

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

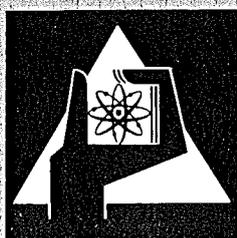
Januar 1974

KFK 1864

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

**UO₂ -PuO₂ -Brennstab-Bestrahlung im Trefoil-Einsatz DFR-304.
Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den
bestrahlten Brennstäben**

K. Ehrlich, O. Götzmann, H. Hoffmann,
H. Kleykamp, H. Zimmermann, W. Dienst



**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 1864

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

UO_2 - PuO_2 -Brennstab-Bestrahlung im Trefoil-Einsatz DFR-304.
Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten Brennstäben

von

K.Ehrlich, O.Götzmann, H.Hoffmann, H.Kleykamp, H.Zimmermann
und W.Dienst (Zusammenstellung)

unter Mitarbeit von

R.Fritzen, G.Gausmann, H.-D.Gottschalg, H.Halm und W.Hellriegel (RBT)

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 und RBT danken, im besonderen den Herren W.Ernst, D.Geithoff (IMF/III) und H.Enderlein, H.Gräbner, E.Hardock, R.Pejsa, B.Schweigel (RBT).

Als Manuskript eingereicht am 11.12.1973

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Bestrahlungsversuchsdaten	1
1.1 Allgemeines	3
1.2 Probenmaterial, Bestrahlungsbedingungen	3
Literatur, Bilder	5 - 7
2. Spaltgasfreisetzung und -rückhaltung (H.Zimmermann)	9
2.1 Spaltgasfreisetzung	11
2.2 Spaltgasrückhaltung	11
3. Diskussion	12
Literatur, Tabelle, Bilder	14 - 17
3. Quantitative Keramografie (H.Hoffmann,W.Hellriegel)	19
3.1 Einleitung	21
3.2 Vergleich zwischen wasserfrei und wässrig polierten Brennstoffoberflächen	21
3.3 Strukturanalyse	22
3.4 Diskussion der Ergebnisse	24
3.5 Schlussfolgerungen	27
Literatur, Tabellen, Bilder	28 - 42
4. Mikrosondenuntersuchungen (H.Kleykamp)	43
4.1 Einleitung	45
4.2 Uran-Plutonium-Verteilung im Brennstoff	47
4.3 Im Brennstoff gelöste Spaltprodukte	48
4.4 Spaltproduktausscheidungen im Brennstoff	50
4.5 Spaltproduktphasen im Spalt	52
4.6 Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle	53
4.7 Aussenkorrosion der Hülle durch das Kühlmittel	55
Literatur, Bilder (Tabellen im Text)	55 - 69
5. Chemischer Hüllangriff durch den Brennstoff (O. Götzmann)	71
Bilder	76 - 80

	Seite
6. Schwellen des Hüllmaterials (K.Ehrlich)	81
6.1 Einleitung	83
6.2 Experimentelles	83
6.3 Ergebnisse und Diskussion	84
6.4 Folgerungen	88
Literatur, Tabelle, Bilder	89 - 94

Zusammenfassung

Im Bestrahlungsversuch DFR-304 wurden drei UO_2 -20% PuO_2 -Brennstäbe (Brennstofflänge 360 mm) in einem sogenannten Trefoil-Einsatz bestrahlt, in dem sie durch strömendes NaK gekühlt wurden. Die Bestrahlung erfolgte im schnellen Neutronenfluss des Versuchsreaktors DFR (Dounreay) bei Stableistungen zwischen etwa 380 W/cm (am Stabende) und 500 W/cm (im Neutronenflussmaximum) bis zu einem maximalen Abbrand von 6,3 At.-% (U+Pu). Die maximale Brennstofftemperatur (im Stableistungsmaximum) kann bei Bestrahlungsbeginn oberhalb 2800°C gelegen haben; nach Ausbildung des Zentralkanals lag sie bei etwa 2500°C. Die Hüllinnenwandtemperatur lag zwischen 320 und 700°C (am "kalten" bzw. heißen Brennstabende).

Die erzeugten Spaltgase wurden in drei Stufen als freies Spaltgas (hier nur am Stab G 3), als in grossen Blasen zurückgehaltenes Spaltgas sowie als 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 gebundenen Spaltgasmengen liessen auf eine relativ hohe Spaltungsausbeute von 0,32 Gasatomen je Spaltung schliessen. Die Auswertung der Verteilung des zurückgehaltenen Spaltgases über die Brennstablänge ergab eine starke Temperaturabhängigkeit der Spaltgasrückhaltung bei niedrigen Brennstofftemperaturen unterhalb 1300°C. Das war der Anlass für die Einführung einer Tieftemperaturzone mit $T < 1000^\circ C$ in eine schon früher veröffentlichte Formel für die Spaltgasrückhaltung in drei Brennstofftemperaturzonen. Diese Formel wurde jetzt vor allem durch die höhere Spaltgasausbeute, aber auch durch höhere Spaltgasrückhaltung für $T < 1000^\circ C$ korrigiert.

Bei der Gefügeuntersuchung an Brennstabquerschnitten wurde die Grenze der Stengelkornzone bei einer berechneten Brennstoffbestrahlungstemperatur von 1680 - 1760°C gefunden. Sie stimmte mit der Grenze für die Ausheilung radialer Risse überein. Die Grenze der Kornwachstumszone lag bei etwa 1300°C. Die Untersuchung der Leervolumenverteilung erfolgte durch Ermittlung von Spaltbreiten, Rissbreiten und Zentralkanaldurchmessern sowie durch Vermessung der Porosität mit einem elektronischen Gefügebildanalysator. Ein neues Schliiffpräparationsverfahren mit wasserfreiem Poliermittel erwies sich als geeignet für quantitative Porositätsmessungen. Die Zuverlässigkeit der Messungen wurde durch eine Leervolumenbilanz (vor und nach Bestrahlung) geprüft. Die Messergebnisse wurden mit Berechnungen

nach dem Brennstabverhaltens-Modell-Code SATURN verglichen. Die stärkste Abweichung ergab sich durch die Verminderung der Herstellungsporosität in der äusseren, relativ kühlen Brennstoffzone unter Bestrahlung bis auf eine Restporosität von nur 3 bis 4%. Diese Restporosität ist jedoch von Anhäufungen neu erzeugter Poren überlagert, die wahrscheinlich durch Ausheilung tangentialer Risse entstanden. Hiermit und auch mit einer gewissen Verbreiterung radialer Risse am Brennstoffrand traten neue Effekte auf (im Vergleich zu früheren Versuchsgruppen), die anscheinend durch das Haften des Brennstoffes an der Hülle und durch das Hüllschwellen im schnellen Neutronenfluss verursacht sind.

Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurden die Uran-Plutonium-Entmischung im Brennstoff, die Verteilung und Phasenbildung der Spaltprodukte und die Hüllinnen- und -ausserkorrosion untersucht. Die Uran-Plutonium-Entmischung im radialen Temperaturgradienten führt zu einer Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal, die am heissen unteren Ende der Brennstoffzone Werte bis zu 22% PuO_2 gegenüber ursprünglich 20% PuO_2 erreicht. Am heissen Ende des Zentralkanal werden mehrphasige oxydische Ba-Mo-Nb-V-Ausscheidungen beobachtet. Die radiale Verteilung des im Brennstoff gelösten Spaltprodukts Molybdän wurde bestimmt. Die Konzentration liegt unter 0,3% Molybdän. Aus den Untersuchungen zur radialen Abhängigkeit der im gesamten Brennstoff auftretenden Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen ergibt sich in Übereinstimmung mit den Gefügebildungen und den β - γ -Autoradiographien ein Maximum der Ausscheidungs-dichte im kälteren Bereich der Stengelkristallzone. Die radiale Konzentrationsabhängigkeit der Elemente in diesen Ausscheidungen wurde untersucht. Die Molybdän-Konzentration liegt dabei zwischen 31 und 36%. Telluride, Jodide und palladiumhaltige Phasen mit flüchtigen Spaltprodukten (Sn, Sb, Te) treten vorzugsweise in der Porositätszone und im Spalt auf. Cs- und Ba-Molybdat werden im gesamten Bereich des Spalts beobachtet, während Cs-Chromate, -Uranate und -Plutonate nur im kälteren Teil des Stabes im Spalt und im Brennstoff in der Nähe der Oberfläche gebildet werden. Die chemische Reaktion mit der Brennstabhülle ist in der Umgebung des Überganges Brennstoff-Brutstoff am deutlichsten ausgeprägt, möglicherweise durch verstärkten Sauerstoffantransport aus dem Brennstoff-Zentralkanal. Die Elemente Cs, Mo, Pd und Te sowie eine Chrom-Anreicherung konnten in den Korngrenzen der Hülle nachgewiesen werden. Eine Korrosion an der Aussenseite der Hülle durch das Na-K-Kühlmittel wurde nicht festgestellt.

Die mikroskopische Schlifffbilduntersuchung der chemischen Reaktion zwischen Brennstoff und Hülle zeigte, dass sich erst bei Hüllinnentemperaturen oberhalb 550°C nennenswerte Eindringtiefen des Hüllangriffes ergeben hatten. Der stärkste Hüllangriff am heissen Brennstabende (in der Nähe des Übergangs Brennstoff/Brutstoff) erreichte eine Tiefe von 100 - 110 μm . Das Maximum lag jedoch nicht unmittelbar am Übergang Brennstoff/Brutstoff. Daraus wurde geschlossen, dass die oxydischen Reaktionsprodukte möglicherweise bei sehr hoher Hüllinnentemperatur ($\approx 700^{\circ}\text{C}$) instabil werden. Der Reaktionsmechanismus führte vorzugsweise zu einem Korngrenzenangriff, durch den die einzelnen Kristallite aus dem Gefüge des Hüllmaterials herausgelöst wurden. Die Hülltemperaturen, die bestimmten Hüllangriffstiefen zugeordnet waren, lagen um etwa 50°C höher als bei der früher untersuchten Versuchsgruppe Mol 7A.

Mit Hilfe der Durchstrahlungselektronenmikroskopie sowie von Durchmesser- und Dichtemessungen wurde das Schwellverhalten des Hüllmaterials, eines 16 Cr-13 Ni-Nb stabilisierten Stahles der Werkstoffnummer 1.4988, studiert. Das Hüllmaterial wurde in einem Temperaturbereich von $300 - 650^{\circ}\text{C}$ Neutronendosen von $3,3$ bis $4,0 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) ausgesetzt. Porenbildung wurde bei Temperaturen zwischen 360 und 610°C beobachtet. Die Poren-Konzentrationen sind bei den niedrigeren Bestrahlungstemperaturen ($< 480^{\circ}\text{C}$) durchaus vergleichbar mit den in den nichtstabilisierten Stählen AISI 304 und 316 gefundenen Werten, nehmen bei höheren Temperaturen jedoch sehr viel stärker ab. Mittlere und maximale Porendurchmesser durchlaufen ein ausgeprägtes Maximum bei etwa 530°C . Die Abnahme der Durchmesser bei höheren Temperaturen kann erklärt werden durch die Ergebnisse von Ausheilversuchen. Sie zeigen, dass "Poren", wie sie z.B. bei 610°C beobachtet werden, sich eher wie durch Helium stabilisierte Bläschen verhalten. Das hier vorliegende Ergebnis deutet auf ein günstigeres Schwellverhalten des Stahls 1.4988 gegenüber dem AISI 316 bei hohen Einsatztemperaturen hin. Es ist allerdings nicht auszuschliessen, dass in diesem Temperaturbereich die Porenbildung erst bei höherer Neutronendosis einsetzt, so dass für eine endgültige Beurteilung erst Bestrahlungen mit sehr viel höheren Neutronendosen aussagekräftig sind. Im Bereich von $T \geq 610^{\circ}\text{C}$ ist die gemessene Hüllrohraufweitung nicht durch Porenbildung erklärbar.

UO₂-PuO₂ fuel pin trefoil irradiation DFR-304. Evaluation of the post-irradiation examination results.

Abstract

In the irradiation test DFR-304, three UO₂-PuO₂ fuel pins (360 mm fuel length) were irradiated in a so-called trefoil cooled by flowing NaK. Irradiation was performed in the fast neutron flux of the test reactor DFR (Dounreay) at rod powers between about 380 W/cm (fuel end) and 500 W/cm (neutron flux maximum) to a maximum burnup of 6.3 at % (U+Pu). The maximum fuel temperature was possibly above 2800°C in the beginning and about 2500°C after formation of the central hole. The cladding i.d. temperature was between 320°C and 700°C (at the cooler end and at the hot end of the fuel pin).

The amount of fission gas was measured in three steps as released gas, as gas retained in large bubbles, and as gas retained in small bubbles and crystal lattice sites. This was done by piercing the fuel pins, by grinding the fuel, and by dissolving the powdered fuel chemically. From the fission gas amounts measured, a rather high fission yield of 0.32 gas atoms per fission was concluded. The evaluation of the retained fission gas distribution over the fuel length resulted in a strong temperature dependence of fission gas retention at low fuel temperature <1300°C. That result gave reason for the introduction of a low temperature zone <1000°C in a formula recently derived to describe the fission gas retention in 3 fuel temperature zones. Now this formula was corrected by the higher fission gas yield, and also by higher fission gas retention at T <1000°C.

From microstructure examination on fuel pin cross-sections, the temperature limit of columnar grain growth was found to be at 1680 to 1760°C fuel irradiation temperature. This limit was in accordance with the limit for healing of radial fuel cracks. The temperature limit for equiaxed grain growth was about 1300°C. The void volume distribution in fuel pin cross-sections was examined by measuring gap widths, cracks widths, central hole diameters, and porosity. Porosity was measured by an electronic micrograph analyser. A new preparation method avoiding

water in the polishing process proved to be suitable for quantitative porosity measurement. The reliability of the results was tested by a void volume balance (before and after irradiation). The measured results were compared to computations by means of the fuel pin performance modeling-code SATURN. The strongest deviation resulted from the reduction of the sintered porosity in the outer, relatively cool fuel zone. In that zone the sintered porosity was reduced under irradiation to an amount of only 3 to 4%. However, the remaining porosity is superposed by local accumulation of new pores, probably formed by healing of tangential cracks. By this and also by a certain widening of radial cracks in the fuel rim, new effects occurred (in comparison with earlier irradiation tests), which seem to be caused by the fuel sticking to the cladding and by clad swelling in the fast neutron flux.

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 resulted in Pu-enrichment around the central void amounting to 22% PuO₂ (compared to 20% original) at the hot bottom end of the fuel column. At the bottom end of the central hole, multiphase Ba-Mo-Nb-V-oxide precipitates were observed. The radial distribution of the fission-product Mo was measured in fuel solid solution. The Mo-concentration was below 0.3%. By examining the radial distribution of the Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-precipitates, a maximum of the precipitation density was found in the cooler part of the columnar grain zone. The element concentration in those precipitates was measured over the fuel radius; Mo was between 31 and 36%. Tellurides, iodides, and Pd-containing phases with volatile fission products (Sn, Sb, Te) occurred preferably in the porous outer fuel zone and in the gap. Cs- and Ba-molybdate were observed all over the gap. However, Cs-chromate, -uranate and -plutonate had been formed only in the cooler part of the fuel pin in the gap and in the fuel near the surface. The chemical reaction between fuel and cladding was most strongly marked in the vicinity of the fuel/blanket contact, which possibly yields a locally accelerated 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. No corrosion attack by the NaK-coolant could be indicated on the cladding surface.

The examination of micrographs from fuel pin cross-sections showed considerable penetration depths of the cladding inside attack only above 550°C (cladding i.d. temperature). The strongest attack (in the vicinity of the fuel/cladding contact) amounted to 100 - 110 μm. However, the maximum penetration depth did not face the very fuel/cladding boundary. From this observation the conclusion was drawn, that the oxide compounds produced by the fuel/cladding reaction might be unstable at very high cladding temperature (>700°C). The reaction mechanism resulted in a grain boundary attack prevailing, by which the individual grains were loosened from the cladding structure. The cladding temperatures attached to certain penetration depths of cladding inside attack were by about 50°C higher than those found out from the irradiation test Mol 7A, which was examined before.

A 16 Cr-13Ni-niobium stabilized stainless steel (type 1.4988) was irradiated as fuel pin cladding. The irradiation temperature ranged from 300 to 650°C. Neutron fluences from 3.3 to 4.0 n/cm² × 10²² (E > 0.1 MeV) were achieved. Swelling behavior of the cladding material was studied by transmission electron microscopy, immersion density determinations and diametral change measurements. Void formation was observed in the temperature range 360 - 610°C. Void concentration values at lower temperatures (<480°C) are comparable to those cited for the unstabilized stainless steel AISI 304 and 316, however, they decrease more strongly with increasing irradiation temperatures. The mean and maximum diameters show a pronounced maximum at about 530°C. The decrease of the void diameters at higher temperatures can be explained by the nature of the cavities observed. Annealing experiments with specimens irradiated at 610°C have revealed a bubble or a mixed void-bubble character for these cavities. Swelling in type 1.4988 was found to be lower than that reported for AISI 316 at higher temperatures. But this could be due to the relatively small neutron doses at this temperature region so that the threshold level for void formation has not yet been reached. Therefore further experimental results are necessary to clarify this point. The measured diameter changes of the pins at T ≥ 610°C cannot be explained by void formation.

1. Bestrahlungsversuchsdaten

1.1 Allgemeines

Mit dem Versuch DFR 304 kamen UO_2 - PuO_2 -Brennstäbe für das Projekt Schneller Brüter zum ersten Mal im schnellen Neutronenfluss zur Bestrahlung. Drei Brennstäbe wurden in einem "Trefoil"-Einsatz bestrahlt, in dem sie durch strömendes NaK gekühlt waren. Dieser Einsatz war als sogenannter Monitor für die nachfolgende Brennstabbündel-Bestrahlung DFR 350 gedacht. Er erfüllte diese Zweckbestimmung durch schadensfreien Betrieb bei etwas erhöhter Belastung (gegenüber DFR 350) in Bezug auf die maximale Hülltemperatur und den erreichten Abbrand.

Durch die Bestrahlung mit schnellen Neutronen bot sich hier die Möglichkeit, mit der Untersuchung der Hüllschwellung durch bestrahlungsbedingte Porenbildung zu beginnen. Der beachtliche Abbrand (max. 6,3 At.-% U+Pu) und der grosse axiale Hülltemperaturanstieg (ca. 290 bis 670°C in Hüllwandmitte) gaben bereits Gelegenheit zu wichtigen Hinweisen auf das Verhalten hochbelasteter Schnellbrüter-Brennstäbe bei hohen Abbränden, besonders im Hinblick auf die Hüllschwellung sowie auf die chemische und die mechanische Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle.

Über die Auslegung und Herstellung der miteinander übereinstimmenden Brennstäbe (Bezeichnung G 1 bis 3), über den Bestrahlungsverlauf sowie über die zerstörungsfreie und zerstörende Nachuntersuchung der bestrahlten Stäbe wurde bereits berichtet [1.1, 1.2]. Im folgenden Abschnitt werden nur die wichtigsten Auslegungs- und Bestrahlungsdaten wiederholt.

1.2 Probenmaterial, Bestrahlungsbedingungen

Die Konstruktion und die Abmessungen der Brennstäbe gehen aus Abb.1.1 hervor. Der Aussendurchmesser der Stäbe beträgt 6,35 mm, die Hüllwanddicke 0,4 mm. Als Hüllmaterial wurde nichtrostender austenitischer Stahl nach der Werkstoffnummer 1.4988 verwendet (ca. 0,08 Gew.-% C, 17% Cr, 13% Ni, 1,3% Mo, 1,0% Nb, 0,7% V, 0,1% N). An den oberen Endstopfen schliesst der Spaltgasraum an. Hierauf folgen obere Brutstoffzone, Brennstoff und untere Brutstoffzone. Der Spaltgasraum enthält eine Druckfeder zur Fixierung der Brennstoff-Brutstoff-Säule bei Hand-

habung und Transport der Stäbe.

Die Brennstofftabletten bestanden aus 20 Gew.-% PuO_2 und 80 Gew.-% UO_2 . Das Uran enthielt 93% U-235, das Plutonium 90,75% Pu-239, 8,3% Pu-240 und 0,9% Pu-241. Das Sauerstoff/Metall-Verhältnis betrug $O/M = 1,993-1,997$. Die mittlere Tablettendichte lag bei 89,2% TD (Anteil der theoretischen Dichte), die mittlere Schmierdichte bei 84,2% TD, der Brennstoffdurchmesser bei $5,395 \pm 0,01$ mm. Die mittlere diametrale Kaltspaltbreite ergab sich zu 125 μm .

Abb. 1.2 gibt einen Überblick über die für die Bestrahlungsdauer gemittelten Werte der Hüllinnenwandtemperatur (am zentralen Kühlkanal des "Trefoils"), der Stableistung sowie des radiochemisch bestimmten Abbrandes. Sie sind durch ihren Verlauf über der Brennstofflänge dargestellt. Der über die Brennstofflänge gemittelte Abbrand betrug 5,8 At.-% (U+Pu). Aus nuklearen Daten des DFR berechnete Abbrandwerte lagen um etwa 5% niedriger als diejenigen in Abb. 1.2. Die maximale schnelle Neutronenfluenz erreichte $3,8 \cdot 10^{22}$ n/cm² ($E > 0,1$ MeV). Das axiale Neutronenflussprofil zeigte etwa den gleichen relativen Verlauf wie die Stableistung in Abb. 1.2.

In [1.1, 1.2] sind keine Angaben über die Brennstofftemperatur unter Bestrahlung enthalten. Nach einem früher beschriebenen Verfahren [1.3] wurden einige Temperaturberechnungen zur Einschätzung der Brennstoffzentraltemperatur vorgenommen [1.4]. Sie ergaben, dass die Zentraltemperatur der DFR 304-Brennstäbe im mittleren Stababschnitt bei Bestrahlungsbeginn Werte $> 2800^\circ\text{C}$ erreicht haben kann, so dass möglicherweise der Schmelzpunkt des Oxidbrennstoffes überschritten wurde. Nach Bildung des Brennstoff-Zentralkanals und Schliessen des Brennstoff/Hülle-Spaltes wäre dagegen nur noch mit Zentraltemperaturen (am Zentralkanalrand) von maximal etwa 2000°C zu rechnen. Die Zuverlässigkeit dieser Ergebnisse ist in erster Linie durch die Unsicherheit bezüglich des Wärmeüberganges zwischen Brennstoff und Hülle beschränkt.

Temperaturberechnungen mit dem Brennstabmodellrechenprogramm SATURN, die für die Untersuchung der Porositätsverteilung im Brennstoff durchgeführt wurden (s. Abschnitt 3), ergaben für den zweiten oben erwähnten Fall (mit

Zentralkanal und Brennstoff-Hülle-Kontakt), d.h. für den weitaus grössten Teil der Bestrahlungsdauer, folgende Werte [1.5]:

	Brennstoff- oberfläche	Zentralkanal- rand
in Stabmitte (Leistungsmaximum)	1080°C	2490°C
am oberen, kühleren Brennstoffende	690°C	~1950°C

Die Brennstoffoberflächen- und Zentraltemperatur am unteren, heisseren Stabende müsste demnach etwa 1030°C bzw. 2150°C betragen.

