonen der maximalen Hülltemperatur und maximalen Stableistung und im unteren Bereich der Stäbe

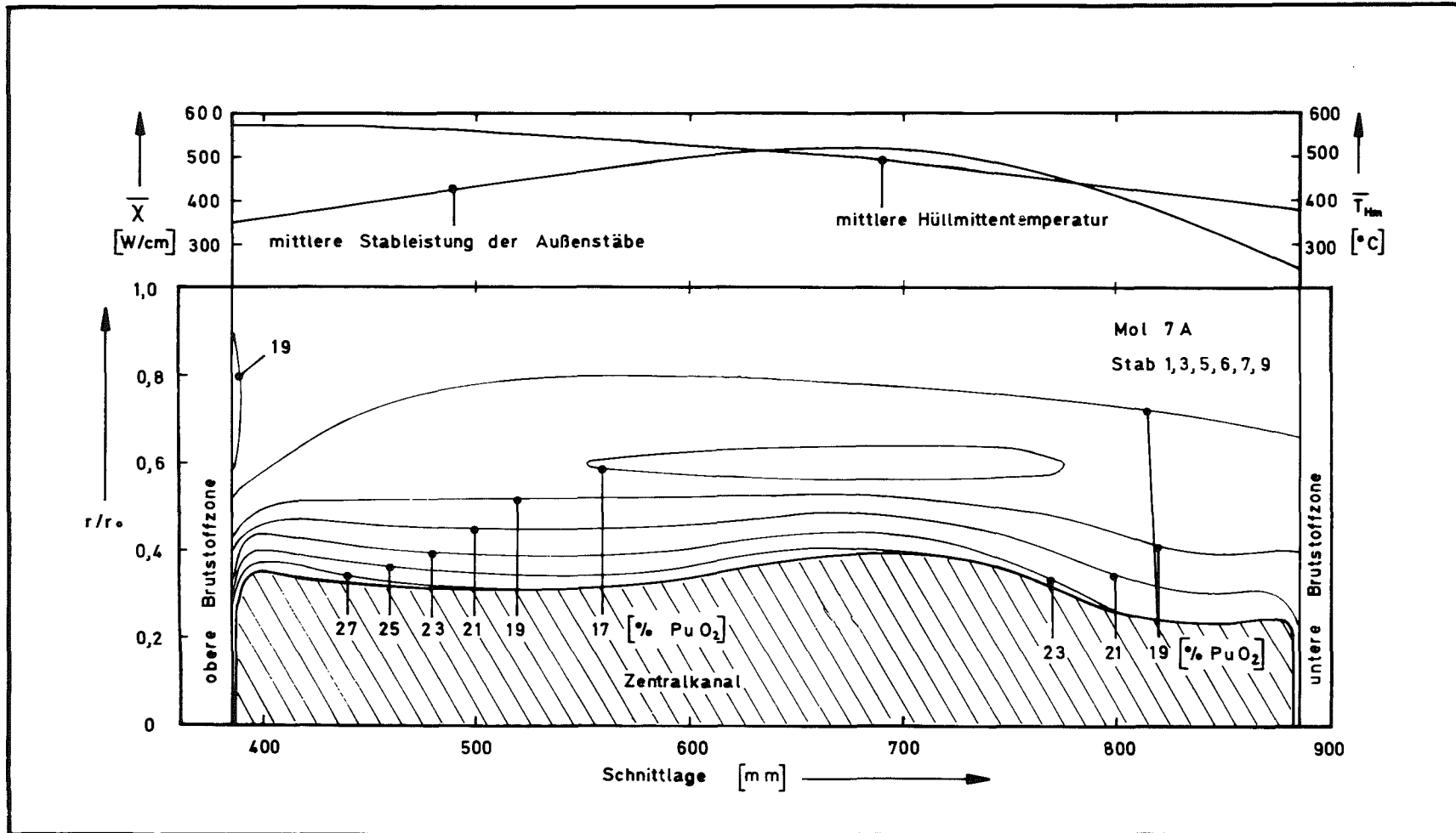


Abb. 4.4 Gemittelte Konzentrationsschichtlinien der Plutonium-Verteilung in der gesamten Brennstoffzone der unbeschädigten Stäbe

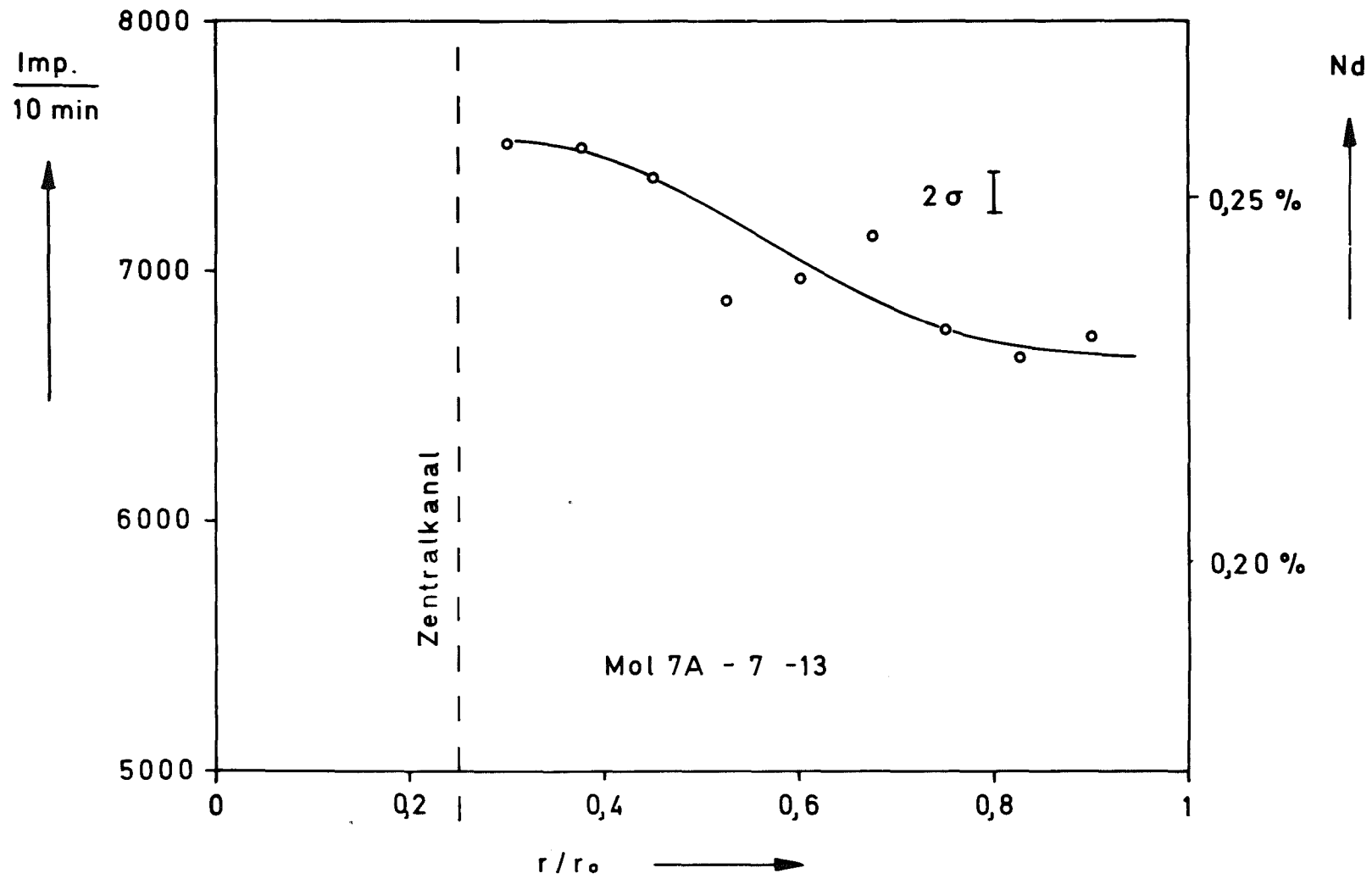


Abb. 4.5 Radiale Verteilung des in der Brennstoffmatrix gelösten Neodyms (Stab 7, Probe 13)

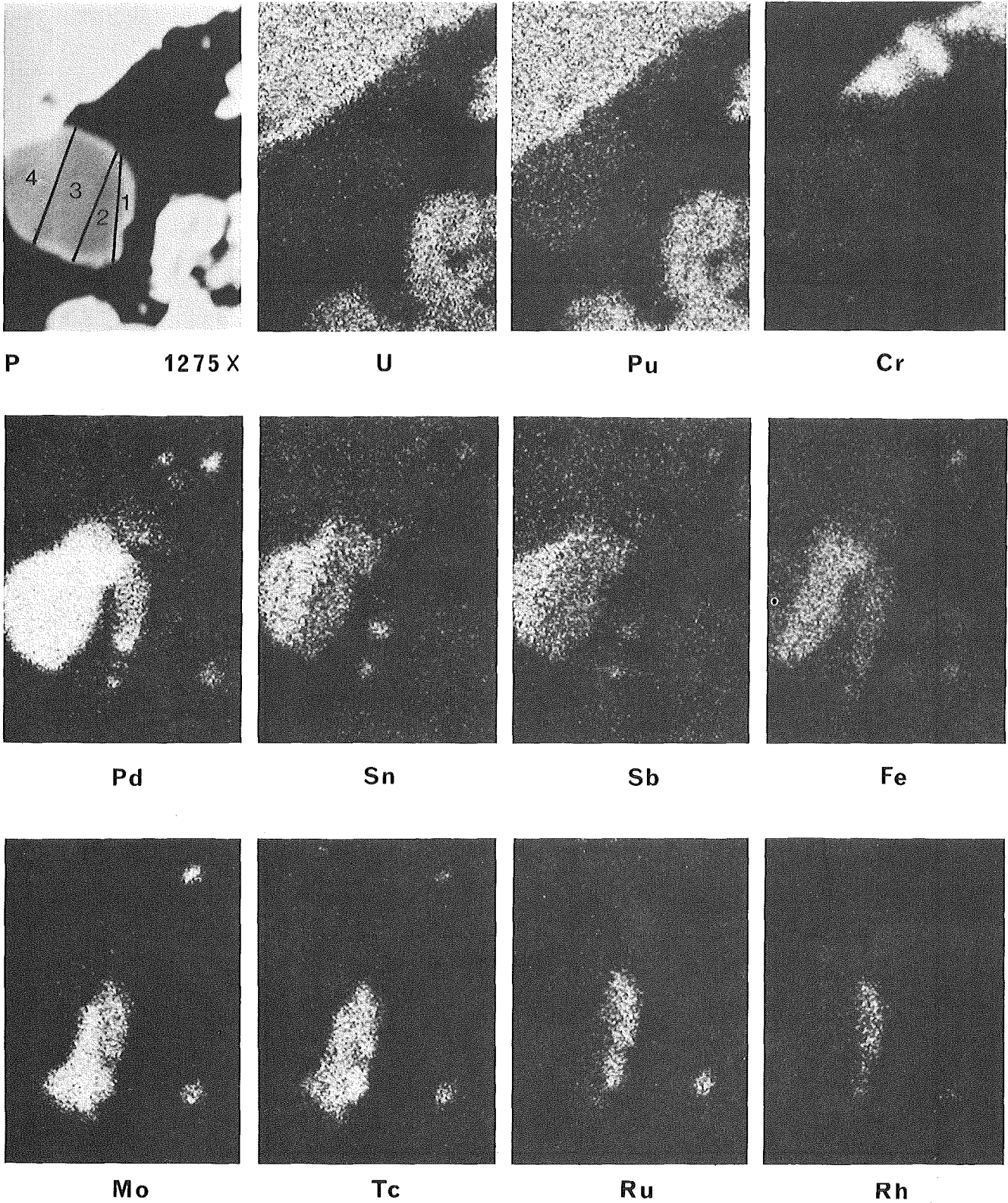


Abb. 4.6 Vierphasige metallische Spaltproduktausscheidung in einem radialen Riß etwa 300  $\mu\text{m}$  von der Brennstoffoberfläche entfernt: (1) Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Fe; (2) Mo, Tc; (3) Pd, Sn, Sb, Te, Fe; (4) Pd, Sn, Sb, Te (Stab 3, Probe 5)



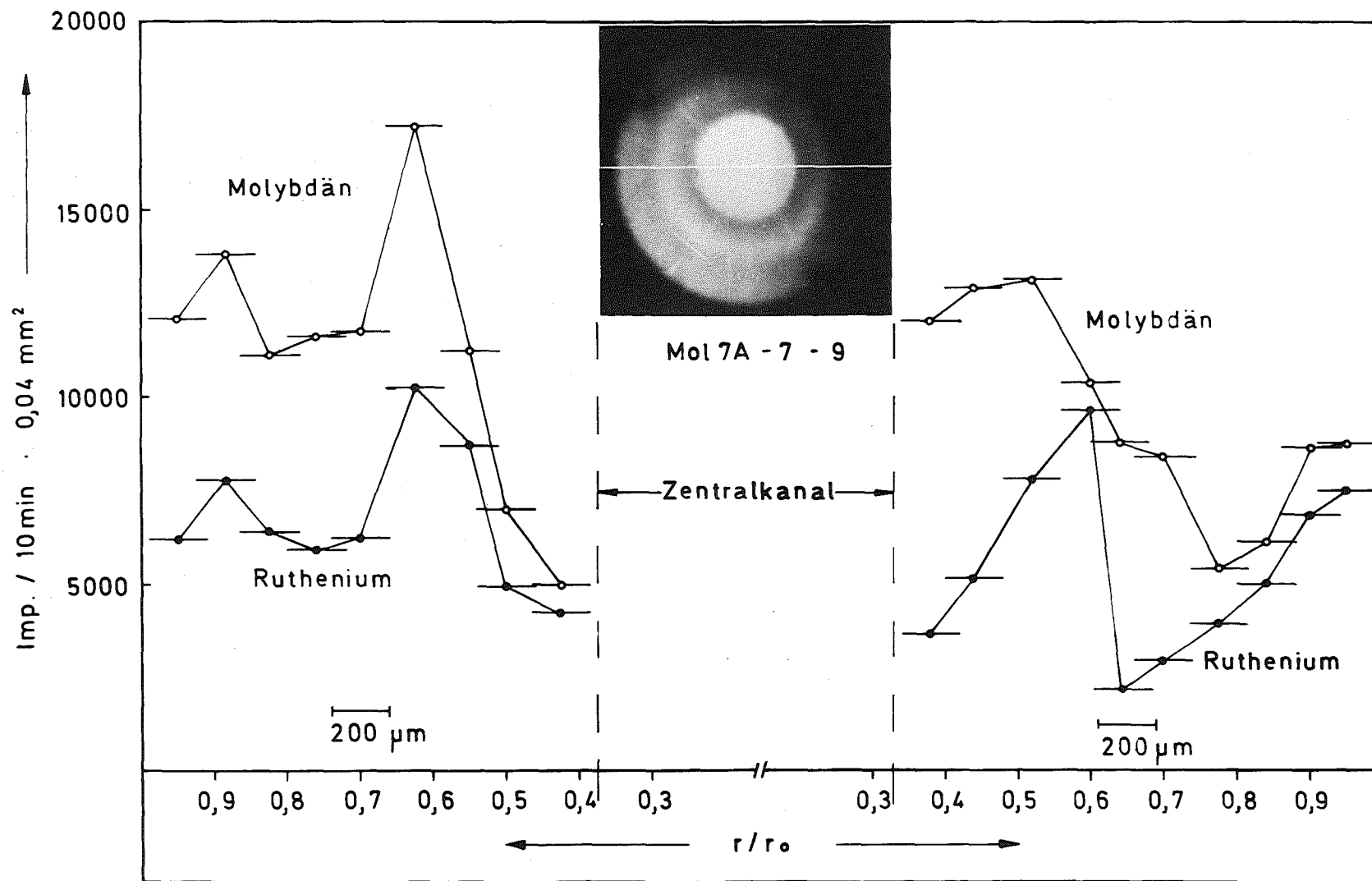


Abb. 4.7 Radiale Verteilung des vorwiegend in metallischen Phasen ausgeschiedenen Molybdäns und Rutheniums. Die in willkürlichen Einheiten angegebenen Konzentrationswerte beziehen sich jeweils auf eine Fläche von  $0,04\text{mm}^2$  (Stab 7, Probe 9)

Mol 7A  
9 - 14

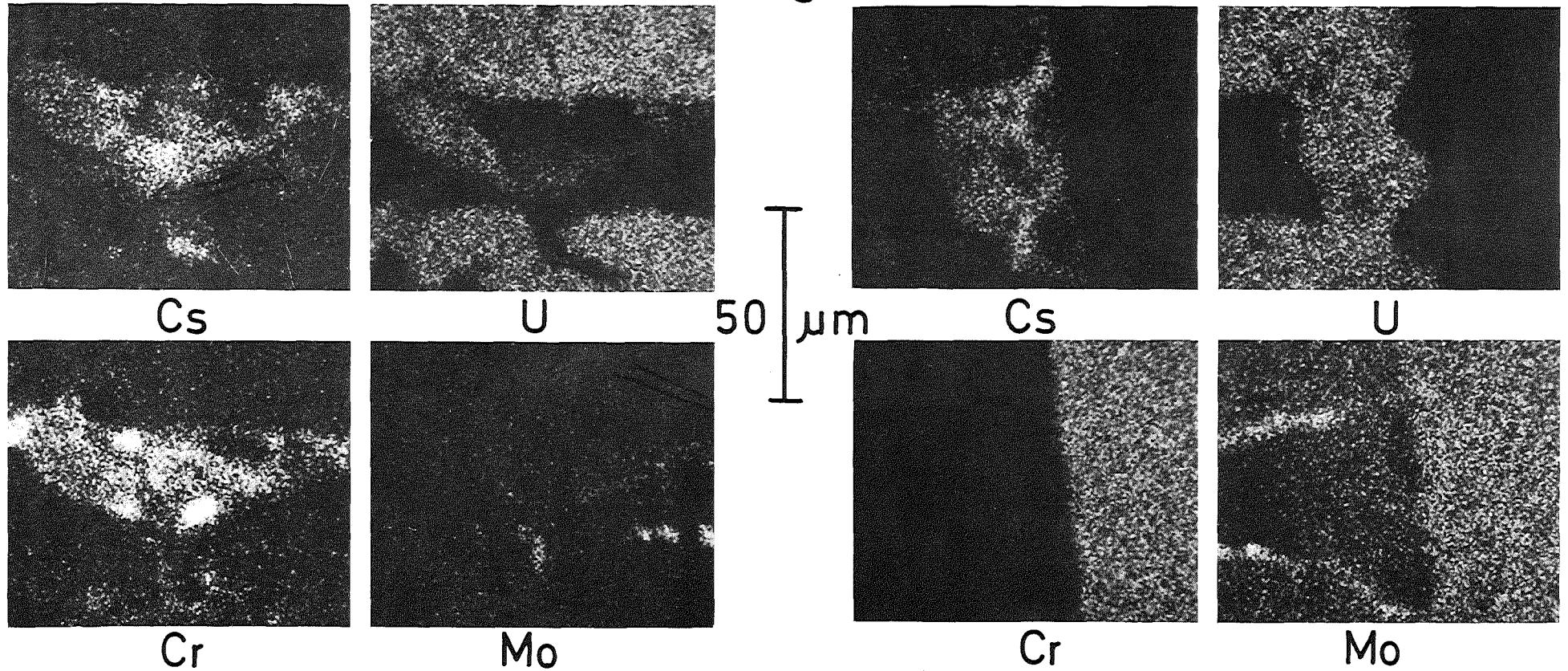
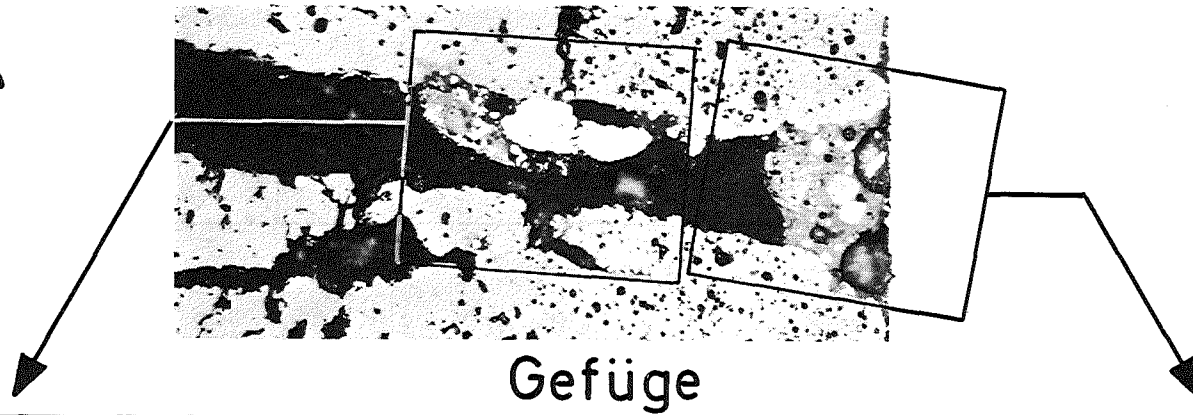
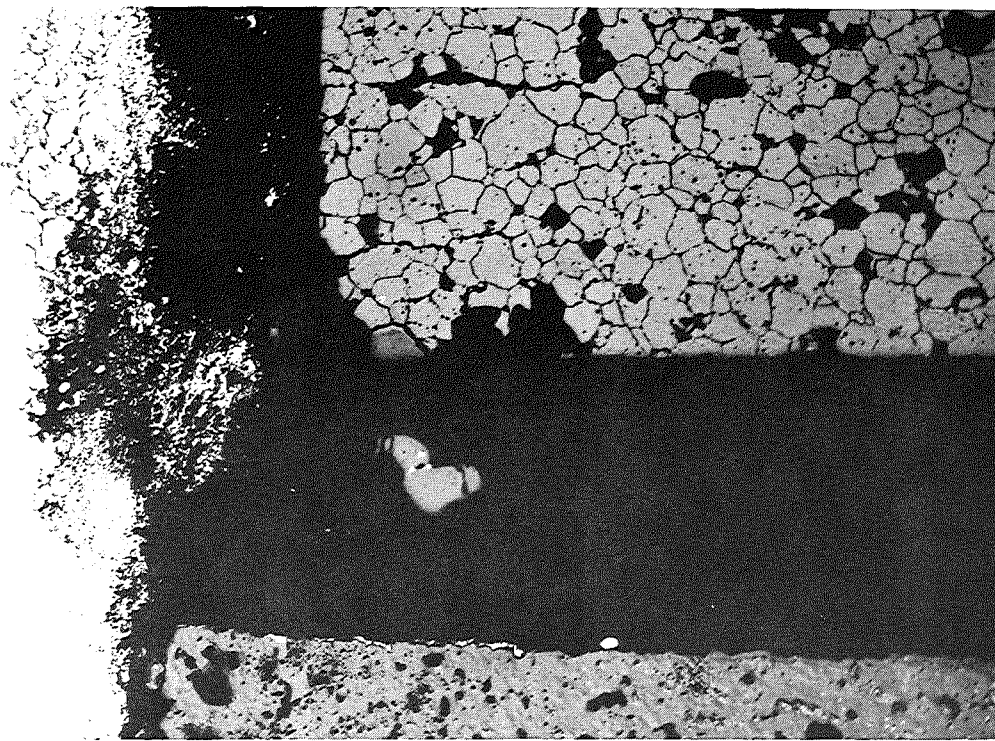


