

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

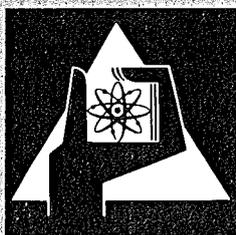
Mai 1973

KFK 1803

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Bewertung des Verträglichkeitsverhaltens von Oxidbrennstäben

O. Götzmann, P. Hofmann



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

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK - 1803

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

Bewertung des Verträglichkeitsverhaltens von Oxidbrennstäben

O.Götzmann, P.Hofmann

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Kurzfassung

Das Verträglichkeitsverhalten von Oxidbrennstäben wird anhand von Literaturberichten dargestellt. Es werden die möglichen Faktoren, die einen Einfluß auf das Verträglichkeitsverhalten haben können, wie der Abbrandgrad, die Hüllinnentemperatur, das O/M-Verhältnis des Brennstoffs, Verunreinigungen im Brennstoff u.a., besprochen und ihre Wirkung aufgrund bisher gemachter Beobachtungen bewertet.

Die Folgerungen daraus sind: In erster Linie verantwortlich für den Hüllangriff ist die Hüllinnentemperatur und das Sauerstoffpotential an der Hülle. Reaktionen mit der Hülle treten ab etwa 500°C auf. Sie erreichen im Temperaturbereich zwischen 600 und 700°C im allgemeinen maximale Eindringtiefen von 100 bis 120 µ. Vereinzelt werden Tiefen bis 200 µm beobachtet. Diese Hüllangriffstiefen werden schon nach Abbränden von etwa 5 at.% erreicht. Nach höheren Abbränden (bis 16 at.%) ist kein wesentlich stärkerer Hüllangriff beobachtet worden. Eine Erniedrigung des Brennstoff-O/M-Verhältnisses führt zu einer Reduktion des Hüllangriffs. Die Brennstoffdichte scheint keinen Einfluß auf das Verträglichkeitsverhalten zu haben. Verunreinigungen an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasser sind, soweit sie sich in Grenzen halten (etwa 100 ppm), ohne Bedeutung für die Reaktionen zwischen Brennstoff und Hülle.

Als Manuskript eingereicht
am 5.4.1973

An assessment of the compatibility behaviour of oxide
fuel pins

Abstract

The compatibility behaviour of oxide fuel pins is described using results given in the literature. Possible factors, such as degree of burnup, inner wall temperature, fuel O/M-ratio, impurities in the fuel, and others, which may have an influence on the compatibility behaviour are described, and an assessment of their effect is given on the basis of observations made so far.

The following conclusions can be drawn: Mainly responsible for the cladding attack is the inner wall temperature and the oxygen potential in the pin. Reactions with the cladding occur at temperatures beginning at 500°C. In the temperature range between 600 and 700°C penetration depths of normally 100 to 120 µm are reached. In some cases, penetrations of 200 µm can be observed. These attacks can be seen after burnup of around 5 at.%. After higher burnups (16 at.%), cladding attack has not propagated much. Lowering of the fuel O/M-ratio reduces cladding attack. Fuel density has no influence on the compatibility behaviour. Impurities of carbon, nitrogen, and moisture have no influence on fuel cladding reactions if they are kept at contents around 100 ppm.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Der Abbrandgrad
3. Die Hülltemperatur
4. Das Ausgangs-O/M-Verhältnis
5. Die Isotopenzusammensetzung
6. Die Tablettendichte
7. Das Neutronenspektrum
8. Die Stabileistung
9. Der Stabdurchmesser
10. Die Bestrahlungszeit
11. Verunreinigungen im Brennstoff
12. Wirkung der Spaltprodukte
13. Hüllmaterialtyp und Zustand
14. Schlußbemerkungen

1. Einleitung

Selbst nachdem eine Vielfalt von Versuchsergebnissen über Hüllangriffe durch den Brennstoff in der Literatur bekannt geworden ist, hat man noch kein eindeutiges Bild über das Verträglichkeitsverhalten von Oxidbrennstäben gewinnen können. Ursprünglich ist angenommen worden, daß bei oxidischem Brennstoff und Stahlhüllungen keine Verträglichkeitsprobleme auftreten sollten. UO_2 und $(U,Pu)O_2$ sind relativ stabile Verbindungen. Nach den thermodynamischen Daten waren mit den Komponenten der austenitischen Stähle keine Sauerstoff- und Uran- bzw. Plutoniumaustauschreaktionen zu erwarten. Durch Glühversuche ist diese Annahme auch bestätigt worden. Das chemische System Brennstoff-Hülle bleibt während der Bestrahlung jedoch nicht erhalten. Durch die Spaltung der Schwermetallatome entstehen Spaltprodukte und das Sauerstoffpotential des Brennstoffs erhöht sich, da die Spaltprodukte im Durchschnitt nicht die gleich hohe Affinität zum Sauerstoff haben wie die spaltbaren Uran- bzw. Plutoniumatome.

Die Ausgangsdaten wie auch die Betriebsbedingungen der bisher bestrahlten Proben und Brennstäbe sind verständlicherweise oft nicht die gleichen und auch nicht vergleichbar. Für die in vielen Fällen unterschiedlichen, zum Teil sogar widersprechenden Ergebnisse über Hüllangriffe, sind deshalb eine Reihe von Spekulationen über den möglichen Einfluß bestimmter Faktoren auf das Reaktionsverhalten entstanden. In diesem Bericht wird daher der Versuch unternommen, anhand der bisher veröffentlichten Ergebnisse eine Bewertung der Faktoren vorzunehmen, von denen man annimmt, daß sie einen Einfluß auf das Reaktionsverhalten zwischen Brennstoff und Hülle haben.

Für den Hüllangriff sind drei unabhängige Vorgänge von Bedeutung:

1. Die Erzeugung oder Freisetzung von reaktiven Elementen
Im Brennstoff (Spaltprodukte und Sauerstoff).
2. Der Transport dieser Elemente hin zur Hülle.
3. Die unmittelbare Hüllreaktion.

Aus den Bestimmungsgrößen für diese drei Vorgänge leiten sich die Faktoren her, die einen möglichen Einfluß auf das Ausmaß des Hüllangriffs haben können.

Bestimmungsgrößen für die Erzeugung bzw. Freisetzung von reaktiven Elementen sind der Abbrand, das Ausgangs-O/M-Verhältnis, die Isotopenzusammensetzung der spaltbaren Schwermetallatome und, wenn die Mengen der reaktiven Elemente auf die Einheit der Hüllinnenfläche bezogen werden, auch der Stabdurchmesser. Einfluß auf den Transport der reaktiven Elemente zur Hülle haben die Stabileistung, die Brennstoffdichte, das Neutronenspektrum und Verunreinigungen im Brennstoff (C, H₂O). Die unmittelbare Hüllmaterialreaktion dürfte entscheidend von der Hülltemperatur und der Bestrahlungszeit abhängen. Der Hüllmaterialtyp bzw. der Materialzustand kann auch noch einen Einfluß auf den Reaktionsablauf haben. Es ist klar, daß einige Parameter untereinander gekoppelt sind, wie z.B. der Grad des Abbrandes, die Bestrahlungszeit die Stabileistung und der Stabdurchmesser. In gewisser Weise hängen auch die Stabileistung und die Hülltemperatur miteinander zusammen. Alle genannten Faktoren werden nicht die gleiche Bedeutung für den Hüllangriff haben. Allein aus der Aufzählung geht jedoch hervor, daß die Hüllmaterial-Brennstoff-Verträglichkeit ein komplexes Problem darstellt.

Nach den bisherigen Erfahrungen, die man aus den Nachbestrahlungsuntersuchungen gewonnen hat, lassen sich die Kriterien für den Hüllangriff noch enger fassen: Notwendige und hinreichende Voraussetzungen für das Zustandekommen von Hüllmaterialreaktionen sind allein das Sauerstoffpotential und die Temperatur am Übergang Brennstoff/Hülle. Alle Parameter scheinen nur so weit von Bedeutung zu sein, wie sie diese beiden Faktoren beeinflussen können [1].

Am Zustandekommen eines für Hüllmaterialreaktionen notwendigen Sauerstoffpotentials ist in erster Linie der Abbrand und das Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffs verantwortlich.

2. Der Abbrandgrad

Korrosive Angriffe an austenitischen Stählen werden bei out-of-pile Glühungen in Kontakt mit stöchiometrischem Mischoxid bis 800°C [2,3] und in Kontakt mit stöchiometrischem Uranoxid bis 1000°C [4] nicht beobachtet. Obwohl also erst der Abbrand das notwendige Reaktionspotential im Brennstoff erzeugt, scheint nach den Ergebnissen in der Literatur kein funktioneller Zusammenhang zu bestehen zwischen der Höhe des Abbrandes und der Tiefe des Hüllangriffs. Es gibt Berichte, nach denen bei kleinen oder mittleren Abbrand-

werten (2-6 at.-%) [5,6,7] Hüllangriffe in der gleichen Stärke oder sogar noch mehr [8,9] gefunden werden, als sie nach anderen Berichten [10] für Abbrände bis 16 at.-% beobachtet worden sind. Im allgemeinen wird nach höheren Abbränden eine größere Menge an Reaktionsprodukten mit der Hülle gefunden, der Hüllangriff ist gleichmäßiger, die Eindringtiefen übersteigen jedoch nur geringfügig die Eindringtiefen, die lokal auch bei niederen Abbrandwerten gefunden werden. Selten werden Hüllangriffe in Proben gefunden, die nur bis etwa 1 at.-% abgebrannt wurden [11,12]. Bei sehr hoher Hülltemperatur (815°C), hoher Stableistung (750 W/cm) und Ausgangs-O/M-Verhältnis von 2,00 sind auch schon nach einem Abbrand von 0,2 at.-% Korngrenzenangriffe bis etwa 50 µm beobachtet worden [6].