Literatur

- [1.1] P.Dünner, C.Heyne
Bestrahlungsexperiment DFR 304; Stabspezifikation, Bestrahlungsablauf und Ergebnisse der Nachuntersuchungen Interatom, interner Bericht, 1972
- [1.2] K.Kummerer, D. Geithoff
Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung der UO_2 - PuO_2 -
Brennstabprüflinge im Versuch DFR-304
KFK 1814, 1973
- [1.3] B.Schulz
Thermische Analyse
in KFK 1727, Januar 1973, Abschnitt 2
- [1.4] B.Schulz
persönliche Mitteilung
- [1.5] H.Hoffmann
persönliche Mitteilung

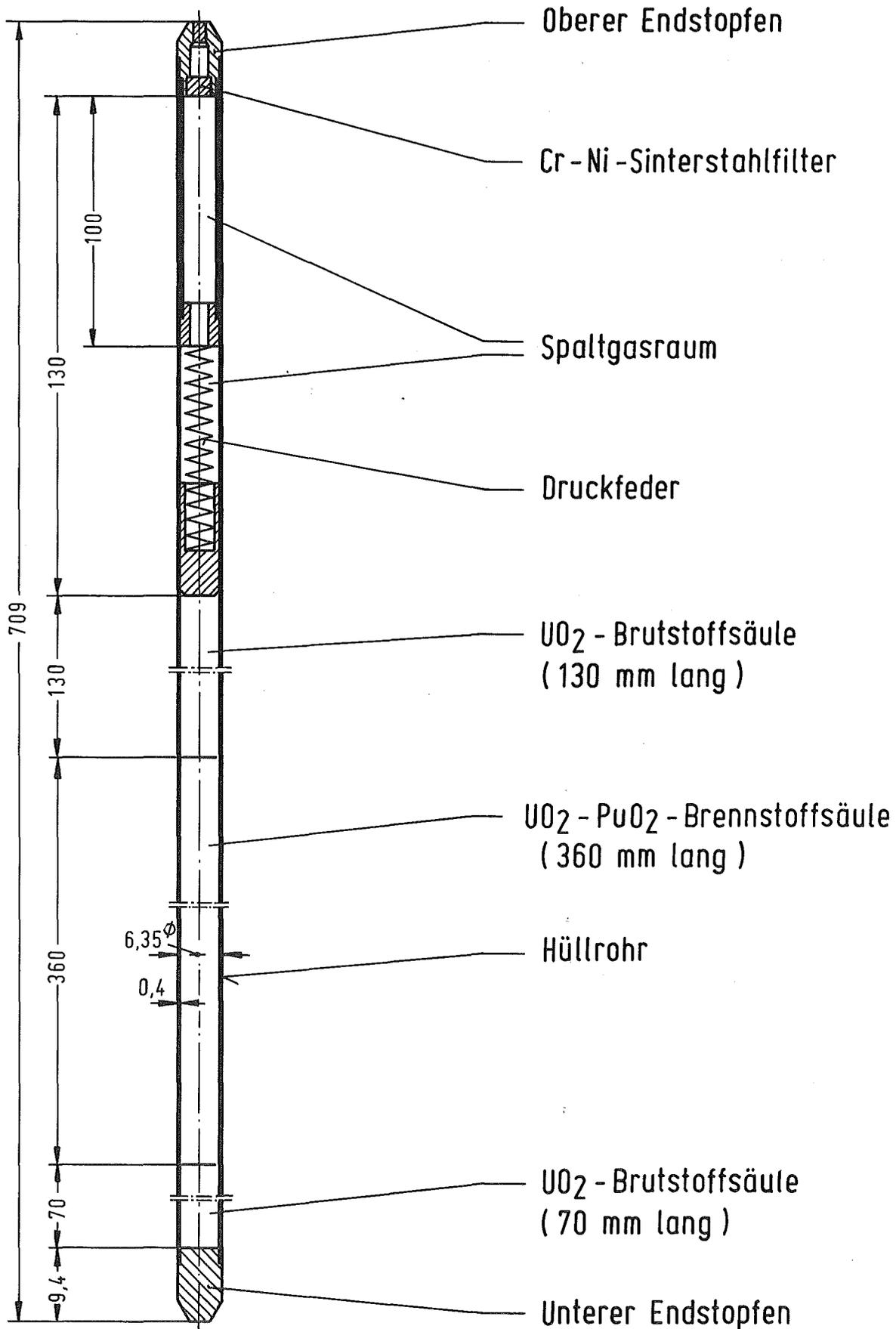


Abb. 1.1
Brennstab für die Trefoil - Bestrahlung DFR - 304

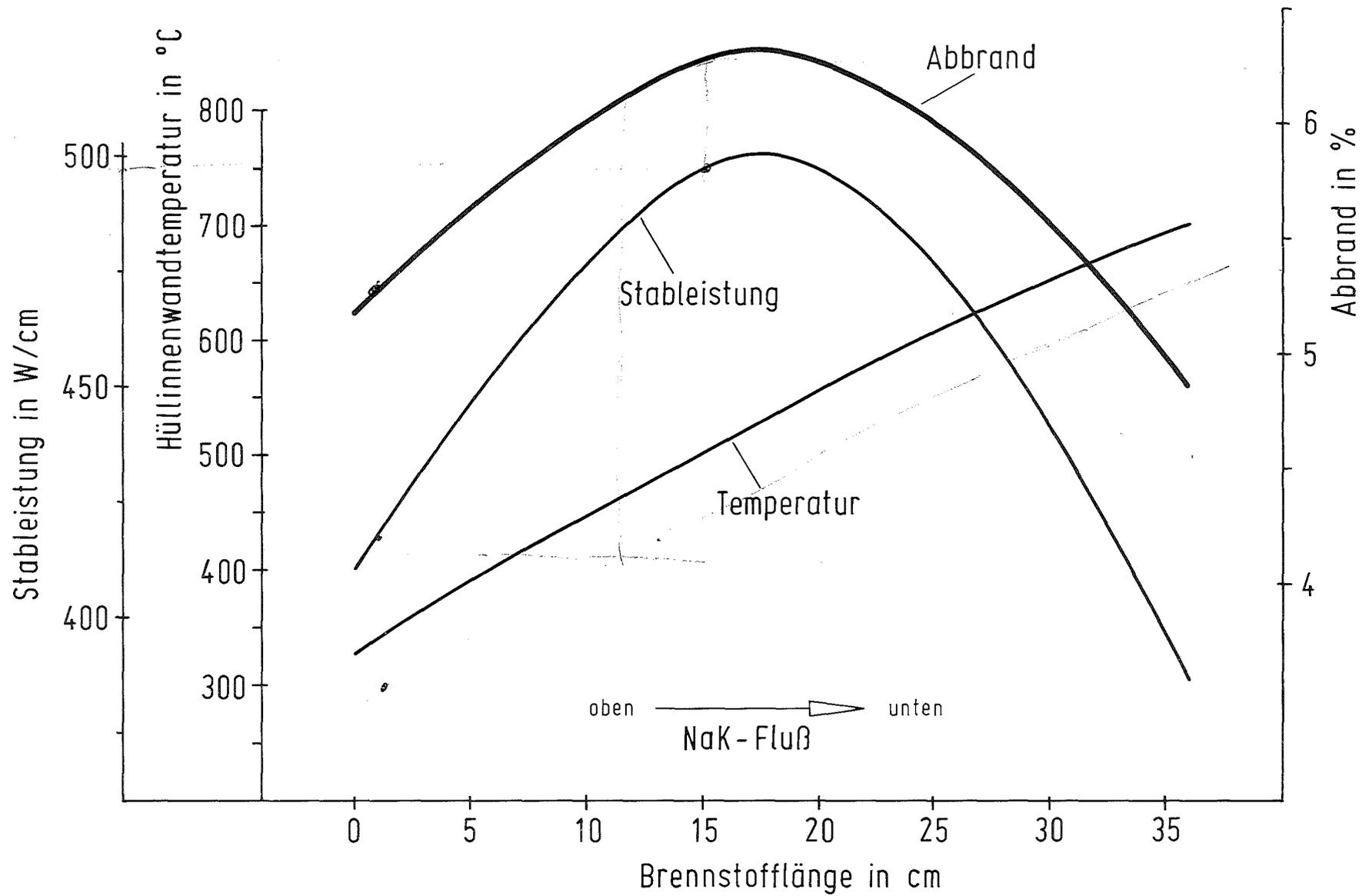


Abb. 1. 2

Axialer Verlauf der Hüllinnenwandtemperatur, der Stabileistung und des Abbrandes im Brennstab

2. Spaltgasfreisetzung und -rückhaltung

H.Zimmermann

2.1 Spaltgasfreisetzung

Das freie Spaltgas -darunter wird das aus dem Brennstoff während des Betriebes freigesetzte Spaltgas verstanden- konnte nur beim Stab G 3 bestimmt werden, da die Stäbe G 1 und G 2 bei der Demontage beschädigt wurden. Die Menge des freien Spaltgases wurde nach Anbohren des Brennstabes unter Vakuum und Absaugen des Gases gaschromatographisch bestimmt. Es wurden 117 cm^3 Spaltgas gefunden. Das Xe:Kr-Verhältnis ist 6,3:1.

Bei einem radiographisch bestimmten mittleren Abbrand von 54 390 MWd/t M und unter Annahme der Entstehung von 0,3 Spaltgasatomen pro Spaltung beträgt die Gesamtmenge des erzeugten Spaltgases ebenfalls 117 cm^3 . Demnach wäre das gesamte erzeugte Spaltgas freigesetzt worden. Das ist jedoch nicht der Fall. Bei einer mittleren Konzentration des gebundenen Spaltgases (Poren + Gitter-Spaltgas) von ca. $1,5 \cdot 10^{-3}$ Atomen pro Metallatom (s. Abb. 2.1) beträgt die Menge des gebundenen Spaltgases ca. 10 cm^3 . Setzt man voraus, dass die experimentellen Bestimmungen der Spaltgasmengen fehlerfrei waren, so sind ca. 127 cm^3 Spaltgas erzeugt worden. Bezogen auf diesen Wert beträgt die Spaltgasfreisetzung 92%.

Die experimentell bestimmte Spaltgasmenge bedeutet bei dem angegebenen Abbrand, dass pro Spaltung 0,32 Spaltgasatome entstanden sind. Dieser Wert erscheint sehr hoch. Andererseits sind jedoch viele Spaltgasfreisetzungswerte, sowohl eigene als auch anderswo bestimmte, nicht mit den üblicherweise in Tabellen über Spaltproduktausbeuten angegebenen Werten von 0,24 bis 0,28 Gasatomen pro Spaltung erklärbar. Bei GE beispielsweise wird aus diesem Grund ebenfalls bei Aufstellung von Spaltgasbilanzen mit 0,32 Gasatomen pro Spaltung gerechnet [2.1].

2.2 Spaltgasrückhaltung

Zur Bestimmung der gebundenen Spaltgase wurden aus verschiedenen Stellen eines Brennstabes Brennstoffproben entnommen und gemahlen und die während des Mahlprozesses freigesetzten Spaltgasmengen bestimmt (Poren-Spaltgas). Dieses Spaltgas stammt hauptsächlich aus Poren innerhalb des Brennstoffes und aus Spaltgasblasen an den Korngrenzen, denn beim Zer-

kleinern erfolgen die Brüche in erster Linie an durch Poren oder Blasen geschwächten Stellen. Die Teilchengrößen nach dem Mahlen liegen unter $1\ \mu\text{m}$, so dass man annehmen kann, dass sämtliche Poren mit Durchmesser $>0,5\ \mu\text{m}$ geöffnet wurden.

Die gemahlten Proben, an denen der Gehalt an Poren-Spaltgas bestimmt wurde, wurden anschliessend in Salpetersäure aufgelöst und das dabei freiwerdende Spaltgas bestimmt, das als Gitter-Spaltgas bezeichnet wird. Es besteht hauptsächlich aus den Anteilen, die sich im Brennstoffgitter in dynamischer Lösung oder in kleinen Blasen innerhalb der Körner befanden.

Die gefundenen Werte des Poren- und Gitter-Spaltgases sind in Tab. 2.1 und in Abb.2.1 eingetragen. Gleichzeitig wurden in Abb.2.1 der axiale Verlauf des Abbrandes und der Verlauf der mittleren Hüllaussentemperatur eingezeichnet. Die Konzentration des gebundenen Spaltgases liegt am kalten oberen Ende der Brennstoffsäule bei ca. $3,5 \cdot 10^{-3}$ Gasatomen pro Metallatom. Sie sinkt dann mit steigender Brennstofftemperatur auf ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Atome pro Metallatom. Am unteren Brennstoffende steigt die Konzentration trotz höherer Brennstoffoberflächentemperatur wegen des flacheren Temperaturprofils im Brennstoff infolge der abfallenden Stableistung wieder leicht an auf Werte um $1 \cdot 10^{-3}$ Spaltgasatomen pro Metallatom. Die Konzentration des Poren-Spaltgases ist in allen Bereichen etwa doppelt so hoch wie die des Gitter-Spaltgases.

3. Diskussion

Die Hauptmechanismen der Spaltgasfreisetzung beim stationären Betrieb eines oxidischen Brennstabes sind Blasenwanderung zum Zentralkanal und Diffusionsvorgänge in der Hochtemperaturzone sowie Freisetzung über die Korngrenzen in den Zonen mittlerer und niedriger Temperatur. Knock-out- und recoil-Prozesse spielen bei Pelletbrennstoff nur eine untergeordnete Rolle. Bei Änderungen der Stableistung kommt es durch Rissbildung zur Erhöhung der Freisetzung durch plötzliche Freigabe aus gerissenen Korngrenzen und zerstörten Poren.

In [2.2] wurde für Zwecke der Modellrechnung an Oxidbrennstäben eine empirische Formel für die Spaltgasfreisetzung entwickelt, der folgende

Annahmen zugrunde liegen:

- In der Brennstoffzone mit $T > 1300^{\circ}\text{C}$ ist die Menge des gespeicherten Spaltgases relativ gering und der Sättigungswert wird rasch erreicht.
- In der Zone ohne Gefügeänderung ($T < 1300^{\circ}\text{C}$) wird Spaltgas in erheblichen Konzentrationen gespeichert und die Einstellung der Sättigungskonzentration erfolgt langsam. Es scheint gerechtfertigt, diese Zone noch einmal zu unterteilen, und zwar in eine Zone mit $T < 1000^{\circ}\text{C}$ in der wahrscheinlich nur strahlungsinduzierte Diffusion stattfindet und in eine Zone mit $T = 1000 - 1300^{\circ}\text{C}$, in der thermische Diffusion bereits eine Rolle zu spielen beginnt.
- Die Freisetzung aus der Zone ohne Gefügeänderung erfolgt im wesentlichen durch den break-away-Mechanismus. Dieser Vorgang wird nach 3 bis 4% Abbrand wirksam, wenn die Belegung der Korngrenzen mit Spaltgasblasen so dicht wird, dass die Blasen untereinander in Verbindung treten und die Korngrenzen aufreißen.

Die in [2.2] angegebene Formel kann für die DFR 304-Brennstäbe nur in leicht veränderter Form übernommen werden. Erstens muss auf Grund der experimentellen Befunde mit der Entstehung von 0,32 Spaltgasatomen pro Spaltung gerechnet werden, zweitens scheinen die Konzentrationen des zurückgehaltenen Spaltgases in den einzelnen Temperaturzonen etwas verschieden zu sein von denjenigen in den Brennstäben der FR 2-Versuchsgruppe 4a. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die Berechnung der Temperaturprofile mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Bei der Auswertung der DFR 304-Spaltgasdaten wurden zwei von H.Hoffmann [2.3] mit dem Rechenprogramm SATURN berechnete radiale Temperaturprofile an zwei verschiedenen axialen Positionen (G 2-9 und G 2-15) des Brennstabes G 2 verwendet. Die Formel für die Spaltgasfreisetzung lautet:

$$F = F_1 + F_2 + F_3$$

mit

$$F_1 = \left[1 - \frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,32 A} (1 - e^{-A/0,005}) \right] \frac{r_{1300}^2 - r_{zk}^2}{r^2 - r_{zk}^2}$$

$$F_2 = \begin{cases} 0 & \text{für } A \leq 0,03 \\ \left[1 - \frac{8 \cdot 10^{-3} B}{0,32A} (1 - e^{-(A-0,03)/0,03}) \right] \frac{r_{1000}^2 - r_{1300}^2}{r^2 - r_{zk}^2} & \text{für } A > 0,03 \end{cases}$$

$$F_3 = \begin{cases} 0 & \text{für } A \leq 0,04 \\ \left[1 - \frac{2 \cdot 10^{-2} B}{0,32A} (1 - e^{-(A-0,04)/0,04}) \right] \frac{r^2 - r_{1000}^2}{r^2 - r_{zk}^2} & \text{für } A > 0,04 \end{cases}$$

- A Abbrand
 B abbrandabhängige Fittinggrösse
 r Brennstoffradius
 r_{zk} Radius des Zentralkanals
 r_{1300} Radius der 1300°C-Isothermen
 r_{1000} Radius der 1000°C-Isothermen

Mit der obigen Formel wurden die Spaltgasfreisetzungswerte der beiden Positionen G 2-9 und G 2-15 berechnet, wobei für beide Abbrände die Fittinggrösse B gleich eins gesetzt wurde. Die berechneten Werte wurden in die Abb. 2.2 eingetragen, die auch die axialen Verläufe des radiochemisch bestimmten Abbrandes und der mittleren Hüllaussentemperatur enthält. Sie zeigen eine befriedigende Zuordnung zur integralen Spaltgasfreigabe des Nachbarstabes G 3 (s. Abschnitt 2.1), der unter gleichen Betriebsbedingungen wie G 2 bestrahlt wurde und daher in Abb. 2.2 zur Kontrolle der berechneten Werte herangezogen werden konnte.

Literatur

- [2.1] T.Hikido, J.H.Field
 Molten Fuel Movement in Transient Overpower Tests of Irradiated Fuel
 GEAP - 13543, 1969
- [2.2] W.Dienst et al.
 Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten UO₂-PuO₂-Brennstäben der Versuchsgruppe FR 2-4a
 KFK 1727, 1973
- [2.3] H.Hoffmann
 Persönliche Mitteilung

Tab. 2.1; Spaltgasdaten der DFR 304-Brennstäbe

Stab	Freies Spaltgas			Poren-Spaltgas		Kr:Xe	Gitter-Spaltgas		Kr:Xe
	cm ³	Kr:Xe		$\frac{\text{Gasatome}}{\text{g Brennstoff}}$	$\frac{\text{Gasatome}}{\text{Metallatome}}$		$\frac{\text{Gasatome}}{\text{g Brennstoff}}$	$\frac{\text{Gasatome}}{\text{Metallatome}}$	
G 3	117	1:6,3	oben	$5,90 \cdot 10^{18}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	1:7,8	$2,54 \cdot 10^{18}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	1:8,5
			oben	$4,81 \cdot 10^{18}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	1:6,4	$2,52 \cdot 10^{18}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	1:6,6
			Mitte	$0,59 \cdot 10^{18}$	$0,27 \cdot 10^{-3}$	1:6,8			
			Mitte	$0,39 \cdot 10^{18}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$	1:6,9	$0,27 \cdot 10^{18}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$	1:5,8
			unten	$0,85 \cdot 10^{18}$	$0,38 \cdot 10^{-3}$	1:6,1			
G 2			oben	$2,67 \cdot 10^{18}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	1:7,0	$1,57 \cdot 10^{18}$	$0,70 \cdot 10^{-3}$	1:7,3
			Mitte	$3,23 \cdot 10^{18}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	1:6,3	$1,30 \cdot 10^{18}$	$0,58 \cdot 10^{-3}$	1:8,7
			unten	$1,06 \cdot 10^{18}$	$0,47 \cdot 10^{-3}$	1:5,6	$0,29 \cdot 10^{18}$	$0,13 \cdot 10^{-3}$	1:5,4
G 1			oben	$5,34 \cdot 10^{18}$	$2,39 \cdot 10^{-3}$	1:6,6	$3,09 \cdot 10^{18}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	1:6,8
			Mitte	$0,59 \cdot 10^{18}$	$0,27 \cdot 10^{-3}$	1:5,6			
			unten	$1,65 \cdot 10^{18}$	$0,74 \cdot 10^{-3}$	1:6,1	$0,88 \cdot 10^{18}$	$0,40 \cdot 10^{-3}$	1:8,1

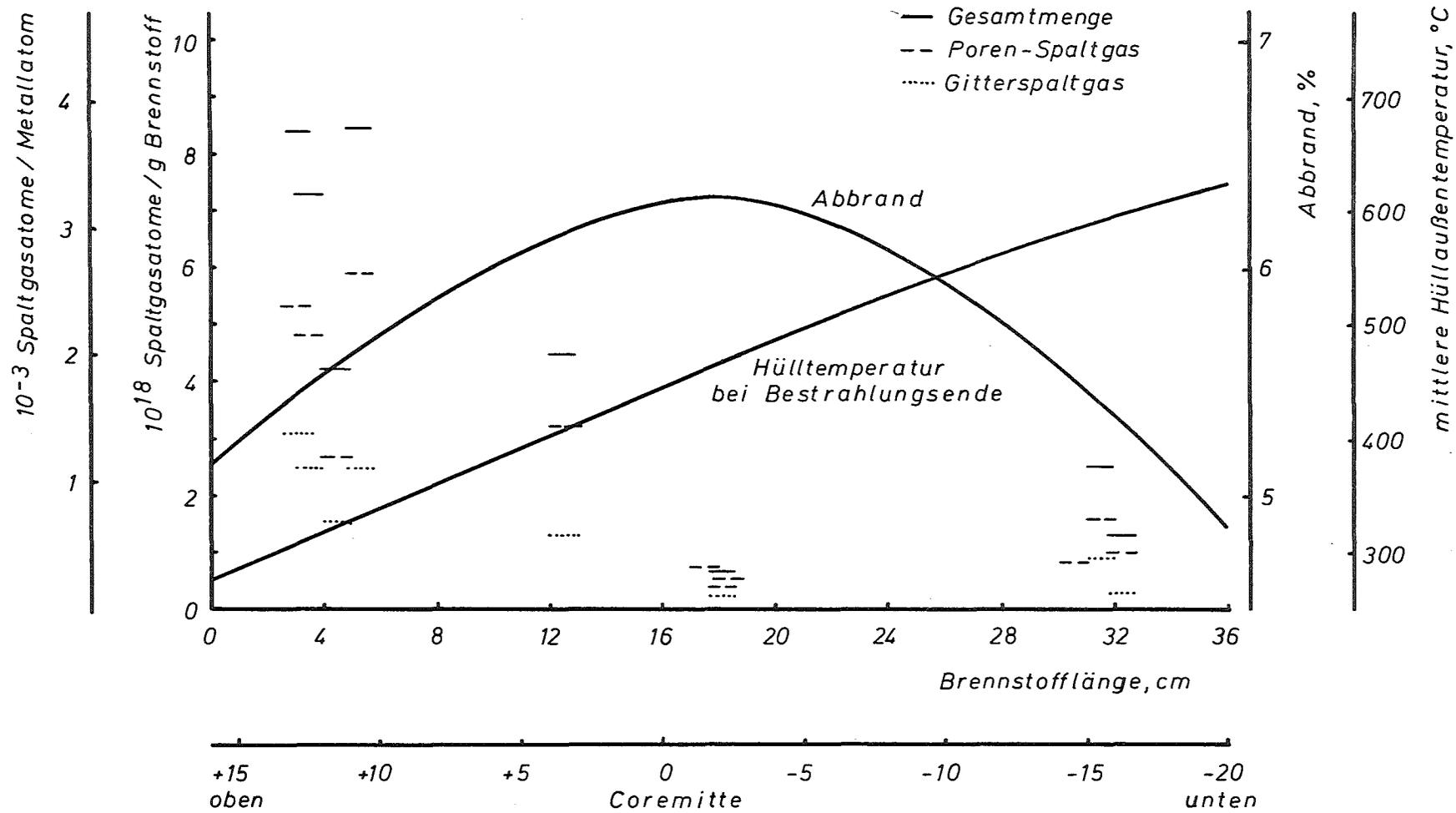


Abb. 2.1: Im Brennstoff gebundene Spaltgase in den DFR 304 - Brennstäben

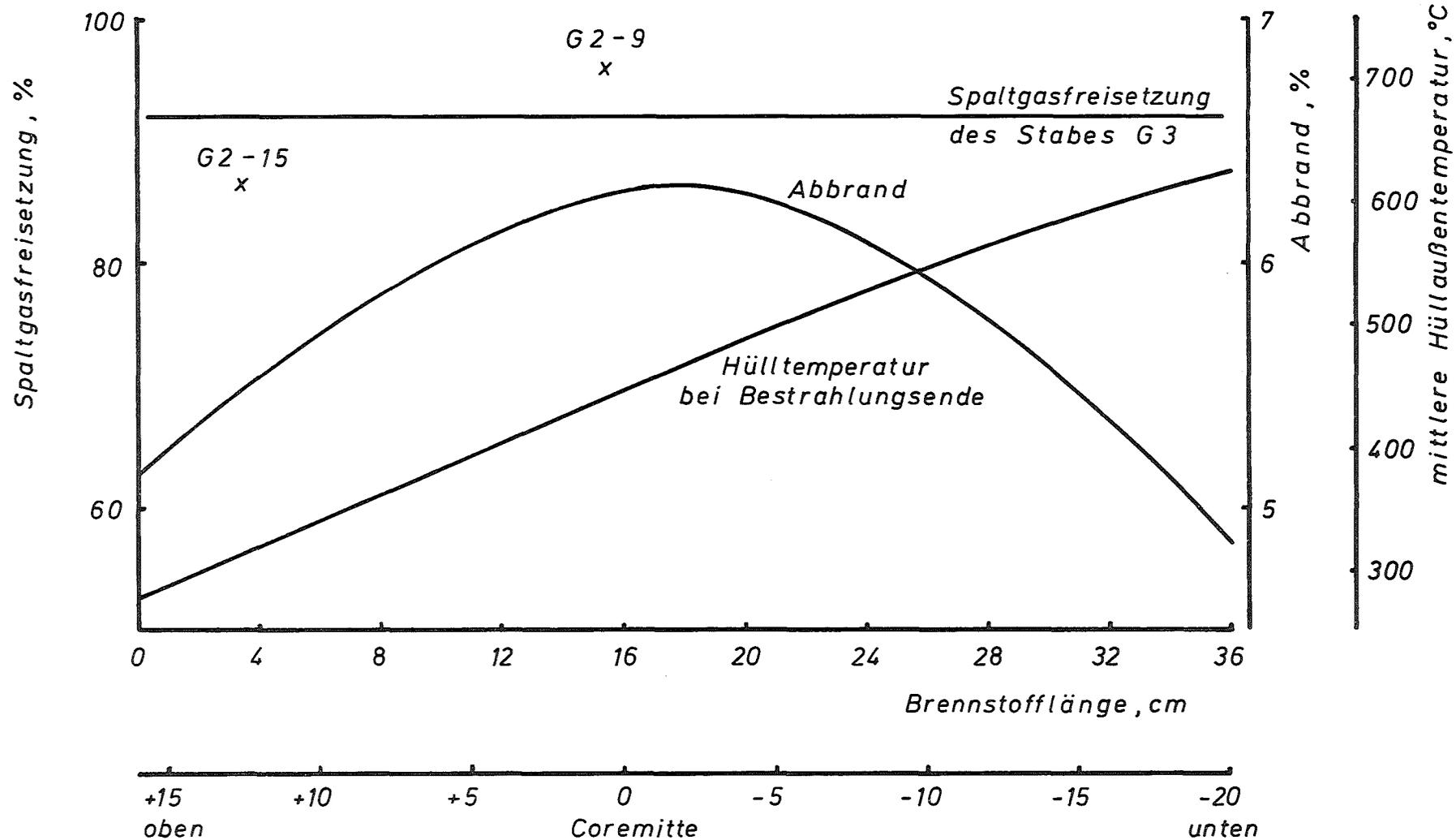


Abb. 2.2: Gemessene und berechnete Spaltgasfreisetzung

3. Quantitative Keramografie

H.Hoffmann, W.Hellriegel

3.1 Einleitung

Die quantitative Keramografie an diesem Bestrahlungsexperiment bestand aus zwei voneinander unabhängigen Untersuchungen: Einmal wurde eine wasserfreie Präparationsmethode, speziell für hochabgebrannte Proben, getestet und zum anderen wurde eine Strukturanalyse an zwei Bestrahlungsproben des Stabes 19b-Trefoil-G2 durchgeführt. Die Strukturanalyse beinhaltet die Ermittlung der radialen Porositäts- und Rissvolumenverteilungen, das Aufstellen einer Leervolumenbilanz (das ist der Vergleich zwischen ursprünglichem und nach der Bestrahlung vorhandenem Leervolumen) und eine thermische Analyse (das ist die Berechnung des Temperaturprofils und die Zuordnung von errechneten Temperaturen und gemessenen Strukturzonradien).