Abb. 4.8 Oxydische Uranat-, Plutonat-, Chromat- und Molybdat-Ausscheidungen des Cäsiums in einem radialen Riß des Brennstoffs in der Nähe der Oberfläche

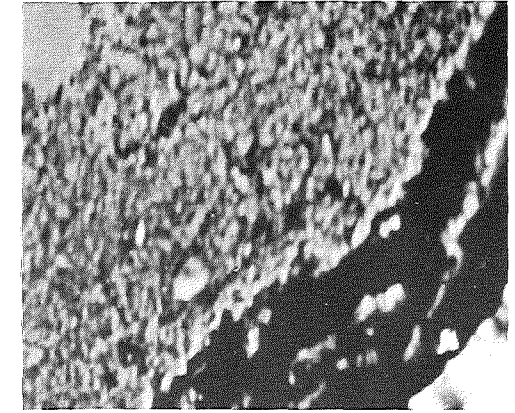


Brutstoff

200 x

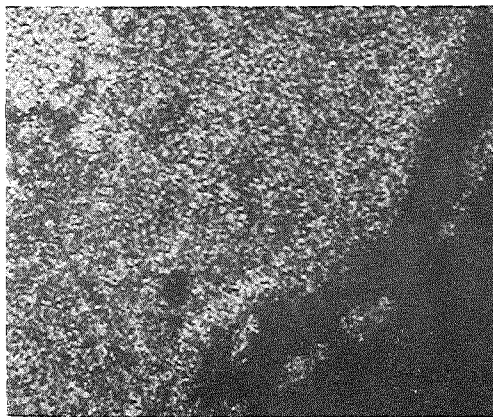
Brennstoff

Hülle

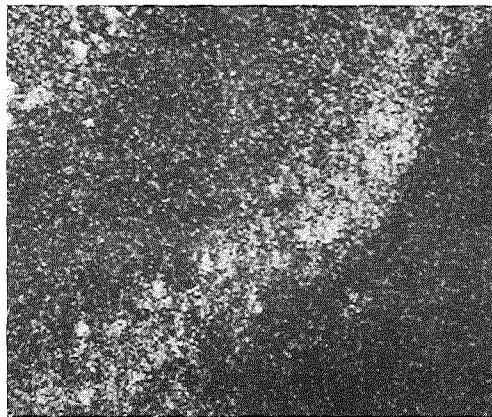


Brutstoff

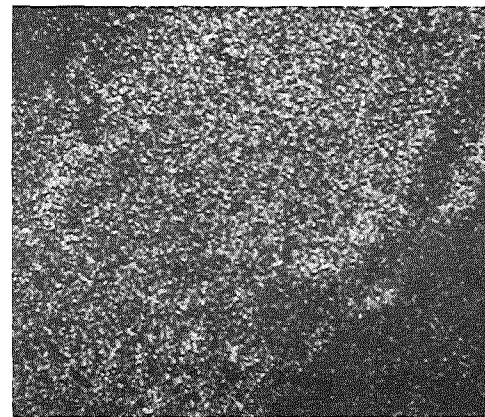
- Probenstrom  
320 x



Fe



Mn



Cs



Te

Abb. 4.9 Bis zu 120  $\mu\text{m}$  tiefer Korngrenzenangriff der Hülle am Übergang Brennstoff -  
Brutstoff (Stab 1, Probe 3)



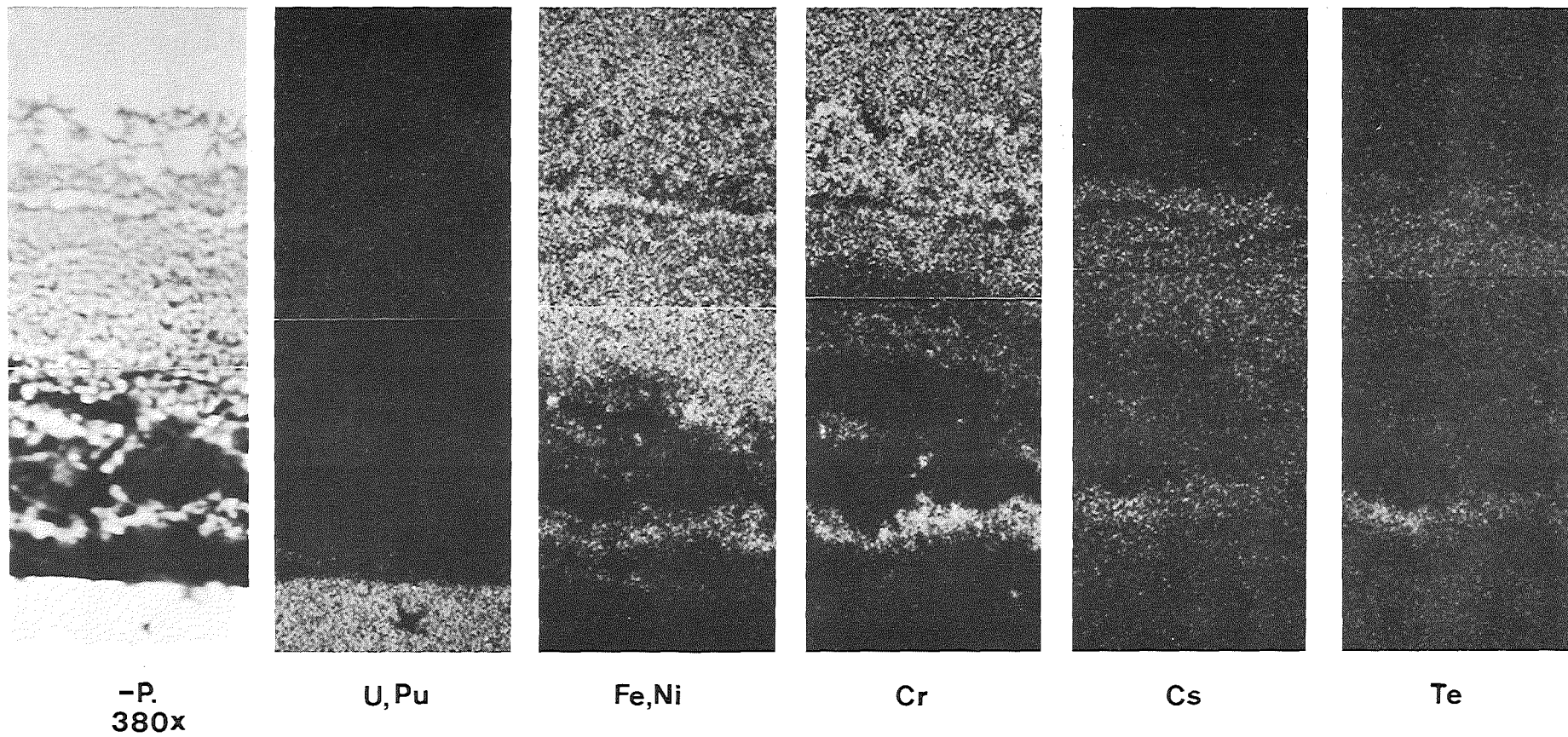
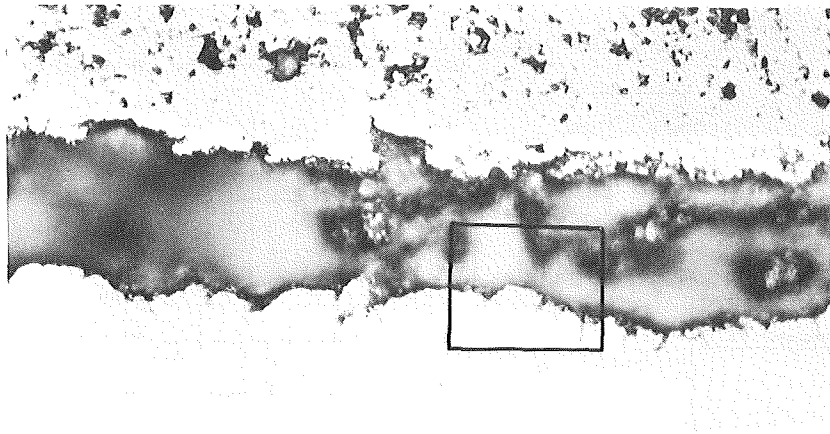


Abb. 4.10 Korngrenzenangriff der Hülle und Reaktionsschichten (Fe-Ni, Fe-Ni-Cr, Cs-Tellurid) im Bereich des in Abb. 4.9 gezeigten Angriffs bis zu 120  $\mu\text{m}$  Tiefe (Stab 1, Probe 3)



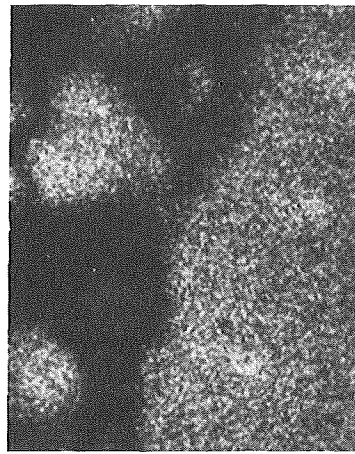
**G**

**500 x**

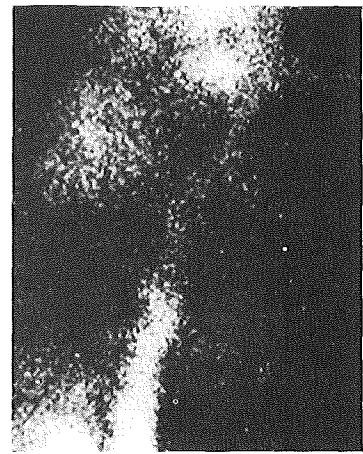


**P**

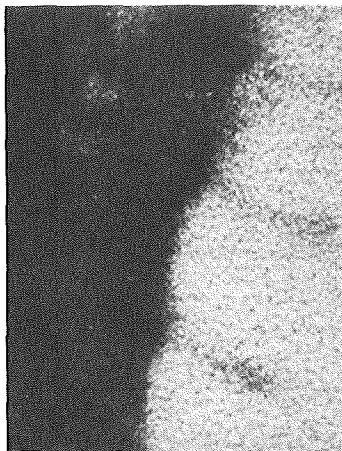
**1340 x**



**Cr**



**Te**



**Fe**



**Pd**



**Cs**

Abb. 4.11 Korngrenzenangriff der Hülle (etwa 22  $\mu\text{m}$  Tiefe) durch Cäsium, Palladium und Tellur mit einer Chrom-Anreicherung in den Korngrenzen (Stab 9, Probe 6)

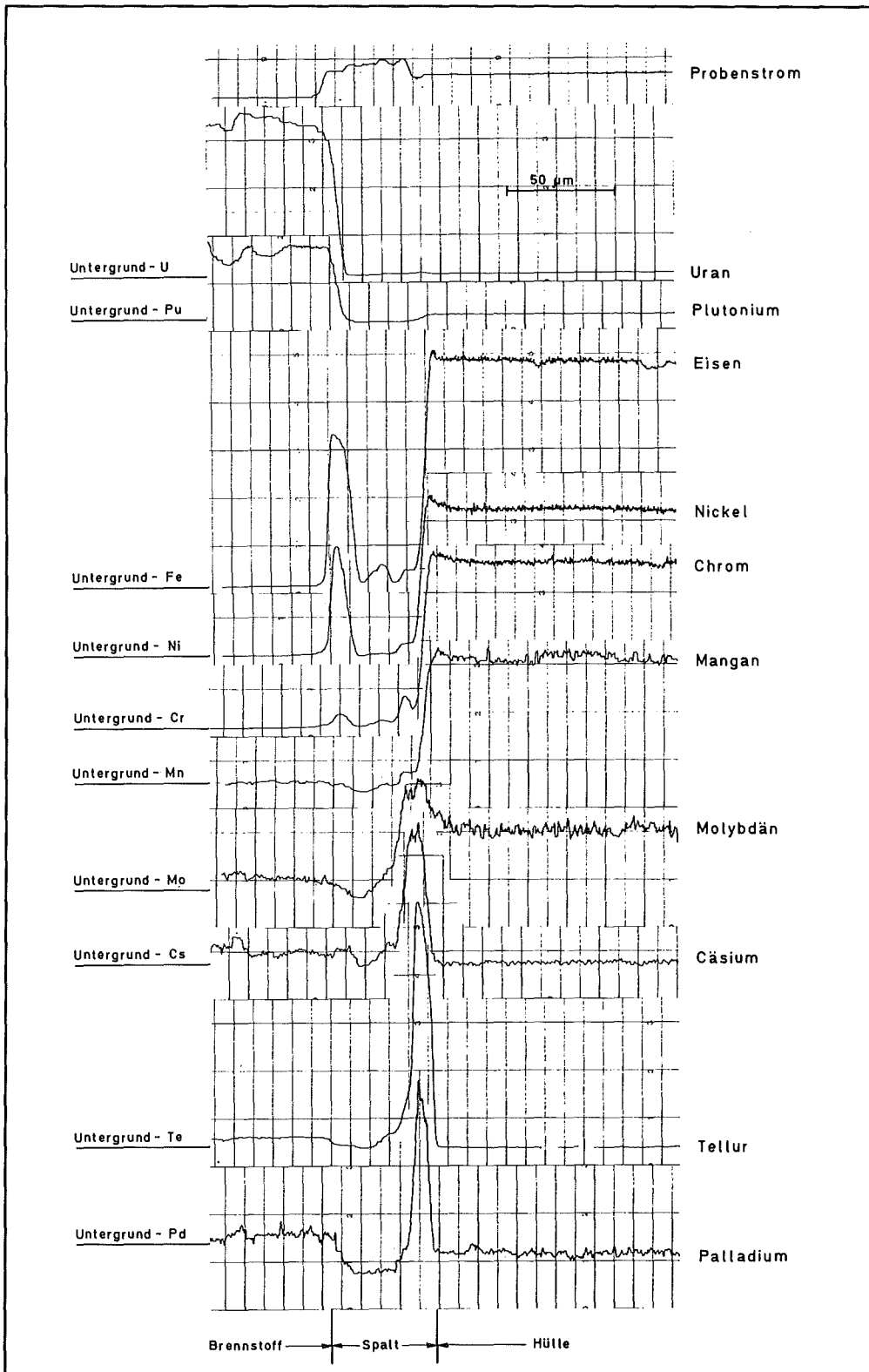


Abb. 4.12 Konzentrationsprofile der Elemente U, Pu, Fe, Ni, Cr, Mn, Mo, Cs, Te und Pd zwischen Brennstoff und Hülle (Stab 9, Probe 6; Gefügebild in Abb. 4.11)