Der Grund dafür, daß die Höhe des Abbrandes keinen erkennbaren Parameter für den Hüllangriff darstellt, ist möglicherweise darin zu suchen, daß bei den Hülltemperaturen, die vorwiegend bei den untersuchten Brennstäben oder bestrahlten Proben geherrscht haben ($\leq 750^\circ\text{C}$), die Hüllmaterialreaktionen langsamer ablaufen als die reaktiven Elemente erzeugt und angeliefert werden. In diesem Fall ist nicht die Menge der reaktiven Elemente für das Ausmaß der Reaktion bestimmend, sondern die Temperatur und Zeit. Der Abbrand spielt dann nur noch insofern eine Rolle, als er ein Maß für die Reaktionszeit darstellt. In den Fällen, wo gegen Ende der Bestrahlungszeit die Hülltemperatur abfällt, kommt selbst der Einfluß der Bestrahlungszeit auf den Reaktionsumfang nicht mehr zur Geltung [13].

Die Annahme, daß der Hüllangriff linear von der Höhe des Abbrands abhängt, wie sie in einer formelmäßigen Darstellung des Hüllangriffs gemacht wird [14], trifft zumindest bei Hülltemperaturen unter 700°C nicht zu. In den meisten funktionellen Darstellungen des Hüllangriffs wird nur eine Abhängigkeit von der Temperatur angegeben und der Grad des Abbrandes nicht berücksichtigt (vgl. die Abbildungen im Anhang).

3. Die Hülltemperatur

In praktisch allen Untersuchungsberichten kommt deutlich zum Ausdruck, daß die Hüllinnentemperatur den entscheidenden Einfluß auf das Verträglichkeitsverhalten der Oxidbrennstäbe hat. Wenn man auch noch keine eindeutige Ab-

hängigkeit des Hüllangriffs von der Hüllinnentemperatur angeben kann, so ist man sich doch allgemein darüber einig, daß mit steigender Temperatur auch die Hüllinnenkorrosion zunimmt (vergl. Abb. 1 u. 2). Übereinstimmung herrscht auch darüber, daß unter 500°C nennenswerte Hüllangriffe nicht mehr auftreten [5,8,23]. Es gibt nur wenige Untersuchungen, in denen bemerkenswerte Hüllangriffe noch unter 500°C gefunden worden sind [11]. Die Hüllangriffe, die bei Temperaturen über 500°C beobachtet werden, bewegen sich meistens in Größenordnungen von 0 bis max. 130 µm [11,16,17,18,19,15] (Abb. 1 - 4).

Etwas aus dem Rahmen fallen die Ergebnisse, wonach nach einem Abbrand von 5 bzw. 6 at.% und Hüllinnentemperaturen um 600°C Korngrenzenangriffe bis in Tiefen von 200 µm beobachtet worden sind [8,9]. In einem Fall [8] wird vermutet, daß der betroffene Brennstab eine lokale Überhitzung erfahren hat. Im Gegensatz zu diesen starken Angriffen gibt es Untersuchungen, nach denen bei Temperaturen zwischen 600 und 1000°C und Abbränden von 1,2 bis 2,8 at.% kein Hüllangriff festgestellt werden konnte. In den Korngrenzen des Hüllmaterials waren ab 700°C lediglich Chromkarbidausscheidungen zu sehen, die sich aufgrund des Temperaturgradienten in der Hülle bevorzugt an den heißen Stellen gebildet haben [17]. Diese Ergebnisse sind ebenfalls überraschend. Es handelte sich um Proben mit einem Sol-Gel-Pulverbrennstoff mit einem Ausgangs-O/M-Verhältnis von 2,00 und einer Dichte von 76 % TD. Die Stahlumhüllung war vom Typ 304 ss. Die Stableistungen waren extrem hoch. Sie betrug bei der 1000°C-Probe 1650 W/cm. Maßgebend für das Fehlen eines Hüllangriffs war wahrscheinlich die geringe Bestrahlungszeit von 19 Tagen (450 h).

Es wird vermutet, daß die Höhe der Temperatur auch einen Einfluß auf den Hüllangriffsmechanismus hat. Im allgemeinen werden zwei Angriffsarten unterschieden: Schichtförmiger Abtrag des Hüllmaterials und Korngrenzenangriff der Hülle. Oft ist auch eine Kombination von beiden zu sehen. Bei tieferen Temperaturen scheint ein homogener Angriff bevorzugt stattzufinden, wobei sich meist eine Zone mit Reaktionsprodukten zwischen dem Brennstoff und der Hülle ausbildet. Der Korngrenzenangriff wird möglicherweise durch höhere Temperaturen begünstigt. Es gibt jedoch genügend Untersuchungen, wo sich die Situation gerade umgekehrt darstellt. Für die unterschiedlichen Angriffsarten ist wahrscheinlich die Höhe des Reaktionspotentials verantwortlich [41].

Im Anhang zu diesem Bericht sind einige Abbildungen wiedergegeben, in denen die von verschiedenen Autoren gemessenen Eindringtiefen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen worden sind.

4. Das Ausgangs-O/M-Verhältnis

Ein niederes Ausgangs-O/M-Verhältnis muß theoretisch den Hüllmaterialangriff verzögern, da für die Hüllmaterialreaktionen weniger Sauerstoff zur Verfügung steht. Vor allem bei niederen Abbrandwerten ($< 5 \text{ at.}\%$) sollte dies zum Tragen kommen. Die O/M-Erhöhung des Brennstoffs während des Abbrands ist quantitativ noch nicht gemessen worden. Unter Verwendung der thermodynamischen Daten von Spaltprodukt oxiden und der Spaltproduktausbeuten der spaltbaren Isotope werden Erhöhungen des O/M-Verhältnisses im Brennstoff von $\sim 0,006$ pro $\%$ FIMA [20] bis zu $0,009$ pro $\%$ FIMA [21] errechnet.

Die Ergebnisse der verschiedenen Nachbestrahlungsuntersuchungen bestätigen die Annahme, daß ein niederes Ausgangs-O/M-Verhältnis einen geringeren Hüllangriff zur Folge hat [11,18,22]. Aus den Ergebnissen geht nicht eindeutig hervor, welche der beiden genannten Sauerstofffreisetzungsraten zutrifft. Betrachtet man die Ergebnisse von [11], wo nach einem maximalen Abbrand von $7,3 \text{ at.}\%$ für ein Ausgangs-O/M-Verhältnis von $2,00$ ein Angriff von $100 \mu\text{m}$, bei einem O/M von $1,97$ ein Angriff von $40 \mu\text{m}$ und erst bei O/M von $1,94$ kein Angriff mehr gefunden wurde, dann sieht es so aus, als ob die höhere Sauerstofffreisetzungsrates zuträfe, vor allem, wenn man berücksichtigt, daß der verwendete Brennstoff an U-235 angereichert war. Die Ergebnisse von [18] sind ähnlich (s. Abb. 3). Sie betreffen Bestrahlungen im thermischen Fluß bis zu Abbränden von $7-14 \text{ at.}\%$. Hier könnte man evtl. eine geringere Sauerstofffreisetzungsrates annehmen. Sehr wahrscheinlich war aber auch bei diesen Versuchen der Brennstoff mit U-235 angereichert.

5. Die Isotopenzusammensetzung

In einem für den Schnellen Brüter vorgesehenen oxidischen Brennstoff ist Pu-239 das hauptsächlich vorhandene spaltbare Isotop. In Bestrahlungsversuchen wird jedoch zur Erreichung von hohen Stableistungen und möglicherweise auch hoher Abbrandwerte in relativ kurzen Bestrahlungszeiten bei

anwendungsnahen Stabdurchmessern vielfach ein Mischoxid mit einer U-235 Anreicherung eingesetzt. Die Zusammensetzung der Spaltprodukte von U-235 unterscheidet sich von der des Pu-239 u.a. in der Hinsicht, daß mehr Spaltprodukte entstehen, die Sauerstoff binden. Das hat zur Folge, daß in einem Brennstoff mit hoher U-235 Anreicherung die Sauerstofffreisetzungsrates geringer ist. Nach Berechnungen [21] (Abb. 5) beträgt sie für einen $U_{0,8}Pu_{0,2}O_2$ -Brennstoff, dessen Urananteil zu 90 % aus U-235 besteht, nur etwa 60 % derjenigen des Brüterbrennstoffs ohne U-235 Anreicherung. Ein an U-235 angereicherter Brennstoff sollte daher einen geringeren Hüllangriff verursachen als ein Schnellbrüterbrennstoff. Auf diese Tatsache wird auch in anderen Berichten hingewiesen [9]. Die Bestrahlungsversuche im Schnellen Fluß wurden alle mit hoher U-235 Anreicherung durchgeführt. Gleichfalls wurde in vielen der thermischen Bestrahlungen ein Brennstoff mit hoher U-235 Anreicherung verwendet. Ein Vergleich der Ergebnisse von bestrahlten Proben mit und ohne U-235 Anreicherung im Brennstoff ist deshalb nur in begrenzten Fällen möglich. Aus einem solchen Vergleich ist jedoch keine Abhängigkeit des Hüllangriffs von der Isotopenzusammensetzung zu erkennen. Sehr wahrscheinlich ist in beiden Fällen die Sauerstofffreisetzungsrates genügend hoch, so daß die Kinetik allein den Reaktionsumfang bestimmt.

