

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

März 1967

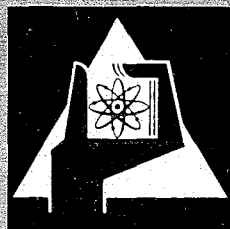
KFK 564

Institut für Radiochemie

Herstellung von Brennelementen zur Bestrahlung im EFFBR

I. Brennstoffherstellung

Th. Dippel, K.H. Walther



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

März 1967

K F K 564

Institut für Radiochemie
Labor für Brennstoffarbeiten

Herstellung von Brennelementen zur Bestrahlung
im EFFBR

Teil I:

Brennstoffherstellung

von

Th. Dippel und K.H. Walther ⁺⁾

⁺⁾ Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der EUROPÄISCHEN ATOMGEMEINSCHAFT und der GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG m.b.H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.

Herstellung von Brennelementen zur Bestrahlung im EFFER

Teil I: Brennstoffherstellung

1. Aufgabenstellung

Für die im EFFER vorgesehenen Bestrahlungen im Rahmen der Brennstoffuntersuchungen des Projektes Schneller Brüter sollen insgesamt 20 stabförmige Brennelemente mit zusammen 3,32 kg vibroverdichtetem $UO_2/15\%$ PuO_2 -Pulver als Brennstoff hergestellt werden. Dem Labor für Brennstoffarbeiten der GfK war die Herstellung des Brennstoffes und dessen Einfüllung in die Hüllrohre übertragen worden. Außerdem wird ein Teil der Endprüfungen der fertigen Brennelemente dort vorgenommen.

2. Voruntersuchungen

Alle im folgenden erwähnten Verfahrensschritte zur Herstellung des Brennstoffes und der Fertigung der Brennelemente wurden zunächst mit Natururanoxid "sintergrade" (Fa. Nukem), das aus Ammoniumdiuranat gewonnen worden war, ausgeführt. Durch die dabei gesammelten Erfahrungen konnten eine Reihe von Verbesserungen an den Arbeitsgeräten und am Ablauf des gesamten Prozesses vorgenommen werden, die eine zügigere Abwicklung der Arbeiten zur Folge hatten. Insbesondere bei der Fertigung der Brennelemente führten diese Versuche zu einer wesentlich besseren Tolerierung der Hüllrohre und ihrer Einbauteile. Die Ergebnisse aller dieser Untersuchungen sind in Tabelle I, die Kenndaten des Ausgangsmaterials in Tabelle II enthalten.

Zu den Abschnitten 3.2 und 3.3 wurden über diese Voruntersuchungen hinaus die gewonnenen Erfahrungen auf eine Mischung von Natururanoxid und Plutoniumoxid (15 Gew.%) angewandt. Die erhaltenen Produkte unterschieden sich hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit nicht von denen aus reinem Natururanoxid. Vor allem beim Mischen der beiden Oxide traten keine Schwierigkeiten auf.

3. Herstellung des Brennstoffes

3.1 Ausgangsmaterial

Zur Verwendung kam ein zu 93 % an U-235 angereichertes Uranoxid der Qualität "sintergrade" (Fa. Nukem). Es wurde aus UF_6 nach Reduktion mit Tetrachloräthylen bei $800^\circ C$ zu UF_4 im H_2/H_2O -Strom bei $700^\circ C$ zu Uranoxid konvertiert. Diesem Prozess schloß sich eine Feinmahlung in einer Luftstrahlmühle an. Das benötigte Plutoniumoxid wurde durch Nachkalzinieren (Fa. Alkem) eines oxalatgefällten Hanford-Produktes bei $600^\circ C$ gewonnen.

Die Charakterisierungsgrößen für die Ausgangspulver waren BET-Oberfläche, Korngröße und Rütteldichte. Die Messung der spezifischen Oberfläche der Pulver geschah mit dem "Sorptometer" (Fa. Perkin-Elmer). Das angewandte Meßprinzip beruht auf der Adsorption einer kalibrierten, gasförmigen Menge Stickstoff bei der Siedetemperatur des reinen, flüssigen Stickstoffs aus einem N_2/He -Gasgemischstrom an der Oberfläche des zu untersuchenden Pulvers. Der Nachweis des adsorbierten bzw. desorbierten Stickstoffes erfolgt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Rütteldichte wurde mit einem genormten Stampfvolumeter (Fa. Engelsmann) nach 200 Rüttelstößen ermittelt. Die Bestimmung der Korngröße des Sekundäragglomerates der Pulver wurde durch Siebanalyse auf einer elektromagnetischen Laborsiebmaschine (Fa. Fritsch) vorgenommen. Die Werte für die Kenngrößen beider Oxide enthält Tabelle II.