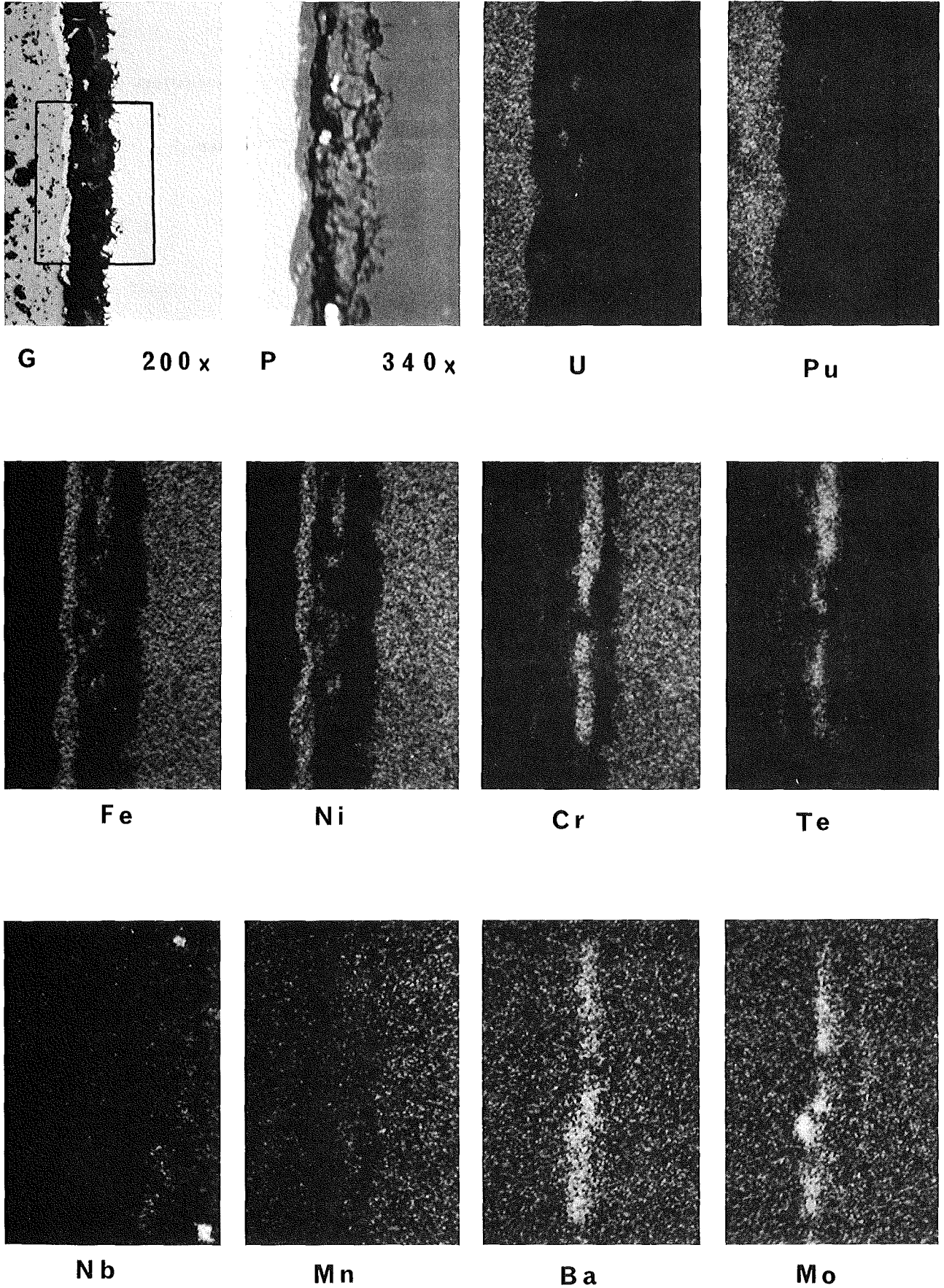


Abb. 4.13 Vorwiegend schichtförmige Reaktionszonen im Spalt mit Fe-Ni-, Ba-Chromat- und -Molybdat- sowie Cr-Tellurid-Zonen, Gesamtdicke etwa 50 µm (Stab 5, Probe 5)

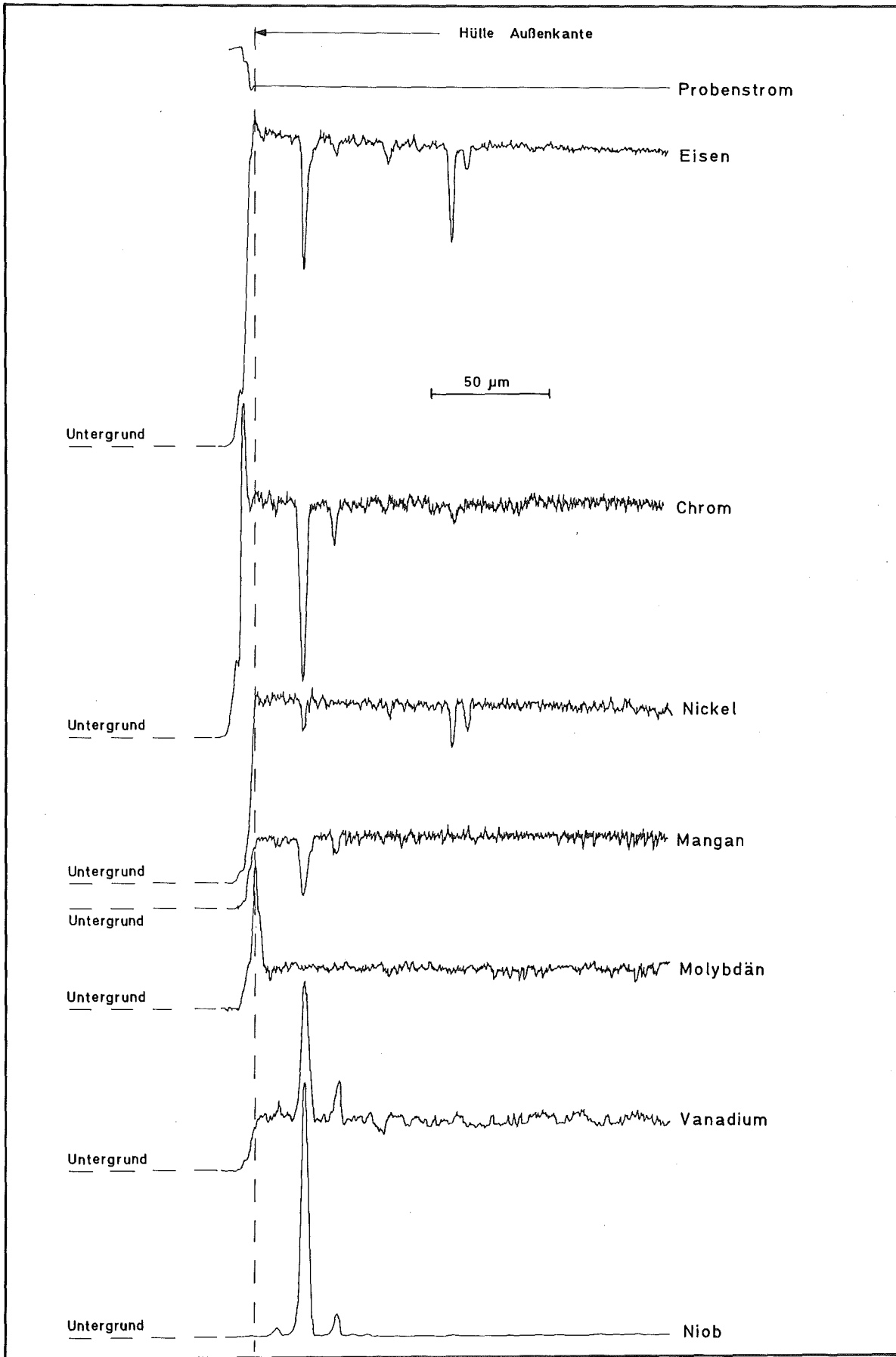


Abb. 4.14 Außenkorrosion der Hülle in Höhe des Übergangs Brennstoff- Brutstoffzone mit einer etwa 5 µm dicken Chromat- und Molybdat-Schicht an der Oberfläche (Stab 1, Probe 3)



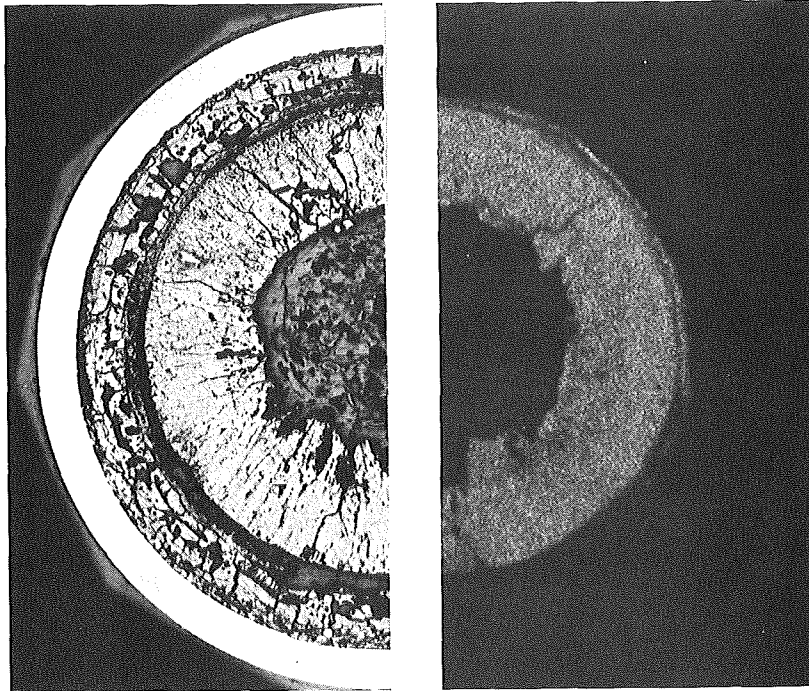


Abb. 4.15 Gefügebild und  $\alpha$ -Autoradiographie (Stab 4, Probe 9)

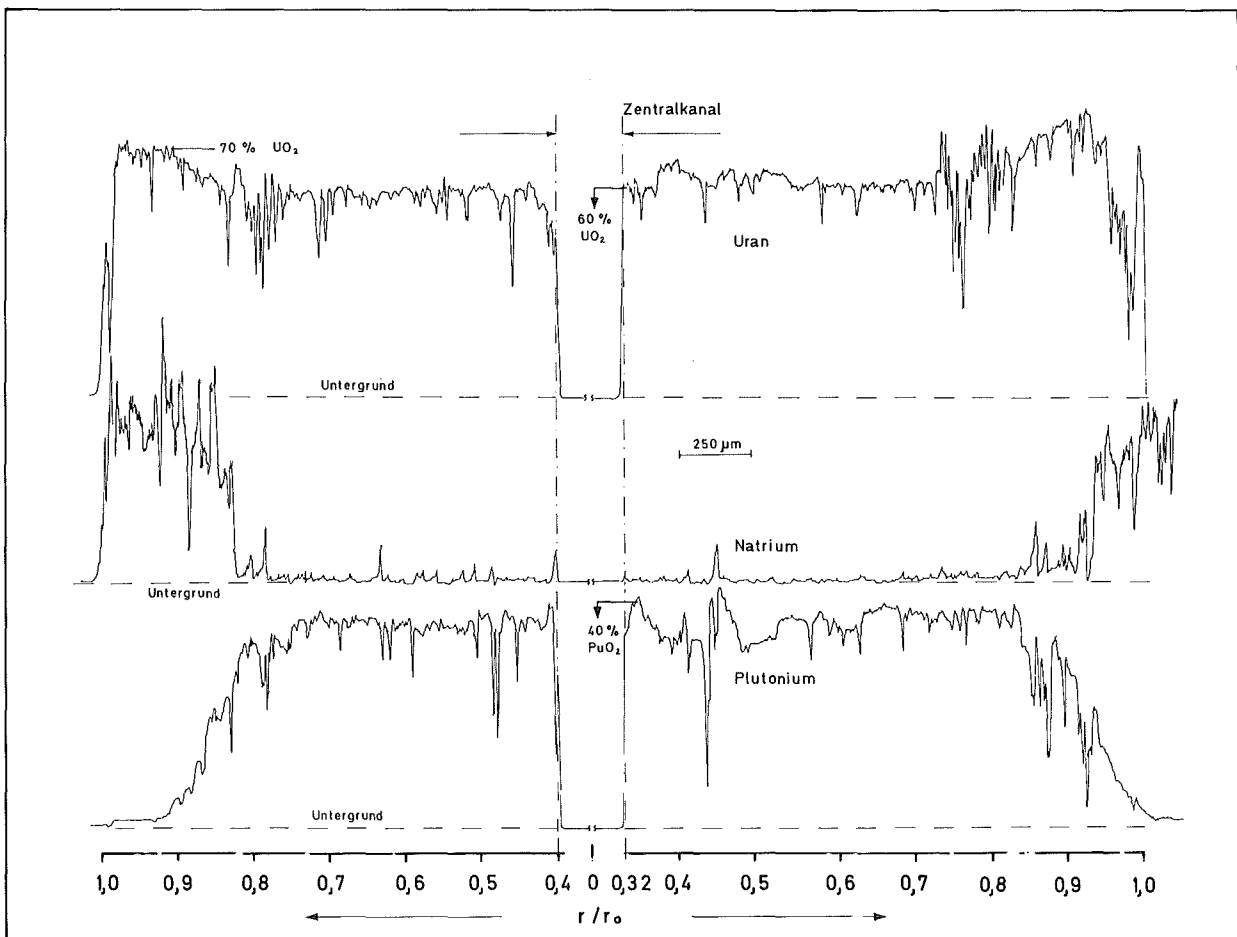


Abb. 4.16 Diametrales Uran-, Plutonium- und Natrium-Profil mit einer extrem hohen Zunahme der Pu-Konzentration zwischen Zentralkanal und der Natrium-Reaktionsfront auf etwa 37%  $\text{PuO}_2$  und einer Pu-freien Außenzone (Stab 4, Probe 9)

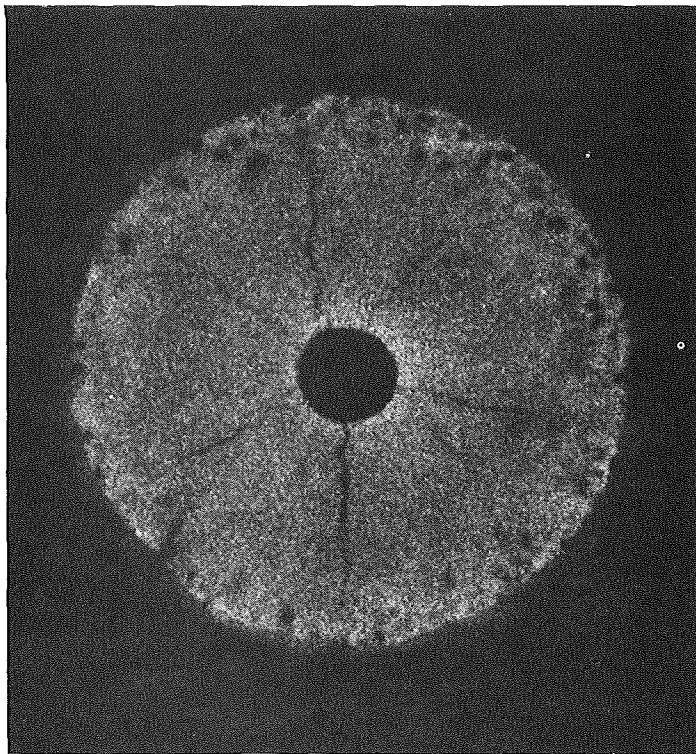
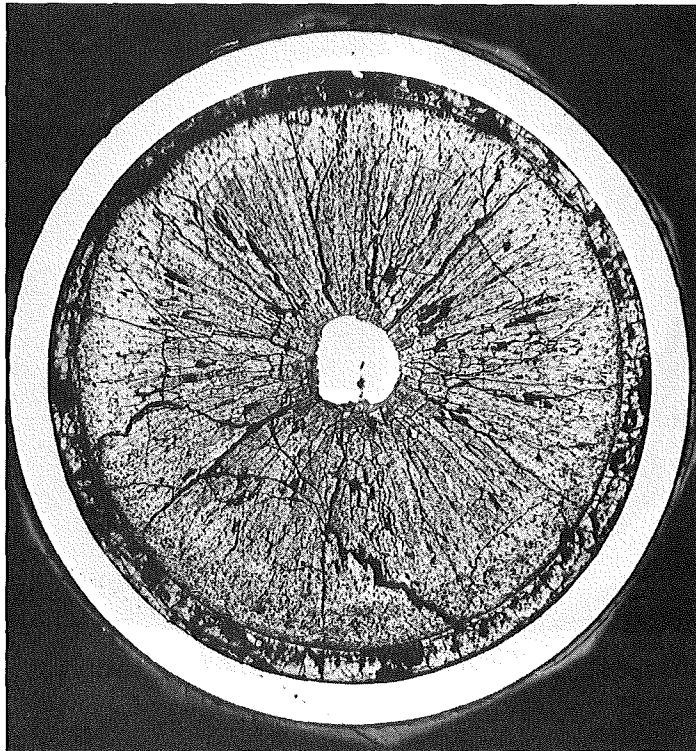
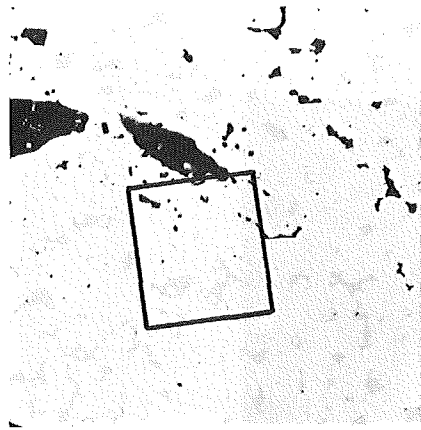
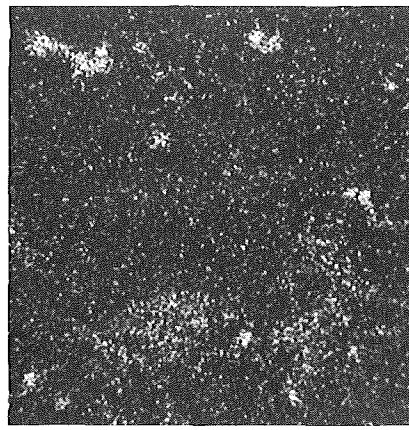


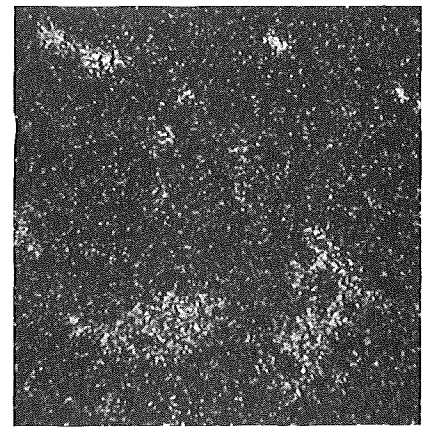
Abb. 4.17 Gefügebild und  $\alpha$ -Autoradiographie (Stab 4, Probe 13)



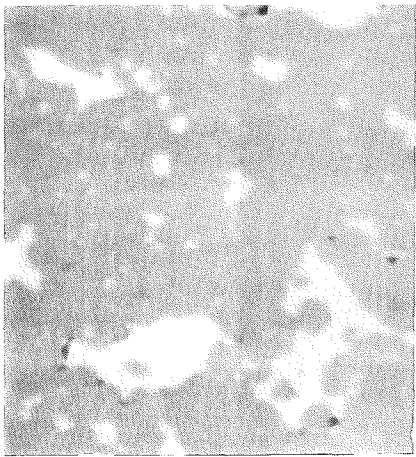
G 200 x



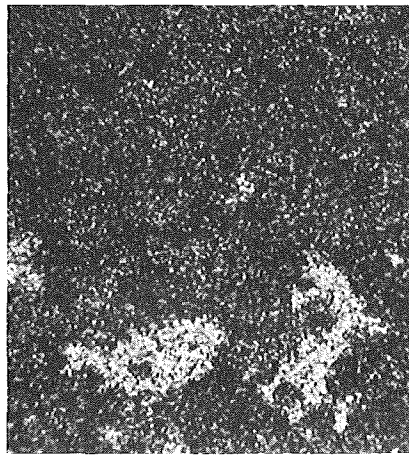
Pu



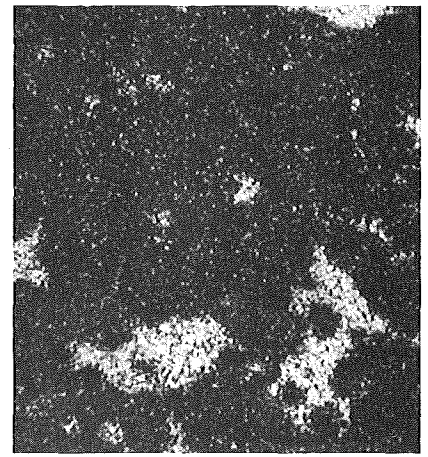
U



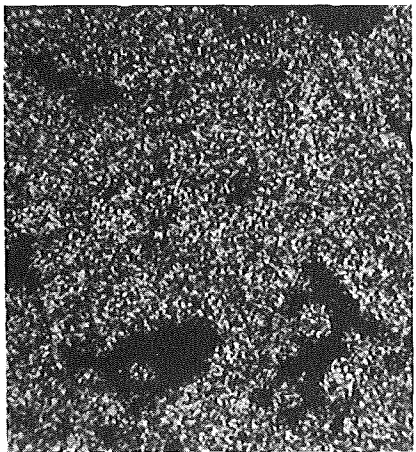
P-



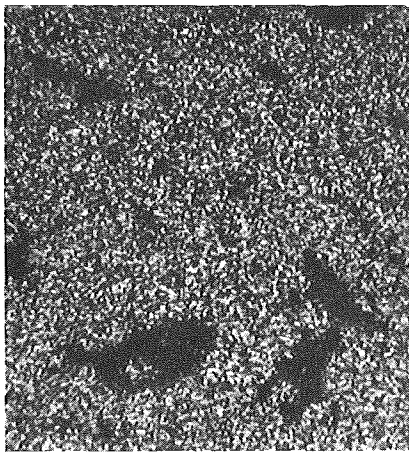
Rh



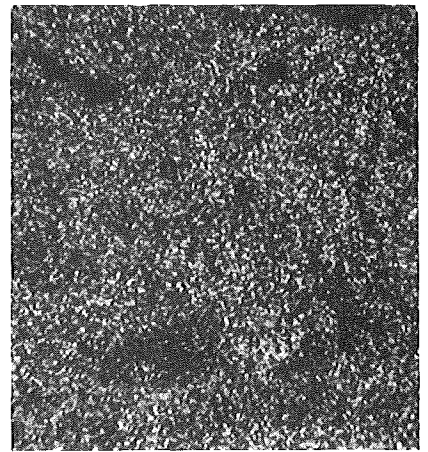
Pd



Mo



Tc



Ru

Abb. 4.18 Mehrphasige Ausscheidungen im Zentralkanal. Die zusammenhängende Phase besteht aus Mo, Tc, Ru und Rh, in der sich  $(U,Pu) \cdot (Rh,Pd)_3$ -Phasen ausgeschieden haben. Dunkle Bereiche im Gefügebild: Brennstoff (Stab 4, Probe 13)