6. Die Tablettendichte

Der Einfluß der Tablettendichte auf das Verträglichkeitsverhalten ist öfter ein kontroverser Diskussionspunkt gewesen [17,23,24]. Einen möglichen Einfluß sieht man darin, daß im dichteren Brennstoff (> 90 % TD) die flüchtigen Spaltprodukte nicht zur Hülle transportiert werden können. Sie sollen an der Grenze zur äußeren Brennstoffzone (unrestructured zone) stecken bleiben, da ein weiterer Gasphasentransport in den dichten, kälteren Randzonen des Brennstoffs nicht mehr möglich ist. Anlaß zu dieser Vorstellung waren Ansammlungen von Cäsium, die bei Verwendung von dichtem Brennstoff in diesen Regionen beobachtet worden sind [23]. Solche Cäsiumansammlungen in den kälteren Brennstoffzonen sind jedoch thermodynamisch erklärbar, sie stellen offenbar keinen Transporteffekt dar. Die Ansicht, daß weniger dichter Brennstoff einen größeren Hüllangriff zur Folge hat, wird auch durch viele Beobachtungen widerlegt [17,13]. Danach sind praktisch die gleichen Angriffstiefen in Brennstäben mit hochdichtem (92 % TD) wie mit weniger dichtem Brennstoff (85 % TD) gefunden worden. Auch vibrationsverdichteter

Brennstoff verursacht keinen stärkeren Hüllmaterialangriff als Tablettenbrennstoff [10]. Lediglich das Angriffsbild unterscheidet sich etwas; beim Pulverbrennstoff ist der Angriff homogener.

Nach kritischer Durchsicht der bekannten Bestrahlungsergebnisse, erhält man den Eindruck, daß die Brennstoffdichte keinen Einfluß auf den Hüllmaterialangriff hat. Hohe Brennstoffdichten können den Transport der kritischen Spaltprodukte nicht verhindern. Das Sauerstoffpotential im Brennstoff scheint dabei eine größere Rolle zu spielen [16,25,26,27].

7. Das Neutronenspektrum

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Spaltprodukte aufgrund unterschiedlicher Neutronenenergie spielt für das Verträglichkeitsverhalten praktisch keine Rolle. Doch ähnlich wie bei der Dichte wird auch teilweise vermutet, daß das Energieniveau des Neutronenflusses im Reaktor einen Einfluß auf den Transport der Spaltprodukte zur Hülle hat. Im thermischen Neutronenfluß finden die Spaltungen überwiegend im Außenbereich des Brennstoffs in der Nähe der Hülle statt, so daß die Spaltprodukte nur kurze Strecken zurücklegen müssen, um mit der Hülle reagieren zu können. Im schnellen Fluß sind die Spaltungen gleichmäßiger über den Brennstoffquerschnitt verteilt. Die Hüllangriffe, die bei Bestrahlungen im thermischen Fluß beobachtet werden, sind zwar nicht in jedem Fall mit denen von Bestrahlungen im schnellen Fluß vergleichbar, sie passen aber in das gleiche Schema von zunehmender Angriffstiefe mit steigender Temperatur [6]. Die Kapselversuchseinsätze, die im FR 2 (therm. Fluß) bestrahlt wurden, zeigten Hüllangriffe in der gleichen Größe wie die Brennstäbe, die im DFR (schneller Fluß) bestrahlt wurden. Die Temperaturen der FR 2-Proben lagen zwar etwa 50°C tiefer als die der heißen Hüllbereiche in den DFR-Stäben, für die die vergleichbaren Angriffstiefen gemessen wurden [13]. Es wäre jedoch zu gewagt, diesen Effekt auf die unterschiedliche Neutronenenergie zurückzuführen. Die stärksten Hüllangriffe (~ 200 µm) sind in Brennstäben gefunden worden, die im schnellen Fluß bei Hülltemperaturen um 600°C bis zu Abbränden von 5-6 at.% bestrahlt wurden [7,8]. Bestrahlungen im thermischen Fluß lieferten maximal Angriffe bis 125 µm bei relativ hohen Temperaturen (760°C) und hohen Abbrandwerten (16 at.%) [10].

8. Die Stableistung

Die Stableistung ist ein Maß für den radialen Temperaturgradienten im Brennstab. Transport- und Entmischungserscheinungen sind umso stärker, je größer der Temperaturgradient ist. Bei unterstöchiometrischem Brennstoff bestimmt darüber hinaus der Temperaturgradient auch noch das Sauerstoffpotential an der Hülle. Je höher der Temperaturgradient desto größer ist das Sauerstoffpotential an der Hülle bei vorgegebenem mittlerem Brennstoff-O/M-Verhältnis. Bei hohen Stableistungen kann deshalb möglicherweise der Hüllangriff früher einsetzen. Große Stableistung bedeutet aber auch im allgemeinen eine höhere Temperatur an der Phasengrenze Brennstoff/Hülle. Die stärkeren Hüllangriffe bei hohen Stableistungen, die oft beobachtet werden [6,8,9,28,29], gehen möglicherweise auf das Konto der höheren Temperatur. Die höchsten gemessenen Angriffstiefen, die um 200 μm liegen, sind an Stäben beobachtet worden, die maximale Stableistungen von 560 W/cm [8] und 650 W/cm [9] erreichten. Es ist schon die Meinung vertreten worden, daß bei Stableistungen unter 10 kW/ft (330 W/cm) kein Hüllangriff zu erwarten ist [30]. Angeblich sind die geringeren Hüllangriffe, die bei englischen Untersuchungen beobachtet werden, auf diesen Umstand zurückzuführen. In England werden vorzugsweise Ringbellets verwendet [31].

Praktisch alle Nachbestrahlungsergebnisse, die diesem Bericht zugrunde liegen, stammen von Brennstäben oder bestrahlten Proben, die Stableistungen im Bereich zwischen 400 und 500 W/cm (12-16 kW/ft) erreichten. Direkte Abhängigkeiten von der Stableistung sind nicht zu erkennen. Wo Unterschiede im Hüllangriff auftreten, sind sie mehr auf die Unterschiede in der Hüllinnentemperatur als auf die Unterschiede der Stableistung zurückzuführen.

9. Der Stabdurchmesser

Mit dem Stabdurchmesser steigt das Angebot an reaktiven Elementen je Einheit der Hüllfläche linear an. Man ist deshalb geneigt zu vermuten, daß der Hüllangriff sich vergrößern müßte. Das trifft jedoch erst dann zu, wenn die reaktiven Elemente mindestens so schnell mit dem Hüllmaterial reagieren, wie sie zur Hülle gelangen, d.h., wenn die Anlieferung dieser reaktiven Elemente für den gesamten Reaktionsablauf geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies dürfte jedoch erst bei höheren Hülltemperaturen der Fall sein ($> 750^{\circ}\text{C}$).

Unterhalb dieser Temperatur wird die Anwesenheit einer größeren Menge an Spaltprodukten sehr wahrscheinlich keine Rolle für das Ausmaß des Hüllangriffs spielen. Wird jedoch bei einer Vergrößerung des Stabdurchmessers die Stableistung konstant gehalten und somit die spezifische Leistung reduziert, was notwendig ist, wenn man nicht zu hohe Zentraltemperaturen in Kauf nehmen will, dann verlängert sich die Bestrahlungszeit zur Erreichung eines bestimmten Abbrandziels mit dem Quadrat des Stabdurchmessers. Eine längere Bestrahlungszeit sollte nach reaktionskinetischen Gesichtspunkten eine Vergrößerung des Hüllangriffs zur Folge haben. Bei der Vielfalt der Parameter, die das Hüllangriffsverhalten beeinflussen können, wird man ohne gezielte Untersuchungen den Einfluß des Stabdurchmessers nicht herausfinden können. Bis jetzt war das jedenfalls noch nicht möglich.

10. Die Bestrahlungszeit

Eine längere Bestrahlungszeit müßte, wie schon gesagt, einen größeren Hüllangriff zur Folge haben. Bei der Auswertung von Nachbestrahlungsergebnissen wird die Bedeutung der Bestrahlungszeit meistens vernachlässigt, da sie in etwa als proportional dem Abbrandgrad angesehen wird. Eine eigene Auswertung der Angriffsdaten führte zu keiner sinnvollen Zeitabhängigkeit. Aus Glühversuchen mit Cs_2O für relativ kurze Zeiten ist gefolgert worden, daß der Hüllangriff nach einem linearen Zeitgesetz erfolgt [32]. In anderen Glühversuchen [33] hat sich gezeigt, daß Spaltproduktreaktionen eher nach einem parabolischen oder gar kubischen Zeitgesetz ablaufen. Bevor nicht der Reaktionsmechanismus für den Hüllangriff und das ihm zugrunde liegende Zeitgesetz bekannt ist, kann eine wirkliche Aussage über den Einfluß der Bestrahlungszeit nicht gemacht werden. Die bisherigen Ergebnisse deuten daraufhin, daß sich bei langen Bestrahlungszeiten der Hüllangriff wesentlich verlangsamt.

11. Verunreinigungen im Brennstoff

In der allgemeinen Diskussion über den Einfluß von Verunreinigungen im Brennstoff auf das Verträglichkeitsverhalten stehen Kohlenstoff und Wasser im Vordergrund. Mit etwas geringerer Intensität finden auch Stickstoff und Fluor bzw. Chlor Beachtung. Kohlenstoff, Stickstoff, Fluor

und Chlor können über die Herstellungsverfahren in den Brennstoff gelangen. Eine gewisse Zunahme des Feuchtigkeitsgehaltes wird man sehr wahrscheinlich bei der Brennstabfüllung nicht vermeiden können.