3.2 Verfahrensschritte

Die Herstellung des vibrationsfähigen, gesinterten UO_2/PuO_2 -Pulvers umfaßt folgende Verfahrensschritte: Mischen und Granulieren der Ausgangspulver, Verpressen des Granulates zu Pellets, Brechen der grünen Pellets, Abrunden des kantigen Brechgutes, Entwachsen und Sintern der verwertbaren Kornfraktionen.

3.2.1 Mischen und Plastifizieren

In einem nach dem Schleuder- und Wirbelverfahren arbeitenden Mischer (Fa. Lödige) werden die beiden Oxide zuerst trocken gemischt und durch

ein Sieb mit 0,1 mm Maschenweite gestrichen. Das sich anschließende Granulieren wird ebenfalls im erwähnten Mischer ausgeführt. Als Bindemittel findet eine 14 %ige wäßrige Polyvinylalkohol-Lösung (Moviollösung), als Gleitmittel eine 12 %ige alkoholische Stearinsäurelösung Verwendung. Die Zugabe zu der Oxidmischung erfolgt nach einer empirischen Vorschrift in kleineren Teilmengen bis die Gesamtmenge an Polyvinylalkohol 1,2 Gew.% und die an Stearinsäure 1,0 Gew.% beträgt. Das feuchte, krümelige Gemisch wird bei 50°C im Vakuum getrocknet und noch einmal gesiebt.

Das Kornspektrum des Granulats hat etwa folgendes Aussehen:

Korngröße	0,25	- 0,125 mm	: 30 %
Korngröße	0,125	- 0,08 mm	: 60 %
Korngröße		< 0,08 mm	: 10 %

Da der Lödige-Mischer nur ca. 0,5 kg Gemisch faßt, waren sieben Beladungen notwendig, um die Gesamtmenge von ca. 4,0 kg zu erhalten.

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß das angereicherte UO_2 , bedingt durch sein Herstellungsverfahren, neben der kleinen spezifischen Oberfläche weitere, allerdings nicht näher bekannte Oberflächeneigenschaften besitzt, die anders als bei UO_2 -nat. die Vermischung mit PuO_2 erschweren. Vor allem macht sich die Neigung des $U^{235}O_2$ zu agglomerieren störend bemerkbar. Durch die Verlängerung der Mischzeit von 5 Stunden bei den Vorversuchen auf 8 Stunden beim Arbeiten mit $U^{235}O_2$ war auch hier ein einheitliches Gemisch zu erzielen.

3.2.1 Pressen, Brechen, Abrunden

Auf der mechanischen, druckluftgesteuerten Kniehebelpresse der Fa. Dorst vom Typ TPA 15 wird das Granulat zu zylindrischen Pellets von 10 mm Durchmesser gepreßt. Bei einem Preßdruck von 5-6 to/cm^2 wird dabei eine Preßdichte von ca. 6,7 g/cm^3 erreicht.

Zur Herstellung vibrierfähiger Kornfraktionen werden die ungesinterten Pellets in einem Laborbackenbrecher gebrochen. Die Einstellung der Backenweite geschieht so, daß ein möglichst hoher Anteil der Grobfraktion

von 2,5-1,8 mm erzielt wird. Mit der günstigsten, durch Versuche ermittelten Einstellung werden zwischen 50 und 60 % des eingesetzten Materials in dieser Fraktion erhalten. Das noch kantige Brechgut wird nun einem Rundungsprozeß unterworfen, bei dem die Kanten abgerundet und die Flächen geglättet werden. Dieser Prozeß besteht in einem Abrollvorgang in einem Rollfaß mit rauher Innenwand. Durch Rollen über die rauhe Unterlage und die Reibung der Körner aneinander erfolgt die Abrundung. In Abständen von 2-4 Stunden werden die gewünschten Fraktionen abgenommen und das Restkorn in den Rundungsprozeß zurückgeführt. Folgende grüne Kornfraktion werden ausgesiebt:

Fraktion I	:	Korngröße	1,8 - 1,6	mm
Fraktion II	:	Korngröße	1,2 - 1,0	mm
Fraktion III	:	Korngröße	0,2 - 0,125	mm
Fraktion IV	:		< 0,08	mm

Reihenversuche bei der Fa. Nukem haben ergeben, daß unter Berücksichtigung des Sinterschwundes von ca. 20 % diese Korngröße für einen Rohrinnendurchmesser von 5,6 mm eine vibrierfähige Mischung ergeben.

Die abgerundeten Körner werden nun entwachst, d.h. das Binde- und Gleitmittel wird in der Hitze ausgetrieben. Dazu wird das Material in einem Rohrofen unter CO_2 zunächst eine Stunde bei 400°C und danach zwei Stunden bei 750°C ausgeheizt. Der CO_2 -Strom trägt das Binde- und Gleitmittel bzw. deren Crackprodukte fort. Gleichzeitig schützt er das UO_2 vor der Aufoxidation zu U_3O_8 . Die sich anschließende Sinterung der Körner wird in Rhodium-Rohröfen (Fa. Heraeus) vorgenommen. Als Schutz- und Reaktionsgas dient ein Ar/6 % H_2 -Gemisch. Die Sinterzeit beträgt bei 1600°C drei Stunden. Während des Aufheizens wird die Heizrate von $400^\circ\text{C}/\text{h}$ nicht überschritten.

3.3 Untersuchung des Brennstoffs

Die Untersuchung des gesinterten $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Brennstoffes besteht aus der Bestimmung des Pu-Gehaltes, der Sinterdichte, des O:Me-Wertes und der Mikroverteilung des Plutoniums.

Die Pu-Bestimmung geschieht auf amperometrischem Weg und wird nach dem Mischen der Ausgangspulver und teilweise nach dem Entwachsen vorgenommen.

Etwa 500 mg des Gemisches werden in 10 n HNO_3 /1 % HF gelöst. Ein aliquoter Teil (3-5 mg Pu) wird mit wenig H_2SO_4 conc. abgeraucht und mit 0,5 n H_2SO_4 aufgenommen. Mit Ag(II)O wird das Plutonium quantitativ zu Pu(VI) oxidiert und das überschüssige Ag(II)O durch Erwärmen auf ca. 80°C zerstört. Mit 0,05 n Fe(II)-Lösung wird das Pu(VI) titriert und der Endpunkt bei + 0,8 V amperometrisch bestimmt. Die Genauigkeit des Analysenverfahrens beträgt ± 1 %. Der Pu-Gehalt der Mischungen lag innerhalb der Grenzen von 15,0 \pm 0,2 Gew. %.

Die Sinterdichte der Kornfraktionen wird durch Messung des Auftriebes in Cyclohexan bestimmt. Sie beträgt bei den beiden groben Fraktionen 92 \pm 1 % der theoretischen Dichte. Die Dichte der feinen Fraktionen kann auf diesem Wege nicht genau ermittelt werden. Erfahrungsgemäß liegt sie etwas niedriger, um 91 %. Ferner wird der Formfaktor (Verhältnis Rütteldichte/Sinterdichte) bestimmt. Diese Kennzahl ist ein Maß für die erzielte Abrundung der Körner im Hinblick auf eine ideale Kugelform. Der O:Me-Wert wird über die Oxidation des gesinterten Materials an Luft bei 700°C zu $\text{PuO}_{2,00} + \text{U}_3\text{O}_8$ ermittelt. Aus der Gewichtszunahme wird der ursprünglich vorliegende O:Me-Wert berechnet. Er lag innerhalb der vorgeschriebenen Grenze von 2,00 \pm 0,015. Mit Hilfe der Autoradiographie erhält man Aufschluß über die Mikrohomogenität des Oxides bzw. über die Verteilung des PuO_2 im UO_2 . Gesinterte Pellets bzw. Körner werden dazu in einen thermoplastischen Kunststoff eingebettet, mit 320-, 400- und 600-SiC-Papier geschliffen und auf Tonerde II und III poliert.