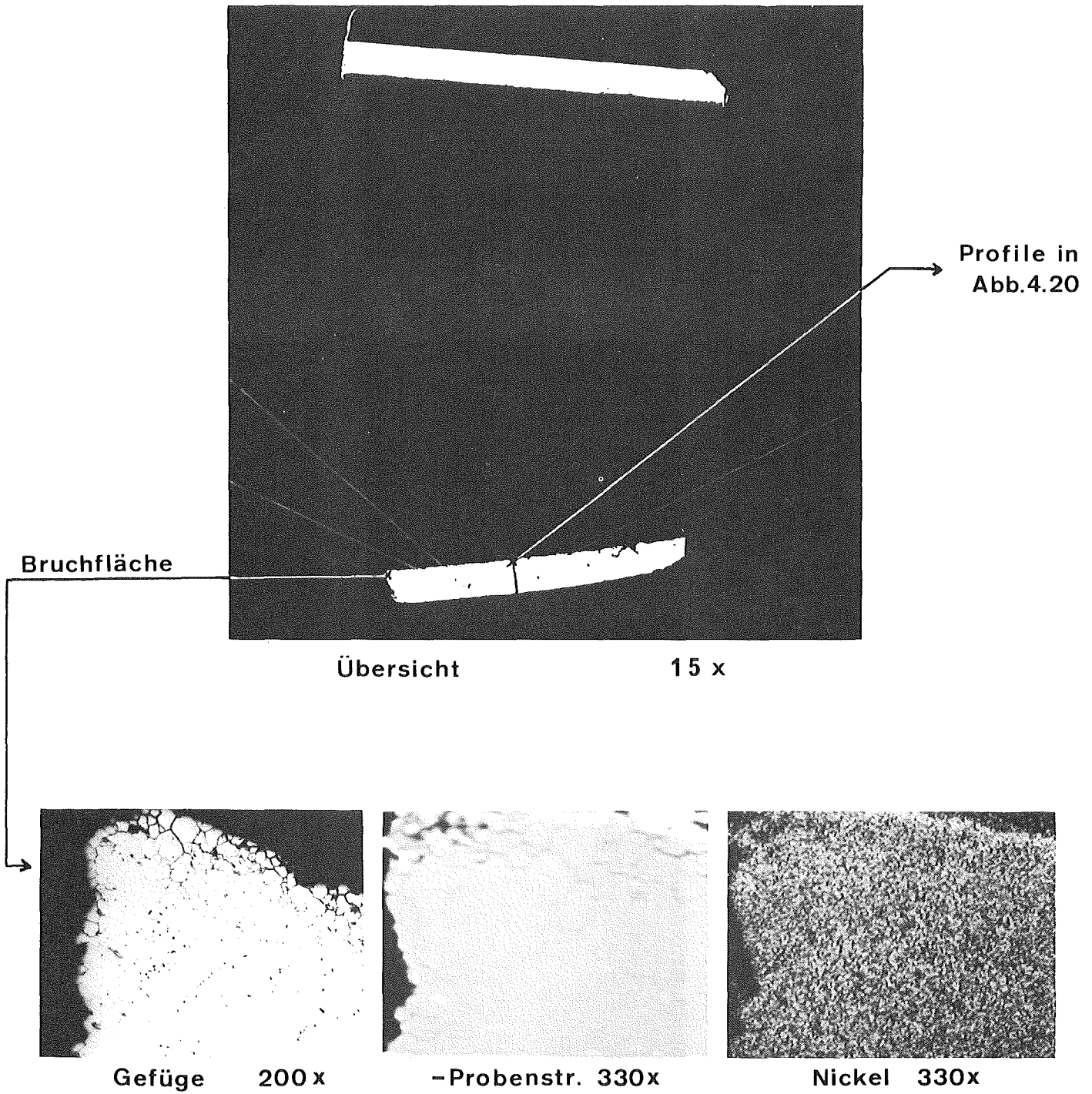


Abb. 4.19 Gebrochene Stelle des Stabes. In der unteren Bildhälfte der Übersicht stellt die obere Begrenzung der Hülle die Innenwand dar, links die eigentliche Bruchfläche (Stab 4, Probe 7)

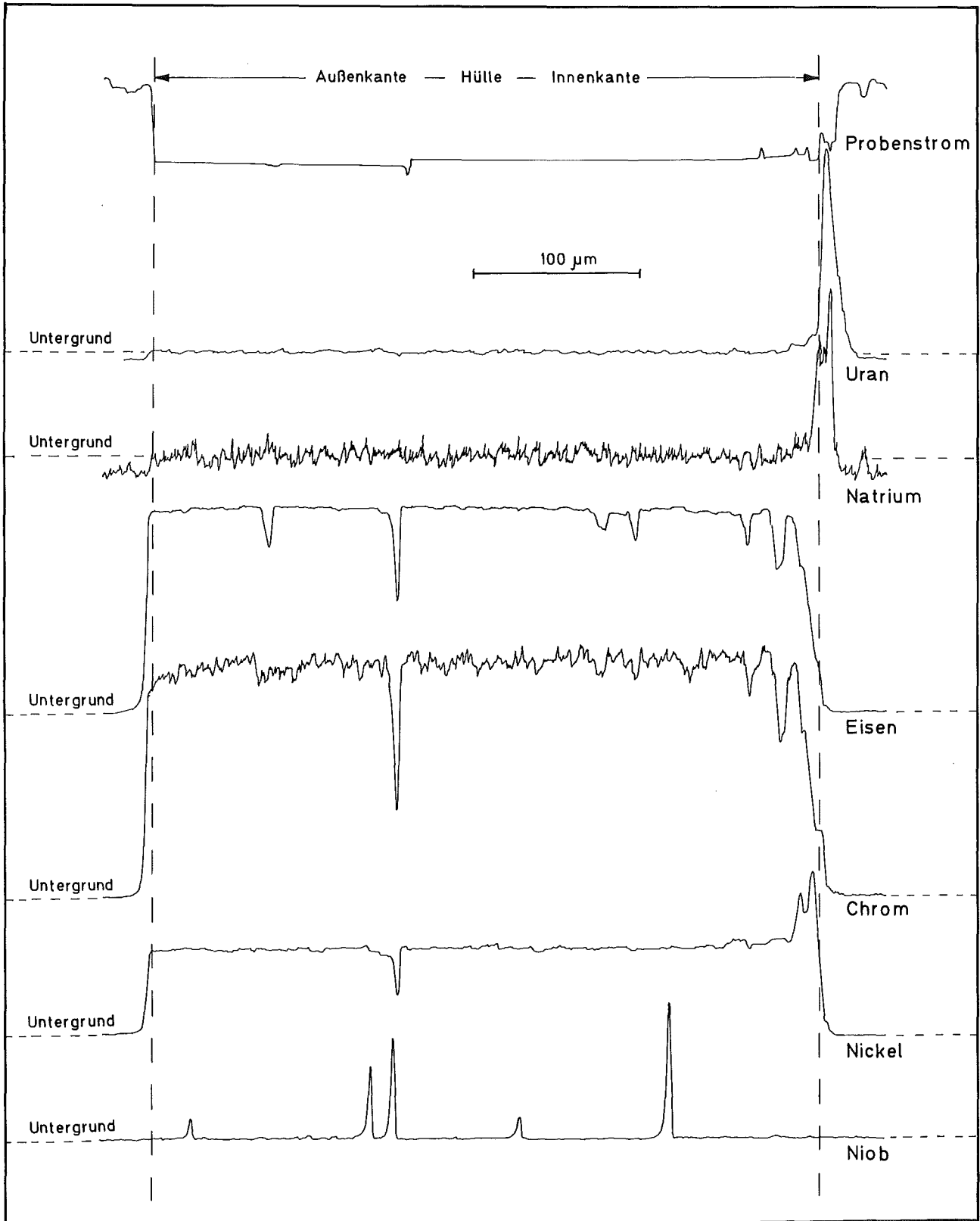


Abb. 4.20 Uran-, Natrium- und Hüllmaterial-Profile senkrecht zur Hülloberfläche; auf der Innenseite Ni-reiche Schicht mit Na-Uranat bedeckt (Stab 4, Probe 7)



**5. Verträglichkeit Hülle / Brennstoff**

---

O. Götzmann





In diesem Abschnitt werden im wesentlichen die bei der metallographischen Untersuchung beobachteten Hüllangriffe beschrieben und kommentiert. Wie bei einer anderen Brennstabbündel-Bestrahlung mit Na-K-Kühlung im DFR [5.1] hat es sich auch hier gezeigt, daß die Hüllangriffe im wesentlichen im heißeren Teil des Brennstabes (bezüglich der Hülltemperatur) zu finden sind. Im allgemeinen war der Hüllangriff bei den Mol 7A-Stäben etwas geringer als bei denjenigen der Versuchsgruppe DFR-304. Möglicherweise liegt das an der geringeren maximalen Hüllinnentemperatur (570-620°C gegenüber 700°C). Auch die etwas andere axiale Temperaturverteilung im Stab mag zu dem geringeren Hüllmaterialangriff beigetragen haben. Während in den DFR 304-Stäben ein nahezu linearer axialer Hüllinnentemperaturanstieg von 300 auf 700°C vorlag, ergab sich im oberen, heißeren Teil der Stäbe des Mol 7A-Experiments ein wesentlich geringerer Anstieg (Abb. 5.1, s.a. Abschnitt 1.3 u. Tab. 1.1). Im folgenden wird der beobachtete chemische Angriff an der Hüllinnenseite für jeden der 7 Brennstäbe des untersuchten Stabbündels beschrieben.

#### Stab 1 (Zentralstab, Hüllmaterial 1.4988)

Der Hüllangriff war am stärksten am heißen Ende des Stabes direkt am Übergang Brennstoff/Brutstoff und zwar mehr in der Brutstoff- als in der Brennstoffzone. Er erreichte an dieser Stelle etwa 90 µm Tiefe (Abb. 5.2). Bis hin zur Position 0 (Core Centerline, Hüllinnentemperatur  $T_{Hi} \sim 590^{\circ}\text{C}$ ) konnte stellenweise ein Hüllangriff von maximal 30 µm beobachtet werden. Bei Position -85 mit einer Hüllinnentemperatur von 540°C war nur noch vereinzelt ein geringer Angriff (10 µm in Korngrenzen) zu sehen. Bei Position -135 ( $T_{Hi} \sim 520^{\circ}\text{C}$ ) fand kein Angriff mehr statt. Auch in tiefer liegenden Zonen ist kein Angriff festgestellt worden.

#### Stab 3 (Hüllmaterial 1.4988)

Der Hüllangriff ist in der Zone von Position +190 (Übergang Brennstoff/Brutstoff) bis hin zur Position +140, in der die Hüllinnentemperatur etwa gleich hoch war und maximal 570°C betrug, auch gleichmäßig stark.

Stellenweise konnten Hüllangriffe von 25 - 40  $\mu\text{m}$  entlang den Korngrenzen beobachtet werden. Der Angriff erfolgte sehr ungleichmäßig; an vielen Stellen war die Hülle nicht angegriffen. Leider war kein Teil der oberen Brutstoffzone in den Proben sichtbar, so daß über eventuelle Reaktionen dort nichts gesagt werden kann. Bei den Positionen -45 und -85 ( $T_{\text{Hi}} \sim 520$  bzw.  $500^{\circ}\text{C}$ ) war nur noch ein leichter Hüllangriff zu sehen, er betrug stellenweise 2 - 5  $\mu\text{m}$  (Abb. 5.3).

Bei Position -140 ( $T_{\text{Hi}} \sim 480^{\circ}\text{C}$ ) und auch in den kälteren Brennstabzonen ist kein Hüllangriff mehr beobachtet worden. In der unteren Brutstoffzone erscheint die Hülle etwas aufgerauht. Möglicherweise ist diese Aufrauung auf eine chemische Wechselwirkung zurückzuführen. Sie hatte jedoch keine merkliche Hüllschwächung zur Folge.

#### Stab 9 (Hüllmaterial 1.4988)

Der Hüllangriff erschien hier etwas stärker als bei Stab 3. Der stärkste Angriff war jedoch nicht am Übergang Brennstoff/Brutstoff zu sehen, sondern an einer Stelle etwas tiefer bei der Position +140 ( $T_{\text{Hi}} \sim 570^{\circ}\text{C}$ , Abb. 5.4). Er betrug etwa 30 - 40  $\mu\text{m}$  in den Korngrenzen der Hülle. Leider war auch hier der Teil der Brutstoffzone, der sich unmittelbar an den Übergang anschließt, auf der Probe nicht zu sehen. Im höher gelegenen Brutstoffbereich wurde kein Hüllangriff beobachtet. In Zonen, bei denen die maximale Hüllinnentemperatur  $500^{\circ}\text{C}$  -  $520^{\circ}\text{C}$  betrug, fand noch ein Angriff von ca. 5  $\mu\text{m}$  stellenweise statt. Am kalten Ende, sowohl in der Brennstoff- wie auch in der Brutstoffzone, war kein Angriff zu erkennen.

#### Stab 4 (Hüllmaterial 1.4961 - Defekter Stab)

Die Hülle dieses Stabes ist während des Bestrahlungsversuches in der Zone höchster Stableistung aufgerissen (Position -100). Das Reaktionsbild ist sicherlich durch den darauffolgenden Natriumeinbruch verfälscht worden. Natrium im Brennstab hat auf die Reaktionen etwa die gleiche Wirkung wie Cäsium. Der Einbruch des Natriums in den Brennstab führte zu einer ausgedehnten Bildung von Natriumuranat ( $\text{Na}_3\text{UO}_4$ ). Diese

Natriumuranatbildung war in allen Brennstoffquerschnitten als konzentrische Ringzone zwischen der Hülle und dem Brennstoff zu erkennen[1.1]. Sie war am stärksten unmittelbar unter der Bruchstelle (ca. 500-600  $\mu\text{m}$  dick). Am oberen Stabende erreichte sie noch Dicken zwischen 100 und 200  $\mu\text{m}$ .

Der Hüllangriff im heißen Teil des Stabes betrug im allgemeinen etwa 60  $\mu\text{m}$  mit aus der Hülle herausgelösten Körnern. Vereinzelt war eine Korngrenzenphase in der Hülle bis 100  $\mu\text{m}$  tief erkennbar (Abb. 5.5). Bei Position +110 ( $T_{\text{Hi}} \sim 560^{\circ}\text{C}$ ) konnte noch ein Hüllangriff von ca. 20  $\mu\text{m}$  über etwa ein Drittel des Umfangs gemessen werden, während bei Position 0 ( $T_{\text{Hi}} \sim 550^{\circ}\text{C}$ ) kein Angriff mehr zu beobachten war. Der Anriß fand etwas unterhalb der Brennstoffmitte bei Position -100 statt. An der Bruchstelle selbst sieht das Hüllmaterial korrodiert aus, auf der gerissenen Seite z.T. bis zu zwei Drittel der Hüllstärke mit aufgelockertem Kornverband. Auf der Gegenseite sind feine Anrisse bis in 100  $\mu\text{m}$  Tiefe zu erkennen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Korrosion erst nach Eintritt des Natriums stattfand. Etwas tiefer, bei Position -140, kann noch eine Hüllkorrosionstiefe von etwa 20  $\mu\text{m}$  beobachtet werden. Noch tiefer, bei Position -160 bis -180, ist praktisch kein Hüllangriff mehr zu sehen, ebenso am unteren Übergang Brennstoff/Brutstoff und im Brutstoffteil. Nur stellenweise erscheint die Hüllwand etwas aufgeraut.

Die Mikrosondenuntersuchungen haben bestätigt, daß die korrosiven Angriffe an der Hülle hier im wesentlichen auf einen kombinierten Angriff von Natrium und Sauerstoff zurückzuführen sind. Die Reaktionszone bzw. die aus dem Hüllmaterialverband herausgelösten Körner haben die charakteristischen Zusammensetzungen. Die Reaktionszone besteht aus einer hülnnahen oxidischen Phase und einer brennstoffnahen metallischen Phase. Die herausgelösten Körner zeigen eine Anreicherung an Nickel und eine Verminderung der Chromkonzentration. Um die Körner herum liegt eine oxidische, chromreiche Phase. Wieweit Spaltprodukte an den Hüllmaterialreaktionen beteiligt waren, konnte nicht festgestellt werden. Cäsium ist verständlicherweise nicht gefunden worden. Tellur wurde nur an einer Stelle am heißen Stabende entdeckt. Ein Spaltprodukt, das häufig zusammen mit metallischen Einlagerungen aus Nickel und Eisen in der Natriumuranatzone gefunden worden ist, war Palladium.

In der Probe von der Position 0 wurden metallische Einlagerungen sowohl in der Natriumuranatzone, wie auch in der Brennstoffzone des Querschnitts gefunden. Die metallischen Einlagerungen im Natriumuranat bestanden hauptsächlich aus Eisen und Nickel sowie zu einem geringen Teil aus Chrom. Eine chromreiche Phase in dieser Zone war oxidisch. Die metallischen Einlagerungen im Brennstoff bestanden jedoch nur aus Chrom. Die Tatsache, daß Chrom metallisch im Brennstoff vorlag und oxidisch in der hülnnäheren Natriumuranatzone, deutet daraufhin, daß der Brennstoff unterstöchiometrische Zusammensetzung hatte (s. a. Abschnitt 4).

#### Stab 5 (Hüllmaterial 1.4961)

Der stärkste Hüllmaterialangriff wurde auch hier am heißen Ende des Brennstabes in der Nähe des Überganges Brennstoff/Brutstoff bei Position +190 bis +140 entdeckt. Er betrug im allgemeinen etwa 30  $\mu\text{m}$ . Nach dem Anätzen der Hülle ist bis zu Tiefen von 75  $\mu\text{m}$  ein stärkerer Ätzangriff der Korngrenzen zu sehen gewesen. In der unmittelbar angrenzenden Brutstoffzone war etwa der gleiche Angriff zu beobachten, jedoch nur in einem sehr kurzen Abschnitt. Zu den tieferen Regionen des Brennstabes hin nahm der Hüllangriff deutlich ab. Bei Position -85 ( $T_{\text{Hi}} \sim 540^{\circ}\text{C}$ ) war seine Tiefe sehr gering (2-5  $\mu\text{m}$ ). Bei Position -140 ( $T_{\text{Hi}} \sim 480^{\circ}\text{C}$ ) war praktisch kein Hüllangriff mehr zu sehen. Auch in den noch kälteren Zonen des Brennstabes ist die Hülle intakt geblieben.