Kohlenstoff (als CO_2) wie auch Wasser kann als Transportmittel für den Sauerstoff im Brennstoff dienen. Bei den ersten Berechnungen über die Umverteilung des Sauerstoffs im Brennstoff durch den Temperaturgradienten anhand thermodynamischer Daten wurde eine CO_2 -CO-Gasphase als Transportmedium zugrunde gelegt [20]. Schon geringe Kohlenstoffgehalte (2-10 ppm) können einen für den Sauerstofftransport genügend hohen CO_2 -Druck erzeugen. Mit Wasserdampf als Transportmedium kommt man zu dem gleichen Ergebnis im Hinblick auf die Sauerstoffumverteilung. Vom Wasserdampf nahm man jedoch schon in einem relativ frühen Stadium der Diskussion an, daß er sich in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt, der Sauerstoff mit dem Brennstoff reagiert und der Wasserstoff durch die Hülle wegdiffundiert, bzw. sich ein Wasserstoffdruck im Gleichgewicht mit dem Wasserstoffgehalt im Kühlmedium einstellt. Danach wäre in kurzer Zeit kein Wasser mehr bzw. nur noch so viel, wie im Gleichgewicht mit dem Kühlmittel möglich ist, im Brennstab zu finden. In der Zwischenzeit ist man auch der Ansicht, daß mit dem Kohlenstoff das gleiche passiert, d.h., daß auch der Kohlenstoff von der Hülle weggegettert wird [34]. Kohlenstoff- und Wassergehalt haben demnach nur zu Beginn eine Bedeutung als Sauerstofftransporthilfen im Brennstoff. Auf diese Transporthilfen ist der Sauerstoff auch nicht unbedingt angewiesen. Sein Transport ist im unterstöchiometrischen Oxid auch als Festkörperdiffusionsvorgang im Temperaturgradienten sehr schnell [35]. Ob im Verlauf des Abbrands dann ein Gasphasentransport des Sauerstoffs über Cs_2O oder MoO_3 , wie es schon vorgeschlagen wurde [9,16], im unterstöchiometrischen Brennstoff stattfindet, ist wegen der geringen Sauerstoffaffinität dieser Metalle sehr fraglich. Eine Sauerstoffumverteilung mit einer Sauerstoffanreicherung in den kälteren Außenzonen des Brennstoffs ist über eine Cs_2O -Gasatmosphäre auf jeden Fall unwahrscheinlich, da die freie Bildungsenthalpie von Cs_2O mit der Temperatur stark ansteigt. Da die Wassergehalte nur geringfügig das Sauerstoff/Metallverhältnis im Brennstoff verändern (100 ppm H_2O bewirken eine O/M-Erhöhung um etwa 0,001), sollten Kohlenstoff- und Wassergehalte für das Verträglichkeitsverhalten demnach nur insofern von Interesse sein, wie der eindiffundierte Kohlenstoff oder Wasserstoff die

Eigenschaften der Hülle verändern. Wasserstoff ist für die Stahlhülle, anders als für die Zircaloy-Hülle, nicht gefährlich. Er wandert hindurch und wird vom Kühlmittel aufgenommen. Kohlenstoff ruft im Stahl Karbidausscheidungen hervor (100 ppm Kohlenstoff im Brennstoff führen zu einer Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes der Hülle um etwa 0,01 %). Der Korngrenzenangriff, der bei vielen Brennstäben beobachtet worden ist, soll bevorzugt entlang Korngrenzen, die mit Karbidausscheidungen belegt sind, erfolgen.

Stickstoffverunreinigungen werden ebenfalls von der Hülle aufgenommen. Aufnitrierungserscheinungen von Stahlhüllungen hat man schon gesehen. Bei Stickstoffgehalten des Brennstoffs von 4800 ppm betragen die metallographisch erkennbaren Nitrierungszonen in der Hülle ca. 100 μm [16]. Eine Verminderung der Betriebseignung der Hülle scheint daraus nicht entstanden zu sein. Stickstoffgehalte in den Stählen bis zu 0,2 % erhöhen die Kurz- und Langzeitfestigkeitseigenschaften um 10 bis 15 %. Die Einbuße an Duktilität ist dabei sehr gering [36].

Inwieweit die meist geringen Fluor- und Chlorgehalte des Brennstoffs mit der Hülle reagieren, ist nicht bekannt. In einem Fall sind Vermutungen geäußert worden, daß lokale Korrosionserscheinungen, die aussahen wie Lochfraß (pitting corrosion), auf die relativ hohen Chlorverunreinigungen des verwendeten Brennstoffs zurückzuführen waren. Diese Reaktionen müssen aber zu Beginn der Bestrahlung stattgefunden haben, da das während des Abbrands entstehende Cäsium das Chlor abbindet. In out-of-pile Versuchen ist festgestellt worden, daß CsCl Lochfraß hervorruft [25,26]. Sehr wahrscheinlich waren dabei aber Sauerstoff- oder Wasserverunreinigungen im Spiel, da z.B. mit reinem Cäsiumjodid in anderen out-of-pile Versuchen keine Reaktionen entdeckt wurden [4]. Erst bei Verwendung von sauerstoff- und wasserverunreinigtem Cäsiumjodid sind Lochfraß-Reaktionen mit Stahl aufgetreten. CsJ und CsCl dürften ein vergleichbares Reaktionsverhalten zeigen.

Den Einfluß von Verunreinigungen im Brennstoff auf das Verträglichkeitsverhalten sollte man nicht zu hoch einschätzen. Im allgemeinen kann die Faustregel gelten, daß alle Elemente in den Mengen, wie sie selbst oder verwandte Elemente nach etwa 2 at.% Abbrand entstehen, nicht besonders

gefährlich sind. Verunreinigungen an Elementen, die sich gegenseitig abbinden, wie z.B. die Alkalimetalle mit den Halogenen, heben sich in ihrer Wirkung auf.

12. Wirkung der Spaltprodukte

Die Spaltprodukte, die in Reaktionszonen in und an der Hülle gefunden werden, sind Cäsium, Molybdän, Tellur, Jod, Palladium und Barium. Dem Cäsium wird unbestritten die Rolle des gefährlichsten Spaltproduktes zuerkannt. In praktisch allen Nachbestrahlungsuntersuchungen mit der Mikrosonde wird es in den Reaktionsprodukten nachgewiesen [6,910,18,19,37]. Wenn es nicht gefunden wird, kann man annehmen, daß mit der Probenpräparation nicht alles in Ordnung war. Seine Wirkungsmöglichkeit ist in verschiedenen out-of-pile Versuchen untersucht worden [4,25,26,32]. Mit einer Stahlhülle reagiert es erst, wenn im Brennstab ein bestimmtes Sauerstoffpotential, das etwa einem stöchiometrischen O/M-Verhältnis des Brennstoffs entspricht, erreicht ist. Die Wanderung des Cäsiums im Brennstab verläuft relativ rasch. Es sammelt sich bevorzugt an den beiden Stabenden an. Die Ansammlungen an den Enden sind umso ausgeprägter, je niedriger das Brennstoff-O/M-Verhältnis ist [6,16] und je größer der axiale Temperaturgradient ist [38]. Sehr wahrscheinlich reagiert das Cäsium mit dem leicht überstöchiometrischen UO_2 in den Brutstoffzonen zu Cäsiumuranat. In Brennstäben, deren Brennstoff ein höheres Ausgangs-O/M-Verhältnis haben, reagiert das Cäsium auch mit dem Brennstoff in den kalten Randbereichen zu Cäsiumuranat oder einer ähnlichen Plutoniumverbindung. Die Cäsiumansammlungen an den Stabenden sind deshalb bei diesen Stäben weniger ausgeprägt.

Cäsium begünstigt den Korngrenzenangriff. Es ist das Spaltprodukt, das am häufigsten in den Korngrenzen gefunden wird, teils zusammen mit Chrom [8], teils mit Molybdän [18]. Die Beobachtung, daß nennenswerte Reaktionen mit der Hülle erst ab $500^{\circ}C$ stattfinden, wird darauf zurückgeführt, daß der Schmelzpunkt von Cs_2O knapp unter $500^{\circ}C$ liegt. Zur Erzeugung von flüssigem, also kondensiertem Cs_2O , dürfte das Sauerstoffpotential im Brennstab jedoch nicht ausreichen. Möglich ist aber das Auftreten von einem Cäsiumchromat, das bei dieser Temperatur flüssig in den Korngrenzen vorliegen könnte.

Ähnlich wie mit dem Cäsium, stellen sich manche Autoren den Hüllangriff durch Molybdän vor, da auch schon Molybdän in den Angriffszonen von Hüllen

gefunden worden ist, die ursprünglich keinen Molybdängehalt hatten. Der Schmelzpunkt von MoO_3 , dessen Bildung als Voraussetzung für den Reaktionsmechanismus angesehen wird, liegt jedoch nahe bei 800°C , so daß eine schmelzflüssige Reaktion bei den normalerweise auftretenden Hülltemperaturen zwischen 600 und 700°C allein mit Molybdän nicht wahrscheinlich ist. Erst zusammen mit dem Cäsium wäre ein Molybdänangriff über eine schmelzflüssige Phase denkbar, da der niederste Schmelzpunkt im System Cs-Mo- O_2 bei 460°C liegt [45]. Die Bildung einer solchen schmelzflüssigen Phase würde jedoch auch ein höheres Sauerstoffpotential erfordern als es üblicherweise im Brennstab vorgefunden werden kann. Es ist aber durchaus denkbar, daß das Reaktionsprodukt aus Cäsium, Chrom und Sauerstoff noch Molybdän aufnimmt.