Die Messungen wurden entweder direkt an der Probe (Bestimmung des Zentralkanalradius und der Breite des radialen Spaltes) bzw. an fotografischen Aufnahmen mittels Lineal (Rissvolumenverteilung) und elektronischem Gefügebildanalysator (Porositätsverteilung) durchgeführt.

3.2 Vergleich zwischen wasserfrei und wässrig polierten Brennstoffoberflächen

Hochabgebrannte Bestrahlungsproben enthalten Spaltprodukte, die mit wasserhaltigen Poliermitteln reagieren bzw. sich ganz in Wasser auflösen können. Aus dem Brennstoff herausgelöste Spaltproduktausscheidungen täuschen Poren vor und verfälschen somit die Leervolumenanalyse. Reaktionsprodukte zwischen Brennstoff und Hülle können ebenfalls aufgelöst werden und täuschen dann einen radialen Spalt nach der Bestrahlung vor. Für die quantitative Keramografie hochabgebrannter Brennstoffe wird dadurch eine wasserfreie Poliermethode notwendig.

Als Kriterium für die Oberflächenqualität wird die Porosität und die Reliefbildung angesehen. Die beiden Bestrahlungsproben 19b-Trefoil-G2-9 und G2-15 wurden einmal wasserfrei und zum anderen über das bekannte wässrige Verfahren präpariert:

1. Polieren mit rotierender Scheibe und Diamantpulver ($0,7 \mu\text{m}$) + Dekalin
2. Vibrationspolieren mit $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (Polierzeit 45 min).

Von den so präparierten Schliffen wurden 200fache radiale Fotomontagen angefertigt und diese bezüglich der Porosität ausgewertet. Bei der Methode 1 wurden die Polierzeiten zwischen 15 und 45 Minuten variiert (s. Abb. 3.1). Mit zunehmender Polierzeit nahmen die Porositätswerte stetig ab. Ab ca. 45 min. änderten sich die Werte nicht mehr wesentlich; sie waren mit denen nach Methode 2 gewonnenen vergleichbar (s.hierzu Abb. 3.3).

Für gleiche Polierzeiten (45 min) liefern beide Methoden vergleichbare Porositätsprofile. Kriterium 1 ist somit für das neue Präparationsverfahren erfüllt, da Methode 2 nach [3.1] reale Porositätswerte liefert. Kriterium 2 ist nicht erfüllt: Nach den relativ langen Polierzeiten beim Rotationspolieren zeigten die Probenoberflächen grosse Reliefbildung und erheblichen Randabfall. Versuche mit anderen Poliertüchern führten ebenfalls zu unbefriedigenden Oberflächengüten.

Methode 1 ist für eine quantitative, nicht aber für eine qualitative Keramografie geeignet. Das Polieren auf rotierender Scheibe mit Diamantpulver und Dekalin als Poliermittel ist kein ebenbürtiger Ersatz für das Vibrationspolieren mit Wasser und $Al_2O_3 + CrO_3$ als Poliermittel.

3.3 Strukturanalyse

Das Bestrahlungsexperiment DFR 304 war als "Monitor" für die nachfolgende Bündelbestrahlung DFR-350 gedacht. Die drei Stäbe ("Trefoil") wurden im DFR bis zu einem mittleren Abbrand von etwa 52000 MWd/tMe bestrahlt. Die quantitative Gefügebildauswertung wurde an zwei Stababschnitten des Prüflings 19b-Trefoil-G2 durchgeführt. Die Auslegungs- und Bestrahlungsdaten sind in Tab. 3.1 zusammengestellt und wurden dem Technischen Bericht der Fa. INTERATOM [3.2] entnommen.

Die Leervolumenbilanz, das ist der Vergleich des Leervolumens vor der Bestrahlung mit dem nach der Bestrahlung, lässt, unter Berücksichtigung der Hülschwellung, eine Zunahme des Gesamtleervolumens von weniger als 10% erkennen. Tab. 3.2 enthält die aus den Fertigungsdaten errechneten Leervolumina (Poren- und Spalt-Volumen) vor der Bestrahlung nebst denen nach der Bestrahlung: Das Spalt- und Zentralkanalvolumen wurde an den Proben direkt gemessen, die Werte für das Poren- und Rissvolumen wur-

den aus den gemessenen Profilen durch volumetrische Mittelung erhalten. Ausserdem sind die um die Hüllaufweitung verminderten Werte des Gesamtleervolumens nach der Bestrahlung angegeben. Die geringen Abweichungen gegenüber den Werten vor der Bestrahlung deuten auf vernachlässigbare axiale Materialtransporte hin. Dadurch ist ein Vergleich der gemessenen Leervolumenverteilungen mit über SATURN-1a [3.3] errechneten sinnvoll, da in dem Brennstabverhaltens-Code nur radiale Materialverlagerungen berücksichtigt sind.

Die Abb. 3.2 und 3.3 enthalten die gemessenen und die mit SATURN-1a errechneten Porositätsverteilungen. In der Aussenzone sind die Messwerte einer radialen Fotomontage (zur Erhaltung der Feinstruktur) und im Bereich der Stengelkornzone die Messwerte zweier Bildmontagen aufgetragen.

Die errechneten Kurven wurden mit $h = 0.6 \text{ W/cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ und den Materialdaten für $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ und den Werkstoff 1.4988 erhalten. Ein Anpassen an das Experiment konnte nicht durchgeführt werden, da die Feinstruktur den systematischen Porositätsabfall von der kälteren Aussenzone zur Zone mit gerichtetem Kornwachstum überdeckt. Es wurden die Eingabedaten früherer Rechnungen [3.4] übernommen.

Die theoretischen Kurven wurden unter Zugrundelegung folgender Modelle erzielt:

- a) Reine Porenwanderung
- b) Reine Porenwanderung plus Spaltgasschwellung
- c) Reine Porenwanderung plus Spaltgasschwellung plus Hüllaufweitung.

Es wurde noch zwischen hoher und niedriger Gasschwellrate unterschieden. Die hohen Werte sind extrapolierte Messwerte von Chubb et al. [3.5], die niedrigen sind um den Faktor 10 willkürlich erniedrigte Werte. Die hohen Schwellraten verursachen ein Aufblähen der inneren Brennstoffringe und beim Abschneiden des innersten treten geringe Materialverluste auf. Diese Kurven liefern nur den Porositätsanstieg zum Zentralkanal mit hinreichender Genauigkeit, nicht aber die Grösse des Zentralkanalradius. Letzterer ist aus den Kurven mit niedriger Gasschwellrate zu entnehmen. Eine weitere Unsicherheit entspringt der Berechnung des Restspaltes. Infolge Spaltgasschwellung liegt der Brennstoff an der Hülle an und

beim Abkühlen wird ein sehr kleiner Restspalt ($\Delta < 15\mu\text{m}$), der von der Bestrahlungsgeschichte und den internen Programmgenauigkeiten abhängt, errechnet. Berücksichtigt man diese Unsicherheiten und die unterschiedlichen Porositätsverteilungen im Experiment und der Theorie, so lässt sich der Zentralkanalradius relativ genau verifizieren.

Die Rissvolumenverteilungen (s. Abb. 3.4 und 3.5), aus programmtechnischen Gründen nur mit niedrigen Gasschwellraten berechenbar, geben die gemessenen Verläufe und die Absolutwerte recht gut wieder.

Mit den in Abb. 3.6 aufgetragenen berechneten Temperaturprofilen am Ende der Bestrahlung, lassen sich den gemessenen Strukturzonradien (Zentralkanal = ZK; grosse bzw. kleine Stengelkornzone = gr. bzw. kl. Stengelk., Rekristallisationszone = Rekrist.) die entsprechenden Temperaturwerte zuordnen (s. hierzu auch Tab. 3.3).

3.4 Diskussion der Ergebnisse

Bei der Analyse kurzzeit- und mittellangbestrahlter Prüflinge ($10 \text{ min} < t < 3300 \text{ h}$) konnten bisher folgende Mechanismen, die Leervolumen verlagern, separiert und diskutiert werden [3.6 und 3.1]:

- Rissbildung, das ist die Umwandlung des radialen Spaltvolumens in Rissvolumen
- Rissausheilung, das ist die Umwandlung von Rissvolumen in Porenvolumen und, nach dem Transport zum thermischen Zentrum, in Zentralkanalvolumen
- Wanderung der Fertigungsporen
- Bildung und Wanderung von Spaltgasblasen
- Spaltgasschwellung der heissen Brennstoffzone; diese verursacht
 - a) eine lokale Porositätszunahme im Bereich der Stengelkornzone
 - b) die Verlagerung des Brennstoffes in Richtung Hülle und somit eine Verkleinerung des Spalt- und eine Vergrößerung des Zentralkanalvolumens
- Verminderung der Randporosität ($\phi > 1 \mu\text{m}$)
 - a) durch Nachsintern des Brennstoffes (thermischer Effekt)

- b) durch strahlungsinduziertes Sintern (Stoss-Prozess)
- c) durch Kriechen des schwellenden Brennstoffes in die Poren
- d) durch Auflösen der Sinterporen infolge Dispersion von Leerstellen ohne Verdichtung

- Axiale Materialtransporte im Bereich des Zentralkanals.

Bei den langzeitbestrahlten Experimenten DFR-304 und DFR-350 ($t = 5350$ h) kommen zwei weitere Phänomene hinzu:

- Zunahme des Hüllinnenradius infolge Hüllschwellung. Bei anliegendem Brennstoff verursacht die Radiusvergrößerung eine Zunahme des Zentralkanalradius
- Umwandlung tangentialen Rissvolumens in Porenvolumen. Dieser Effekt ist bei Abbränden $> 3 - 4\%$ festzustellen. Bei haftendem Brennstoff und thermischer Zyklisierung bilden sich beim Abkühlen in der "kälteren" Brennstoffzone tangentielle Risse aus, die sich bei nachfolgender thermischer Ausdehnung nicht voll schliessen und während der Bestrahlung durch Bildung von Poren ausheilen können.

Das letztgenannte Phänomen ist sehr gut in den beiden Übersichtsaufnahmen zu erkennen. Die Abb. 3.7 und 3.8, mit dem eingeblendeten Porositätsprofil im jeweils vermessenen Brennstoffsegment zeigen in der Aussenzone konzentrische Porositätsanhäufungen und teilweise verschwundene keilförmige Risse. Erstere werden durch Ausheilen tangentialer Risse gedeutet, wobei als Rissausheilmechanismus Diffusion von Leerstellen angenommen wird.

In älteren amerikanischen Arbeiten [3.7] wird angenommen, dass die Ursache für das Verschwinden der Aussenrisse das Schwellen des Brennstoffes ist. Bei Zutreffen dieser Annahme musste die Schwellung der äusseren Brennstoffzone infolge Einlagerung "kondensierter" Spaltprodukte schon nach 3-5% Abbrand (Voraussetzung hierfür sind Rissvolumina der gleichen Grösse, Volumenschwellraten von 1%/Abbrand und eine fehlende Verfügbarkeit der übrigen Porosität für den schwellenden Brennstoff infolge niedriger Kontaktdrücke (< 25 at) zwischen schwellendem Brennstoff und der Hülle [3.8]) zu einem totalen Schliessen dieser Risse geführt haben. Dies trifft jedoch nicht zu; es wird vielmehr angenommen, dass das Schliessen der radialen Risse ebenfalls an das Auftreten und Ausheilen tangentialer Risse gebunden ist. Das Ausheilen der radialen und tangentialen Risse stellt damit ein diffusionsgesteuerter Vorgang dar.

Zur Untermauerung dieser Rissausheiltheorie wurden aus dem umfangreichen Bildmaterial weitere sehr typische Bilder ausgewählt. Abb. 3.9 zeigt einen Längsschliff des Stabes G2. Die Porositätsanhäufungen finden sich in verschiedenen Abständen von der Hülle, dies entspricht einem regellosen Aufreißen beim thermischen Zyklieren. Die keilförmigen Aussenrisse wirken z.T. als Trennlinien zwischen den einzelnen Brennelementsegmenten. Die Abb. 3.10 zeigt Brennstoffaussenbereiche mit z.T. ausgeheilten radialen und tangentialen Rissen. Von den ursprünglich vorhandenen Rissen sind noch Reste übrig, die in eine Kette grosser und kleiner Poren (das sind durch Leerstellendiffusion umgewandelte Risse) münden. In Bereichen hoher Temperatur können diese konzentrischen Porositätsanhäufungen geschlossen zum thermischen Zentrum wandern (s. Abb. 3.11) und dadurch ein Leerfegen des Brennstoffes vom gebildeten Spaltgas verursachen.

Die Abb. 3.2 und 3.3 zeigen nur im Bereich der Stengelkornzone Übereinstimmung zwischen errechneter und gemessener Porositätsverteilung. Im Bereich der Aussenzone macht die durch das Ausheilen der tangentialen Risse hervorgerufene Feinstruktur die Übereinstimmung zunichte. Auch deuten die Minima der Treppenkurve in diesem Bereich auf eine Porositätsverminderung hin, für die, wie oben angeführt, vier Prozesse in Frage kommen: Es ist ein thermisches, wie auch ein bestrahlungsbedingtes Nachsintern (Porenschrumpfung durch Dispersion von Leerstellen infolge Spaltfragmentstösse und Diffusion der Leerstellen zur Brennstoffoberfläche) möglich. Ein Kriechen des schwellenden Brennstoffes in die Poren hinein ist nicht sehr wahrscheinlich. Die Porositätsverminderung, d.h. genauer die Verminderung des Volumens der Poren mit Durchmessern $> 1 \mu\text{m}$, kann auch bei den vorliegenden niedrigen Randtemperaturen eine bestrahlungsbedingte Dispersion von Leerstellen im Gitter ohne Verdichtung sein. Die Porositätsumwandlung (messbare Poren mit $\varnothing > 1 \mu\text{m}$ in Punkt- bzw. Cluster-Defekte) lässt sich mit dem Gefügebildanalysator nicht nachweisen; hierzu sind gezielte Dichtemessungen notwendig.

Die strichpunktierte waagerechte Linie ($P = 3$ bzw. 4%) stellt somit die bestrahlungsbedingte Endporosität bei fehlender zyklischer Bestrahlungsgeschichte dar. Bei thermischer Zyklierung überlagern sich dieser Linie die konzentrischen Porositätsanhäufungen R_1 bis R_4 .

Unter der Annahme, dass sich das gesamte tangentiale Rissvolumen in messbares Porenvolumen ($\varnothing > 1 \mu\text{m}$) umgewandelt hat, lässt sich die heisse Rissbreite vor der Umwandlung abschätzen. Es wurden Werte zwischen 1 und 12 μm abgeschätzt, wobei die mittlere Rissbreite bei ca. 5 μm liegt. In Abb.3.4 sind 2 errechnete Rissvolumen-Profile eingezeichnet; die Absolutwerte lassen eine deutliche Abhängigkeit von dem Brennstoffaussenradius erkennen. Die Berücksichtigung der Hüllaufweitung infolge Hüllschwellung lässt den Brennstoff ca. 30 μm weiter nach aussen schwellen, welches zu einem deutlich höheren Rissvolumen führt. Kleine Abweichungen in der Aussenzone gegenüber dem exp. Verlauf sind auf die beginnende Ausheilung der keilförmigen Aussenrisse zurückzuführen. In Abb.3.5 wurde keine Hüllaufweitung (ca. 10 μm) berücksichtigt, da diese Verlagerung innerhalb der allgemeinen Messunsicherheit liegt.

Der Radius ($r_a - R$) [r_a = Brennstoffaussenradius, R = Länge der keilförmigen Risse], der den Übergang keilförmige Aussenrisse-Abkühlungsrisse angibt, ist gegeben durch den Schnittpunkt der Tangenten an die beiden errechneten Kurvenäste. Dieser Radius erweist sich als mit dem Stengelkornradius identisch. Die zugeordneten Temperaturen (s. Abb. 3.4 und 3.5 sowie Tab. 3.3), zwischen 1680 und 1760^oC variierend, stellen ein Kriterium für die hier durchgeführte Analyse dar. Erweisen sich diese Temperaturen z.B. als zu hoch, welches eindeutig nur an Experimenten mit Zentraltemperaturmessung geprüft werden kann, so müssen geeignetere Wärmeübergangszahlen für den Kontakt zwischen Brennstoff und Hülle gewählt und die Porenwanderungsgeschwindigkeit entsprechend korrigiert werden.

3.5 Schlussfolgerungen

Für hochabgebrannte Brennstoffe ist ein wasserfreies Präparieren der Bestrahlungsproben notwendig. Das Rotationspolieren mit Diamantpulver und Dekalin erfüllt nicht alle an dieses Verfahren gestellte Anforderungen. Es liefert wohl "reale" Porositäten aber grosse Reliefbildung auf den Probenoberflächen.

Bei kurzzeitig und mittellang bestrahlten Brennstababschnitten führten die Modellvorstellungen, wie Wanderung der Fertigungsporen und der gebildeten Spaltgasblasen, Rissbildung und Rissausheilung zu guten bzw. brauchbaren Übereinstimmungen zum Experiment. Bei den langzeitbestrahl-

ten traten neue Effekte auf, die durch das Hüllschwollen (Vergrößerung des Gesamtleervolumens im Brennstababschnitt) und das Haften des Brennstoffes an der Hülle (Ausbildung tangentialer Risse bzw. konzentrischer Porositätsanhäufungen in der Brennstoffaussenzone) verursacht wurden. Diese beiden Effekte konnten separiert und quantitativ abgeschätzt werden.

Literatur

- [3.1] H.Hoffmann
Analyse der Leervolumenverteilung in Oxid-Brennstäben hoher
Stableistung
KFK 1863, Sept. 1973
- [3.2] P.Dünner, Ch. Heyne
Bestrahlungsexperiment DFR-304; Stabspezifikation, Bestrahlungs-
ablauf und Ergebnisse der Nachuntersuchungen
Interner Bericht der Fa. INTERATOM
- [3.3] H.Kämpf, H.Elbel, F.Depisch
Das Rechenprogramm SATURN-1a für Brennstäbe
KFK 1575, 1972
- [3.4] W.Dienst, K.Ehrlich, O.Götzmann, H.Hoffmann, H.Kleykamp,
L.Schäfer, B.Schulz, H.Zimmermann
UO₂-PuO₂-Brennstabbündel-Bestrahlung Mol 7 A. Auswertung der
Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten Brennstäben
KFK 1736, Juni 1973
- [3.5] W.Chubb, R.F.Hilbert, V.W.Storhok, D.L.Keller
Fission Gas Swelling of Refractory Nuclear Fuels
Mat. Sci.Eng. 9 (1972) 293
- [3.6] H.Hoffmann
Analyse der Leervolumenverteilung in oxidischem Kernbrennstoff
während der Bestrahlung
Reaktortagung Karlsruhe 1973, Tagungsband S.405-408
- [3.7] J.A. Christensen
Structure Evolution in an Oxide Fuel Pin
WHAN-SA-79 (1970)
- [3.8] D.Brucklacher, W.Dienst
Experimental Results concerning the Mechanical Interaction
between Oxide Fuel and Cladding
IAEA-Symp. on Fuel and Fuel Elements for Fast Reactors,
Brüssels, July 1973
IAEA/SM-173/11-31

Tabelle 3.1: Auslegungs- und Bestrahlungsdaten der Prüflingsabschnitte G 2-9 und G 2-15

Eingabewert	19b-Trefoil G 2-9	19b-Trefoil G 2-15
r_B (mm)	2,6975	2,6975
r_{Hi} (mm)	2,76	2,76
r_{Hi}^* (mm)	2,7895	2,771
r_{Ha} (mm)	3,1525	3,1525
r_{Ha}^* (mm)	3,1705	3,1570
P	0,108	0,108
ρ_{th} (g/cm ³)	11,04	11,04
χ (W/cm)	495	425
T_{Ha} (°C)	415	290
ϕ (n/cm ² sec) [E > 0,1 MeV]	$2 \cdot 10^{15}$	$1,6 \cdot 10^{15}$

* Radien nach der Bestrahlung

Bestrahlungszeit: 5350 h

Tabelle 3.2: Leervolumenbilanz der Stababschnitte 19b-Trefoil-G2-15 und 19b-Trefoil-G2-9
(gültig für eine Probenhöhe von 1 mm)

Stababschnitt	Leervolumen vor der Bestrahlung (mm ³)			Leervolumen nach der Bestrahlung (mm ³)			
	diametrales Spaltvolumen	Porenvolumen	Gesamtvolumen	diametrales Spaltvolumen	Zentralkanalvolumen	Poren- und Rißvolumen	Gesamtvolumen
19b-Trefoil-G2-9	1,1	2,46	3,56	0,280	1,91	1,595	3,86
19b-Trefoil-G2-15	1,1	2,46	3,56	0,795	0,785	2,25	3,83

Gesamtleervolumen nach der Bestrahlung 3,35 mm³ (19 b - Trefoil - G 2 - 9)
(vermindert um die Hüllaufweitung) 3,64 mm³ (19 b - Trefoil - G 2 - 15)

Tabelle 3.3: Strukturzonenradien und zugeordnete Temperaturen

Strukturzonen	Radius (mm)		Zugeordnete Temp. (°C)	
	G 2 - 9	G 2 - 15	G 2 - 9	G 2 - 15
Zentralkanal	0,78	0,5	2460	2120
Stengelkorn				
gross	1,9	1,4	2000	1920
klein	2,2	1,7	1720	1740
Rekristallisation	2,55	2,2	1290	1300
Brennstoffrand	3,17	3,16	935	740