#### Stab 6 (Hüllmaterial AISI 316)

Der stärkste Angriff war unmittelbar am Tablettenspalt des Überganges Brennstoff/Brutstoff und zwar mehr im Brutstoffgebiet zu sehen. Er bewirkte einen Hüllmaterialabtrag von etwa 40  $\mu\text{m}$ . Im Brennstoffgebiet war die Hülle nur 10 - 20  $\mu\text{m}$  tief angegriffen. Bei Position -85 ( $T_{\text{Hi}} \sim 540^{\circ}\text{C}$ ) und darunter war kein Angriff mehr zu erkennen.

### Stab 7 (Hüllmaterial AISI 316)

Bei diesem Stab fand der stärkste Hüllmaterialangriff wieder in der Brennstoffzone im heißen, oberen Teil des Stabes in der Nähe des Übergangs Brennstoff/Brutstoff statt. Im allgemeinen wurde ein Hüllabtrag von 20 bis 30  $\mu\text{m}$  gefunden und ein weiterer Angriff der Hülle von 10 - 15  $\mu\text{m}$  entlang Korngrenzen. Das abgetragene Hüllmaterial klebte, möglicherweise an Chrom verarmt, als metallische Anlagerung am Brennstoff. Im Brutstoffteil war außer einer Aufrauung der Hüllwand von ca. 3  $\mu\text{m}$  praktisch kein Hüllangriff erkennbar. Bei Position -85 ( $T_{\text{Hi}} \sim 540^{\circ}\text{C}$ ) war wiederum kein Hüllangriff mehr zu sehen. Auch in den tieferen, kühleren Regionen fand kein Angriff mehr statt, lediglich eine Aufrauung der Hülle um ca. 2  $\mu\text{m}$  konnte gelegentlich beobachtet werden.

### Schlußbemerkungen

Schlußfolgerungen über Abhängigkeiten des Verträglichkeitsverhaltens von bestimmten Parametern können aus dieser Untersuchung nur sehr begrenzt gezogen werden. Die einzige für das Verträglichkeitsverhalten interessante Parametervariation betraf die Auswahl des Hüllmaterials. Aus einem Vergleich des Hüllangriffs bei den Außenstäben kann man eventuell schließen, daß sich der 1.4961-Stahl schlechter verhält als der 1.4988- und der AISI 316-Stahl. Der Zentralstab mit einer 1.4988-Stahlumhüllung hat zwar den höchsten Angriff gezeigt (90  $\mu\text{m}$ ), doch ist das auf die höhere Hülltemperatur zurückzuführen. Aus den gemessenen Hüllangriffstiefen ist eindeutig die Tendenz festzustellen, daß mit zunehmender Hüllinnentemperatur auch der Angriff größer wird (Abb. 5.6). In vielen Fällen fand der jeweils stärkste Angriff im Stab am Übergang Brennstoff/Brutstoff statt. Der Grund hierfür ist noch nicht eindeutig klar. Die Möglichkeit ist denkbar, daß die Hülle im Bereich des Brutstoffs eher aufoxidiert wird, da der Brutstoff aus leicht überstöchiometrischem  $\text{UO}_2$  besteht und daher dort das Sauerstoffpotential höher ist als im Brennstoff. Da aber der Sauerstoff über die Gasphase

zur Hülle transportiert werden muß, ist nicht einzusehen, warum das Sauerstoffpotential in den benachbarten Hüllbereichen nicht das gleiche Niveau erreicht. Möglicherweise ist eine Kombination von Effekten dafür verantwortlich, daß der stärkste Hüllangriff gerade am Übergang zum Brutstoff stattfindet. Einen Hinweis dafür erhält man aus der Tatsache, daß fast immer ein Riß vom Zentralkanal zur Hülle am Übergang Brennstoff/Brutstoff verläuft. Es kann nun sein, daß ein verstärkter Transport von Spaltprodukten und von Sauerstoff (dessen Partialdruck im Zentralkanal relativ hoch ist) durch diesen Riß stattfindet, und deswegen an der Mündung auch ein verstärkter Hüllangriff gefunden werden kann.

#### Literatur

[5.1] O. Götzmann, unveröffentlichte Notiz

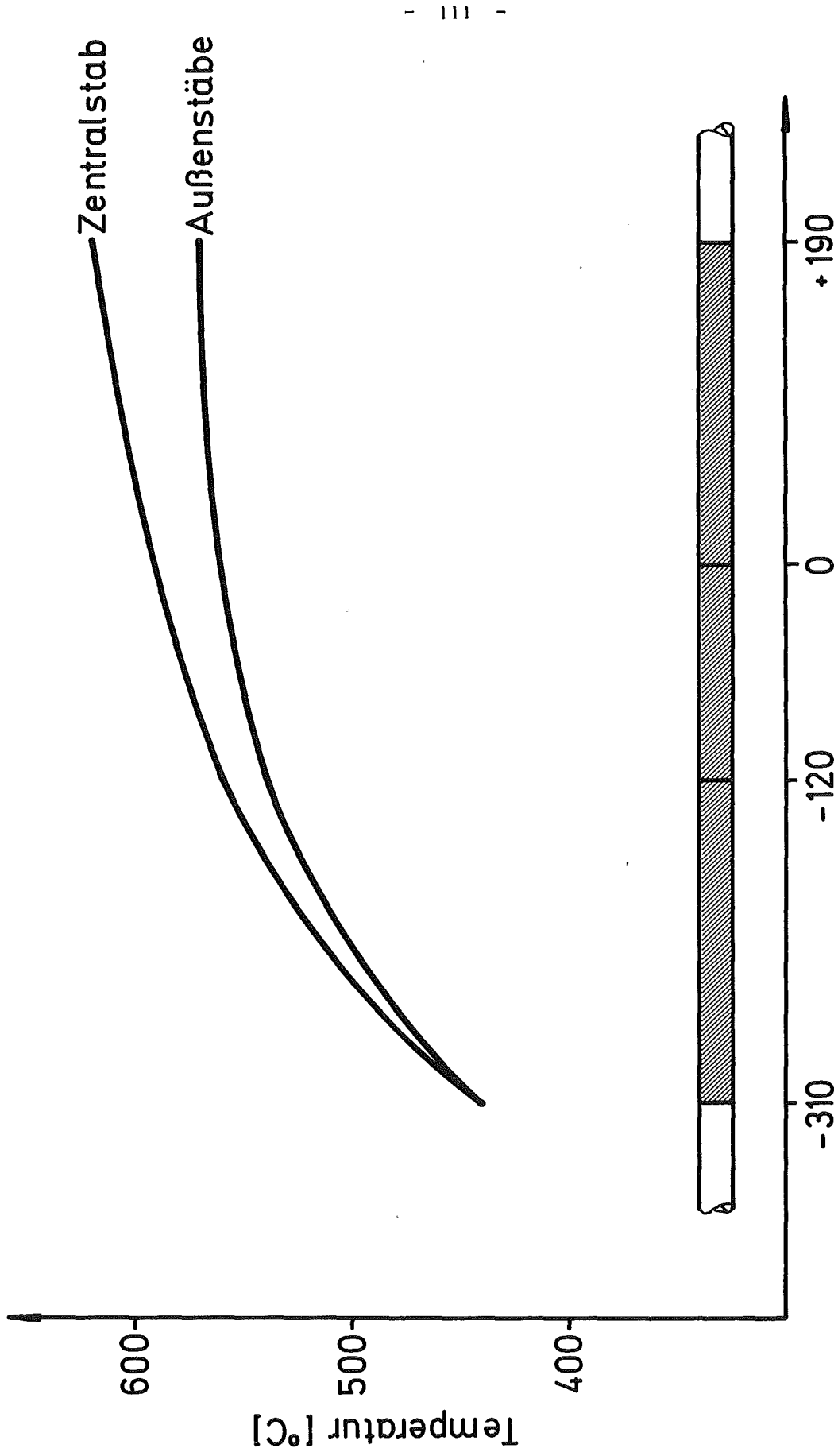
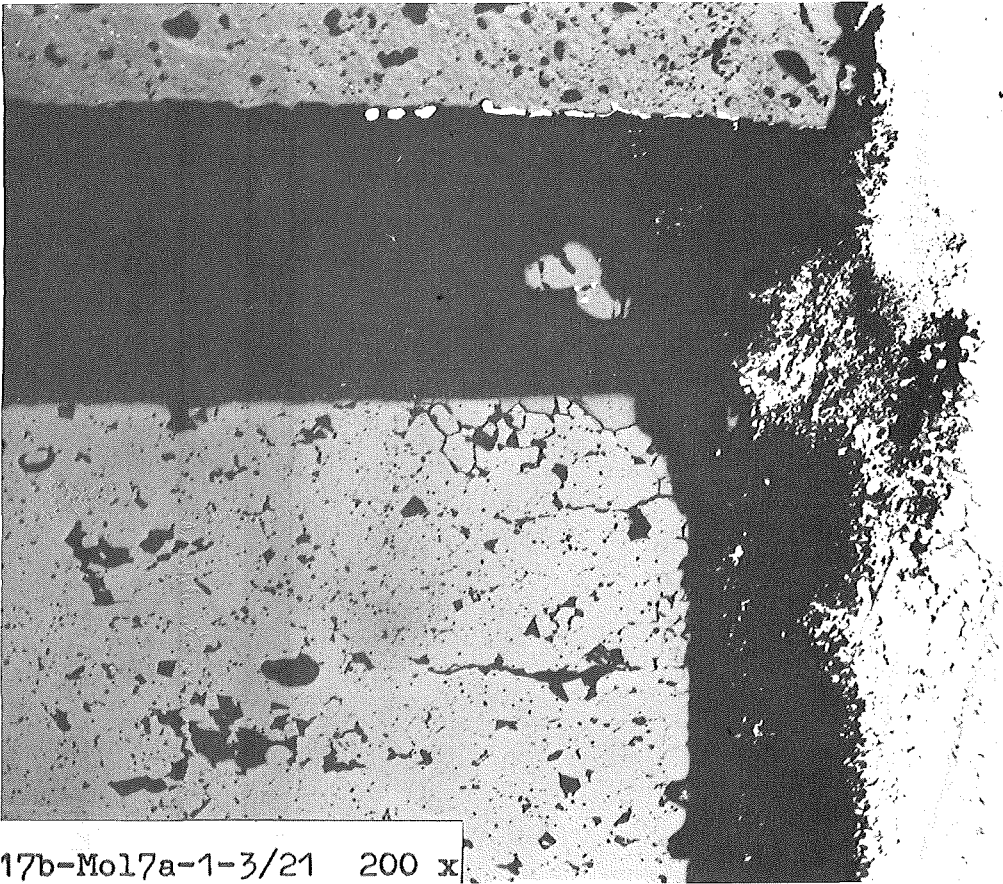
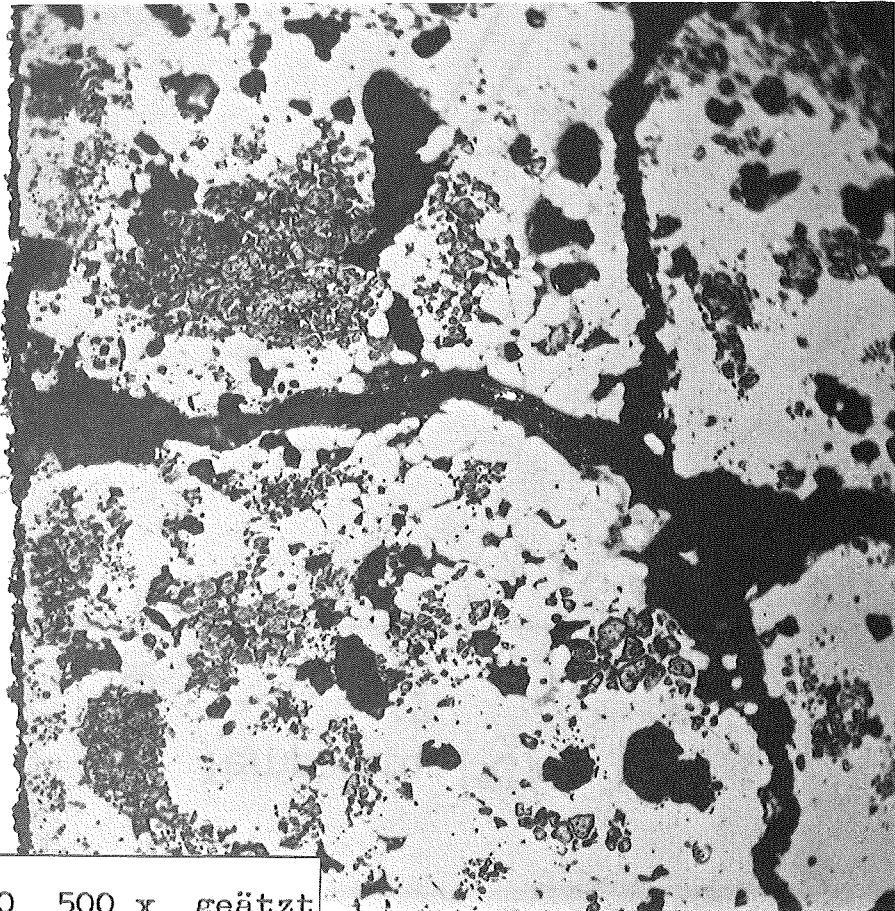


Abb. 5.1 Axiale Verteilung der Hüllinnentemperatur



17b-Mol7a-1-3/21 200 x

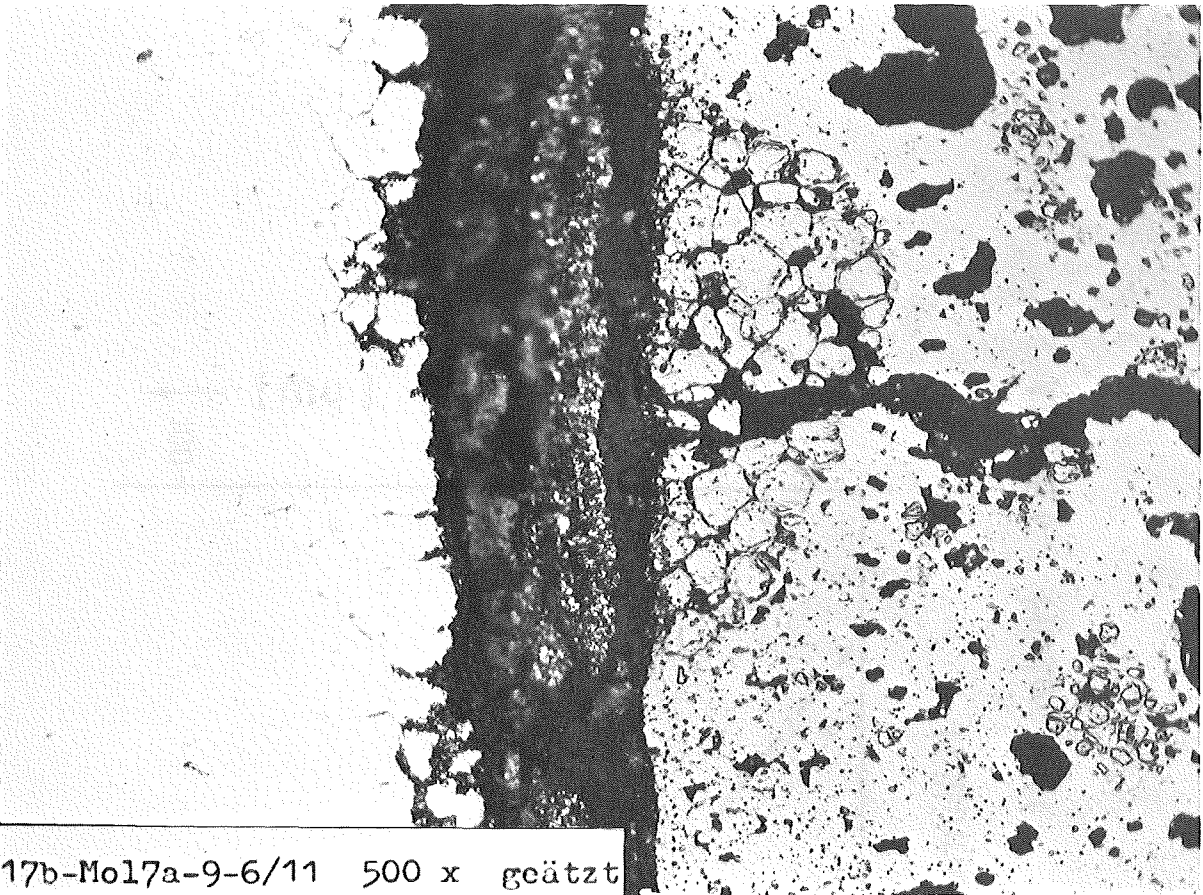
Abb. 5.2 Hüllangriff am Übergang Brennstoff/Brutstoff  
am heißen Ende des Stabes 1 ( $T_{Hi} \sim 620^{\circ}\text{C}$ )



17b-Mol7a-3-9/10 500 x geätzt

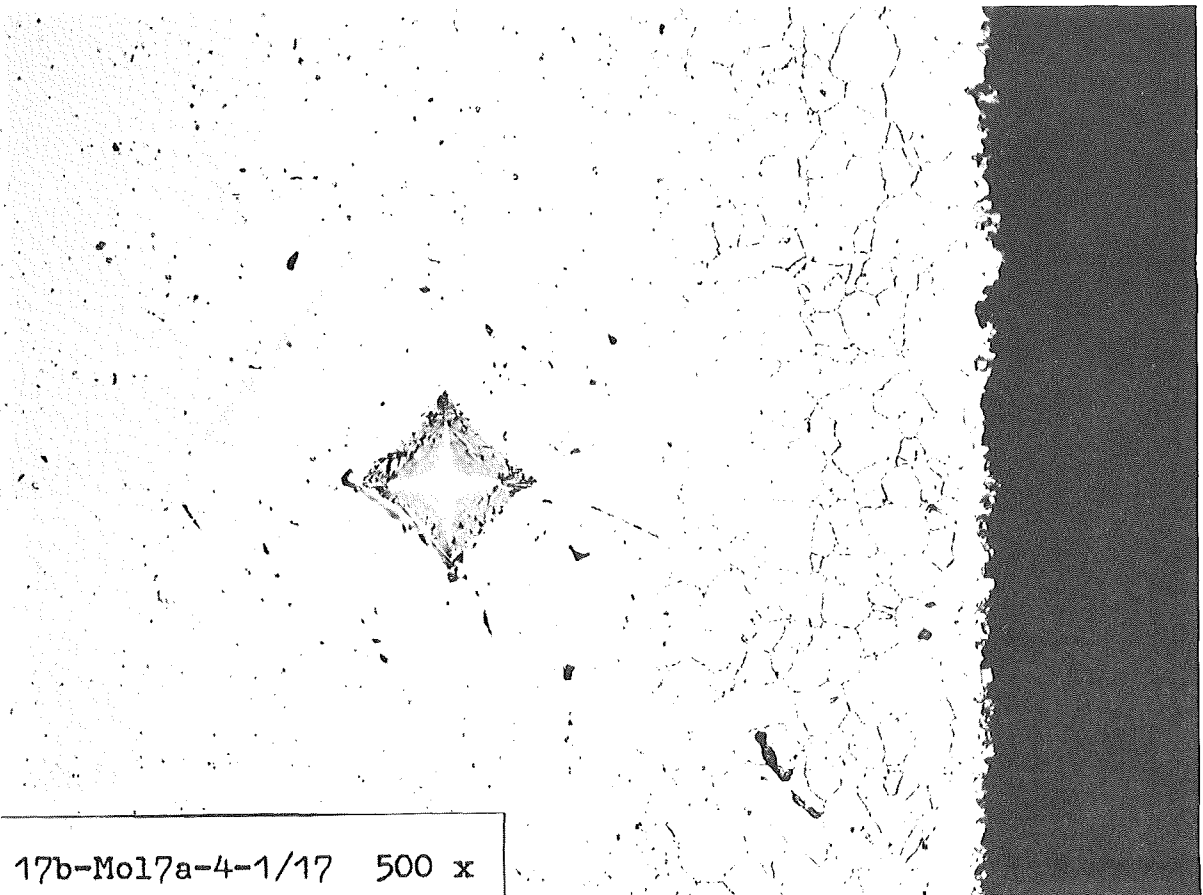
Abb. 5.3 Hüllangriff in Stab 3 bei Position -45 mit  
einer Hüllinnentemperatur von ca.  $520^{\circ}\text{C}$