Tellur ist als Spaltprodukt nicht so häufig wie das Cäsium oder Molybdän. Es wird relativ oft in der Reaktionszone an der Hülle, selten aber in den Korngrenzen der Hülle gefunden [6,19]. Beim Angriff scheint es dem Cäsium den Vortritt zu lassen, da es nicht wie das Cäsium an der Reaktionsfront in den Korngrenzenspitzen gefunden wird [6]. In out-of-pile Untersuchungen hat es sich gegenüber den Stählen als sehr aggressiv gezeigt [4,25,40].

Vom Jod wird angenommen, daß es einen Hüllangriff nach Art des van Arkel-de Boer Prozesses ermöglicht [9,19]. Zweifel am Zustandekommen eines solchen Prozesses im Brennstab werden erhoben, weil das stabilste Jodid, das sich im Brennstab bilden kann, das Cäsiumjodid ist. Cäsium entsteht bei der Spaltung in viel größerer Menge als Jod, so daß für einen nennenswerten Transport von Hüllmaterialkomponenten in den Brennstoff nach Art eines solchen Prozesses ein zu geringer Jodpartialdruck vorhanden wäre [41]. Nimmt man jedoch an, daß Cäsium durch Reaktionen mit dem Brennstoff oder der Hülle anderweitig abgebunden wird, dann ist auch ein van Arkel-de Boer Prozeß im Brennstab möglich [7]. Zur Erklärung von Hüllangriffen, bei denen Hüllmaterialbestandteile im Brennstoff gefunden werden, wird immer noch der van Arkel-de Boer Prozeß herangezogen [7,19]. Notwendig dazu ist er jedoch nicht, wie in Isothermen, out-of-pile Untersuchungen mit simulierten Spaltprodukten nachgewiesen worden ist [4]. In den Reaktionsprodukten selbst wird Jod selten gefunden, und wenn, dann zusammen mit dem Cäsium [18].

Palladium wird relativ häufig in den Reaktionszonen gefunden. Meist kommt es zusammen mit Eisen und Nickel vor. Es bildet eine vollkommene Mischkristallreihe mit Nickel. Mit Eisen reagiert es zu intermetallischen Phasen, die sich jedoch bei höheren Temperaturen zersetzen. Stabileren Verbindungen existieren mit Chrom. In out-of-pile Untersuchungen hat es sich gezeigt, daß Palladium bevorzugt in die Korngrenzen der Stähle eindiffundiert. Das Korngrenzenreaktionsprodukt selbst ist stärker an Nickel angereichert als die umliegende Stahlmatrix. Die Eisenkonzentration entspricht etwa der des Stahls, während der Chromgehalt tiefer liegt [33]. Palladium ist zwar auch schon in den Korngrenzen einer angegriffenen Hülle in geringer Tiefe ($\sim 20 \mu\text{m}$) gefunden worden [42], es wird aber bis jetzt noch nicht als gefährliches Spaltprodukt betrachtet.

Barium wird seltener in den Reaktionszonen gefunden, und wenn, dann meist zusammen mit Molybdän. Die Erdalkalioxide sind relativ stabil und haben einen hohen Schmelzpunkt. Sie verbinden sich sowohl mit UO_2 wie mit Spaltprodukt oxiden. Im Brennstoff liegen sie deshalb entweder als Uranate oder Zirkonate vor. Der Transport von Erdalkalisaltprodukten hin zur Hülle ist deshalb sehr gering. Wenn sie es trotzdem schaffen, ist sehr wahrscheinlich ein hoher Temperaturgradient dafür verantwortlich. Es liegt an diesen Umständen, daß die Erdalkalisaltprodukte keine Rolle beim Hüllangriff spielen. Allein von den theoretischen Reaktionsmöglichkeiten mit den Stählen her betrachtet, könnten sie noch gefährlicher als Cäsium sein, da sich die Erdalkalichromate schon bei einem tieferen Sauerstoffpotential bilden können als die Cäsiumchromate.

13. Hüllmaterialtyp und Zustand

Die Nachbestrahlungsuntersuchungen geben keinen eindeutigen Hinweis über unterschiedliche Resistenz der Hüllmaterialtypen, bei denen es sich überwiegend um austenitische Stähle handelt, gegenüber Brennstoff-Spaltproduktangriffe. Hastelloy-X wird als brauchbares Hüllmaterial für die Verwendung bei höheren Temperaturen empfohlen. Bei 710°C sind nach einem Abbrand von 6,3 at.%, einem Ausgangs-O/M-Verhältnis von 1,98 und einer Tablettendichte von 90 % TD zwar 75 μm starke Oxidschichten an der Hülle, aber keine Wandstärkenminderung festgestellt worden [43]. Mit Stählen werden normalerweise unter diesen Bedingungen starke Hüllangriffe beobachtet.

Mit einem Teil von korrodierten Brennstäben, die Hüllangriffstiefen bis zu 200 μm aufweisen [8], sind Innendruckversuche durchgeführt worden [44]. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Belastbarkeit der Hülle nicht proportional mit einer den gemessenen Angriffstiefen entsprechenden Wandstärkenminderung abnimmt. Die Bruchspannungs- und Fließspannungswerte waren höher als es einer solchen Modellvorstellung entspricht. Realistischer wäre danach ein Modell, bei dem eine Wandstärkenminderung um etwa 40-50 % der gemessenen Hüllangriffstiefen angenommen wird. Die Restfestigkeit der 316-Stahlhüllen war durchweg höher als die der 304-Stahlhüllen. Bei beiden Stahltypen konnten jedoch nur geringe Bruchdehnungen gemessen werden. Dies wurde auf die Kerbwirkung des Korngrenzenangriffs zurückgeführt.

Nachbestrahlungsuntersuchungen an Stäben, die im Rapsodie-Reaktor bestrahlt wurden, gaben einen Hinweis dafür, daß der Stahl vom Typ 1.4988 eine höhere Resistenz gegenüber Spaltproduktangriffen hat als der Stahl vom Typ 1.4970 [22]. Dieser Befund wird durch out-of-pile Untersuchungen mit diesen beiden Stäben bestätigt [4].

Da die Hüllmaterialreaktionen in vielen Fällen bevorzugt entlang den mit Ausscheidungen belegten Korngrenzen der Hülle erfolgen, könnte man annehmen, daß der Ausgangszustand des Hüllmaterials auch einen Einfluß auf den Hüllangriff hat. Hier ist das Bild jedoch nicht eindeutig. Es gibt out-of-pile Untersuchungen mit Cäsium und Cäsiumverbindungen sowie anderen Spaltproduktelementen, nach denen geschlossen wird, daß weder die Korngröße noch der Verformungsgrad des Hüllmaterials einen Effekt auf die Spaltprodukt-Hüllmaterialreaktionen haben [26]. Andererseits gibt es ähnliche Untersuchungen mit Spaltproduktelementen, nach denen der Korngrenzenangriff umso größer war, je grobkörniger das Material war [4]. Ebenfalls ist auch beobachtet worden, daß die Wärmebehandlung [6] und die Oberflächenbeschaffenheit [39] die Oxidationsresistenz des Hüllmaterials beeinflusst.

14. Schlußbemerkungen

In erster Linie verantwortlich für den Hüllangriff ist die Hüllinnentemperatur und das Sauerstoffpotential an der Hülle. Reaktionen mit der Hülle treten ab etwa 500°C auf. Die Hüllangriffe erreichen im Temperaturbereich zwi-

schen 600 und 700°C im allgemeinen maximale Eindringtiefen von 100 bis 120 µm. In einzelnen Fällen ist ein Angriff von 200 µm beobachtet worden. Hüllinnendruckversuche haben ergeben, daß zwar die Belastbarkeit der Hülle auch nach solchen Korrosionsangriffen nicht stark vermindert wird, es können jedoch nur noch geringe Dehnwerte erwartet werden. Die genannten maximalen Eindringtiefen werden schon nach Abbränden von etwa 5 at.% erreicht. Nach höheren Abbränden (bis 16 at.%) ist kein wesentlich stärkerer Hüllangriff beobachtet worden. Es sieht so aus, als ob bei den bisher erreichten Hülltemperaturen der Hüllangriff sich mit der Zeit stark verlangsamt. Die Erniedrigung des Brennstoff-O/M-Verhältnisses hat fast durchweg zu einer Reduktion des Hüllangriffs geführt. Eine höhere Brennstoffdichte scheint das Verträglichkeitsverhalten nicht zu verbessern. Verunreinigungen an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasser, die sich in Grenzen halten (~ 100 ppm), dürften ebenfalls keinen Einfluß auf das Verträglichkeitsverhalten haben.