Die mikroskopische Untersuchung der Schliche mußte zunächst zurückgestellt werden, da die erzielte Qualität der Feinschliffe nicht befriedigte. Zur Aufnahme der Autoradiogramme werden die geschliffenen Pellets in besonders dafür angefertigte, kontaminationsfreie und mit einer sehr dünnen Kunststoffolie abgeschlossene Dose gesetzt. Ein Gevaert-Scientia-Film wird dann 10 Minuten der Alpha-Strahlung des Plutoniums und des Urans ausgesetzt. Die nach dem üblichen Entwicklungsprozeß erhaltenen Aufnahmen zeigten für alle Mischungsansätze eine befriedigende Plutoniumverteilung (siehe Bild 1 und 2). Die maximale Partikelgröße des PuO_2 beträgt ca. 0,1 mm.

4. Materialbilanz

Da bei den Einzelprozessen der Brennstoffherstellung mit unterschiedlichen Verlusten bzw. Rückständen zu rechnen ist, wurde eine Materialbilanz aufgestellt. Sie zeigt, daß man mit einer Ausbeute von 85 % bei diesem Herstellungsverfahren zu rechnen hat. Ferner geht daraus hervor, daß ein relativ hoher Anteil an nicht erfaßbaren Verlusten entstanden ist. In Zukunft wird deshalb darauf geachtet werden müssen, diese Verluste zu vermindern. Im einzelnen stellt sich die Materialbilanz wie folgt dar:

Benötigte Menge an vibrierbaren UO_2/PuO_2 -Körnern:	3 320,0 g
Eingesetztes Ausgangsmaterial, $\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$ (zuzügl. ca. 20 % Zuschlag für Verluste):	3 972,8 g
Nach Entnahme von Analysenproben verbleibende Oxidgemischmenge:	3 962,0 g
Granulatmenge (Gemisch der Oxide + 2,2 % Binde- und Gleitmittel)	4 049,2 g

Die folgenden Zahlen sind auf diese Granulatmenge bezogen.

Materialverteilung:

Aufarbeitungswürdige Rückstände von Sieben, Pressen, Brechen, Abrunden:	6,10 %
Autoradiographische Untersuchungen und Belegmaterial für Analysen etc.:	3,14 %
Entwachsungsverluste:	2,21 %
Vibrierfähige UO_2/PuO_2 -Körner:	<u>85,17 %</u>
Unbekannte Verluste (mit Abfällen, Kleenex, Reinigungsmaterial teilweise aus den Boxen entfernt)	<u>96,62 %</u> <u>3,38 %</u>
	100,00 %

Die Verfasser danken allen Mitarbeitern des Labors für Brennstoffarbeiten, insbesondere Herrn Ing. Triemer, für die sorgfältige Ausführung der Untersuchungen.