17b-Mo17a-9-6/11 500 x geätzt

Abb. 5.4 Hüllangriff in Stab 9 bei Position +140 mit einer Hüllinnentemperatur von ca. 570°C



17b-Mo17a-4-1/17 500 x

Abb. 5.5 Hüllangriff im defekt gewordenen Stab 4 bei einer Hüllinnentemperatur von ca. 570°C

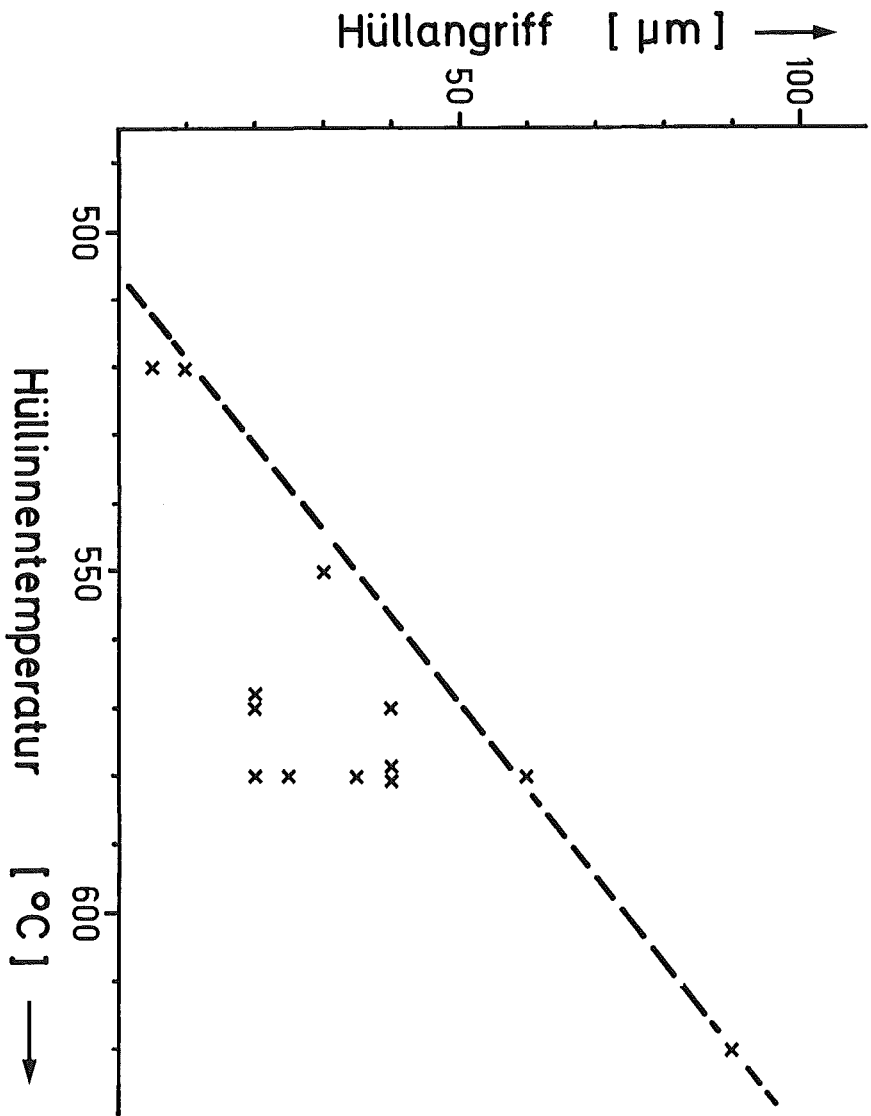
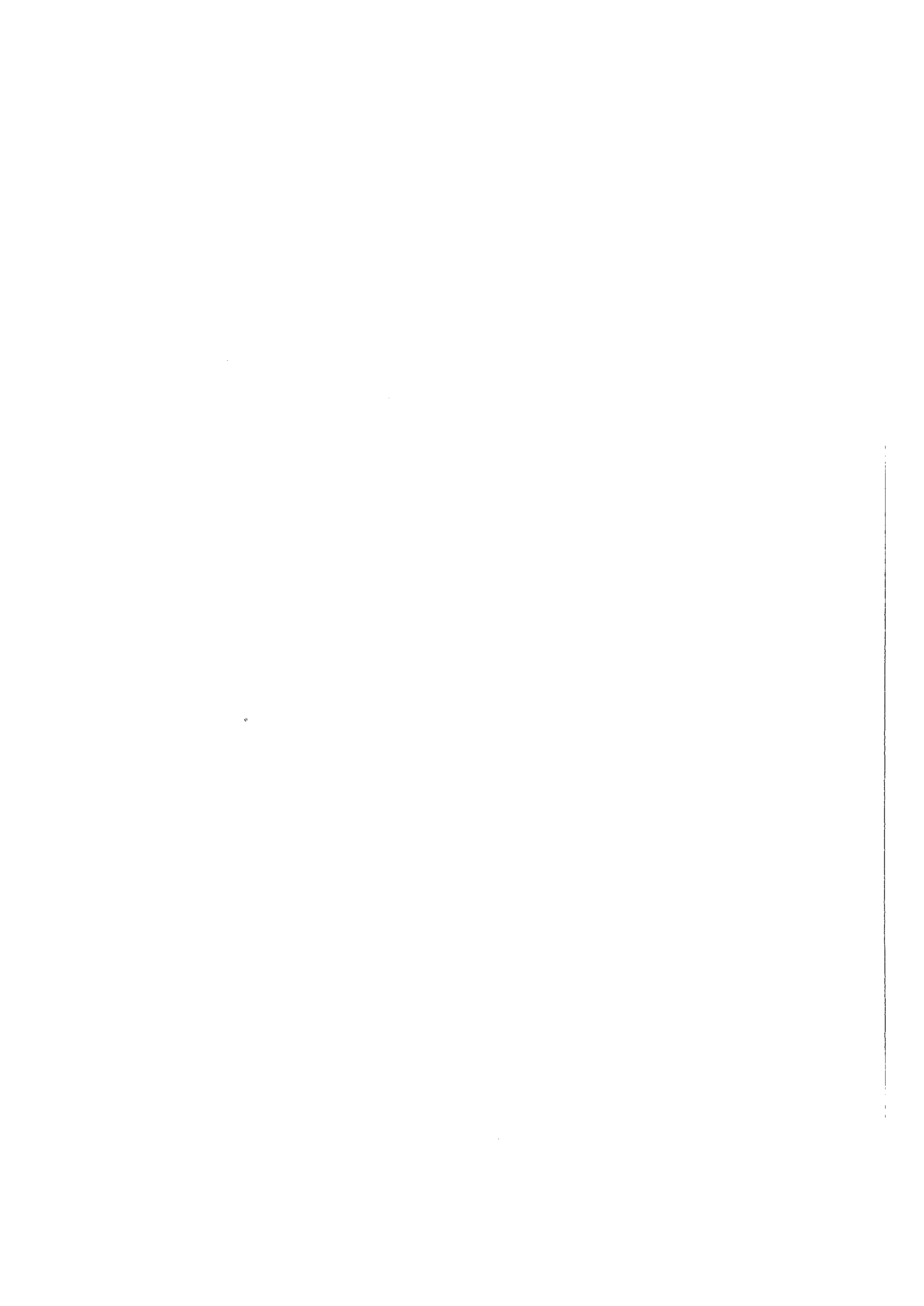


Abb. 5.6 Hüllangriff

6. Mechanische Eigenschaften, Mikrostruktur und Porenbildung  
der Hüllrohre

L. Schäfer, K. Ehrlich



## 6.1 Einleitung

Die Haltbarkeit der Brennstabhülle ist ein entscheidender Faktor für die Einsatzzeit der Brennstäbe und damit für die Wirtschaftlichkeit eines Reaktors. Daher interessiert am Ende eines Brennstab-Bestrahlungsexperimentes die Frage, wie weit die Hülle bereits geschädigt ist bzw. welche Reserven an lebensdauerbestimmenden mechanischen Eigenschaften noch vorhanden sind / 6.1-6.3 /. In diesem Sinne interessieren besonders die Kriechfestigkeit und -duktilität im mehrachsigen Spannungszustand und die Warmstreckgrenze. Sie werden gewonnen durch Rohrinneindruck-Zeitstandversuche und Zugversuche an Brennstababschnitten. Ergänzend wurden einige elektronenmikroskopische Aufnahmen und Dichtemessungen gemacht.

## 6.2 Mechanische Eigenschaften

### 6.2.1 Versuchsmaterial

Das verfügbare Versuchsmaterial und seine Aufteilung auf Zeitstand- und Zerreißproben (mit Z gekennzeichnet) sowie die axiale Verteilung von Bestrahlungstemperatur und -dosis sind aus Abb. 6.1 zu ersehen. Die Legierungszusammensetzung und die Materialdaten des Ausgangsmaterials der Brennstabhüllen sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten, insbesondere über die Auslegung und Bestrahlung des Brennstabbündels sind in einem Bericht enthalten / 6.4 /.

### 6.2.2 Versuchsdurchführung

a) Probenvorbereitung: Der größte Teil der Zeitstandproben und alle Zugproben werden zunächst gereinigt, indem der Brennstoff bzw. Brutstoff mit einem 4 mm-Bohrer herausgebohrt wird und der anhaftende Rest mit Salpetersäure aufgelöst wird. Die Zeitstandproben werden dann mit Endstopfen und einer Druckzuleitung versehen. Die Endstopfen werden entweder angeschweißt oder das Rohr wird mittels einer Klemmring-Verschraubung abgedichtet.

b) Zeitstandversuche: Von einigen Zeitstandproben wurde zunächst ein Wendelschrieb angefertigt, um eine eventuelle Verformung der Brennstababschnitte durch die Probenherstellung zu erfassen. Normalerweise wird der Außendurchmesser der Zeitstandproben aus dem Wendelschrieb des unzerlegten Brennstabes entnommen. Dann werden die Proben in den Zeitstandofen eingebaut, in wenigen Stunden auf die Prüftemperatur von 600 °C erhitzt und anschließend mit Innendruck belastet. Nachdem die Zeitstandproben geplatzt

sind, werden sie erneut mittels Wendelschrieb vermessen und zur Beurteilung der Bruchstelle fotografiert.

c) Zugversuche: Die Zugversuche wurden an einer Wolpert-Zerreißmaschine bei Bestrahlungstemperatur durchgeführt. Die Probeneinspannung besteht aus dreiteiligen konischen Klemmbacken, die dem Rohrdurchmesser angepaßt sind.

### 6.2.3 Versuchsergebnisse und Diskussion

#### 6.2.3.1 Zeitstandversuche

Die Ergebnisse der Zeitstandversuche sind in Tabelle 6.2 aufgeführt und in Abb. 6.2 in einem Zeitstandschaubild dargestellt. Aus Abb. 6.2 läßt sich zunächst ganz pauschal gegenüber dem Stahl 1.4961 eine gewisse Überlegenheit des Stahles 1.4988 und eine gewisse Unterlegenheit des Stahles AISI 316 erkennen. Der Übersicht halber wurde das Streuband der Zeitstandergebnisse des Stahles 1.4961 mit den gestrichelten Linien eingefaßt. Es ist deutlich erkennbar, daß die meisten Zeitstandergebnisse des Stahles 1.4988 an der oberen Grenze oder oberhalb dieses Streubandes liegen, während die meisten Zeitstandergebnisse des Stahles AISI 316, insbesondere aber diejenigen aus dem am stärksten geschwächten Stabbereich, deutlich unterhalb des Streubandes liegen. Dies wird in Abb. 6.3 bestätigt, wo der Quotient aus der Standzeit des bestrahlten Materials und der Standzeit des unbestrahlten Materials gegenüber dem Ort der Probe im Brennstab dargestellt ist. Wenn man die Meßwerte zu Streufeldern zusammenfaßt, ergibt sich eine Art Stabprofil der Reststandzeit für eine Prf­temperatur von 600 °C. Die Positionen 1 bis 7 gehören, wie aus Abb. 6.1 ersichtlich ist, zu dem oberen Gasplenum und Brutstoffbereich des Stabes. Ihre Bestrahlungstemperatur beträgt in etwa konstante  $540 \pm 30$  °C, während die Bestrahlungsdosis von fast Null bis  $3 \times 10^{21}$  nvt ( $E > 0,11$  MeV) mit ansteigender Positionsnummer zunimmt. Die Meßergebnisse liegen bis auf eine Ausnahme ziemlich einheitlich auf einem mittleren Niveau, dh. es ist kein Einfluß der Bestrahlungsdosis erkennbar. Offensichtlich ist die Dosis noch zu gering, um in diesem Temperaturbereich einen gegenüber anderen Faktoren deutlichen Einfluß auf die Zeitstandfestigkeit zu haben.

Die immerhin deutliche Absenkung der Reststandzeit bei den Stählen 1.4961 und AISI 316 sollte wohl im wesentlichen auf die Korrosion der Hlle von außen durch Natrium und von innen durch kondensierte Spaltprodukte zurück-

zuföhren sein. Es ist natürlich nicht auszuschließen, daß hier auch eine nachträgliche Korrosion durch Kühlmittelreste oder eine Beschädigung der Hülle bei der Probenherstellung mitverantwortlich sind.

Die obengenannte Ausnahme bzw. der Ausreißer in Position 1 war eine Probe, bei der die Schweißnaht des Original-Brennstabstopfens im Zeitstandversuch aufgeplatzt war. Dieser Effekt ist insofern bedenklich, als er bei dem Bestrahlungsexperiment Mol 8 A ebenfalls aufgetreten ist und diese Original-Schweißnähte nur eine minimale Neutronendosis erhalten haben.

Betrachtet man das Stabprofil der Reststandzeit in Abb. 6.3 von der Position 17 bzw. 15 nach links, so zeigt sich, daß mit gleichzeitig zunehmender Bestrahlungstemperatur und -dosis die Reststandzeit zunächst bis etwa Position 11 gemäßig abfällt, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß das festigkeitsteigernde Gebiet der Tieftemperaturversprödung verlassen wird. Ab Position 11 wirkt sich dann bei abnehmender Dosis und weiter ansteigender Bestrahlungstemperatur die Außenkorrosion der Hülle durch das Kühlmittel und die Innenkorrosion der Hülle durch die Spaltprodukte derart aus, daß die Restfestigkeit rapide abfällt und extrapoliert in der Position 8, an die sich der Übergang von Brennstoff zum Brutstoff anschließt, ein Minimum erreicht. Dies dürfte auch die am meisten gefährdete Stelle des Brennstabes sein. Vergleicht man in Abb. 6.3 noch einmal die 3 eingesetzten Hüllwerkstoffe, so zeigt sich auch hier die Überlegenheit des Stahles 1.4988. Sie ist außerdem noch höher einzustufen als hier ersichtlich ist, weil die Standzeit des bestrahlten Materials durch die gegenüber den Stählen 1.4961 und AISI 316 viel höhere Standzeit des unbestrahlten Materials dividiert worden ist.

Die Auswertung der Zeitstand-Bruchdehnung, wie sie in Abb. 6.4 für den Stab 5 des Stahles 1.4961 dargestellt ist, ist noch nicht beendet. Unbestrahlt beträgt sie etwa 5%. Man sieht, daß die Bruchdehnung wegen der relativ geringen Bestrahlungsdosis noch nicht gravierend abgenommen hat. Minimal beträgt sie immer noch 0,5%. Eine Tendenz im Sinne eines Stabprofiles läßt sich noch nicht angeben.

In Abb. 6.7 sind 3 Zeitstandproben und eine Zugprobe abgebildet, die die beiden Abdichtungsarten und typische Bruchbilder zeigen.

### 6.2.3.2 Zugversuche

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Tabelle 6.3 aufgeführt und in Abb. 6.5 und 6.6 dargestellt. Erwartungsgemäß sind die Warmstreckgrenze und die Warmzugfestigkeit je nach Dosis gegenüber dem unbestrahlten Material erhöht worden. Die Festigkeitserhöhung als Folge der Porenbildung und der bestrahlungsinduzierten prismatischen Versetzungsringe wird in Abschnitt 6.3 berechnet. Die quantitative Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment kann wegen der Streuung der Meßwerte und der Unsicherheit in den Modellvorstellungen noch nicht belegt werden. Ein Vergleich der drei eingesetzten Hüllmaterialien zeigt hier noch die Überlegenheit des kaltverformten Stahles AISI 316 gegenüber den beiden nichtkaltverformten Stählen. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer sollte der Unterschied aber unbedeutend werden.

Die Bruchdehnung, die in Abb. 6.6 dargestellt ist, läßt sich wegen der starken Streuung der Meßwerte noch nicht interpretieren. Sicher spielen hier Parameter, wie z.B. die Korrosion und die Bestrahlungsdosis, eine wesentliche Rolle, die aber wegen der geringen Probenzahl nicht erfaßt werden können. Daher sollten die Zugversuche eher als Stichprobenversuche angesehen werden. Die bestrahlten Proben zeigen meist eine zu hohe Bruchdehnung, weil ihre Meßlänge kleiner als die der unbestrahlten war.

### 6.3 Porenbildung und Mikrostruktur

Mehrere Hüllrohrsegmente aus den Stäben Nr. 9 (Material 1.4988) und Nr. 6 (Material AISI 316) wurden nach Entfernen des Brennstoffes und anschließender Reinigung einer weiteren Nachuntersuchung unterzogen. An diesen Proben, deren Bestrahlungsdaten in Tab. 6.4 zusammengefaßt sind, wurde mit Hilfe der Auftriebsmethode die Dichteänderung im Vergleich zum unbestrahlten Material gemessen. Die beobachteten Werte sind in Tab. 6.4 angegeben, ebenso wie die relativen Durchmesseränderungen, die sich aus der Vermessung der Prüflinge vor und nach Bestrahlung ergeben haben. Bei Annahme isotropen Volumenschwellens sollten Dichteabnahmen und die dreifache Durchmesserzunahme identisch sein, vorausgesetzt, daß keine Geometrieänderung durch Außenkorrosion und Kriechen der Hülle stattfindet.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) wurden nur an den Proben des Stabes Nr. 9 (Material 1.4988) durchgeführt. Poren in nennenswerter Konzentration wurden bei Bestrahlungstemperaturen von 420 und 480 °C,



nicht jedoch bei den höheren Temperaturen gefunden. Bei 420 °C wurden Konzentrationen von  $5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  und Porendurchmesser von 100-200 Å, bei 480 °C niedrigere Porenkonzentrationen von  $\approx 2,5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  und Durchmesser von 125-300 Å beobachtet. Dies entspricht relativen Volumenzunahmen von 0,025 bis zu 0,3%. Damit ist für die beiden Temperaturen auch Übereinstimmung der Meßdaten aus Dichtemessung und TEM innerhalb der vorgegebenen Fehlergrenzen beider Methoden gegeben. Dagegen kann die gefundene Dichteabnahme bei 550 und 580 °C nicht durch Porenbildung erklärt werden. Da die elektronenmikroskopischen Untersuchungen auch keinen Hinweis auf verstärkte Ausscheidungsvorgänge im Material geben, liegt die Vermutung nahe, daß das angewendete Reinigungsverfahren die innere Korrosionsschicht nicht vollständig entfernt hatte. Leider konnte eine Nachprüfung dieser Annahme nicht mehr erfolgen, da die Proben bereits durch die TEM-Nachuntersuchung zerstört waren.