Literatur

- [1] C.E. Crouthamel (ANL), Diskussionsbeitrag in Fast Reactor Fuels Technology, ANS, New Orleans (1971) p. 454
- [2] P. Hofmann, O. Götzmann, KFK-1272/4
- [3] T. Lauritzen, GEAP-5633
- [4] O. Götzmann, P. Hofmann, KFK-1619 (1972)
- [5] O. Götzmann, P. Hofmann, Vortrag GCFR Specialist Meeting, NEA, Wien, 1972
- [6] K.J. Perry, G.F. Melde, W.H. McCarthy, R.N. Duncan (GE), Proc. Conf. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orleans, 1971, p.411 und Trans. ANS 14 (1971) Suppl. 1, 17
- [7] J.D.B. Lambert, L.A. Neimark, W.F. Murphy, C.H. Dickermann (ANL), Proc. Conf. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orleans 1971, p. 517
- [8] W.H. McCarthy, K.J. Perry, G.R. Hull (G.E.), J.W. Bennett (USAEC), Nuclear Technology, Vol. 16, No.1, Oct. 1972, p. 171
- [9] C.E. Johnson, I. Johnson, C.E. Crouthamel (ANL), Proc. Conf. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orleans 1971, p. 393
- [10] K.J. Perry, W.E. Baily, GEAP-10385 (1971)
- [11] M. Coquerelle, J. Gabolde, R. Lesser, P. Werner (TUI) Nuclear Technology, Vol. 16, No.1, Oct. 1972 p. 110
- [12] K.J. Perry, C.N. Craig, Trans ANS 12, 564 (1969)
- [13] O. Götzmann, P. Hofmann, KFK-1272/1 und 1272/2
- [14] A. Biancheria, WARD, personal communication, in ORNL-TM-3385, Jan. 1971
- [15] L.A. Neimark, C.E. Dickerman, J.D.B. Lambert, W.F. Murphy, Trans ANS 14 (1971) Suppl. 1, 22

- [16] L.A. Nelmark, J.D.B. Lambert, W.F. Murphy, C.W. Renfro, Nucl. Technology 16 (1972), 75
- [17] C.M. Cox, A.R. Olsen, R.B. Fitts, E.L. Long (ORNL), Trans Ans 14 (1971) 173
- [18] J.W. Weber, E.D. Jensen (WADCO), Trans ANS 14 (1971) 175
- [19] F. de Keroulas, R. Le Beuze, D. Calais, A. van Craeynest, M. Conte, J. Nucl. Mat. 43 (1972) 313
- [20] M.H. Rand, T.L. Markin, Thermodynamic of Nuclear Materials, Vienna (1967), 637
- [21] O. Götzmann, P. Hofmann, KFK-1546 (1972)
- [22] O. Götzmann, P. Hofmann, KFK-1272/3, p. 38
- [23] C.E. Johnson, C.E. Crouthamel, Trans ANS 14, 173 (1971)
- [24] R.B. Fitts (ORNL) Diskussionsbeitrag In Fast Reactor Fuels Technology, ANS, New Orleans (1971), 454
- [25] E.A. Aitken, S.K. Evans, W.S. Rosenbaum, B.F. Rubin (GE), Trans ANS 14 (1971) 176
- [26] B.F. Rubin, E.A. Aitken, S.K. Evans, Trans ANS 15 (1972) 218
- [27] M. Conte, M. Mouchino, F.K. Schmitz, Nucl. Techn. 16 (1972) 143
- [28] P.E. Blackburn, C.E. Johnson, I. Johnson, A.E. Martin, M. Tetenbaum, C.E. Crouthamel, A.D. Tevebough, R.C. Vogel, ANL-7877
- [29] C.E. Johnson, I. Johnson, P. Blackburn, J.E. Battles, C.E. Crouthamel, paper submitted to IAED Panel meeting, Vienna, 1972
- [30] C.E. Crouthamel, Diskussionsbeitrag beim IAEA-Panel Meeting über Behaviour and Chemical state of Irradiated Ceramic Fuel, Wien, 1972
- [31] H.J. Powell, Diskussionsbeitrag beim IAEA Panel Meeting, Wien, 1972

- [32] P.S. Maya, D.E. Busch, J. Nucl. Mat. 44 (1972) 96 und ANL-RDP 6
- [33] P. Hofmann, O. Götzmann, unveröffentlichte Ergebnisse
- [34] J.M. Leitnaker, K.E. Spear, ORNL-TM-3849
- [35] M. Bober, S. Dorner, G. Schumacher, KFK-1272/3, p. 15
- [36] M. Schirra, unveröffentlichter Bericht
- [37] H. Kleykamp, H.D. Gottschalg, G. Halm, KFK-1272/3, p. 24
- [38] E. Smailos, D. Geithoff, KFK-1648
- [39] R.B. Fitts, Diskussionsbeitrag in Fast Reactor Fuel Element Technology, ANS, New Orleans, 1971, p. 455
- [40] E.A. Aitken, S.K. Evans, B.F. Rubin, paper submitted to IAEA Panel meeting, Vienna, 1972
- [41] R.B. Fitts, E.L. Long, J.M. Leitnaker (ORNL), Proc. Conf. Fast Reactor Fuel Element Technology, New Orleans 1971, p. 431 und ORNL-TM-3385 und Trans ANS 14 (1971) Suppl. 1, 18
- [42] H. Kleykamp, unveröffentlichte Ergebnisse
- [43] R.B. Fitts, E.L. Long jr., D.R. Cuneo, J.R. Lindgren, Trans ANS 13, (1970) 34
- [44] P.J. Ring, K.D. Challenger, H.J. Busboom, Nucl. Technology, Vol. 16, 1 (1973) p. 64
- [45] E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mc Murdie (ed.) Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society 1964 und 1969
- [46] O. Götzmann, P. Hofmann, Vortrag Reaktortagung 1973, Karlsruhe

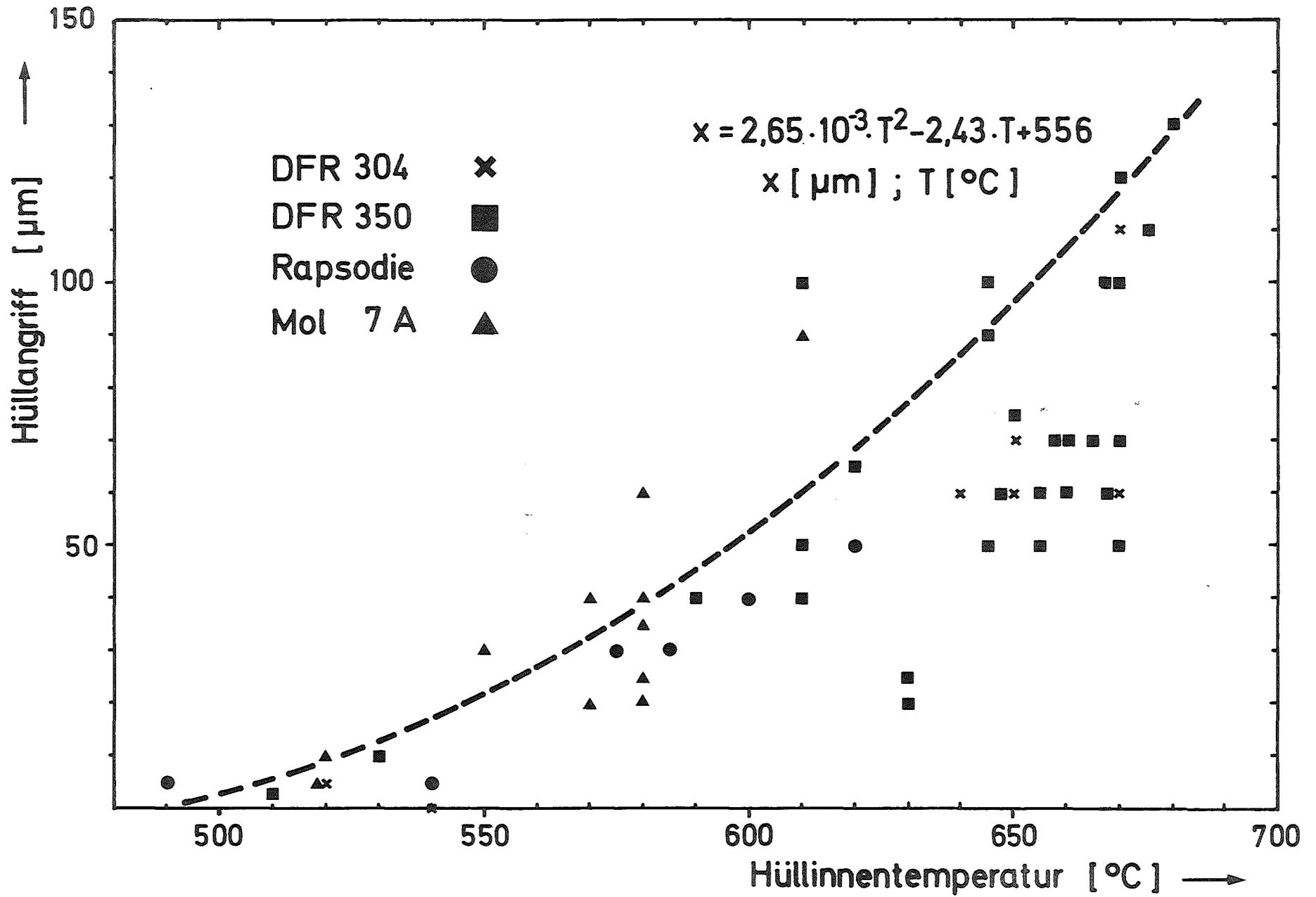


Abb. 1: Hüllangriffstiefen bei in Karlsruhe untersuchten Brennstäben [46]