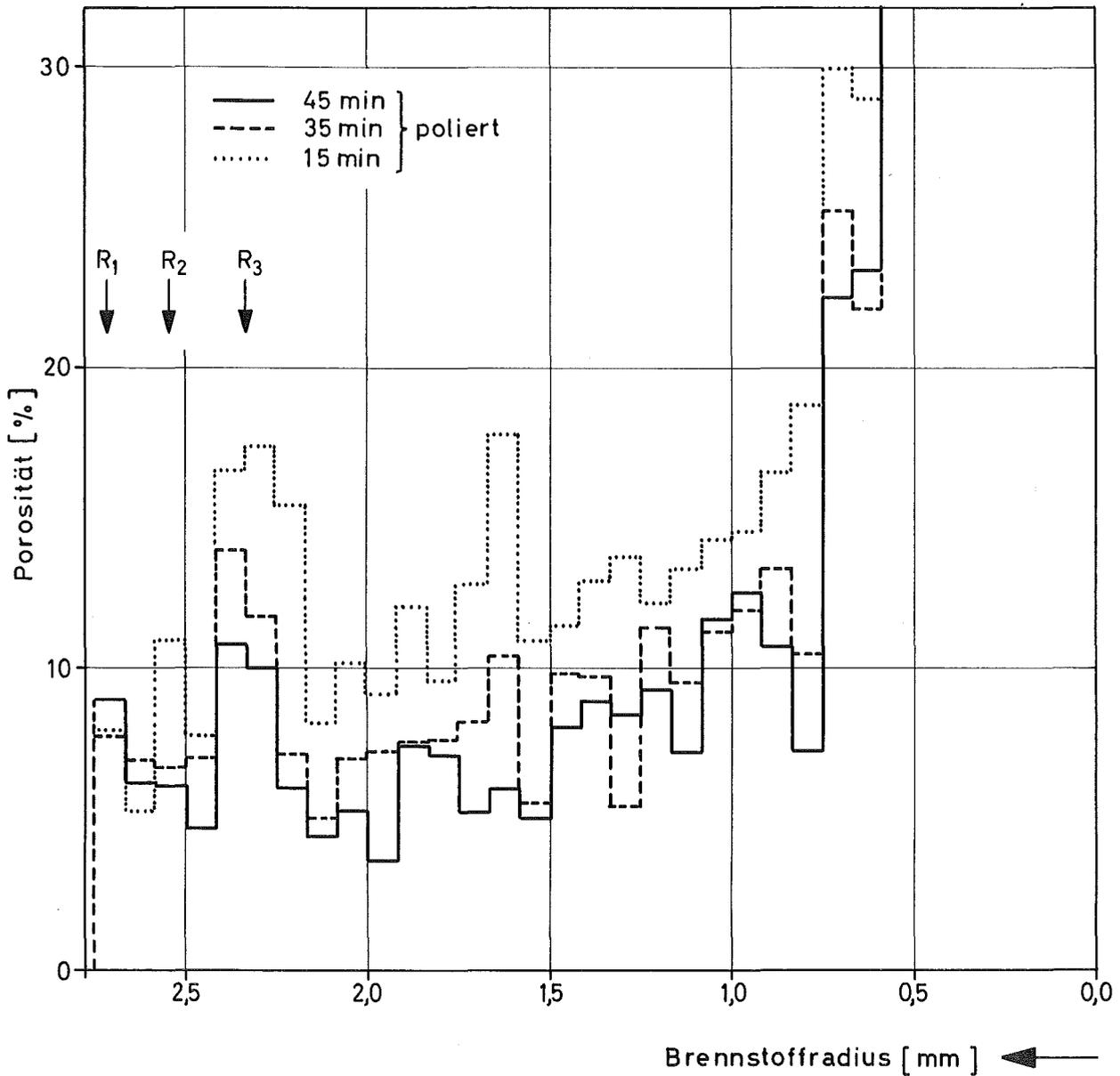


Abb.3.1: Radiale Porositätsverteilungen des Prüflings - abschnittes 19b - Trefoil - G2 - 15 als Funktion der Polierzeit (rotationspoliert mit Diamantpaste und Dekalin)

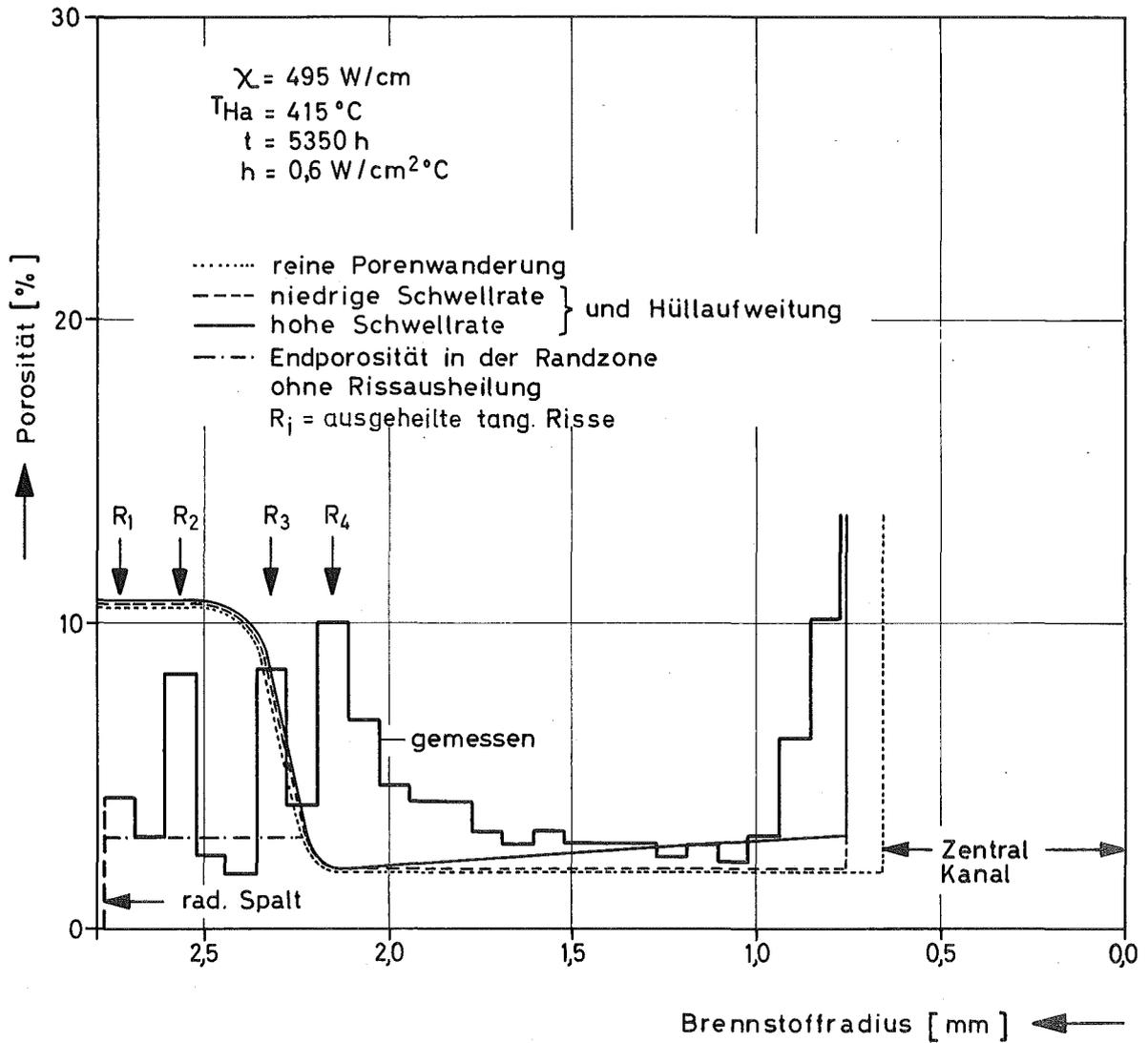


Abb.3.2: Radiale Porositätsverteilung des Prüflingsabschnittes 19b-Trefoil-G2-9

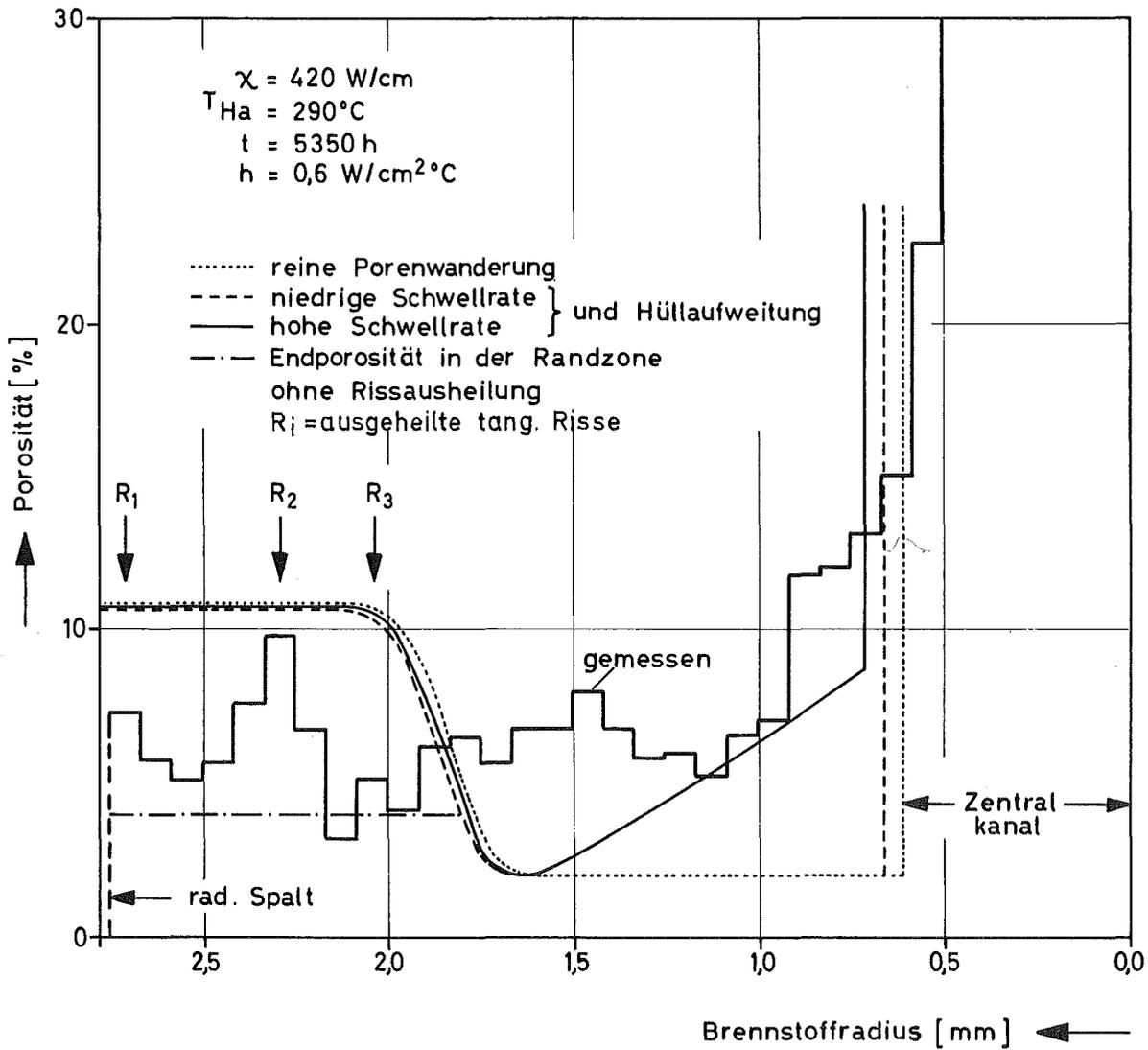
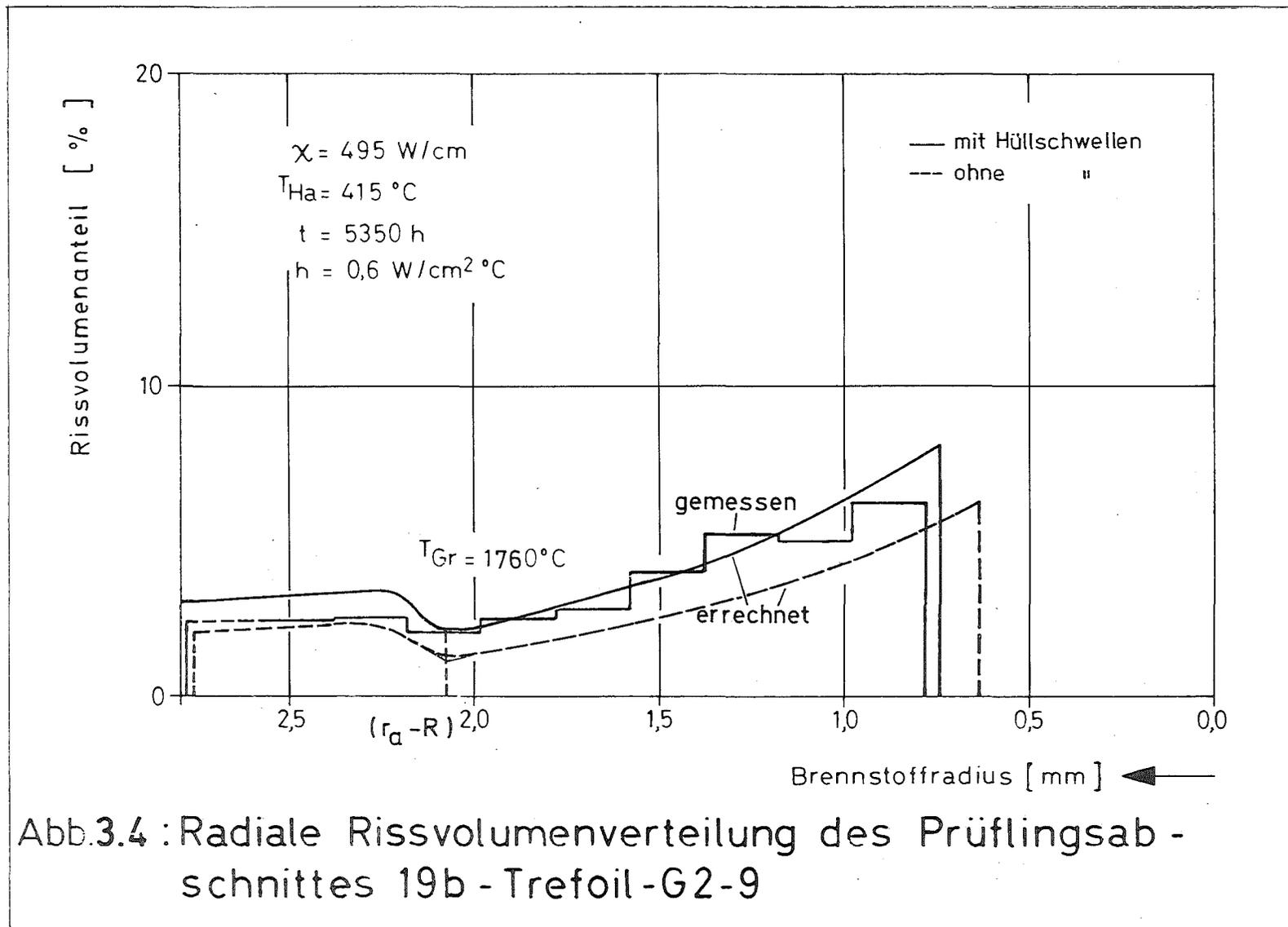
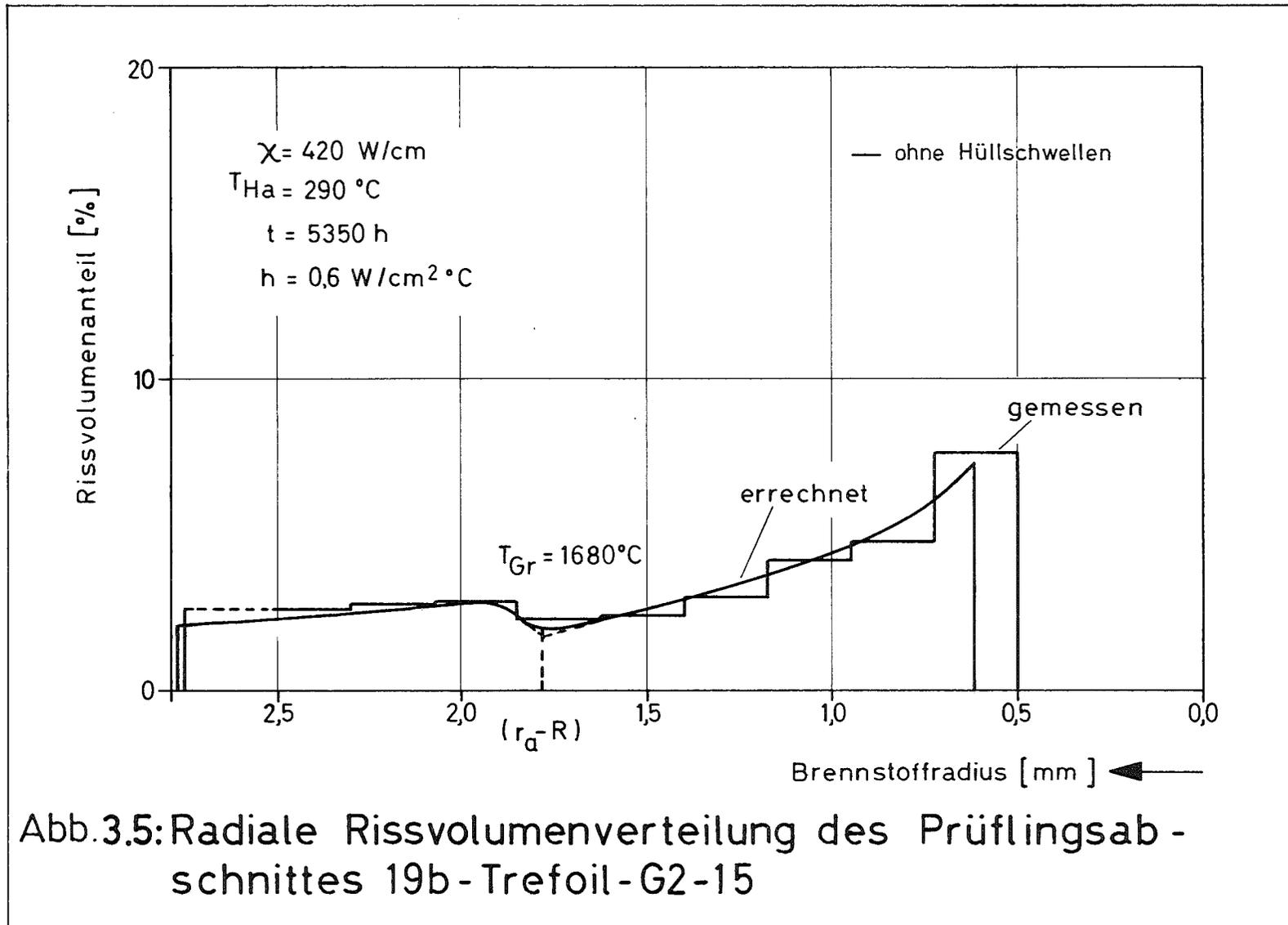


Abb.3.3. Radiale Porositätsverteilung des Prüflingsabschnittes 19b-Trefoil-G2-15





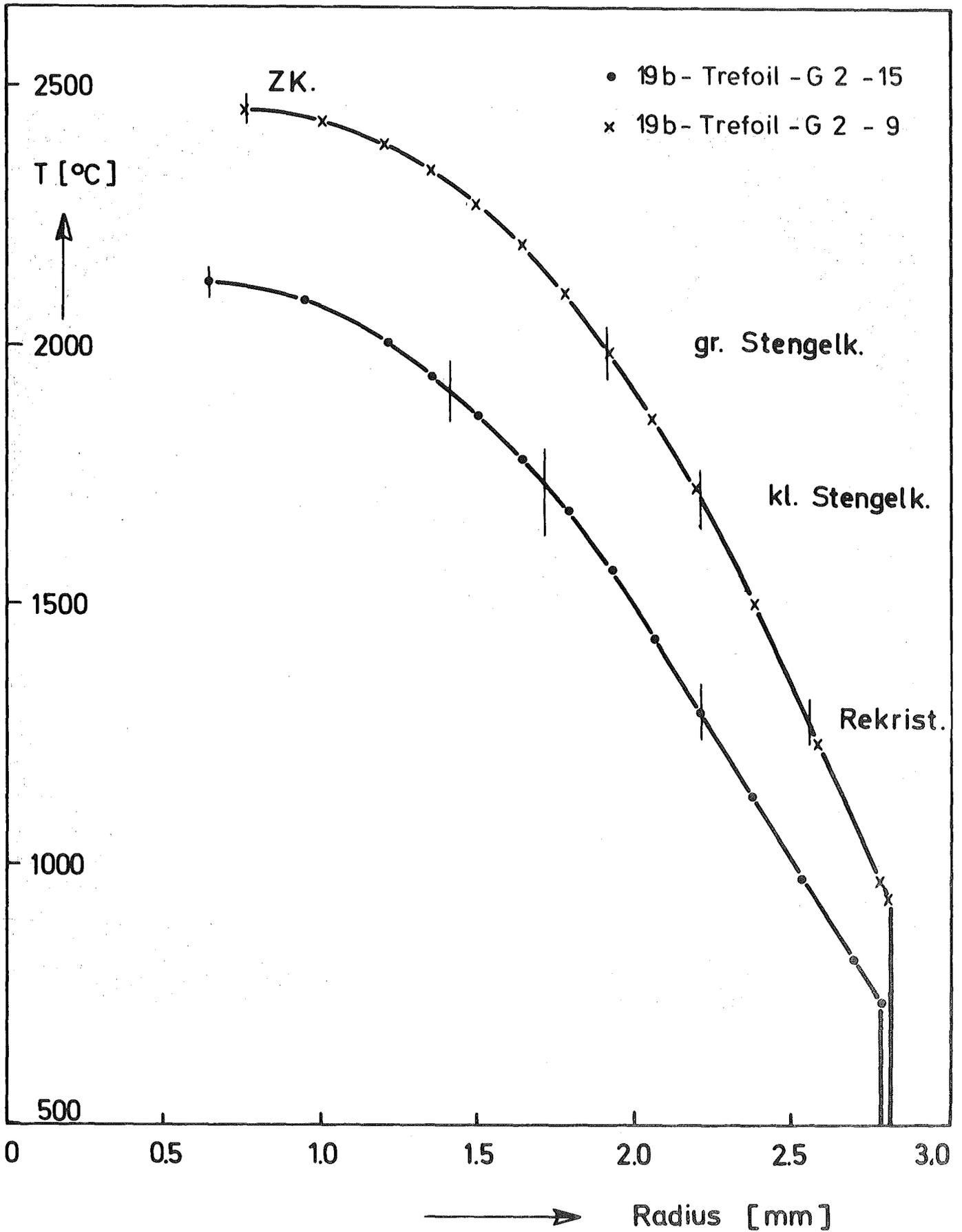


Abb. 3.6 Berechnete Temperaturprofile und Strukturzonenradien der Brennstababschnitte am Ende der Bestrahlung

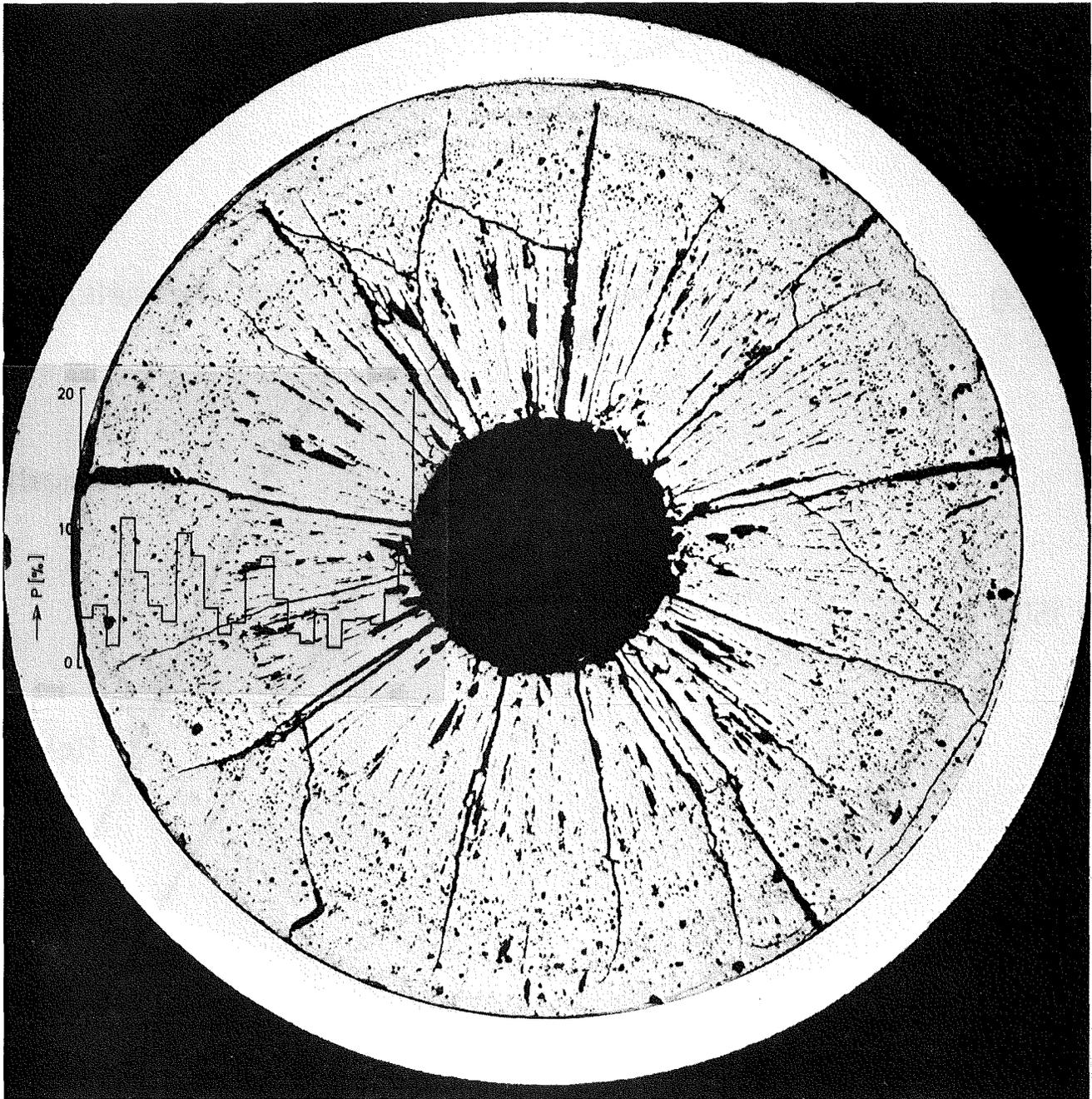


Abb. 3.7 Übersichtsaufnahme des Prüflingsabschnittes
19b-Trefoil-G2-9 mit eingeblendetem
Porositätsprofil ($P_0 = 10,8 \%$)