Sowohl Poren als auch andere mehrdimensionale Gitterdefekte tragen zur Erhöhung der Festigkeit des Materials bei. Aus den wenigen Daten, die für den Stahl 1.4988 aus den TEM-Untersuchungen vorliegen, kann man die zu erwartenden Streckgrenzenerhöhungen grob errechnen. Nach einem Modell von Coulomb / 6.5 / erhält man für die oben angegebenen Porenkonzentrationen ein  $\Delta\sigma$  (420 °C) von  $7,5 \text{ kp/mm}^2$  bzw. von  $10 \text{ kp/mm}^2$  für 480 °C Bestrahlungstemperatur. Die Verfestigung aufgrund der durch die Bestrahlung entstehenden prismatischen Versetzungsringe errechnet sich nach Westmacott / 6.6 / bei Konzentrationen von  $\approx 5 \times 10^{14} \text{ Loops/cm}^3$  zu etwa  $3 \text{ kp/mm}^2$ . Damit kann ein wesentlicher Teil der tatsächlich gemessenen Streckgrenzenerhöhung im Bereich 420-480 °C durch Poren und Versetzungsringe erklärt werden. Eine weitergehende Analyse ist jedoch aufgrund der sehr wenigen experimentellen Daten nicht möglich.

#### 6.4 Zusammenfassung und Folgerungen

Die Zeitstandergebnisse legen den Schluß nahe, daß der ganze Brennstab auch im Bereich niedriger Bestrahlungstemperatur und -dosis durch korrosive und mechanische Einflüsse - eventuell auch nach der Bestrahlung - geschwächt worden ist. Dies wird im Bereich der Tieftemperaturversprödung trotz der gewählten Prüftemperatur von 600 °C teilweise kompensiert, so daß dort die Zeitstandfestigkeit am höchsten ist. Eine Dosisabhängigkeit konnte nicht beobachtet werden, wohl aber eine deutliche Abhängigkeit der

Reststandzeit von der Bestrahlungstemperatur und damit von der Stärke des Korrosionsangriffes. Damit ist die am meisten geschwächte Stelle des Brennstabes am oberen Übergang vom Brennstoff zum Brutstoff zu finden. Entsprechend der relativ geringen Bestrahlungsdosis ist die Zeitstandsbruchdehnung mit mindestens 0,5% gegenüber etwa 5% im unbestrahlten Zustand noch ausreichend hoch.

Die Zugversuche erbrachten die erwartete Erhöhung der Streckgrenze und Zugfestigkeit im bestrahlten Material und eine geringfügige Erniedrigung der Bruchdehnung.

Abschließend kann man in einem Vergleich der drei eingesetzten Hüllwerkstoffe dem Stahl X8CrNiMoVNB 1613 mit der Werkstoff Nr. 1.4988 aufgrund seiner hohen Restfestigkeit gegenüber den Stählen 1.4961 und AISI 316 den Vorzug geben.

#### Literatur

- / 6.1 / R.L. Fish, J.J.Holmes und R.D. Leggett  
Burst strength of EBR-II irradiated fuel pin sections  
Nuclear Applications and Technology, Vol. 9, Oct. 1970, S. 528-535
- / 6.2 / P.J. Ring, K.D. Challenger und H.J. Busboom  
An evaluation of the effect of intergranular attack on fuel pin burst properties  
Nuclear Technology, Vol. 16, Oct. 1972, S. 64-74
- / 6.3 / W.F. Murphy and H.E. Strohm  
Tube burst tests on irradiated EBR-II type 304 L stainless steel fuel cladding  
Nuclear Applications, Vol. 4, April 1968, S. 222-229
- / 6.4 / K. Kummerer, D. Geithoff, P. Weimar  
Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung des  $UO_2$ - $PuO_2$ -Brennstab-Bündels Mol-7A  
KFK-1522, Nov. 1972, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- / 6.5 / P. Coulomb, Acta Met. 7, 556 (1959)
- / 6.6 / K.H. Westmacott, Phil. Mag. 11, 239 (1966)

Tabelle 6.1:      Werkstoffdaten

Werkstoff Nr.	1.4988	1.4961	AISI 316
Hersteller	Mannesmann	Mannesmann	Accles u. Pollock
Charge Nr.	25 116	33 577	T. 4921
Behandlungszustand	Lg + kv $\leq 5\%$ + 800 <sup>o</sup> 1 h	Lg + kv $\leq 5\%$	Lg + 13% kv
Abmessung (mm)	6 x 0,38	6 x 0,38	6 x 0,38
Legierungs-			
Zusammensetzung (%)			
C	0,05	0,076	0,05
Si	0,63	0,34	0,48
Mn	1,35	1,19	1,81
Cr	16,23	15,97	16,88
Ni	13,69	12,51	13,3
Mo	1,44	0,38	2,34
V	0,75	-	-
Ta/Nb	0,65	0,87	-
N <sub>2</sub>	0,07	0,028	0,014
Ti	-	-	0,01

Tabelle 6.2:

Zeitstandergebnisse

Stab Nr.	Werkst. Nr.	Position Nr.	Innendr. P (atü)	Standzeit t (h)	Bruchdehng. $\delta$ (%)	Standzeit (bestr.)	
						Standzeit (unb.)	
4	1.4961	1	220	>146		0,034	
"	"	4	240	383		0,109	
"	"	6	300	32		0,020	
5	"	2	360	≈ 10	0,65?	0,018	
"	"	3	400	5,2	3,3	0,025	
"	"	4	380	7,5	2,6	0,022	
"	"	5	"	8	1,35	0,024	
"	"	9	330	3,5		0,0034	
"	"	10	300	103	1,4	0,065	
"	"	11a	"	102	0,55	0,064	
"	"	11b	"	197	0,77	0,124	
"	"	12	330	34		0,034	
"	"	13	"	6	0,5	0,005	
"	"	15	"	172	>1,75	0,17	
"	"	16	360	2,8?	1,95	0,005?	
"	"	17	260	>1100		>0,26	
6	AISI 316	5	"	328		0,165	
"	"	6	"	40		0,021	
"	"	7	"	27		0,014	
"	"	9	"	<1		0,0004	
"	"	12	"	205		0,102	
"	"	13	"	90		0,045	
"	"	15	"	>900		>0,5	
7	"	1	"	<1		0,0	
"	"	6	"	45		0,022	
"	"	9	"	2		0,001	
"	"	10	"	<1		0,0	
"	"	11	"	56		0,028	
"	"	12	"	>700		>0,2	
"	"	13a	"	>700		>0,2	
"	"	15	"	>300		>0,15	
3	1.4988	1/2	340	>600		>0,21	
"	"	5	"	>600		>0,21	
"	"	11	"	17		0,006	
"	"	12	"	186		0,065	
"	"	13	"	25,5		0,0091	
"	"	17	"	>450		>0,158	
9	"	1/2	280	>600		>0,06	
"	"	5	"	>600		>0,06	
"	"	7	"	>600		>0,06	
"	"	9	"	238		0,024	

Tabelle 6.3:                      Ergebnisse der Zugversuche

Werkstoff Nr.	Stab Nr.	Position Nr.	Temperatur T (°C)	Streckgrenze $\sigma_{0,2}$ (kp/mm <sup>2</sup> )	Zugfestigkeit $\sigma_B$ (kp/mm <sup>2</sup> )	Bruchdehng. $\delta$ (%)
1.4961	4	2	520	26,8	43,6	15,8
"	"	5	530	26,1	45,1	20,5
"	"	10	565	28,6	40,0	12,9
"	"	13	450	48,6	57,1	5,4
"	"	15	365	26,5	52,6	
"	"	16	365	20,8	49,0	21,6
AISI 316	6	2	520	49,0	58,3	3,5
"	"	3	520	48,3	55,4	4,2
"	"	17	365	57,2	69,4	21,5
1.4988	3	2	520	25,8	59,6	34,2
"	"	3	525	30,6	58,3	36,2
"	"	4	525	27,9	56,5	36,0
"	9	12	500	42,9	62,9	15,7
"	"	13	455	45,7	66,0	31,0
"	"	17	365	31,5	60,1	36,8
unbestrahlt						
1.4961			RT	30,2		
"			365	23,1	48,0	24,2
"			450	22,7	46,3	23,2
"			525	19,7	43,4	24,3
"			600	19,4	38,3	34,0
AISI 316			RT	54,4	68,3	
"			365	46,9	61,7	13,8
"			365	47,0	60,3	13,1
"			450	47,0	57,8	18,3
"			525	47,6	58,0	17,7
1.4988			RT	37,3	62,9	
"			365	24,1	55,4	25,0
"			365	24,1	55,6	27,4
"			450	22,0	54,3	
"			450	21,2	54,1	32,1
"			525	20,7	53,6	
"			525	21,3	53,9	
"			600	17,4	48,2	36,0

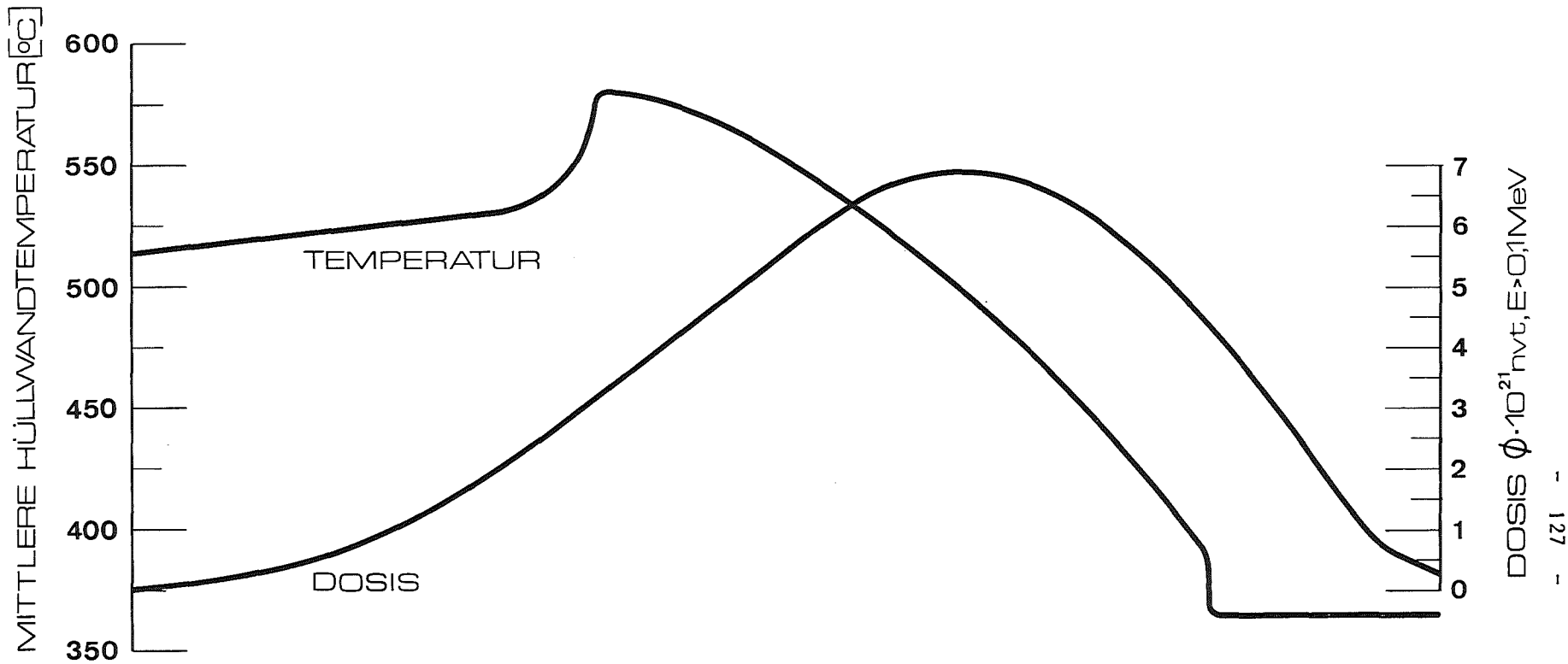
Tabelle 6.4: Bestrahlungsdaten und Dichteänderungen der Hüllrohrabschnitte

Proben-Nr.	Bestr.Temp. (°C)	Neutronendosis (n/cm <sup>2</sup> E >0,1 MeV) x 10 <sup>21</sup>	relative Dichteänderung (%)	relative Durchmesseränderung nach / 6.4 / (%)
9/22	360	1,4	0,1	<0,05
9/18	420	5,5	<0,1	<0,05
9/15	480	7,3	-0,2	<0,05
9/9	550	6,2	-0,25	<0,15
9/5	580	4,2	-0,27	<0,1
9/2	500	2,0	0	≈0,05
6/19	360	1,2	0,1	0,05
6/16	430	5,8	0,1	<0,05
6/13	480	7,3	0	<0,05
6/8	550	6,2	-0,15	0
6/4	580	4	-0,1	<-0,1
6/2	500	1,7	0,1	0

1.4988

AISI

316



- 127 -

Stab Nr.	Werkst. Nr.	GASPLENUM		BRUTSTOFF	BRENNSTOFF				BRUTSTOFF	GASPL.													
4	14961	Z	R	Z		Z		Z	Z	Z													
5																							
6	AISI 316	Z	Z			R				Z													
7								R	Z	R													
1	14988																						
3		Z	Z	Z																			
9			R	R				Z	Z	Z													
Position Nr.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	a	11	b	12	a	13	b	14	15	16	17	
Stablänge [mm]		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100										

Abb. 6.1 Achsiale Verteilung der mittleren Hüllwandtemperatur und Lage der Proben in den Brennstäben

Druck [atü]