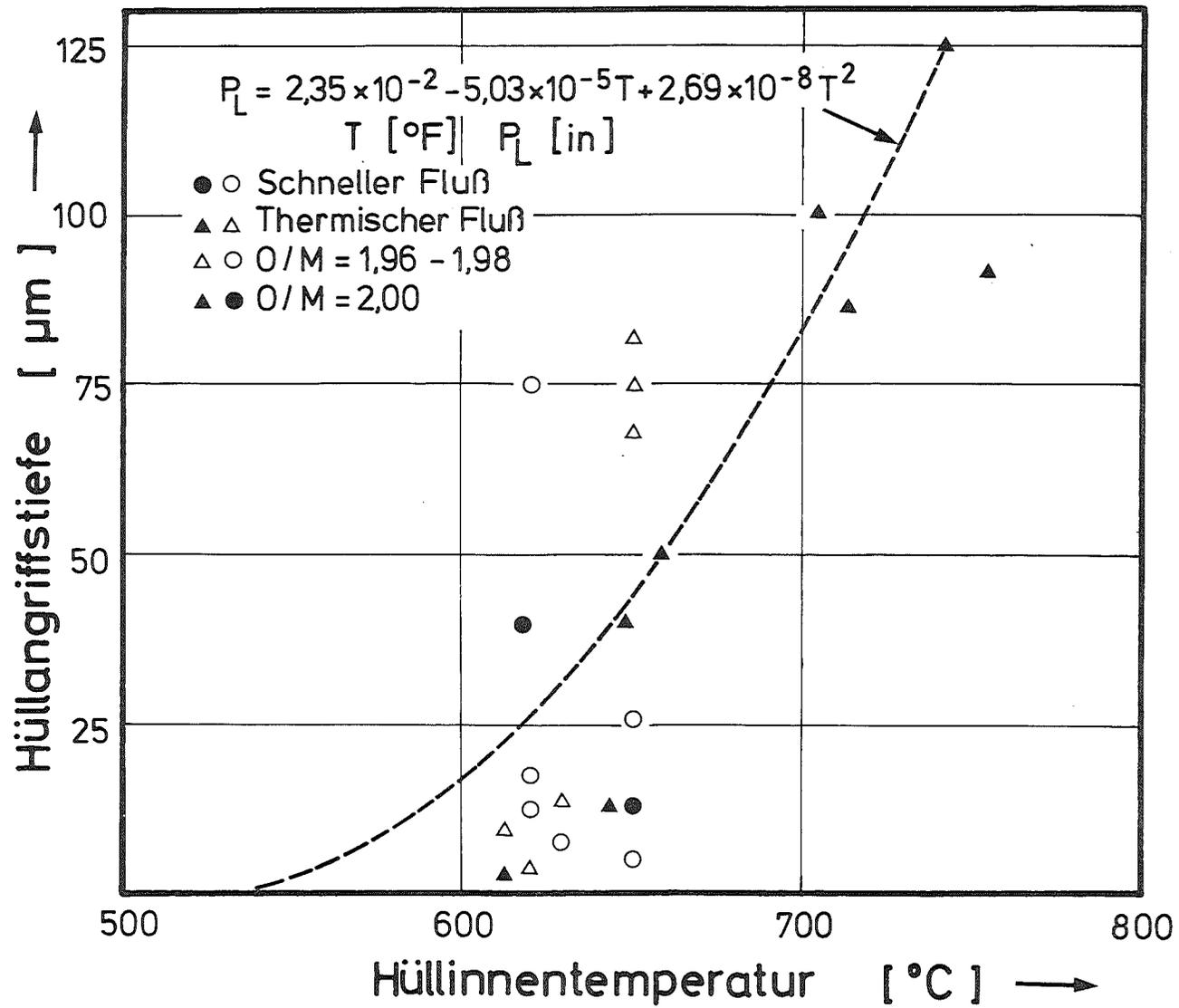


Abb. 2 Hüllangriff in Abhängigkeit von Temperatur und Ausgangs-O/M-Verhältnis (GE) [6]

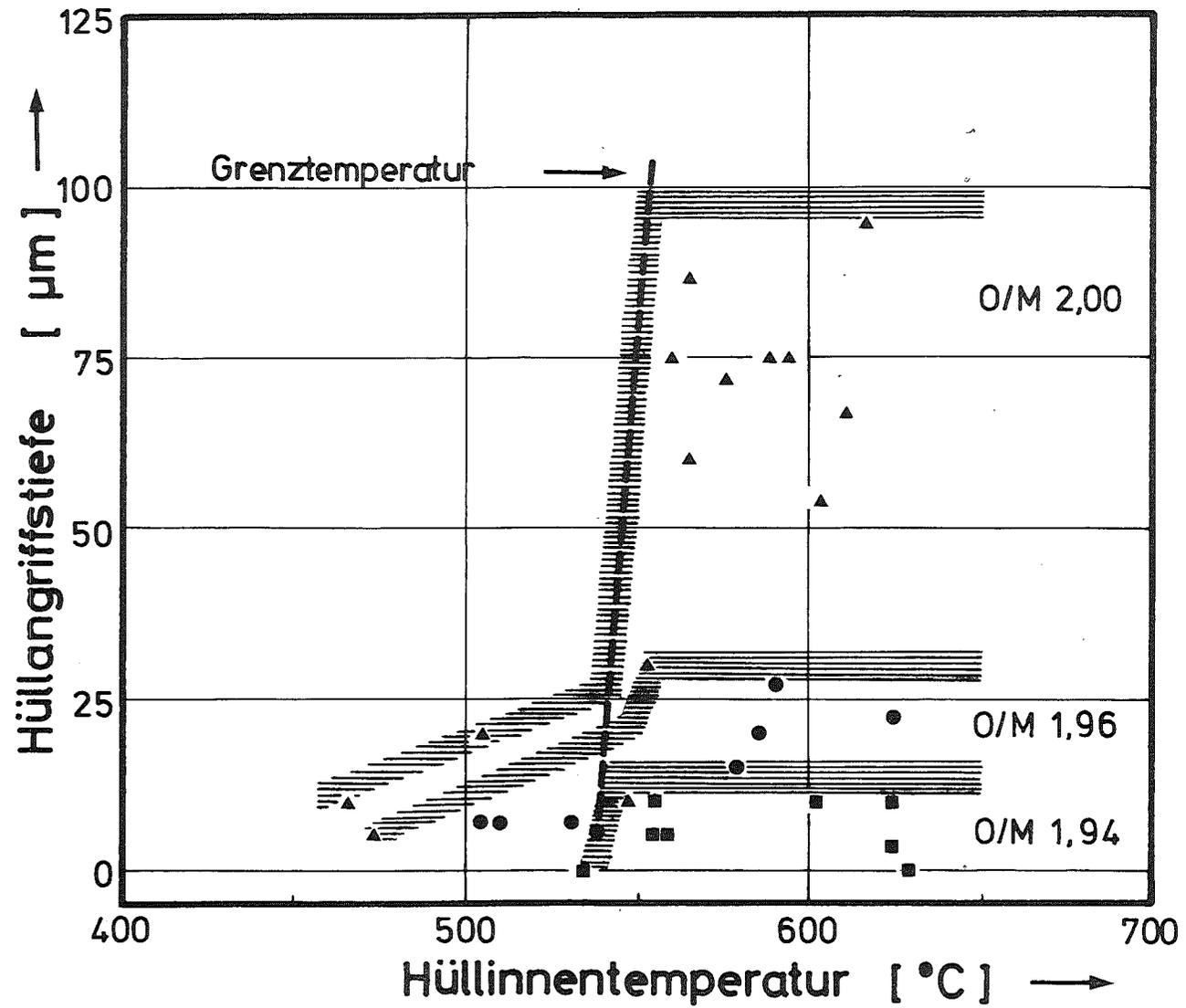


Abb. 3 Hüllangriffstiefe bei verschiedenen Brennstoff-Ausgangs-O/M-Verhältnissen und Temperaturen der Hüllinnenfläche (WADCO) [18]