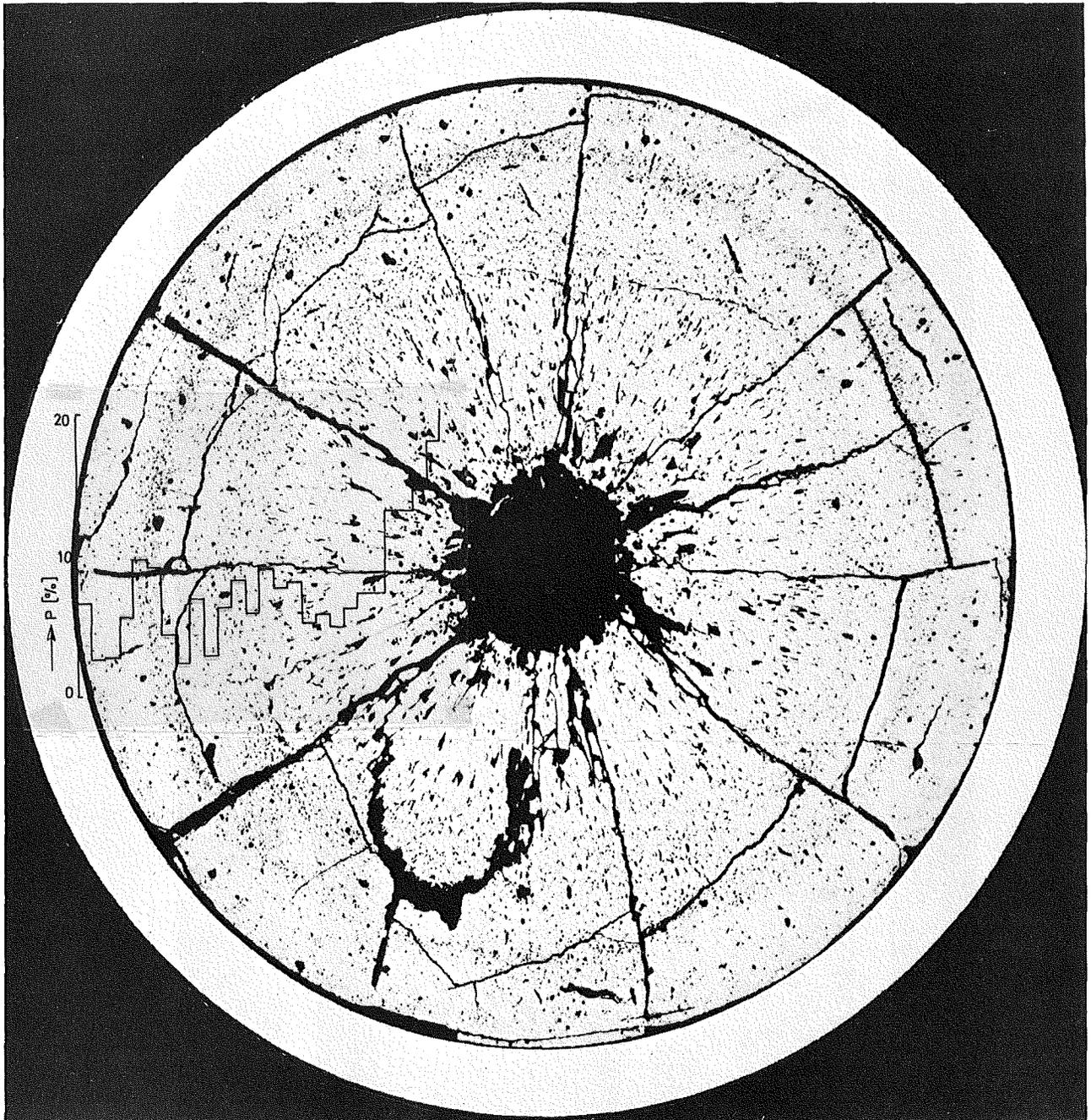


Abb. 3.8 Übersichtsaufnahme des Prüflingsabschnittes 19b-Trefoil-G2-15 mit eingeblendetem Porositätsprofil ($P_0 = 10,8 \text{ ‰}$)

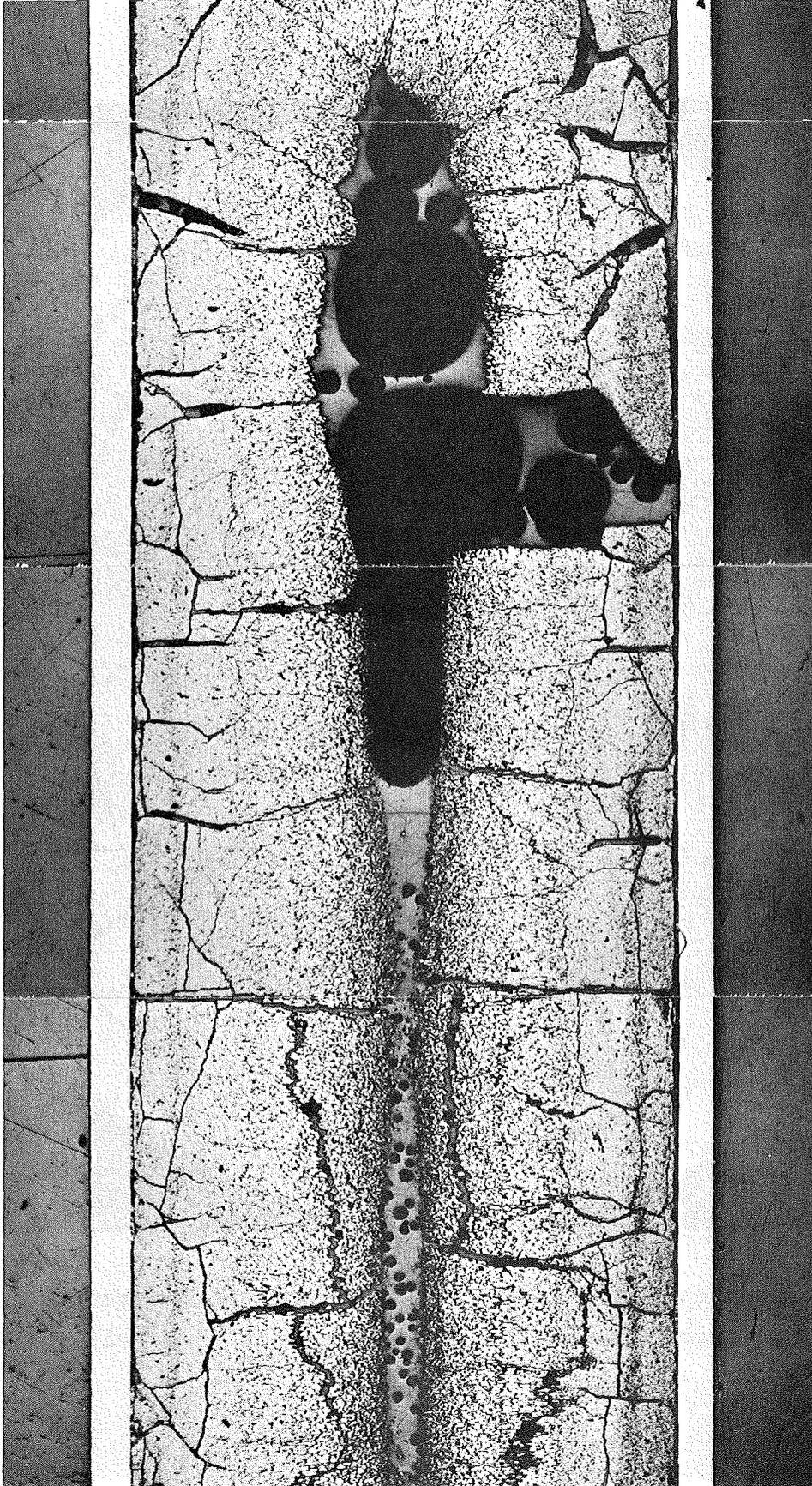
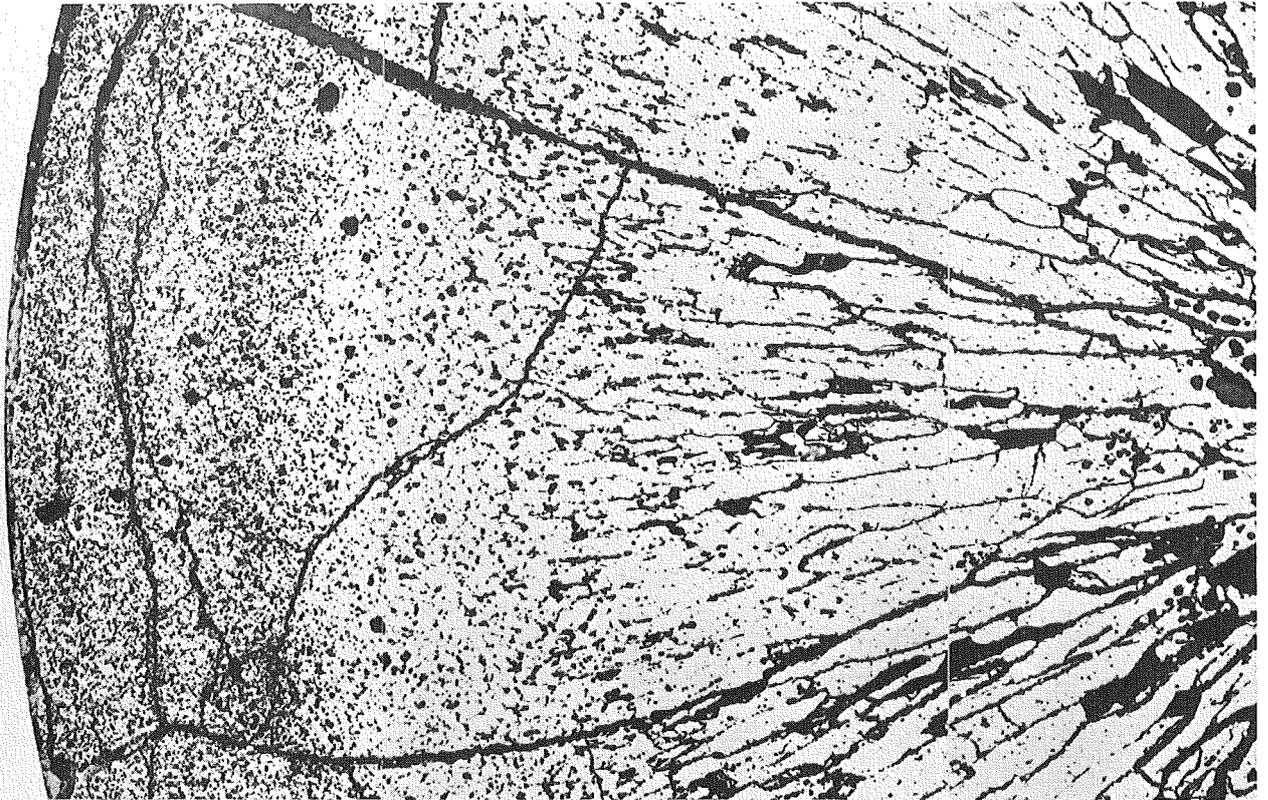
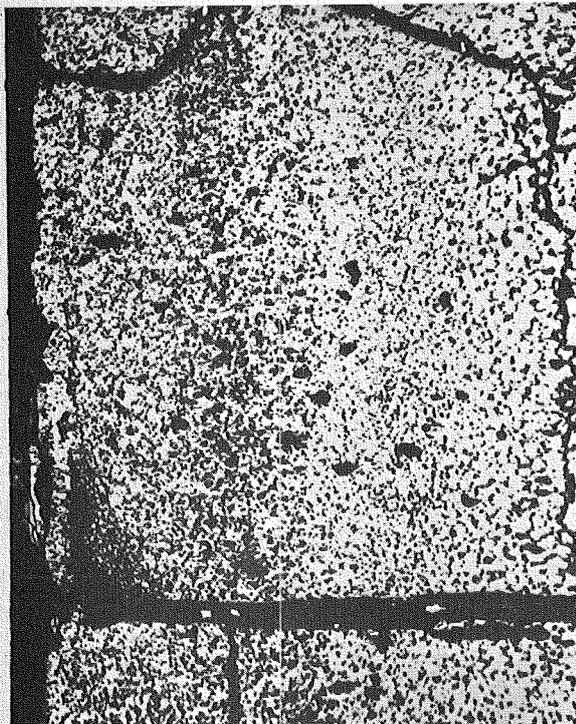


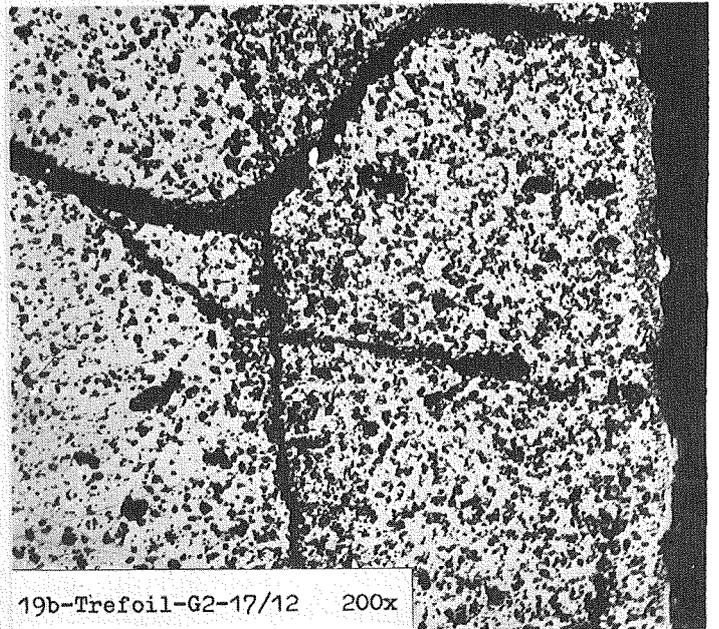
Abb. 3.9 Porositätsanhäufungen in der Randzone (Längsschliff Nr. 19b-Trefoil-G2-17/3)



19b-Trefoil - G2 - 13/6



19 b - Trefoil - G 2 - 17 / 11

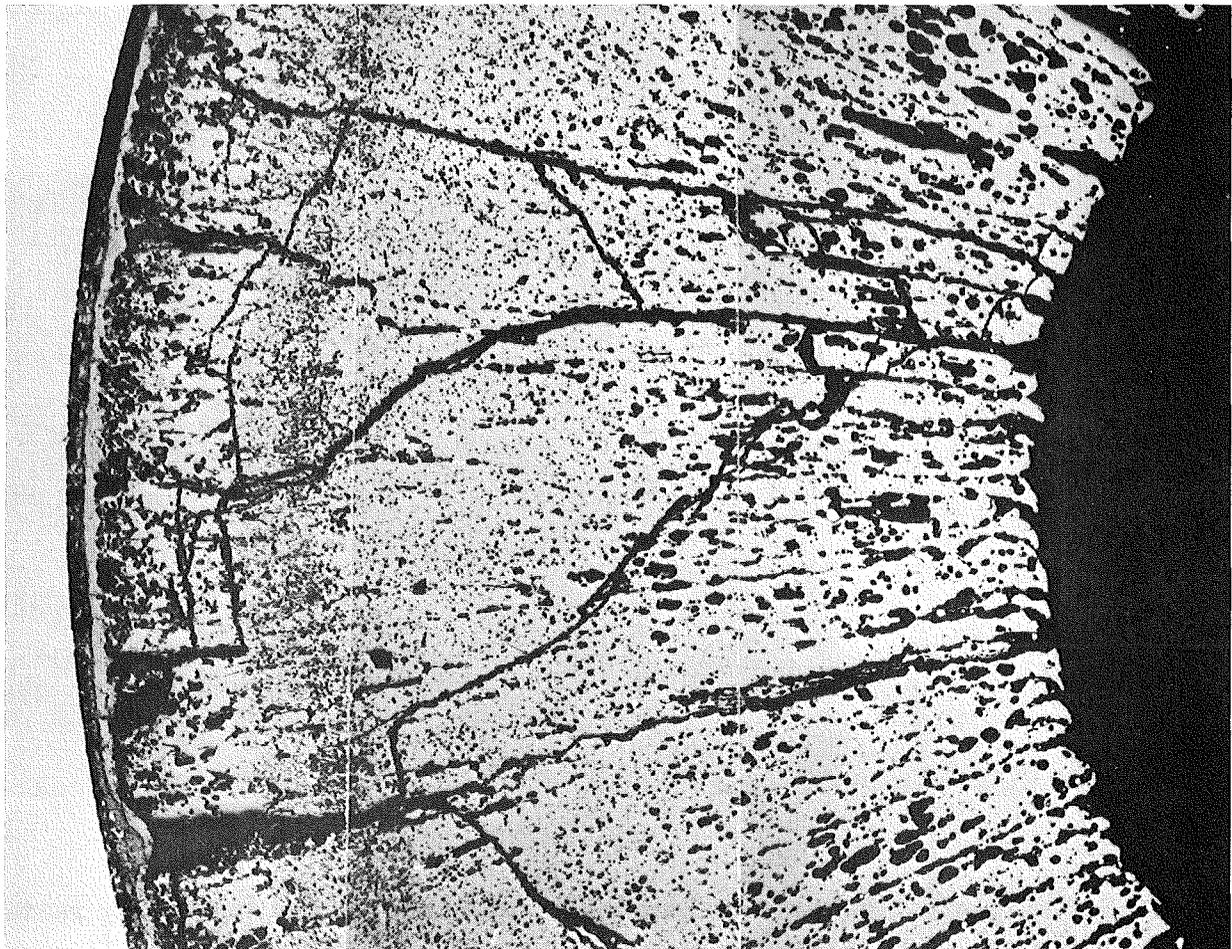


19b-Trefoil-G2-17/12 200x

Abb. 3.10 Porositätsanhäufungen verursacht durch Ausheilung radialer und tangentialer Risse in der Brennstoffaußenzone



19 b - DFR 350 - G40 - 7/9



19 b - DFR 350 - G57 - 7/6

Abb. 3.11 Zum thermischen Zentrum wandernde konzentrische Porositätsanhäufungen

4. Mikrosondenuntersuchungen

H. Kleykamp



4.1 Einleitung

Das im Dounreay Fast Reactor durchgeführte Bestrahlungsexperiment DFR 304, das in der Auslegung des Trefoils mit den drei Brennstäben G 1, G 2 und G 3 hinsichtlich Zusammensetzung und Geometrie sowie im Betriebsverhalten prototypisch für Schnellbrüter-Brennstäbe ist, hat für die Nachbestrahlungsuntersuchungen mit der abgeschirmten Cameca-Mikrosonde MS 46 insofern eine grosse Bedeutung, als erstmals mit schnellen Neutronen bestrahltes Material zur Untersuchung gelangte, dessen Ergebnisse nicht durch den Einfluss der Neutronenflussabsenkung gemindert sind und echte Vergleiche zu den Messungen ausländischer Forschungszentren zulassen. Durch ausführliche frühere Untersuchungen an thermisch und epithermisch bestrahltem Mischoxid [4.1 - 4.3] konnte aber die Anzahl der Proben eingengt werden, zumal das Experiment DFR 304 nur als Monitor zur Stabbündel-Bestrahlung DFR 350 aufzufassen ist, deren Nachuntersuchung hieran anschliessend erfolgen wird.

Aus den drei Stäben wurden vier Proben ausgewählt, die aufgrund der Gefügaufnahmen sowie der α - und β - γ -Autoradiographien für alle drei Stäbe charakteristische Erscheinungen aufwiesen. Die Auswahl beschränkte sich bei der limitierten Probenzahl im wesentlichen auf einen Stab, damit aufgrund der Proben aus verschiedenen Schnittebenen Aussagen über das axiale Verhalten der Stäbe gewonnen werden konnten. In Tab.4.1 sind die untersuchten Proben und deren Dosisleistung angegeben, die sich auf die reine γ -Strahlung in einem Abstand von 30 cm bezieht. In Tab.4.2 sind die wichtigsten Auslegungs- und Bestrahlungsdaten zusammengestellt; sie sind ausführlich in [4.4, 4.5] beschrieben.

Tab. 4.1: Ausgewählte Proben für die Mikrosondenuntersuchungen

Stab	Probe	Position ^{+))} (mm)	γ -Dosisleistung (mrem/h)	Probendicke (mm)
G 1	1 ⁺⁺⁾	88	200	2,5
G 2	3	106	1100	2,7
G 2	9	283	1000	2,7
G 2	15	403	1300	2,7

^{+))} Abstand vom unteren Stabende

⁺⁺⁾ In einen Querschliff umgebetteter Längsschliff

Tab. 4.2: Die wichtigsten Auslegungs- und Bestrahlungsdaten

Brennstoffdaten der Mischoxid-Tabletten

Zusammensetzung	20,1% Pu, 79,9% U
Anreicherung	92,7% U-235/U-gesamt
Ausgangsstöchiometrie	O/M = 1,993 bis 1,997
Verunreinigungen (ppm)	Al 50, C 50, Cr 150, Fe 600, Ni 200, Si 100
Tablettendichte	89,2 ± 0,2% th.D.
Tablettendurchmesser	5,395 ± 0,010 mm
Radiale Spaltbreite	62 µm
Hüllmaterial	1.4988
Wandstärke	0,39 mm

Brutstoffdaten der UO₂-Tabletten

Zusammensetzung	U-nat
Ausgangsstöchiometrie	O/U = 2,005 bis 2,015

Bestrahlungsdaten

Probe	G1/1	G2/3	G2/9	G2/15
Max. Stableistung (W/cm)	430	450	510	410
Max. Hüllinnentemp. (°C)	690	670	490	320
Abbrand (%)	5,0	5,3	6,0	5,3
Bestrahlungszeit	27.6.1967-26.11.1969 (222 Tage Vollast)			
Totale Neutronendosis	4,4 · 10 ²² n/cm ²			

Die Aufgaben erstreckten sich auf die Uran- und Plutonium-Verteilung im Brennstoff, die Zusammensetzung und radiale Verteilung der im Zentralkanal, Brennstoff und Spalt ausgeschiedenen Spaltproduktphasen, die Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle und die Aussenkorrosion mit dem Na-K-Kühlmittel. Die experimentelle Durchführung der

Mikrosondenuntersuchungen wurde in [4.1, 4.3] beschrieben.

4.2 Uran-Plutonium-Verteilung im Brennstoff

Die in [4.3] diskutierte Parameterabhängigkeit der Uran-Plutonium-Entmischung beschränkt sich auch in diesem Bestrahlungsexperiment auf die Stableistung und somit auf den Temperaturgradienten. In den α -Autoradiographien der drei untersuchten Querschliffe (Abb. 4.4, 4.10, 4.13) wird eine Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal beobachtet. Konzentrationsunterschiede in verschiedenen Proben sowie geringe Plutonium-Konzentrationen lassen sich jedoch aus α -Autoradiographien nicht ableiten [4.6]. Andererseits können geringe Konzentrationsunterschiede zu stark bewertet werden: Dem zweiten Ring im kalten Bereich der Säulenkristallzone der Probe G 2/9 (Abb.4.10) liegt z.B. eine Zunahme der Plutonium-Konzentration von nur 1% PuO₂ gegenüber der Umgebung von etwa 17,5% PuO₂ zugrunde.

Da der Brennstoff während des Betriebes offensichtlich an der Hülle angelegen, also kein einseitiger Heisspalt bestanden hat, und die Lage des Zentralkanals konzentrisch ist, wurde keine azimutale Abhängigkeit der radialen Uran- und Plutonium-Konzentration in den verschiedenen Schnittebenen wie im Bestrahlungsexperiment Mol 7A [4.3] beobachtet. In den Abb. 4.4, 4.10 und 4.13 wurden deshalb nur die radialen Konzentrationsprofile dargestellt. Die Ergebnisse an den drei Proben -Anreicherung an Plutonium am Zentralkanal (Tab. 4.3)- bestätigen die out-of-pile Untersuchungen [4.7] sowie die in [4.8] diskutierten in-pile Erscheinungen.

Tab. 4.3: Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal (ZK)

Probe	PuO ₂ (%) am ZK	PuO ₂ (%) über den Radius gemittelt
G 2-3	22	18
G 2-9	21	17
G 2-15	21	17

Die Plutonium-Maxima und -Minima sind nicht so stark ausgeprägt, wie in den früher untersuchten Bestrahlungsexperimenten FR 2-4a [4.1, 4.2]

und Mol 7A [4.3]. Der Grund könnte in einer niedrigeren Zentralkanaltemperatur oder in einer geringeren Endstöchiometrie des Bestrahlungsexperiments DFR 304 liegen, was auf die Vermutung einer geringeren Ausgangsstöchiometrie als der spezifizierten hinausliefe. Das bedeutet: Die Ausgangsstöchiometrie des Bestrahlungsexperiments Mol 7A müsste höher sein, als im Bericht [4.10] angegeben ist.