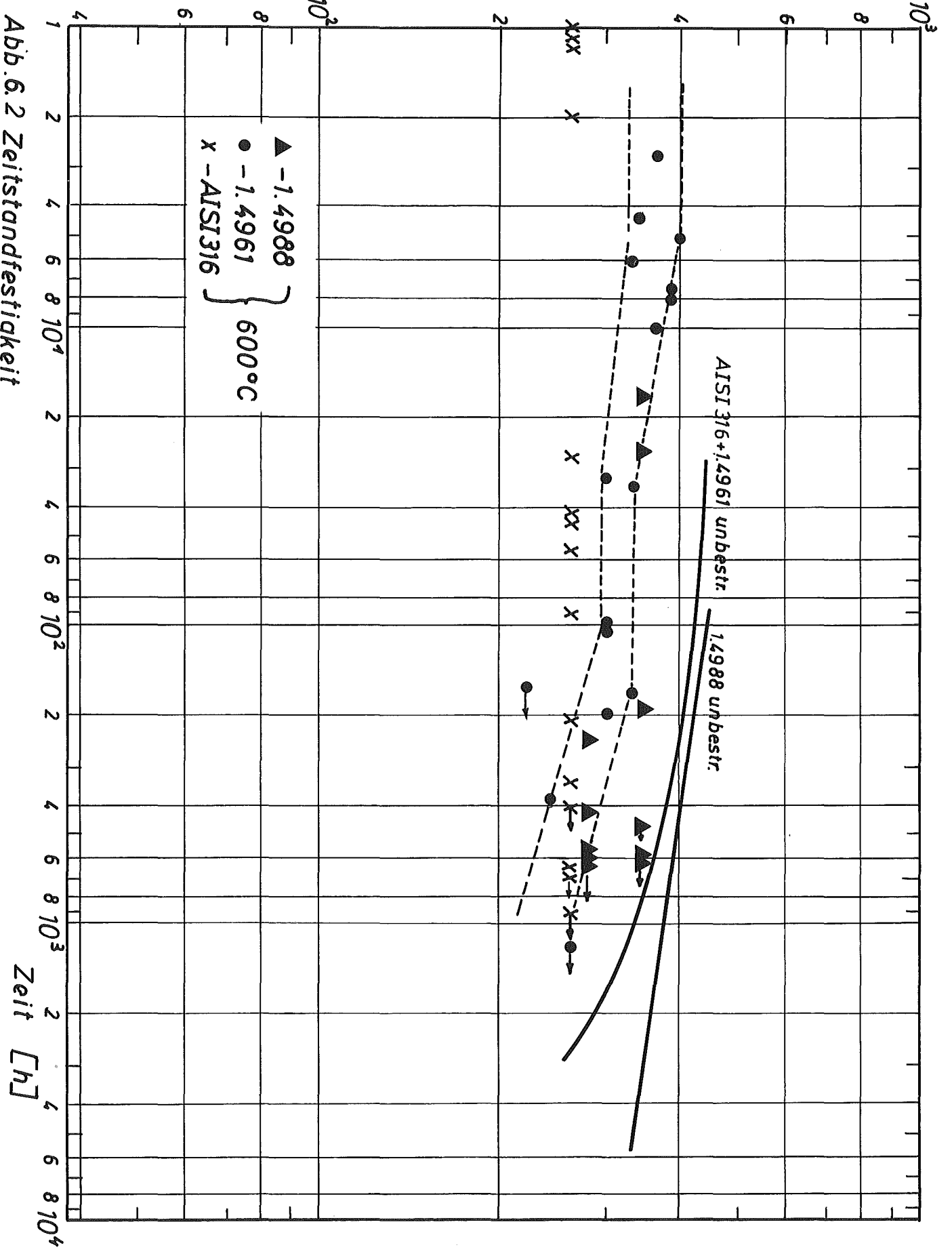


Abb. 6.2 Zeitstandfestigkeit



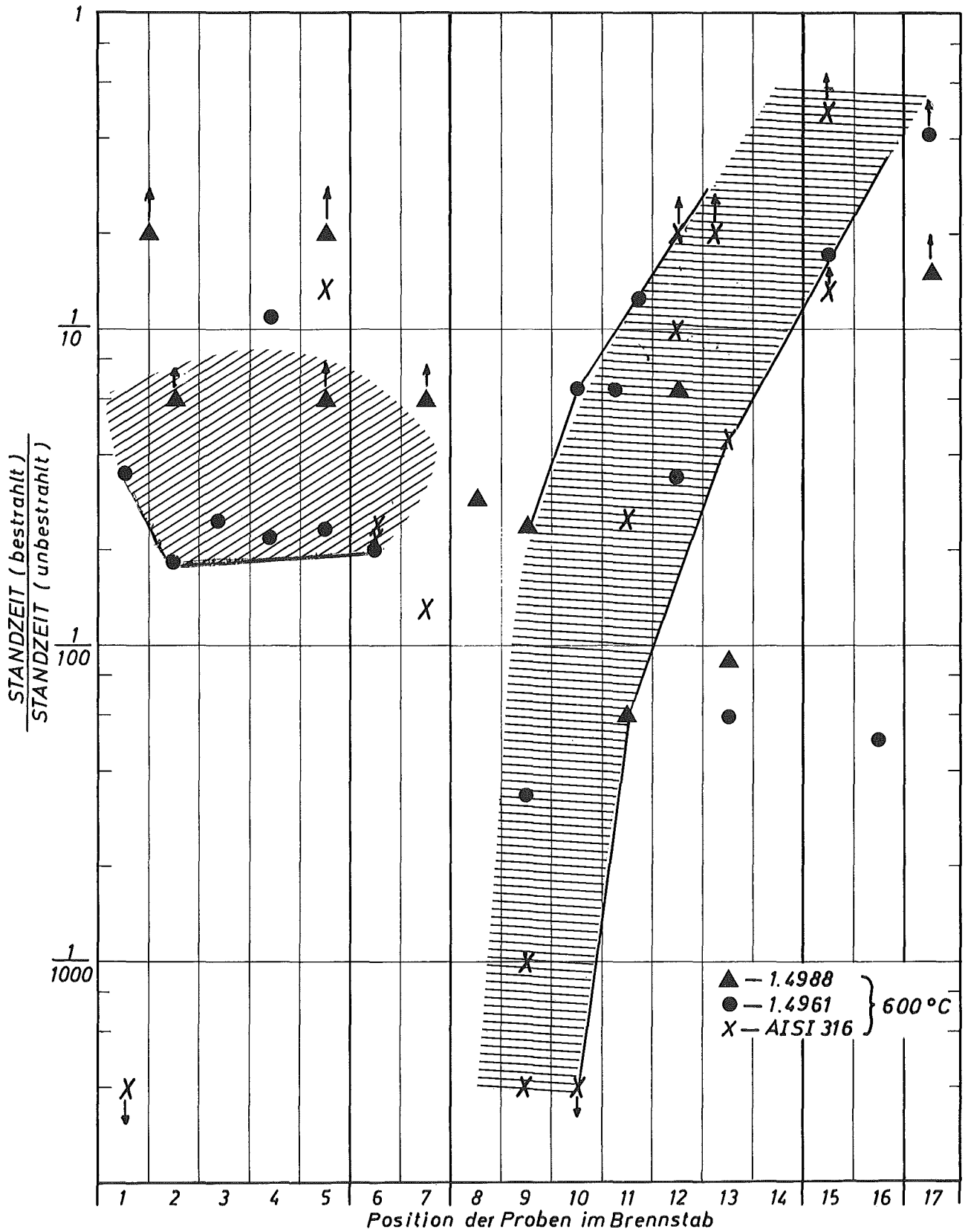


Abb.6.3 Reststandzeit

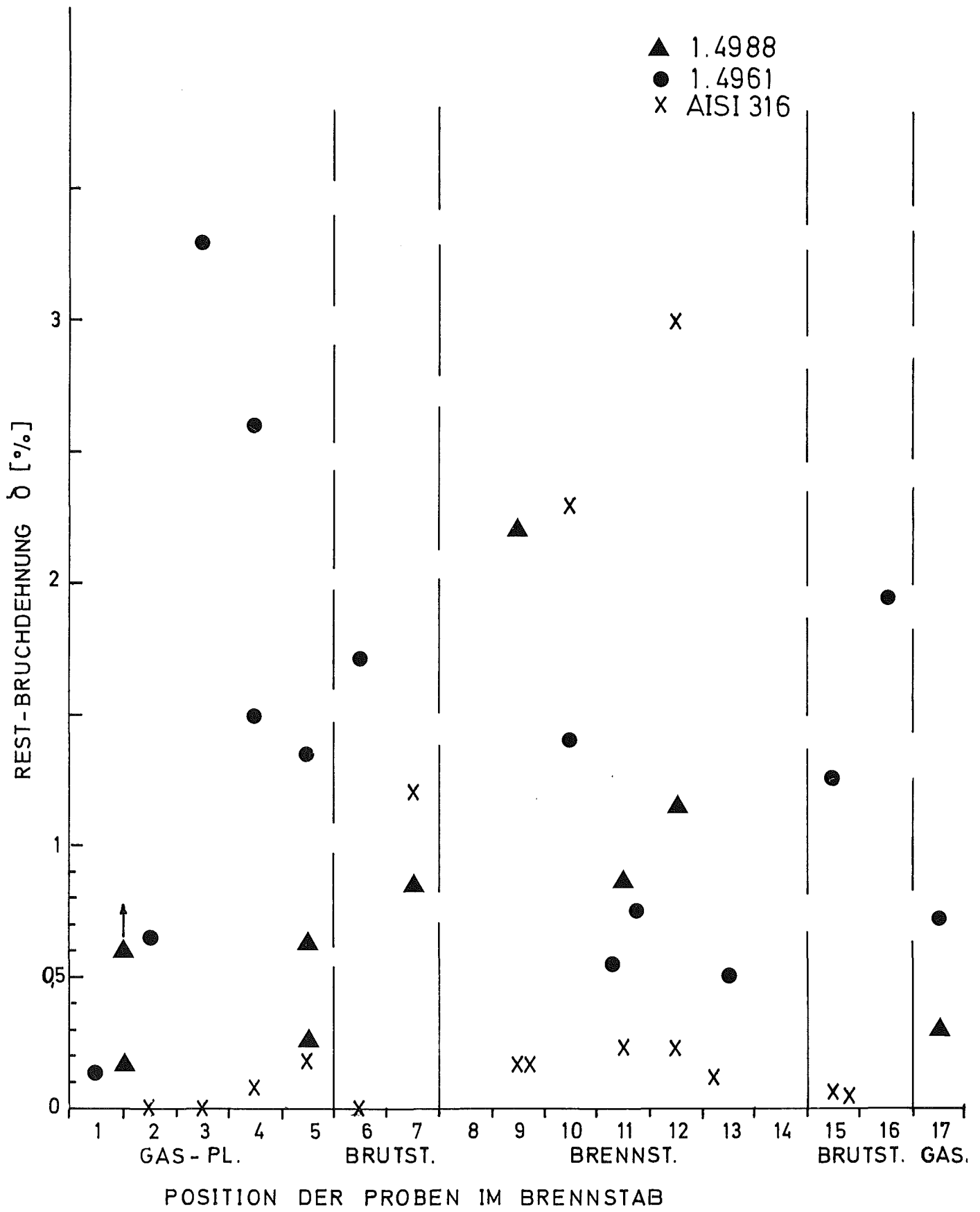


Abb.: 6.4 ZEITSTAND - BRUCHDEHNUNG

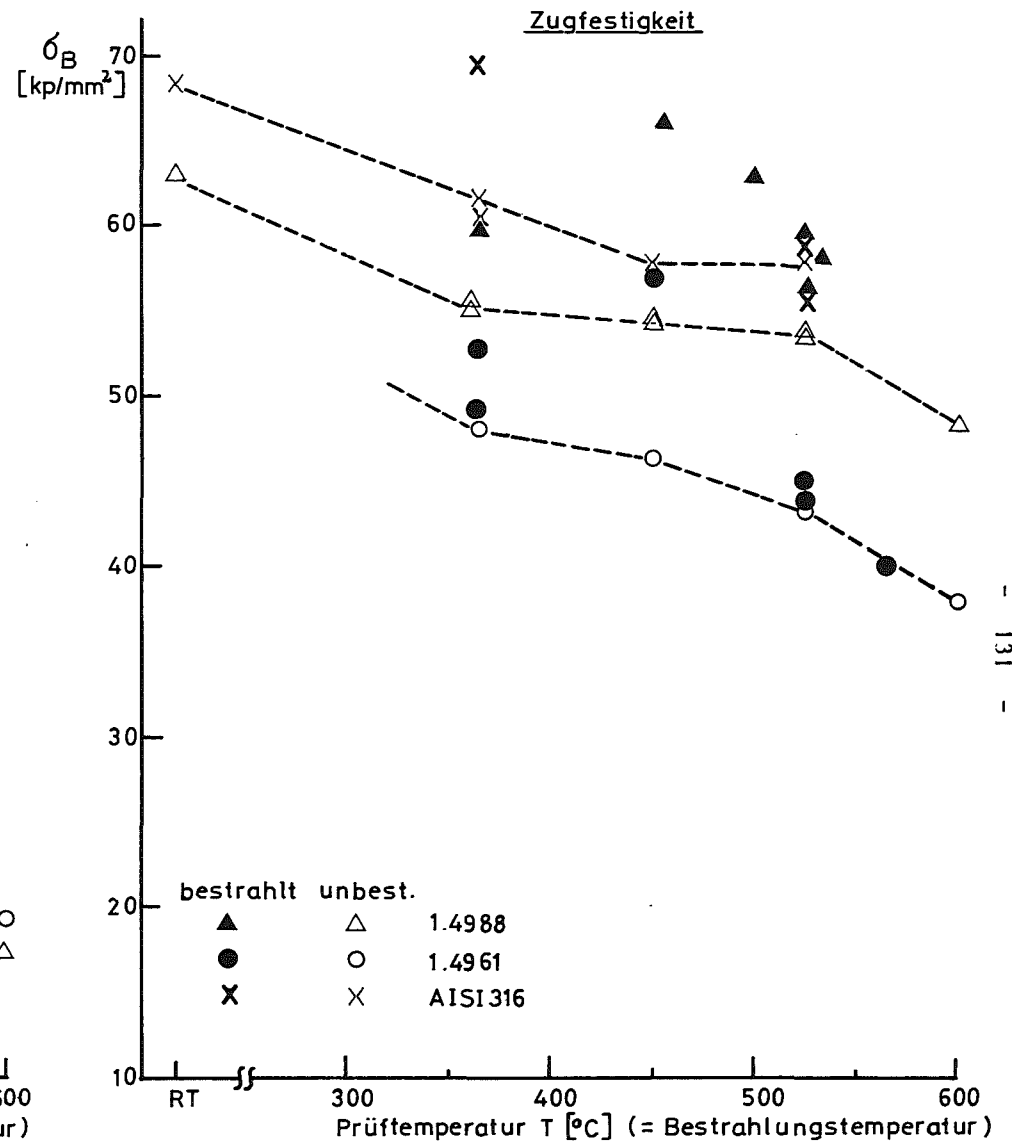
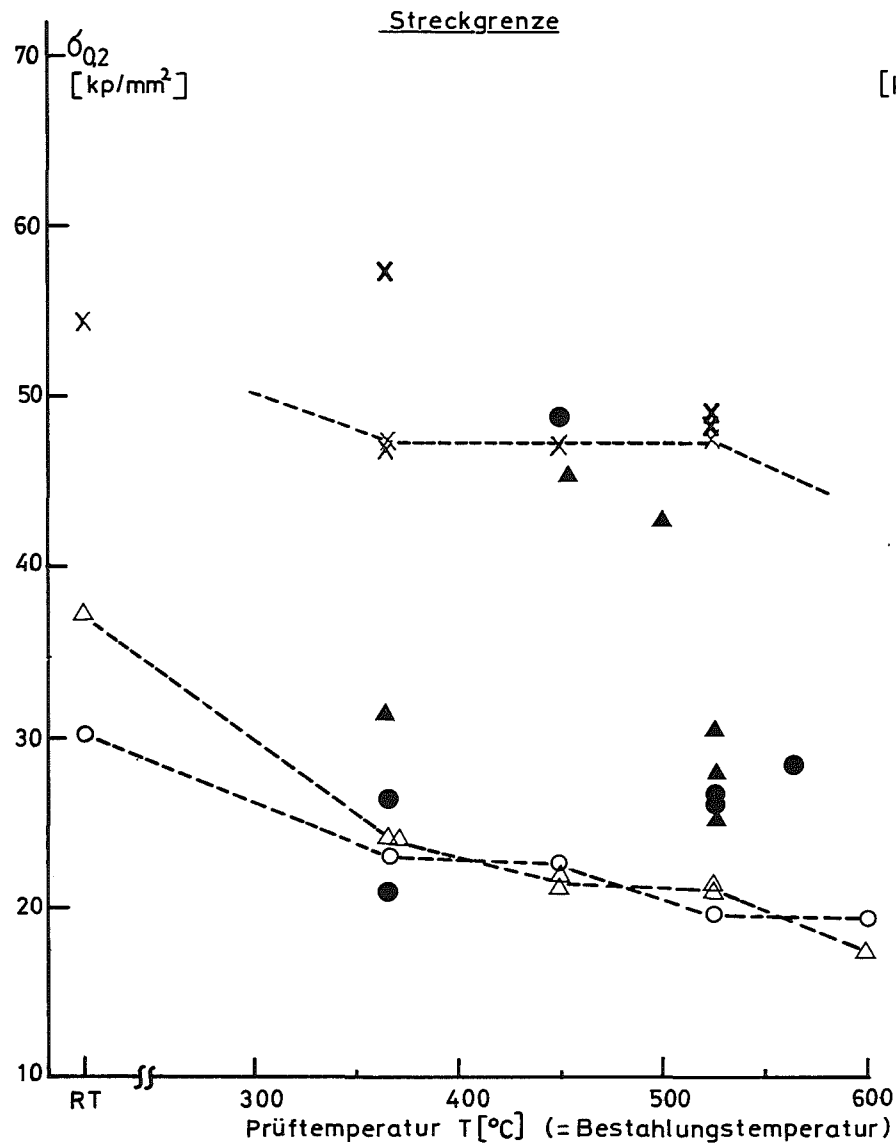


Abb. 6.5 Streckgrenze und Zugfestigkeit der austen. Stähle 1.4988, 1.4961 und AISI 316

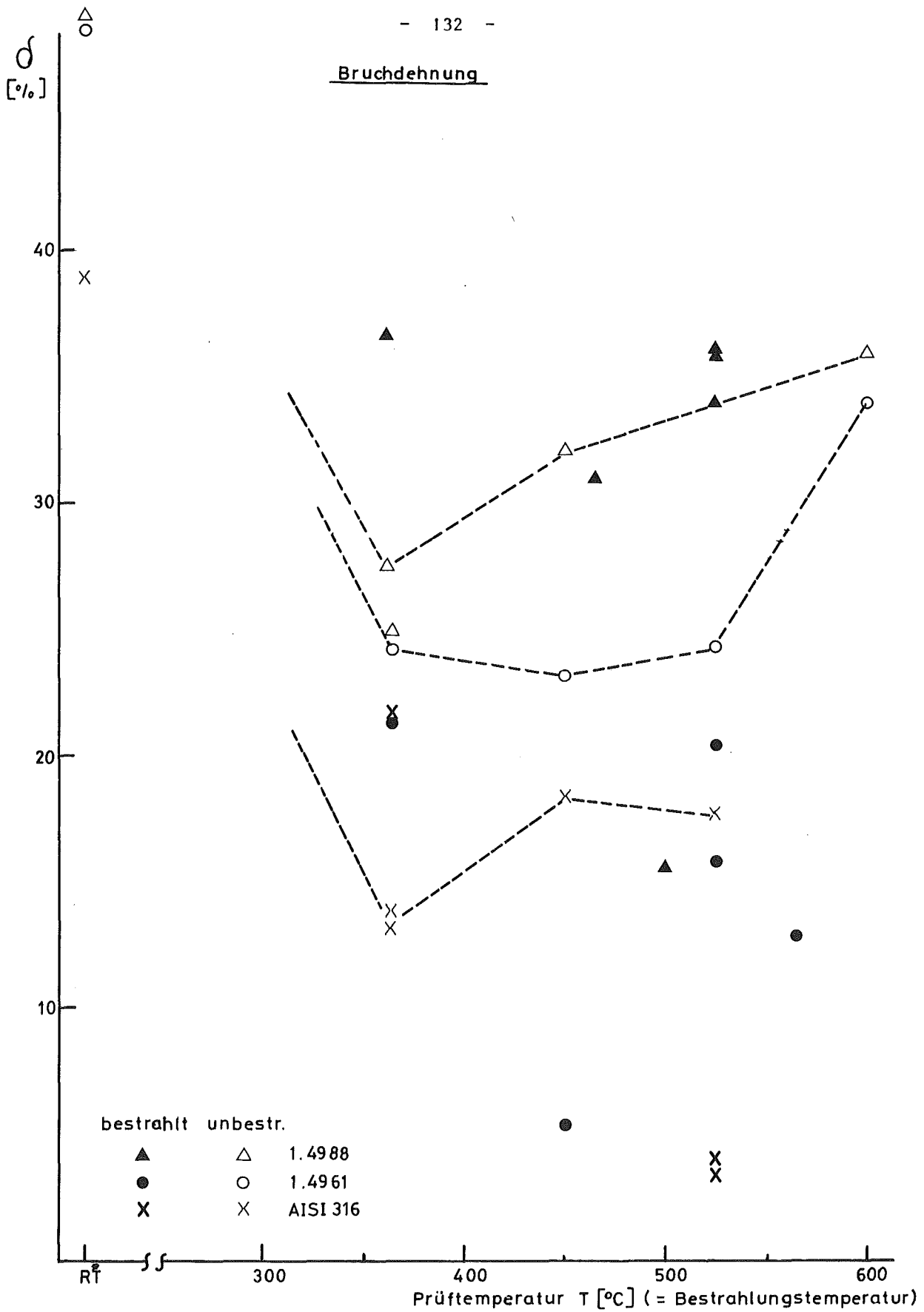


Abb. 6.6 Kurzzeit-Bruchdehnung der austen. Stähle 1.4988, 1.4961 und AISI 316

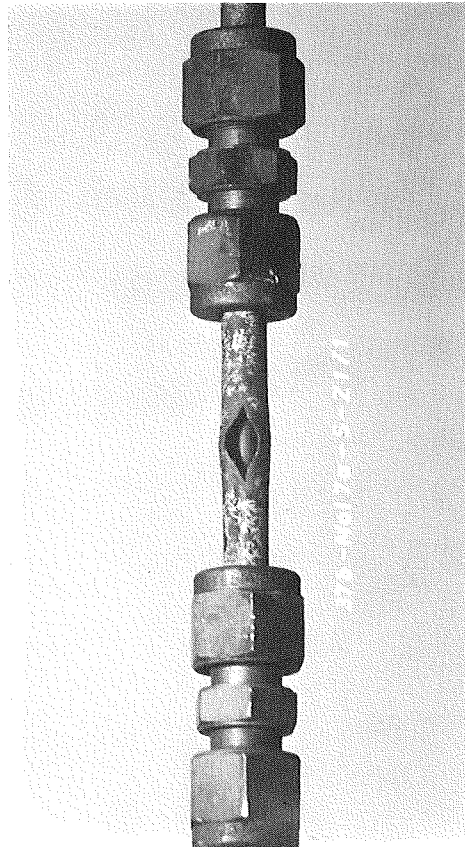
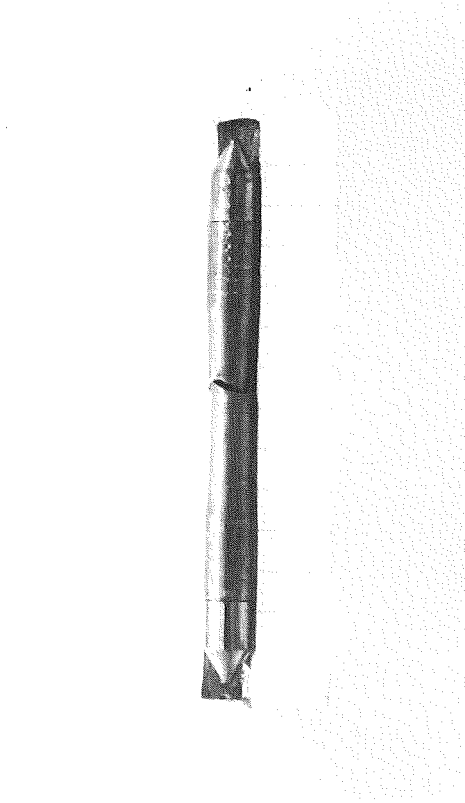
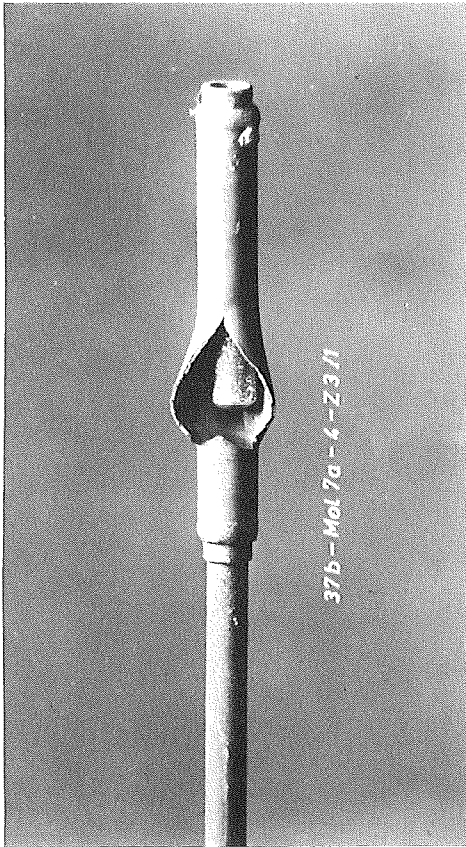


Abb. 6.7 Bruchbilder von Zeitstand - und Zugproben