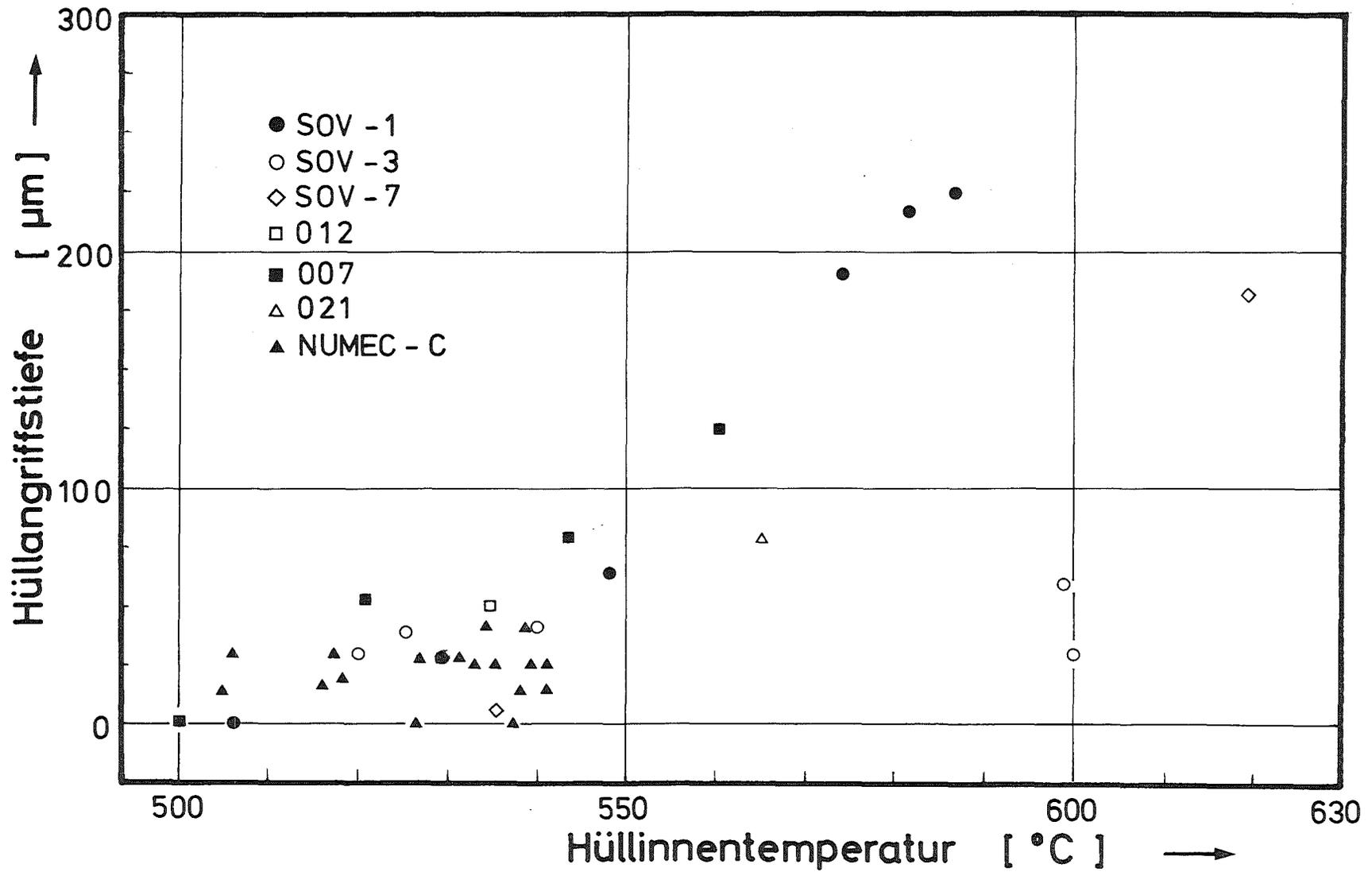


Abb. 4 Zusammenfassung aller ANL-Ergebnisse über die Eindringtiefen von Spaltprodukten in die Stahlhüllungen vom Typ 304 L und 316 von im EBR-II bestrahlten Mischoxid-Brennelementen [7].

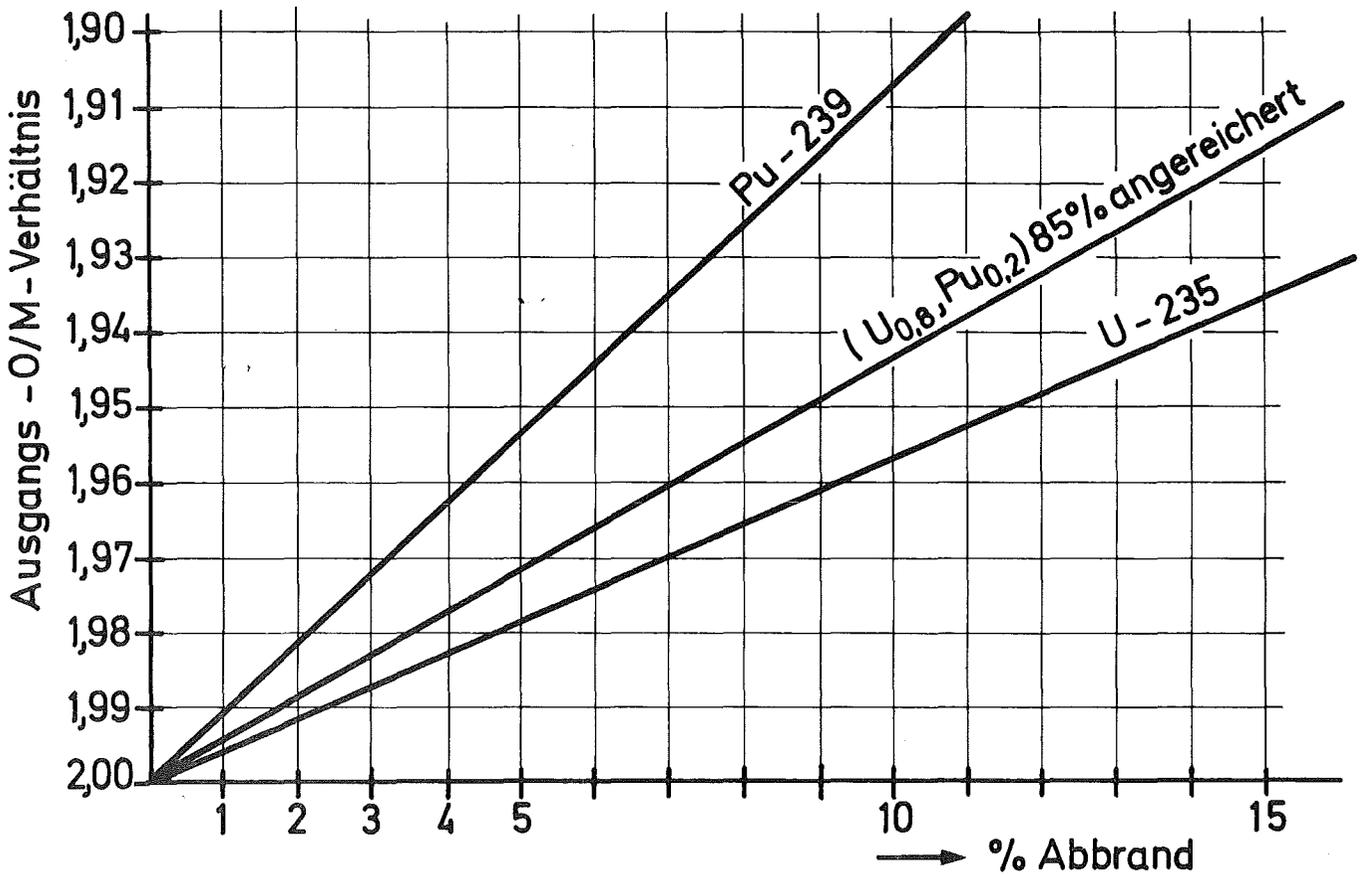
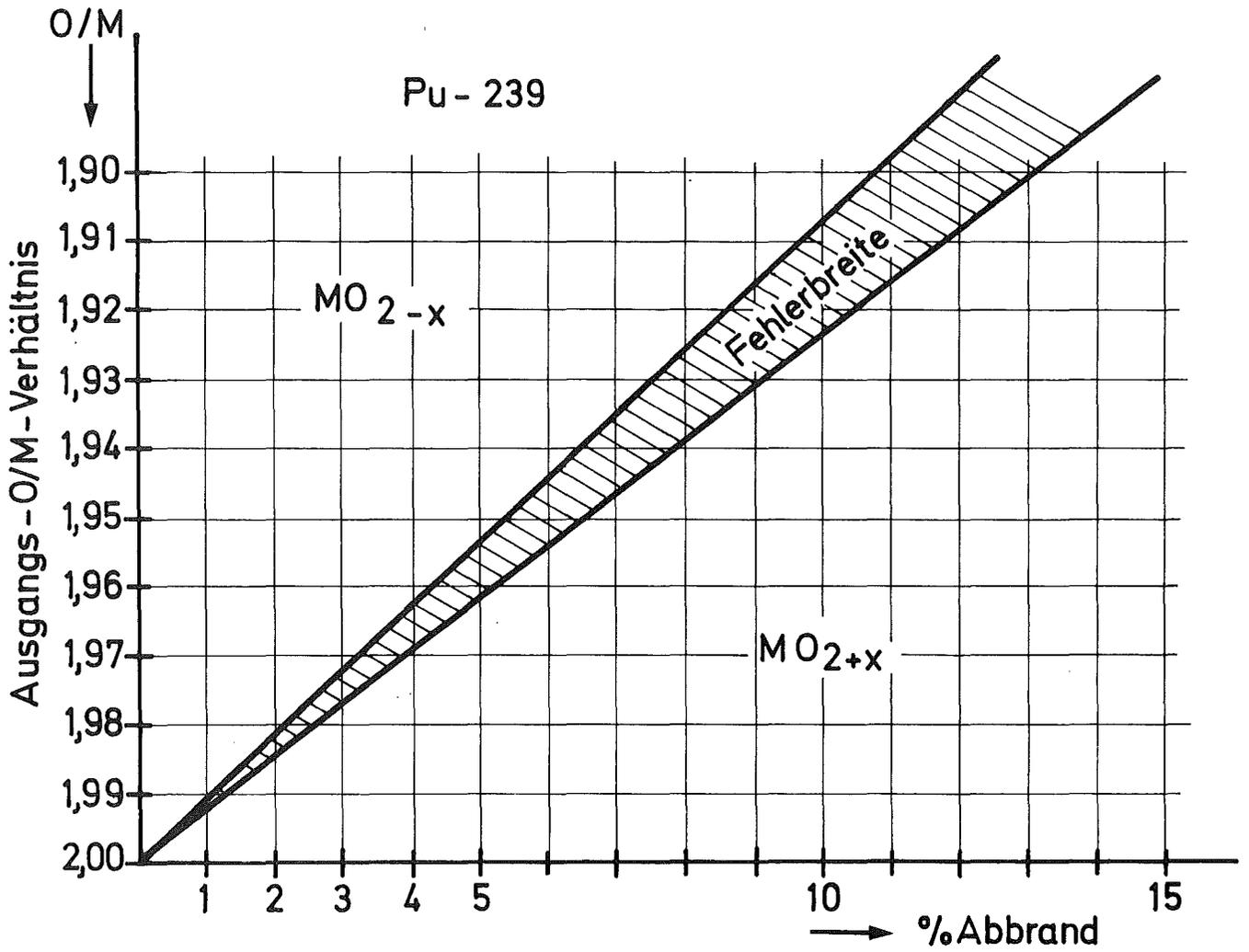


Abb. 5: Erhöhung des O/M-Verhältnisses im Brennstoff während der Bestrahlung (S.E.-Wertigkeit = 3)