Die höchste Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal wird in der Probe G 2/3 beobachtet, die sich am unteren heissen Ende in der Nähe des Übergangs zur Brutstoffzone befindet. Dieser Effekt kann auch in diesem Bestrahlungsexperiment durch das höhere O/M-Verhältnis in der Brutstoffzone gegenüber der Brennstoffzone erklärt werden [4.3].

Tab. 4.4: Radiale Abhängigkeit der Uran- und Plutonium-Konzentration in Probe G 2/9

relat. Radius r/r_0	ZK ⁺)	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
UO ₂ (%)	75	76	79	79	78	76	75
PuO ₂ (%)	21	20	18	18	18	17	16
UO ₂ +PuO ₂ (%)	95	96	97	97	96	93	91

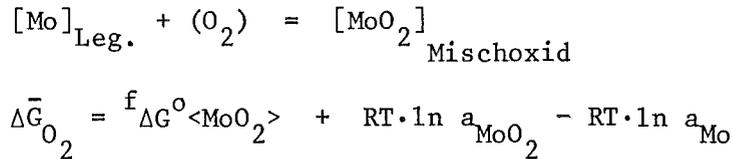
⁺) Konzentration am Zentralkanal

In Tab. 4.4 ist die radiale Abhängigkeit der Uran- und Plutonium-Konzentration tabellarisch dargestellt. Aus der Summe von UO₂ und PuO₂ erkennt man, dass die Differenz zu 100% im Aussenbereich offensichtlich ansteigt, was auf einen höheren Anteil an gelösten Spaltprodukten in diesem Bereich zurückzuführen ist.

4.3 Im Brennstoff gelöste Spaltprodukte

Im Brennstoff sind die Oxide der Metalle der Seltenen Erden, des Zirkons, des Strontiums und in geringem Masse des Molybdäns löslich. Konstitutionsuntersuchungen in den Systemen U-Mo-O und U-Pu-Mo-O liegen jedoch nicht vor, so dass keine Angaben über die Grenzlöslichkeit von MoO₂ und deren Temperaturabhängigkeit gemacht werden können.

Molybdän wird neuerlich als Redox-Indikator zur Bestimmung der radialen Abhängigkeit des Sauerstoffpotentials des Mischoxids in Erwägung gezogen; hierbei wird den thermodynamischen Berechnungen die Verteilung des Molybdäns in den metallischen Ausscheidungen (s.Kap. 4.4) und in der Matrix und die Pufferwirkung während der abbrandbedingten Oxydation des Brennstoffs gemäss den Gleichungen



zugrunde gelegt [4.12]. Wenn die Aktivität des MoO_2 im Mischoxid und des Molybdäns in der Legierung bekannt sind, lässt sich mit der freien Bildungsenthalpie von MoO_2 und bekanntem Temperaturprofil die partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs und somit die Stöchiometrie des Mischoxids als Funktion des Radius angeben. Die Schwierigkeit liegt in der Bestimmung der Aktivitäten a_{MoO_2} und a_{Mo} . Die Annahme eines regulären Lösungsmodells, wie es Johnson et al. [4.12] in ihren Rechnungen zugrunde legen, ist sicher nicht richtig. Eigene experimentelle Untersuchungen [4.13] haben gezeigt, dass die Mo-Aktivität im binären System Molybdän-Ruthenium bei 1100 K sogar in der kubisch raumzentrierten Phase bis auf Werte von 0,06 absinkt, in der hexagonalen Phase, die im abgebrannten Brennstoff beobachtet wird, also noch niedriger ist. Eine Berechnung der partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs mit zuverlässigen Daten für die Mo-Aktivität und das Temperaturprofil ist im Augenblick noch verfrüht.

Als experimenteller Beitrag zu diesem Fragenkomplex wurde in der Probe G 2/9 die radiale Konzentrationsabhängigkeit des in der Mischoxid-Matrix gelösten Molybdäns durch Punktanalyse und Vergleich mit einem metallischen Molybdänstandard gemessen (Abb.4.11). Die Übereinstimmung mit [4.12] ist ausgezeichnet. Es ist anzunehmen, dass die Werte unterhalb der Grenzlöslichkeit von MoO_2 in $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ liegen. Thermodynamische Untersuchungen im System U-Mo-O oder U-Pu-Mo-O liegen nicht vor. Es ist fraglich, ob für eine Abschätzung der MoO_2 -Aktivität ein reguläres Lösungsmodell zugrunde gelegt werden darf. Die Klärung dieser Frage wäre zur Berechnung des Sauerstoffprofils von grosser Wichtigkeit.

4.4 Spaltproduktausscheidungen im Brennstoff

Die Spaltproduktausscheidungen, die teilweise zusammen mit Brennstoff- und Hüllmaterialkomponenten auftreten, sind in [4.3, 4.11] hinsichtlich ihrer Komponenten und des Bereichs ihres bevorzugten Auftretens klassifiziert worden. Diese Ergebnisse wurden durch die Untersuchungen am Bestrahlungsexperiment DFR 304 bestätigt.

Die Analyse der im Brennstoff ausgeschiedenen metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Phasen bildete weiterhin den Schwerpunkt im Hinblick auf zwei für die O/M-Verteilung bedeutende Fragen:

- radiale Konzentrationsabhängigkeit der Elemente Mo, Tc, Ru, Rh und Pd in diesen Phasen,
- radiale Abhängigkeit der Ausscheidungsdichte der Phasen im Brennstoff.

Die Punktanalyse in den einzelnen Ausscheidungen gibt über die radiale Konzentrationsabhängigkeit der Komponenten Auskunft. Während die Mo-Konzentration bei 0,4 des Brennstoffradius r_0 mit 31% ein leichtes Minimum besitzt und die Tc-Konzentration mit 14% nahezu konstant ist, verschieben sich die Maxima der drei Platin-Metalle (Ru bis 40%, Rh bis 16%, Pd bis 18%) mit zunehmendem Dampfdruck der Komponenten in Richtung des äusseren Brennstoffbereichs. Die Konzentration der Elemente und deren radiale Konzentrationsabhängigkeit sind mit Sicherheit von der lokalen Stöchiometrie des Brennstoffs abhängig; die geringen experimentellen Ergebnisse erlauben jedoch noch keine quantitative Deutung. Eine Schlussfolgerung lässt dieses Ergebnis jedoch zu: Wie die geringe Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal spricht auch die hohe Molybdän-Konzentration in den metallischen Ausscheidungen gegen die Ausgangsstöchiometrie von 1,993 bis 1,997; diese müsste etwas niedriger liegen.

Durch Abrastern von 100x200 μm grossen Bereichen mit der 100 μm -Kante in Richtung des Radius und Aufsummieren von elementspezifischen Röntgenimpulsen wurde die radiale Konzentrationsabhängigkeit des gesamten im Brennstoff gelösten und ausgeschiedenen Molybdäns sowie des Rutheniums bestimmt (Abb. 4.9 und 4.15). In beiden Schnittebenen (Bereich maximaler Hülltemperatur, Probe G 2/3; oberer kalter Bereich, Probe G 2/15) ist bei beiden Elementen ein deutliches Konzentrationsmaximum zwischen

0,4 und 0,6 des Brennstoffradius r_0 erkennbar, was mit der erhöhten Ausscheidungsdichte der metallischen Phasen in den Gefügaufnahmen übereinstimmt. In den β - γ -Autoradiographien der beiden Proben G 2/3 und G 2/15 (Abb. 4.9 und 4.15) wird ein heller Ring im inneren 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 sowie Cs-Ba-137, Ce-Pr-Nd-144 und Sr-Y-Zr-90 hinweist. Die Helligkeitsverteilung in den β - γ -Autoradiographien stimmt mit dem Konzentrationsverlauf des Rutheniums ungefähr überein, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Mikrosonde das gesamte Ruthenium, die β - γ -Autoradiographie nur die Ru-Isotope 103 und 106 erfasst. Die Mo- und Ru-Intensitätsmaxima sind nicht kongruent; das Maximum des Molybdäns ist trotz seines geringen Dampfdrucks stärker in Richtung der Brennstoffoberfläche verschoben, so dass anzunehmen ist, dass der Mo-Transport über die Gasphase zumindest teilweise in Form seines Oxids erfolgt ist.

In den β - γ -Autoradiographien erkennt man ferner in der Nähe der Brennstoffoberfläche eine weitere leichte Zunahme der Aktivität, die mit einer Zunahme der mit der Mikrosonde gemessenen Ruthenium-Konzentration im Einklang steht.

Der helle Ring in der β - γ -Autoradiographie (Abb. 4.9) deutet auf eine erhöhte Konzentration der Elemente Cäsium und Barium im Spalt hin, die mit der Mikrosonde nachgewiesen wurden (s. Kap. 4.5).

Die auffälligste Erscheinung in den Gefügaufnahmen ist die Anwesenheit von Materie im unteren heißen Teil des Zentralkanals in Stab G 1, die sich auch in den radialen Rissen der Stengelkristallzone fortsetzt (Abb. 4.1). Mit der Mikrosonde konnten in der erstarrten Zentralkanalschmelze mindestens vier Phasen identifiziert werden (Abb. 4.2): Helle dendritische Ausscheidungen, die nur Spaltstoff (Uran-Plutonium-Oxid) mit einem höheren Pu/U-Verhältnis als im Brennstoff enthalten; die "Matrix", in der zwei Phasen unterschieden werden können, eine hellgraue und eine dunkelgraue. In beiden Fällen handelt es sich um Ba-Mo-Nb-V-Oxide verschiedener Zusammensetzung, die weiterhin geringe Mengen Uran und Plutonium enthalten. Seltene Erden konnten nicht nachgewiesen wer-

den. In der "Matrix" sind ferner die wohlbekannteren metallischen Phasen eingelagert, die Technetium, Ruthenium und Rhodium, geringe Mengen Molybdän, aber kein Palladium enthalten. Für thermodynamische Abschätzungen ist die Tatsache von Bedeutung, dass die metallischen und oxydischen Molybdän-Phasen benachbart sind, also die Molybdän-Aktivitäten in beiden Phasen gleich sein müssen. Eine quantitative Analyse der grauen Phasen konnte nicht durchgeführt werden, weil Sauerstoff mit der Mikrosonde nicht bestimmbar ist. Die Messungen der relativen Intensitäten lässt aber die Zusammensetzung Ba_6MO_6 mit $M = V, Nb, Mo, U, Pu$ als möglich erscheinen (Tab. 4.5). Die beiden Phasen unterscheiden sich durch den Pu-Gehalt bzw. V-Nb-Mo-Gehalt.

Tab. 4.5: Relative Intensität der Komponenten in den grauen Phasen am unteren Ende des Zentralkanals von Stab G 1

Phase	Ba	V	Nb	Mo	U	Pu	O
hellgrau	40	3	6	4	1	2	nicht
dunkelgrau	46	2	2	2	1	4	} gemessen

Die maximale Hüllinnentemperatur am unteren Ende des Brennstabes ist mit $690^{\circ}C$ wesentlich höher als in den bisher untersuchten Brennstäben der Bestrahlungsexperimente FR 2-4a und Mol 7A [4.2, 4.3]. Aus den Mikrosondenuntersuchungen des Hüllangriffs (s.Kap. 4.6) ergibt sich eine vollkommen Nb- und V-freie Angriffszone, die durch Herausoxydation der Carbid-Ausscheidungen entstanden ist. Diese Elemente bilden stabile, niedrig schmelzende Oxide, die mit BaO und dem Brennstoff Eutektika bilden. Die Konzentration der Elemente der im Zentralkanal entstandenen Phasen war für eine eindeutige Mikrosondenanalyse ausreichend. Ungeklärt bleibt der Transportmechanismus der Phasen in den Zentralkanal.

4.5 Spaltproduktphasen im Spalt

Bei einem starken Korngrenzenangriff oder einer flächenhaften Hüllmaterialauflockerung, die nur bei einer Hülltemperatur oberhalb $550^{\circ}C$ beobachtet werden, entstehen an der Brennstoffoberfläche vermutlich durch Transport über die Gasphase [4.3] metallische Fe-Ni-Pd-

Phasen mit einem Ni-Gehalt bis zu 25%, der höher als im unbeschädigten Hüllmaterial ist (Abb. 4.5 und 4.6). Auf der hülnnahen Seite des Spaltes bilden sich keramische Phasen aus Cs-Chromat und Cs-Molybdat, die sich offensichtlich im flüssigen Zustand befanden und zum unteren heissen Ende des Stabes abgelaufen sind. Diese Phasen wurden bei Nachuntersuchungen des Bestrahlungsexperiments Mol 7A ebenfalls beobachtet [4.3], jedoch nicht in so hoher lokaler Konzentration, weil das heisse Ende des Stabes oben lag und sich die Phase durch die Schwerkraft über eine grössere Länge verteilen konnte. Ba-Molybdate wurden ebenfalls im Spalt beobachtet, jedoch nicht unmittelbar an der Hülloberfläche. Die Untersuchungen der Elemente Tellur und Jod führen zu dem Schluss, dass Tellur vorwiegend Telluride mit Cäsium und Palladium bildet, die auch in den Korngrenzen beobachtet werden, während Jod nur im Spalt hauptsächlich als Barium-Jodid, in geringerer Masse als Cäsium-Jodid nachgewiesen wurde (Abb. 4.5).

Im kälteren Bereich des Stabes bei einer Hülltemperatur unterhalb 550°C tritt der Korngrenzenangriff zurück, es bilden sich im Spalt und im Brennstoff Cs-Uranat-Plutonat-Molybdat sowie Cs- und Pd-Telluride und Ba-Jodide (Abb. 4.12 und 4.14). Tellur tritt in den kälteren Bereichen des Stabes auch frei auf, es hat im Gefügebild ein helles, kristallisiertes Aussehen.

Am oberen kalten Ende des Brennstabes wird Cäsium im Spalt und im Brennstoff (bevorzugt in radialen Rissen) bis zu $500\ \mu\text{m}$ von der Brennstoffoberfläche entfernt als Cs-Uranat-Plutonat angetroffen (Abb. 4.14).

4.6 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) unterer Übergang Brennstoff-Brutstoffzone,
- b) Brennstoffzone oberhalb 550°C ,
- c) Brennstoffzone unterhalb 550°C .

Der Korngrenzenangriff ist am unteren Übergang des Brennstoffs zum Brutstoff am stärksten ausgeprägt und beträgt bis zu 110 μm . Wie in [4.3] dargelegt ist, baut sich im Zentralkanal ein mit steigendem O/(U+Pu)-Verhältnis 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 550°C oberhalb des Übergangs Brennstoff-Brutstoff überwiegt der Korngrenzenangriff mit einer Tiefe bis zu 80 μm , wobei die Schichtstruktur des Hüllangriffs und der Spaltproduktphasen ebenfalls zu Tage tritt. An der Grenze zum Brennstoff werden kleine Fe-Ni-Ausscheidungen und eine Fe-Ni-Schicht beobachtet, der sich eine chromreiche oxidische Schicht anschliesst. Am Übergang zum eigentlichen Korngrenzenangriff werden lokal begrenzt Einschlüsse aus Cäsium-Chromat, -Molybdat und -Manganat beobachtet. Die angegriffene Hüllmaterialschiicht ist an Vanadin und Niob verarmt (Abb. 4.3).

Der Korngrenzenangriff der Hülle wurde näher untersucht. In Abb. 4.7 ist die Flächenverteilung der wichtigsten Elemente in der Umgebung von zwei etwa 2 bis 3 μm breiten Korngrenzen durch röntgenspezifische Rasterbilder angegeben. In Abb. 4.8 sind die entsprechenden Konzentrationsprofile in der im elektronenoptischen Bild der Abb.4.7 angegebenen Profilrichtung dargestellt. In den Korngrenzen tritt eine starke Verarmung an Eisen und Nickel auf. Palladium scheint bevorzugt mit Nickel an der Oberfläche der Körner zu reagieren. Hier wird eine Chrom-Verarmung festgestellt. In der Mitte der Korngrenzen werden Cs-Tellurid und -Chromat beobachtet, in den Korngrenzenspitzen und an der Hülloberfläche tritt zusätzlich Cs-Molybdat auf.

Im kälteren Bereich der Stäbe tritt der Korngrenzenangriff der Hülle zurück und beträgt höchstens einige μm . Die flüchtigen Spaltprodukte

verbleiben im Spalt oder an der Brennstoffoberfläche, Cäsium als Uranat-Plutonat, Tellur als Plutonium-(Oxid)-Tellurid, Jod als Cäsium-Barium-Jodid (Abb. 4.12). Einzelheiten sind im Abschnitt 4.5 beschrieben.

4.7 Aussenkorrosion der Hülle durch das Kühlmittel

Mikrosondenuntersuchungen zur Aussenkorrosion wurden an Probe 3 des Stabes G 2 durchgeführt. Die Konzentrationsprofile der Elemente Fe, Ni, Cr, Mo, Mn, Na und K liessen keine Anreicherung einer Komponente und keine Reaktionsschichtbildung an der Oberfläche erkennen.

In der Zeit zwischen der Schliffherstellung für allgemeine Nachuntersuchungen und der nochmaligen Präparation für die Mikrosondenanalyse wurden in der Hülle und an deren äusserer Oberfläche einiger Proben ein starker Korrosionsangriff und Lochfrass beobachtet, die auf Rückstände von Salzsäure zurückzuführen sind, die zu Beginn der allgemeinen Nachuntersuchungen mit den Proben in Berührung gekommen sein muss. Mit der Mikrosonde konnte in den Korngrenzen und den aufgelockerten Bereichen eindeutig Chlor nachgewiesen werden. Die Salzsäure ist demnach für diesen Angriff verantwortlich.

Literatur

- [4.1] H.Huber, H.Kleykamp
KFK 1324 (1972)
- [4.2] W.Dienst, O.Götzmann, H.Kleykamp, G.Ondracek, B.Schulz,
H.Zimmermann
KFK 1727 (1973)
- [4.3] W.Dienst, K.Ehrlich, O.Götzmann, H.Hoffmann, H.Kleykamp,
L.Schäfer, B.Schulz, H.Zimmermann
KFK 1736 (1973)
- [4.4] P.Dünner, C.Heyne
Interatom, unveröffentlichter Bericht (1972)
- [4.5] K.Kummerer, D.Geithoff
KFK 1814 (1973), im Druck
- [4.6] H.Kleykamp, H.-D.Gottschalg, G.Halm, H.Späte, in
KFK 1273/2 (1973)

- [4.7] M.Bober, C.Sari, G.Schumacher
J.Nucl.Mat. 39 (1971) 265
- [4.8] M.Bober, G.Schumacher, D.Geithoff
J.Nucl.Mat. 47 (1973) 187
- [4.9] D.Freund, T.Dippel, D.Geithoff, P.Weimar
KFK 1523 (1973)
- [4.10] K.Kummerer, D.Geithoff, P.Weimar
KFK 1522 (1972)
- [4.11] H.Kleykamp
IAEA-Panel 463, Paper P/8, Wien, 1972
- [4.12] I.Johnson, C.E. Johnsen, C.E.Crouthamel, C.A.Seils
J.Nucl.Mat. 48 (1973) 21
- [4.13] J.I.Franco, H.Kleykamp
unveröffentlicht

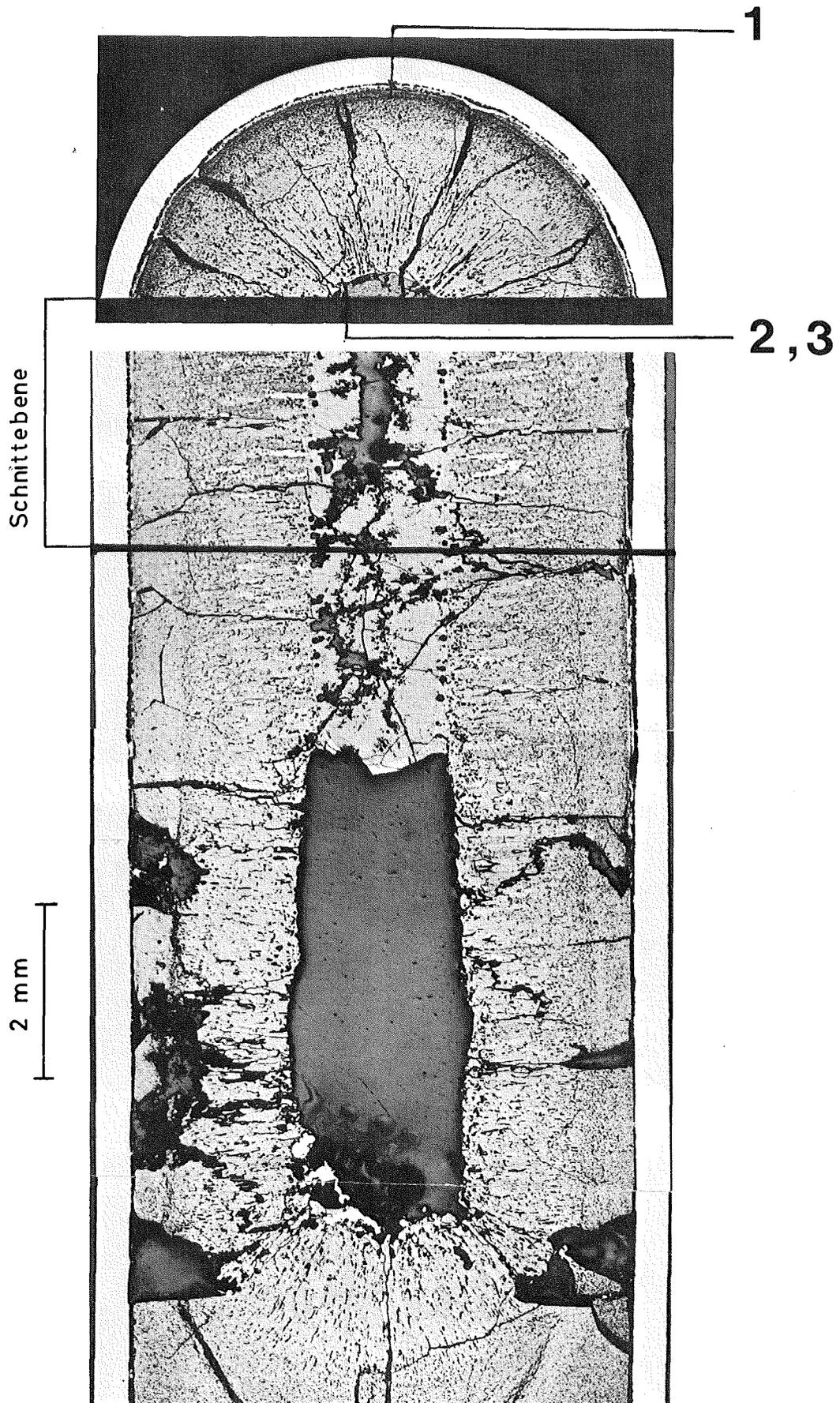
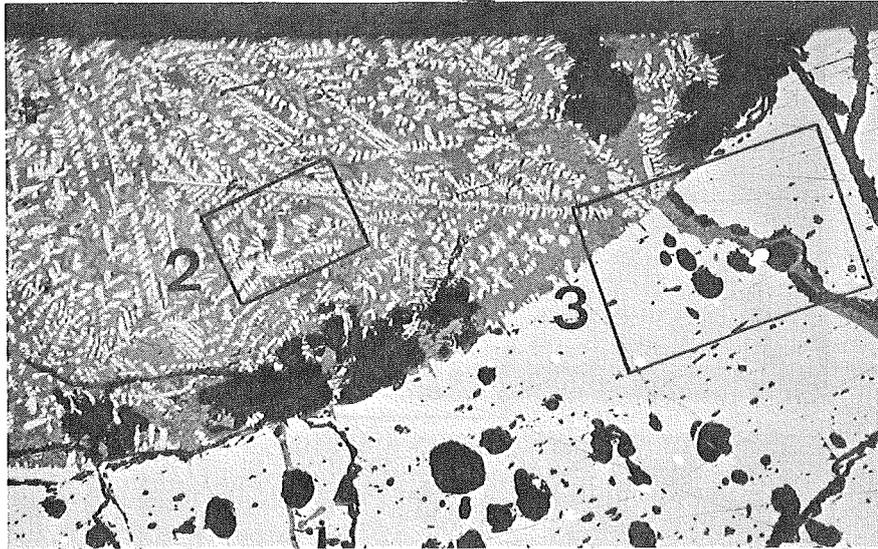
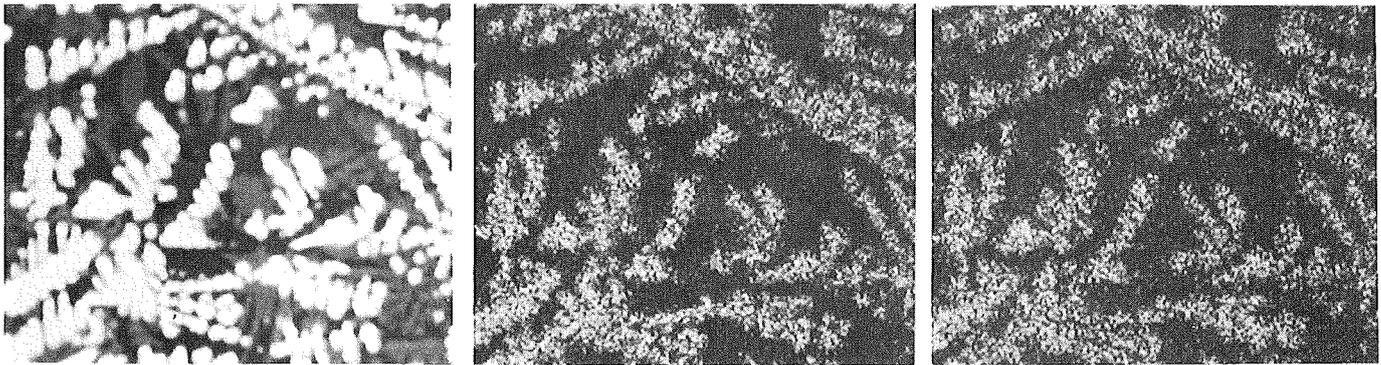