Autoradiogramme gesinterter UO_2/PuO_2 -Körper

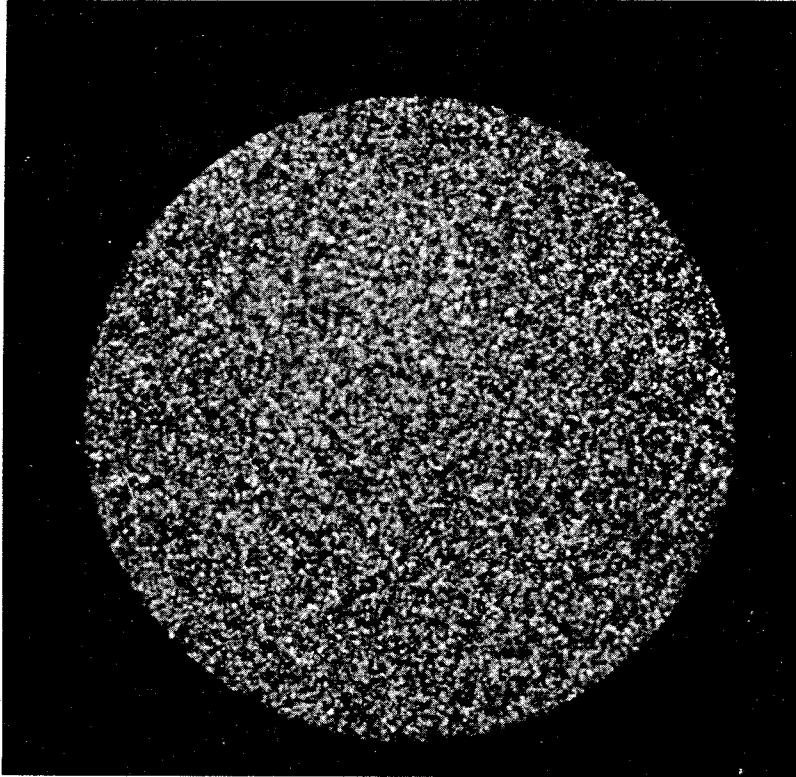


Bild 1

UO_2/PuO_2 -Pellets
(Stirnseite)

Vergr. 1:10

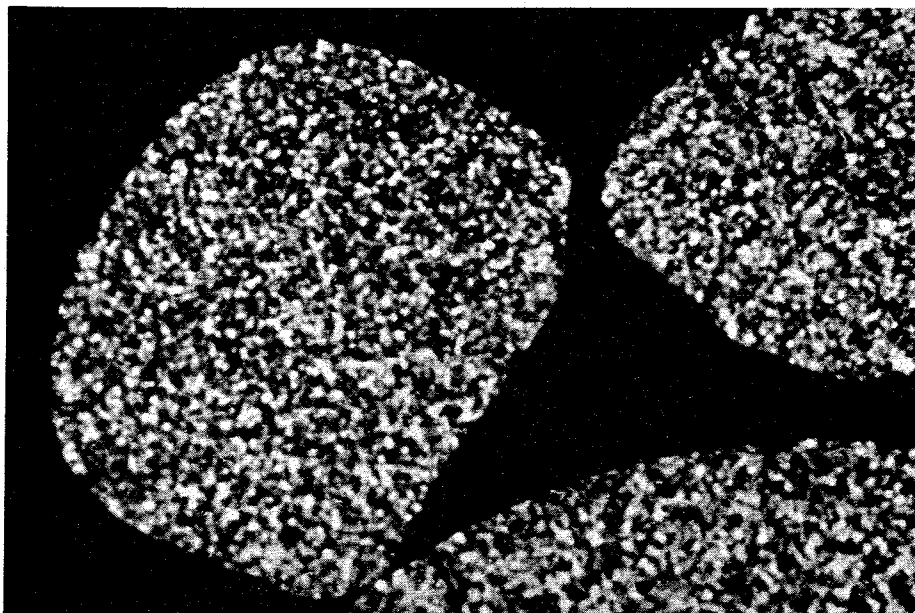


Bild 2

UO_2/PuO_2 -Körner

Vergr. 1:25

Tabelle I Ergebnisse der Voruntersuchungen

Grünlingsdichte	:	6,4 g/cm ³
Sinterdichte	:	95,6 % th.D. im Mittel nach der Auftriebsmethode
O:U-Verhältnis	:	1,99
Kornverteilung	:	siehe unter 3.4
Vibrationsdichte	:	84 ± 1 % th.D.
Formfaktor	:	0,604 (Fraktion I)

Tabelle II Kenngößen der Ausgangspulver

Material	BET-Oberfläche m ² /g	Rütteldichte g/cm ³	Korngröße µm
UO ₂ -nat.	3,6 - 3,8	ca. 2,0	125
UO ₂ -anger.	1,6 - 1,8	2,3 - 2,5	75 %: 60 - 80 25 %: 60 - 30
PuO ₂	5,5 - 5,8	2,7 - 2,9	25 - 30

Tabelle III Brennstoffdaten

Grünlingsdichte	:	6,7 g/cm ³
Sinterdichte	:	91 ± 1,0 % th.D.
O:U-Verhältnis	:	2,00 ± 0,015
Formfaktor	:	0,608 (Fraktion I)
Pu-Gehalt	:	15 ± 0,2 %