Abb. 4.1: Gefüge des unteren heißen Endes des Stabes G 1 (Probe 1) mit oxydischen Ausscheidungen im Zentralkanal. Der Längsschliff wurde für die Mikrosondenuntersuchungen in einen Querschliff umbettet. Die Ziffern beziehen sich auf die in den nachfolgenden Abbildungen dargestellten Detailuntersuchungen



Gefüge

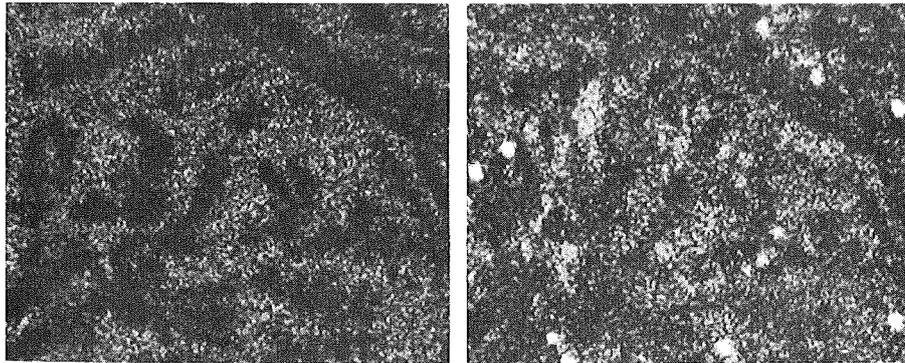
0,1 mm



P

U

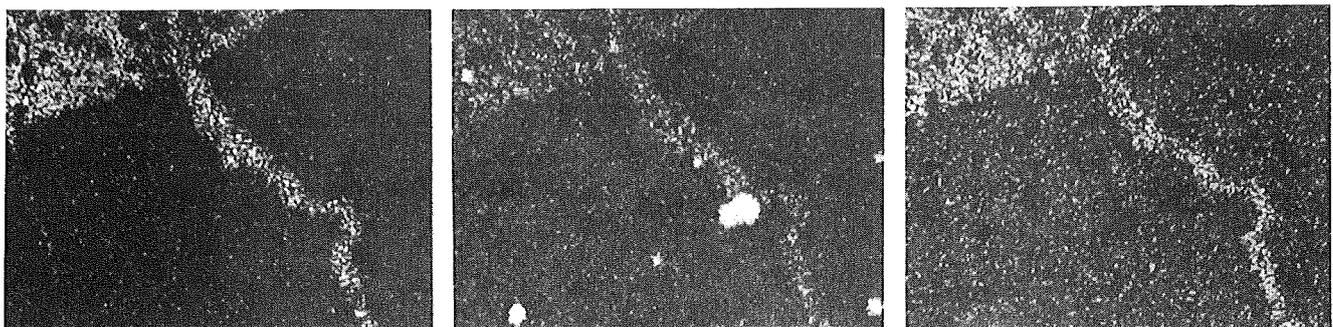
Pu



Ba

Mo

2



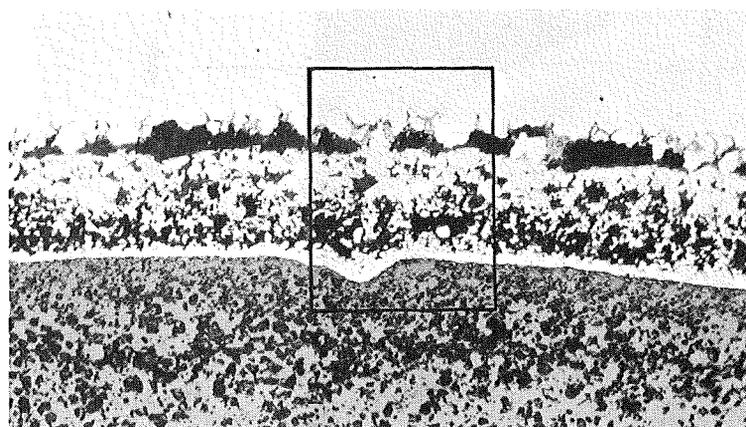
Ba

Mo

Nb

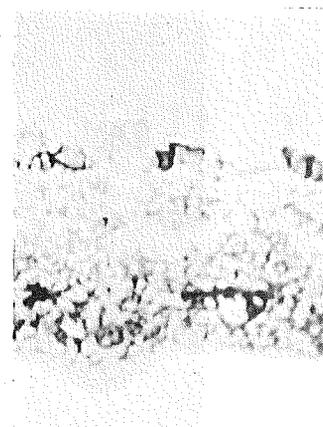
3

Abb. 4.2: Mehrphasige oxydische Ausscheidung im Zentralkanal und in radialen Rissen. Weiße Dendriten: $(U,Pu)O_2$; graue Phasen: U-Pu-Ba-Mo-Nb-V-Oxide verschiedener Zusammensetzung; weiße runde Ausscheidungen: metallische Mo-Tc-Ru-Rh-Phasen (G 1/1, Detail 2 und 3)

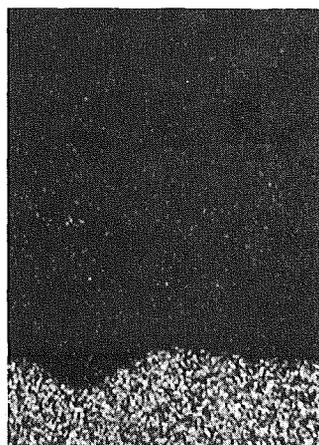


Gefüge

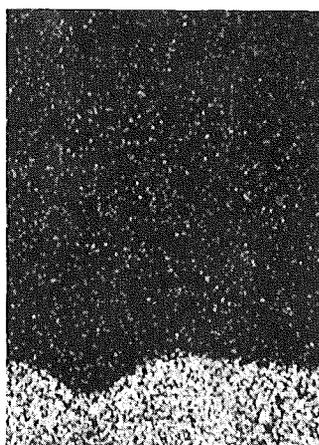
0,1 mm



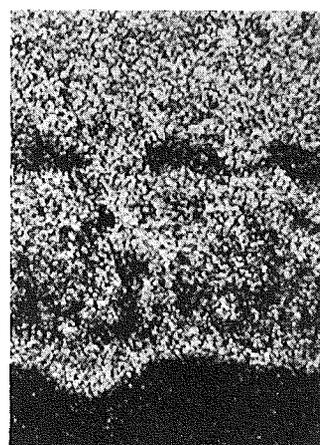
P



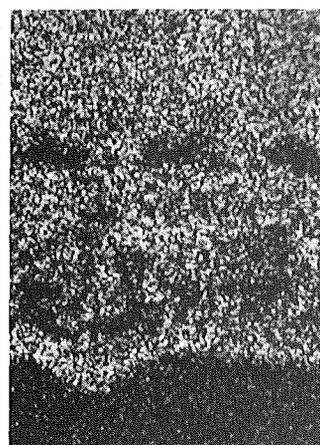
U



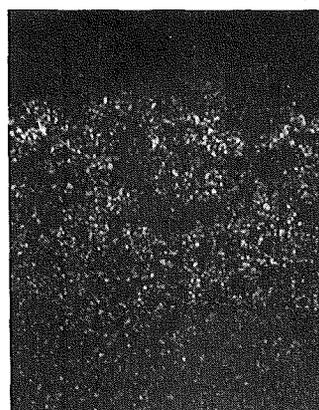
Pu



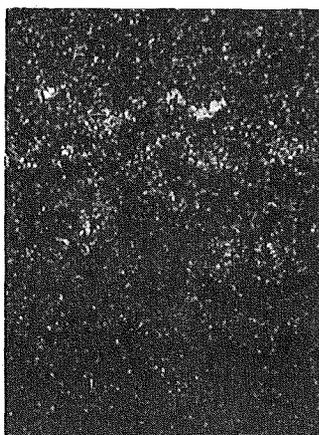
Fe



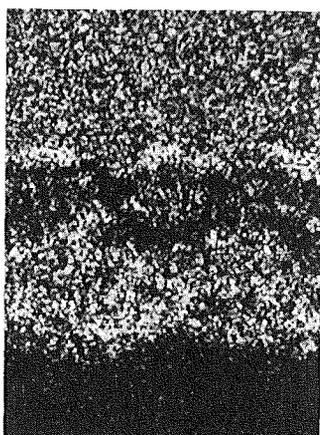
Ni



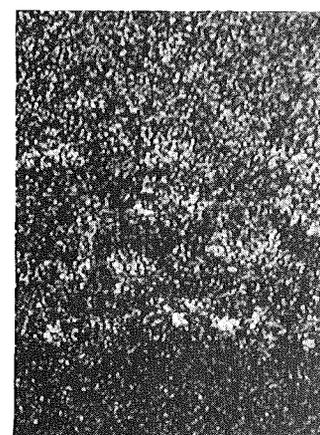
Cs



Mo



Cr



Mn

0,1 mm

Abb. 4.3: Korngrenzen- und Flächenangriff der Hülle. Fe-Ni-Schicht an der Grenze zum Brennstoff; Cs-Chromat-, -Molybdat- und -Manganat-Ausscheidungen in der Reaktionszone; Cs und Mo in den Korngrenzen (G 1/1, Detail 1)

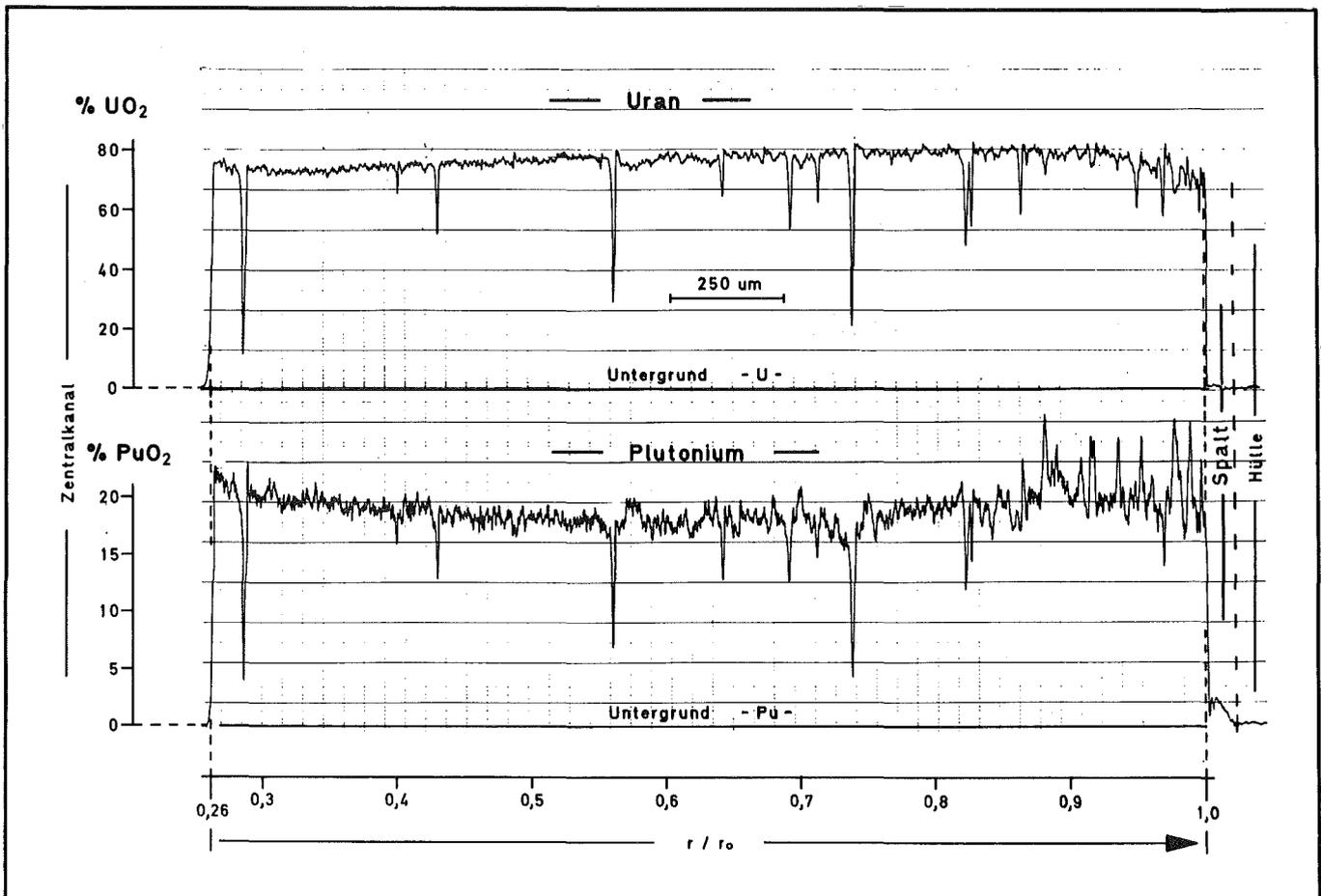
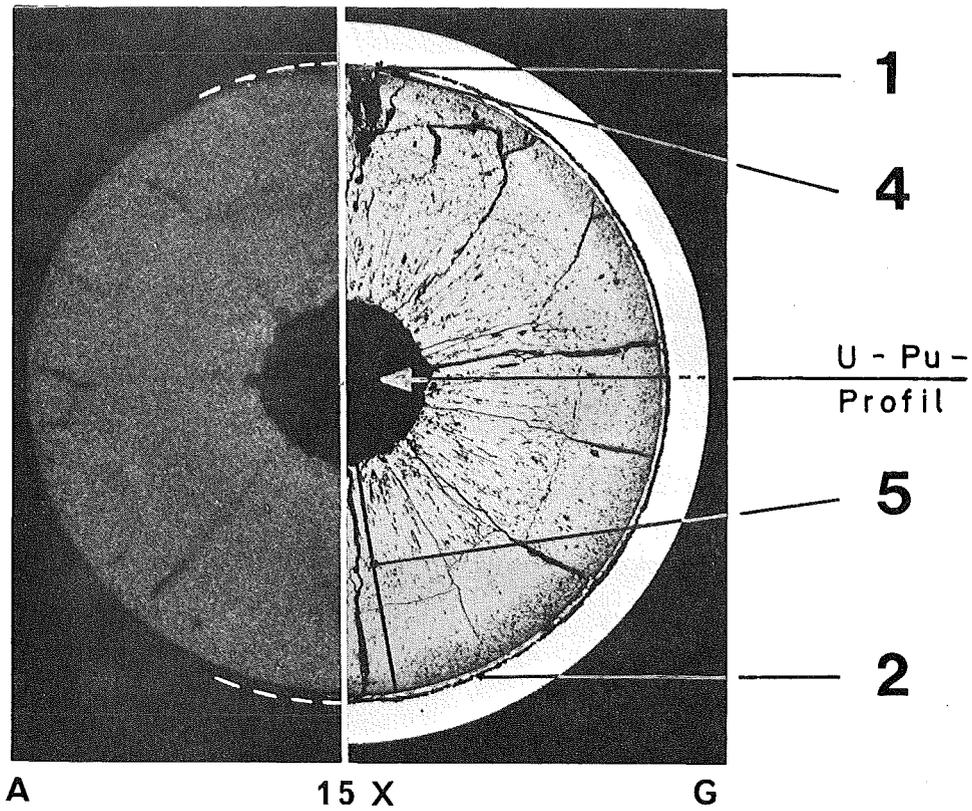


Abb. 4.4: Gefüge (G), α -Autoradiographie (A) und radiales U-Pu-Profil am unteren heißen Ende des Stabes G 2 (Probe 3). Pu-Konzentration am Zentralkanal 22% PuO₂. Der 50 μ m breite Spalt enthält Spaltproduktphasen, ist aber weitgehend brennstofffrei. Die Ziffern beziehen sich auf die Detailuntersuchungen

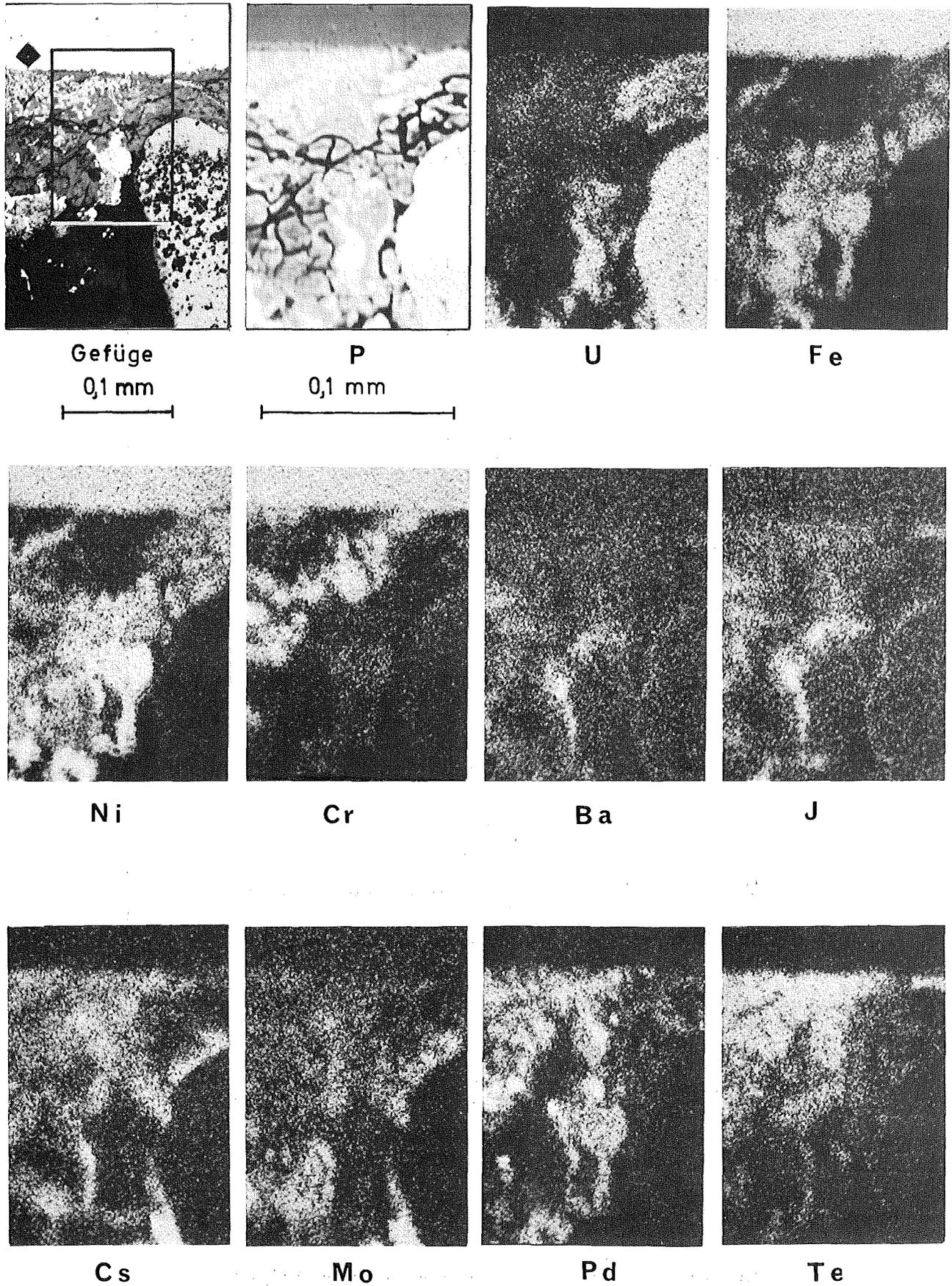


Abb. 4.5: Spaltprodukt-Hüllmaterial-Phasen im Spalt zwischen Brennstoff und Hülle: Fe-Ni-Pd (metallisch), Cs-Chromat-Molybdat, Ba-Jodid, Cs-Tellurid, Pd-Tellurid (G 2/3, Detail 1)

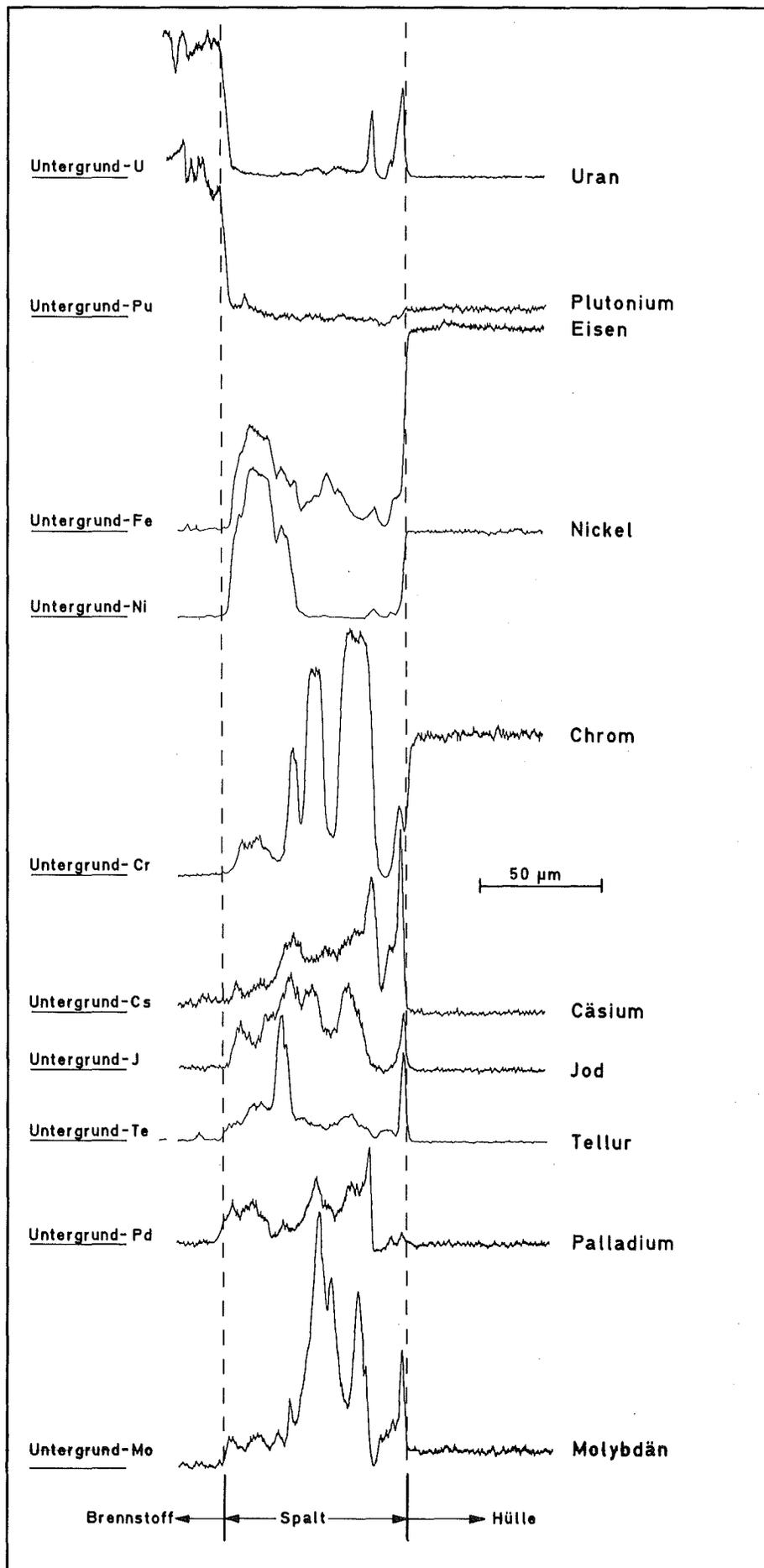


Abb. 4.6: Konzentrationsprofile der Elemente im Spalt zwischen Hülle und Brennstoff (G 2/3, Detail 4; entspricht Detail 1 in Abb. 4.5)

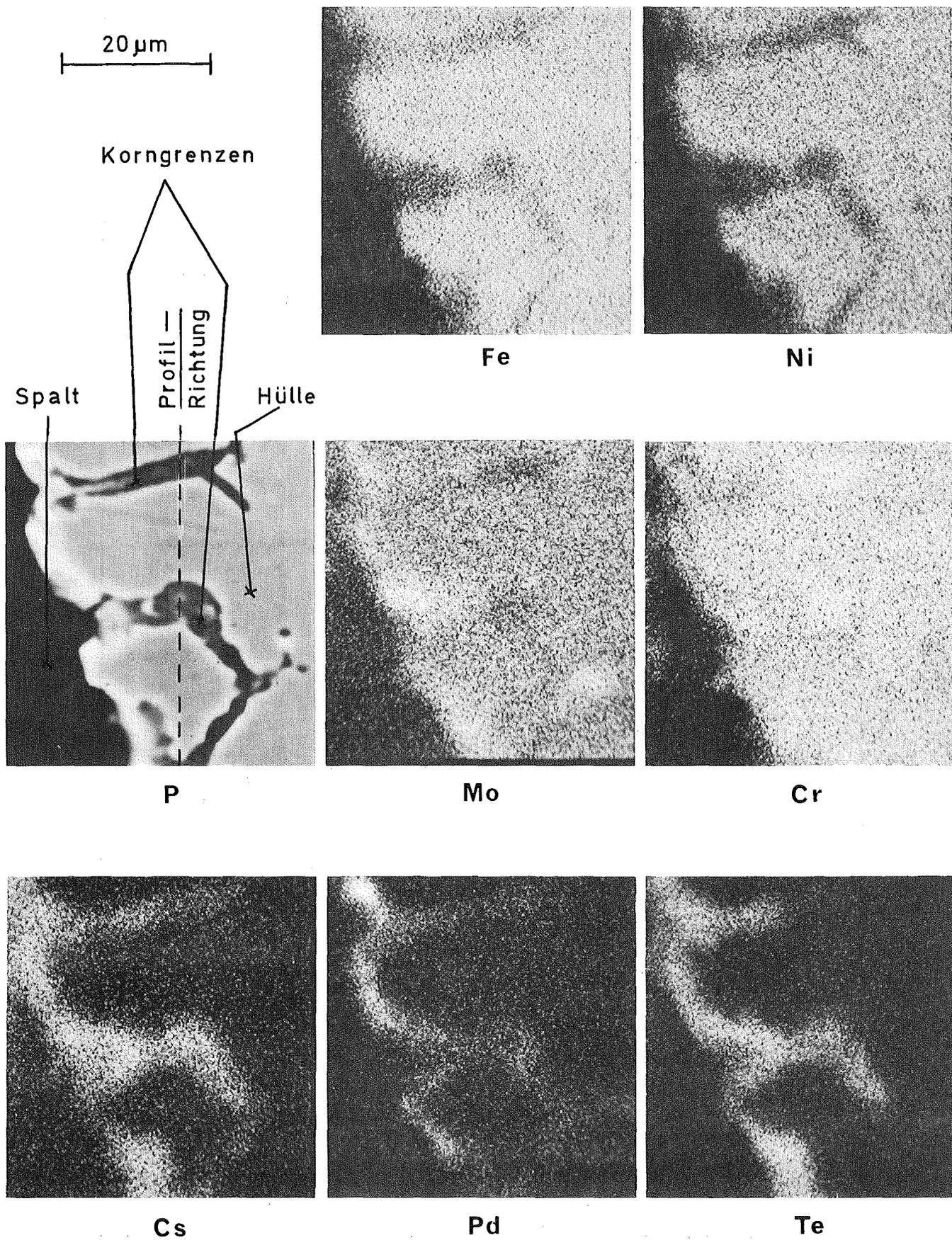


Abb. 4.7: Korngrenzenangriff der Hülle mit Mo-, Cr-, Cs-, Pd- und Te-Anreicherungen in den Korngrenzen (G 2/3, Detail 2)

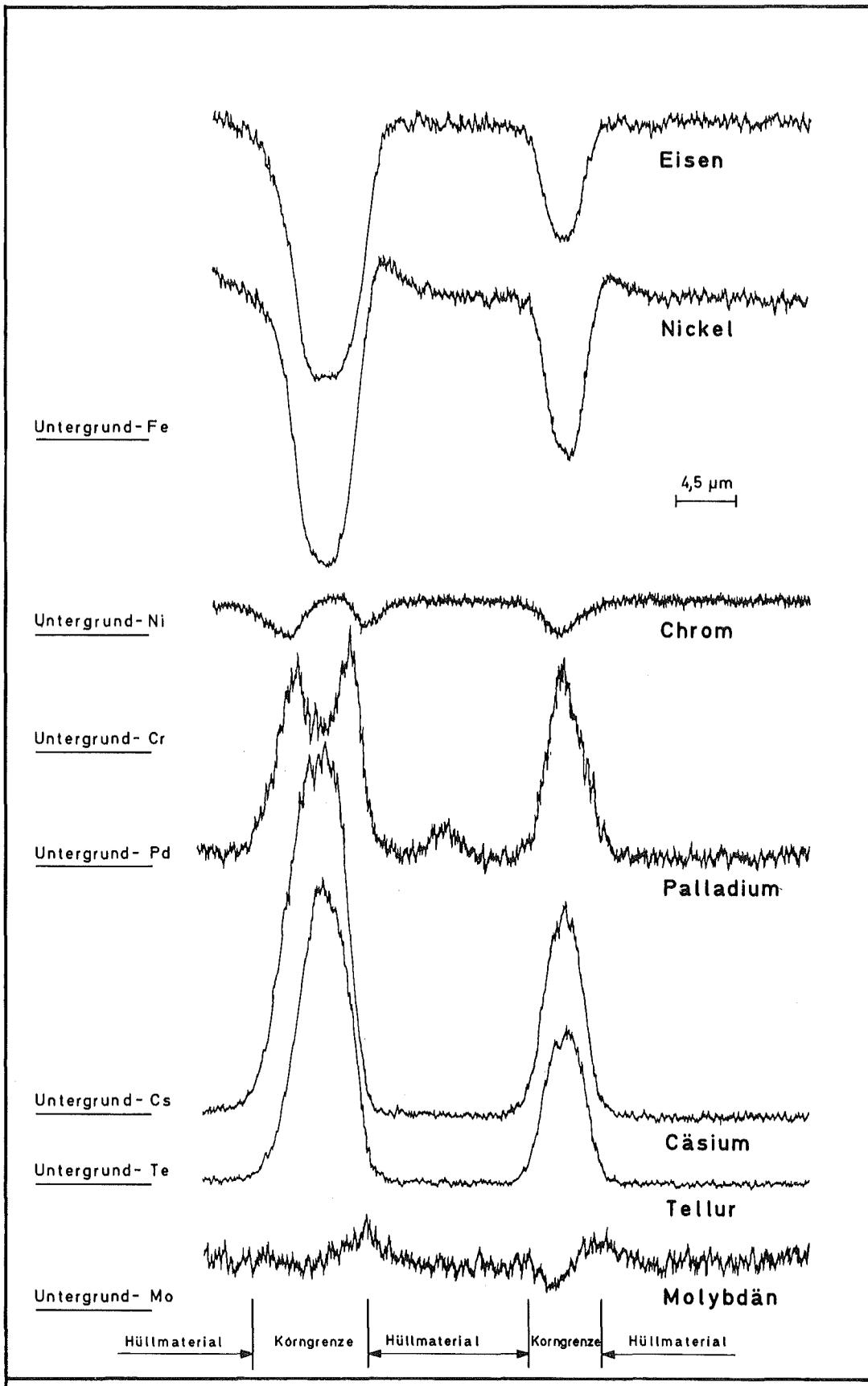


Abb. 4.8: Konzentrationsprofile der Elemente über zwei senkrecht zur Hüll-
oberfläche verlaufende Korngrenzen. Die Reaktionsprodukte hängen
von der Breite der Korngrenzen ab (G 2/3, Detail 2; Profil-
verlauf siehe Abb. 4.7)

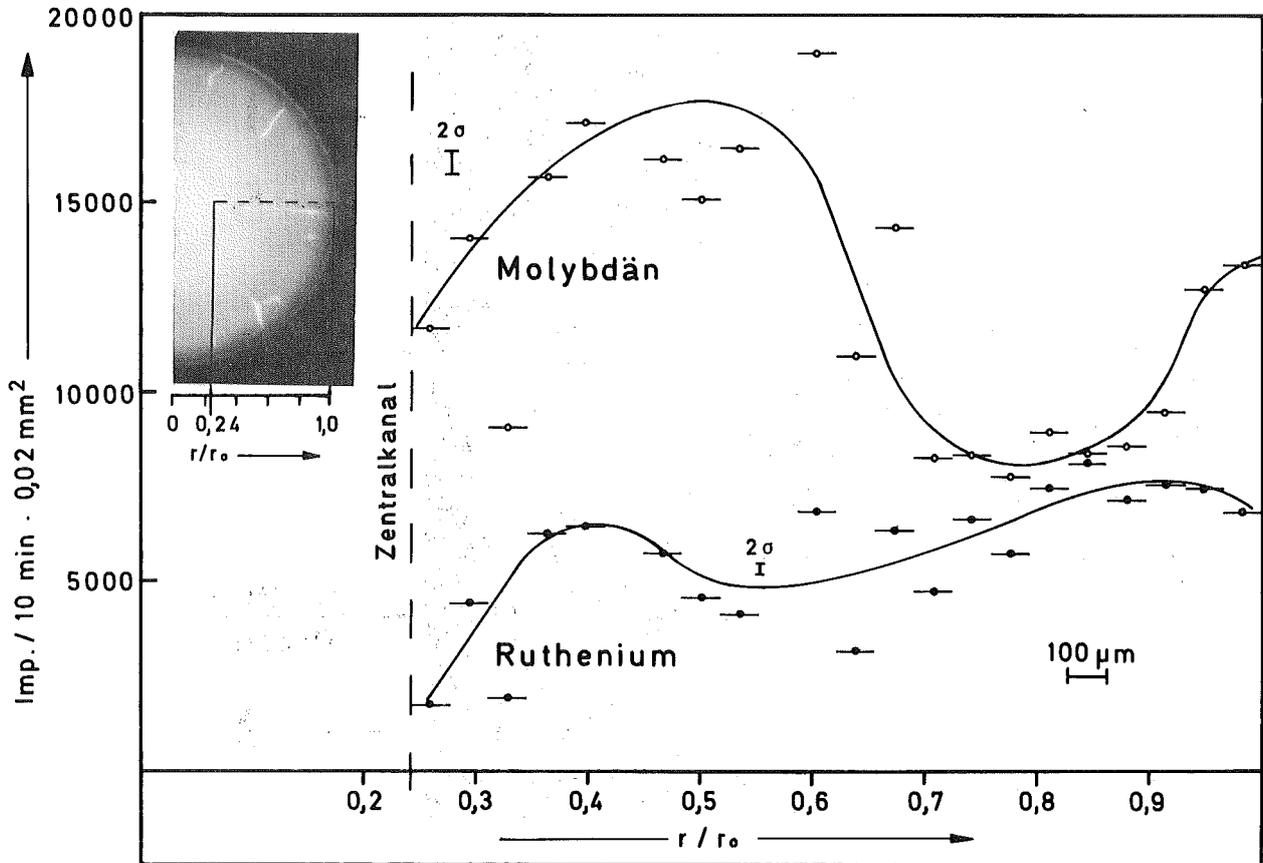


Abb. 4.9: Radiale Konzentrationsabhängigkeit des gesamten im Brennstoff gelösten und ausgeschiedenen Molybdäns und Rutheniums in Impulsen pro zehn Minuten Zählzeit und 100x200 μm Fläche (G 2/3, Detail 5)

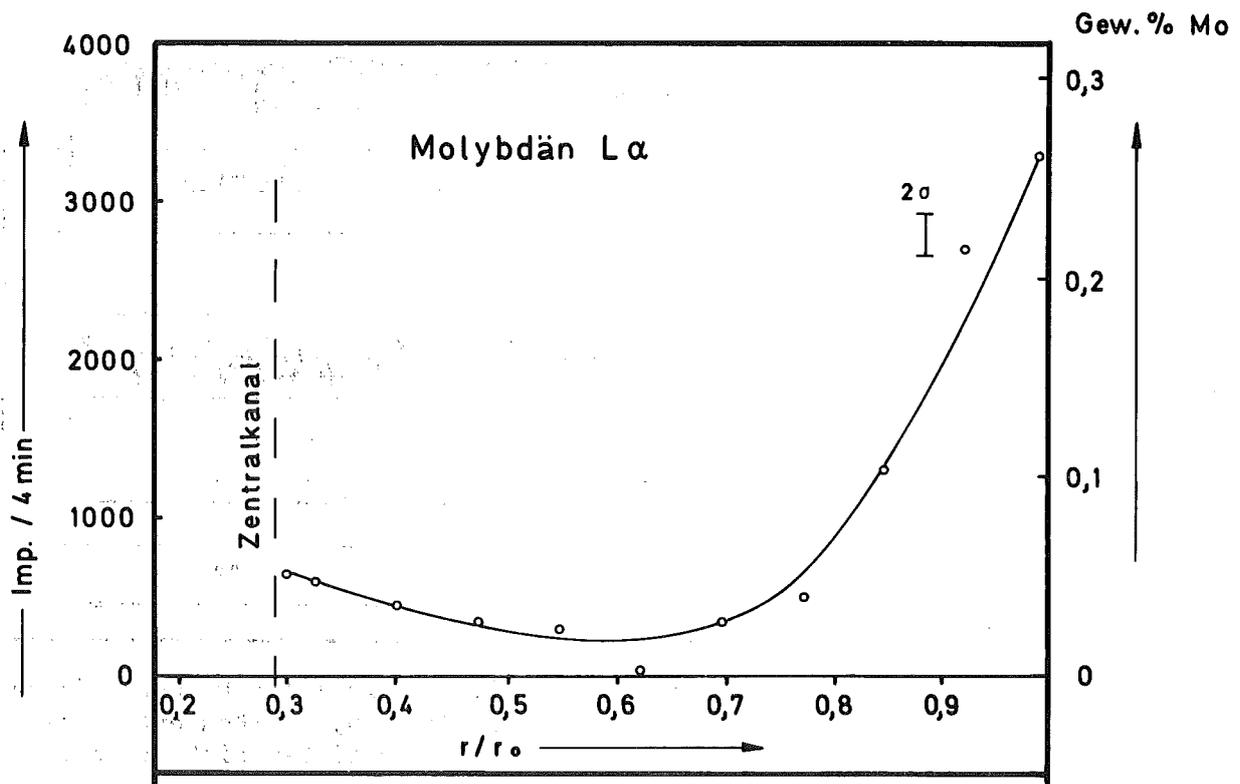


Abb. 4.11: Radiale Konzentrationsabhängigkeit des im Brennstoff gelösten Molybdäns (G 2/9, Detail 5)

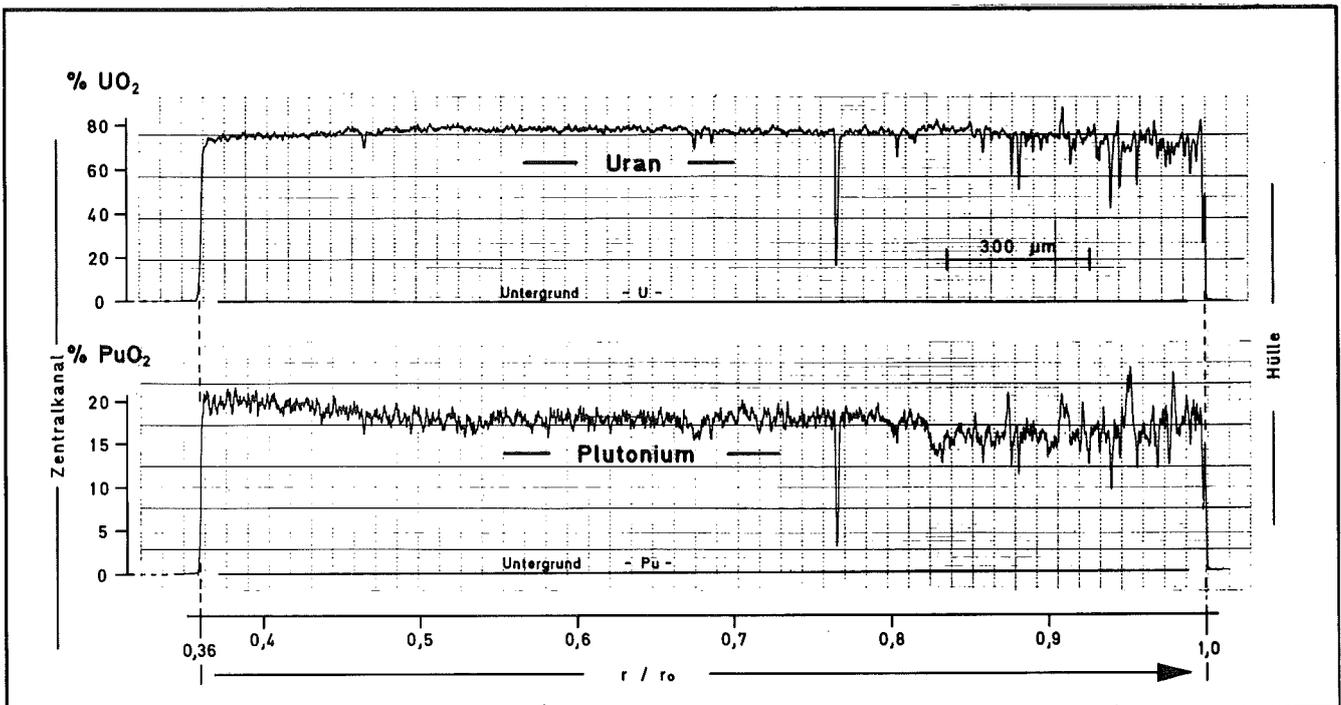
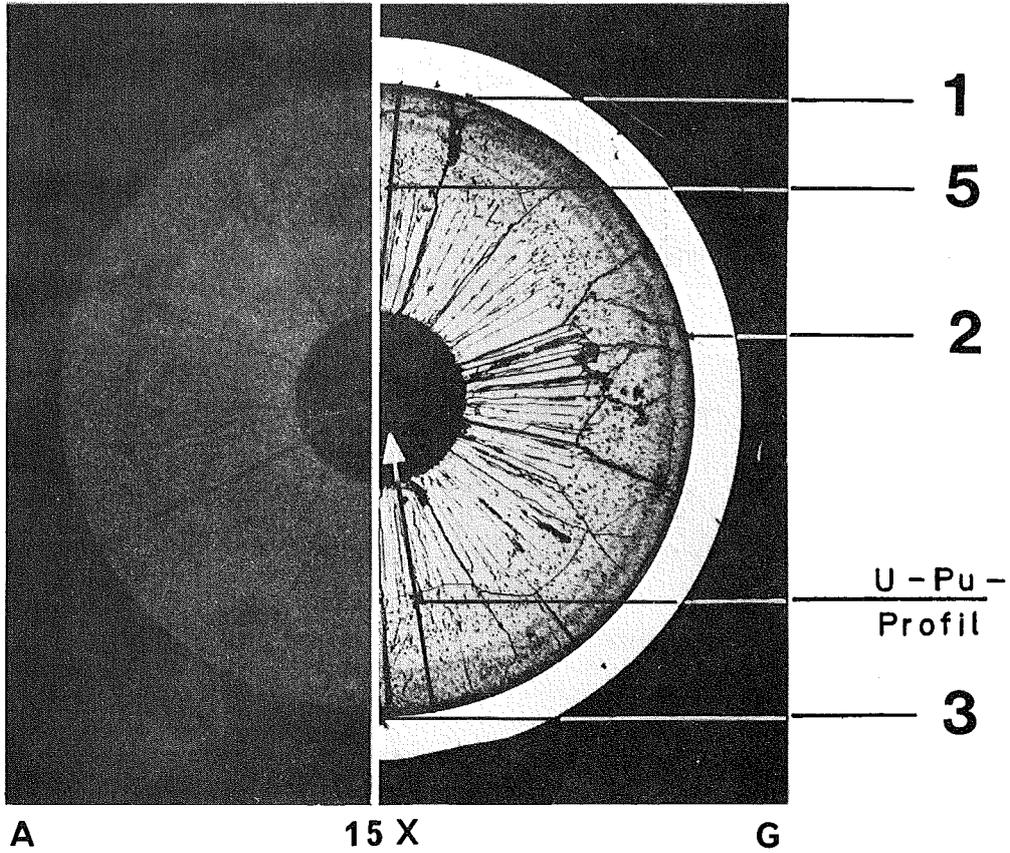


Abb. 4.10: Gefüge (G), α -Autoradiographie (A) und radiales U-Pu-Profil im mittleren Bereich des Stabes G 2 (Probe 9). Pu-Konzentration am Zentralkanal 21% PuO_2 . Die Ziffern beziehen sich auf die Detailuntersuchungen

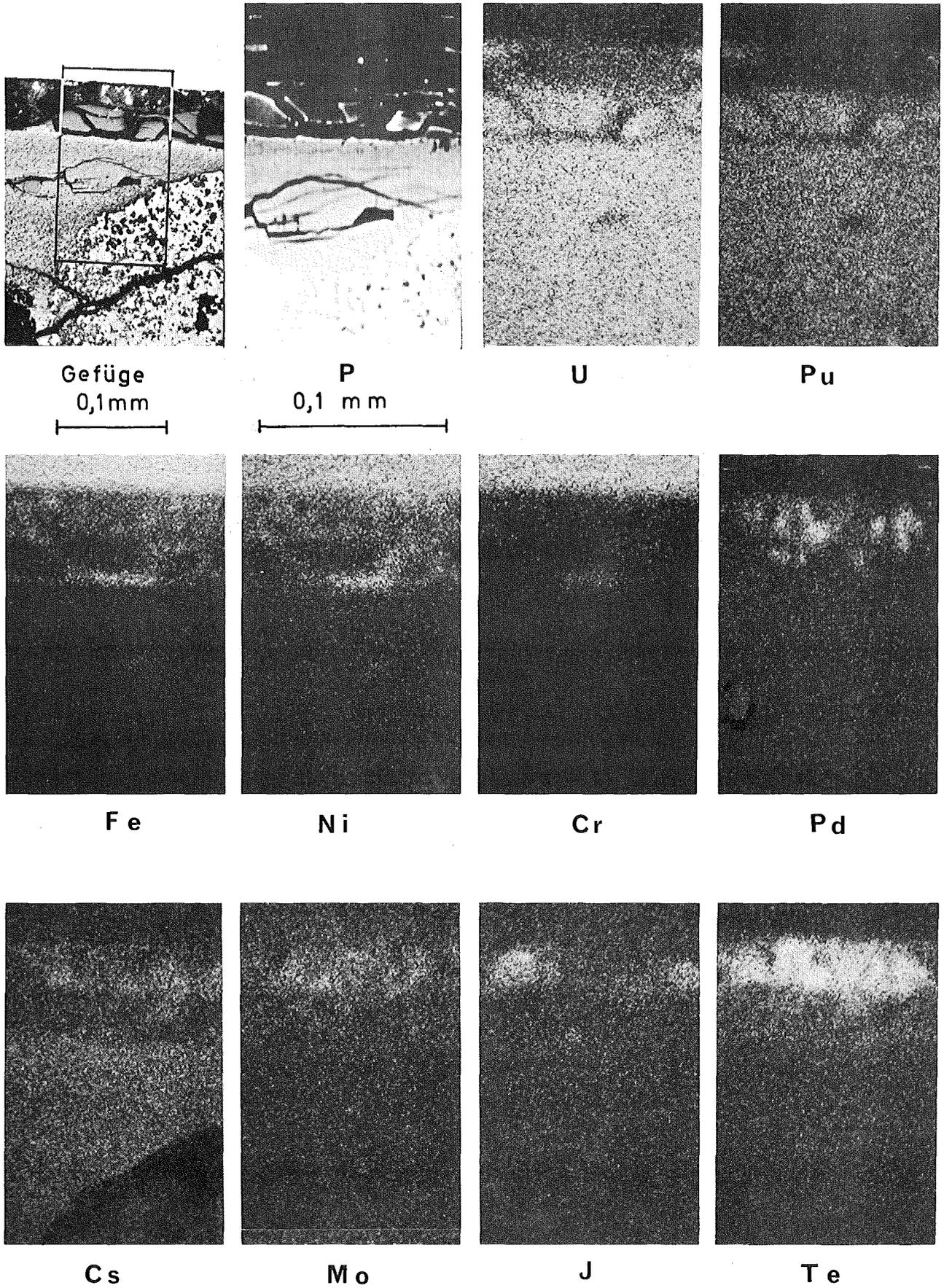


Abb.4.12: Spaltprodukt-Hüllmaterial-Phasen im Spalt zwischen Brennstoff und Hülle (G 2/9, Detail 1)

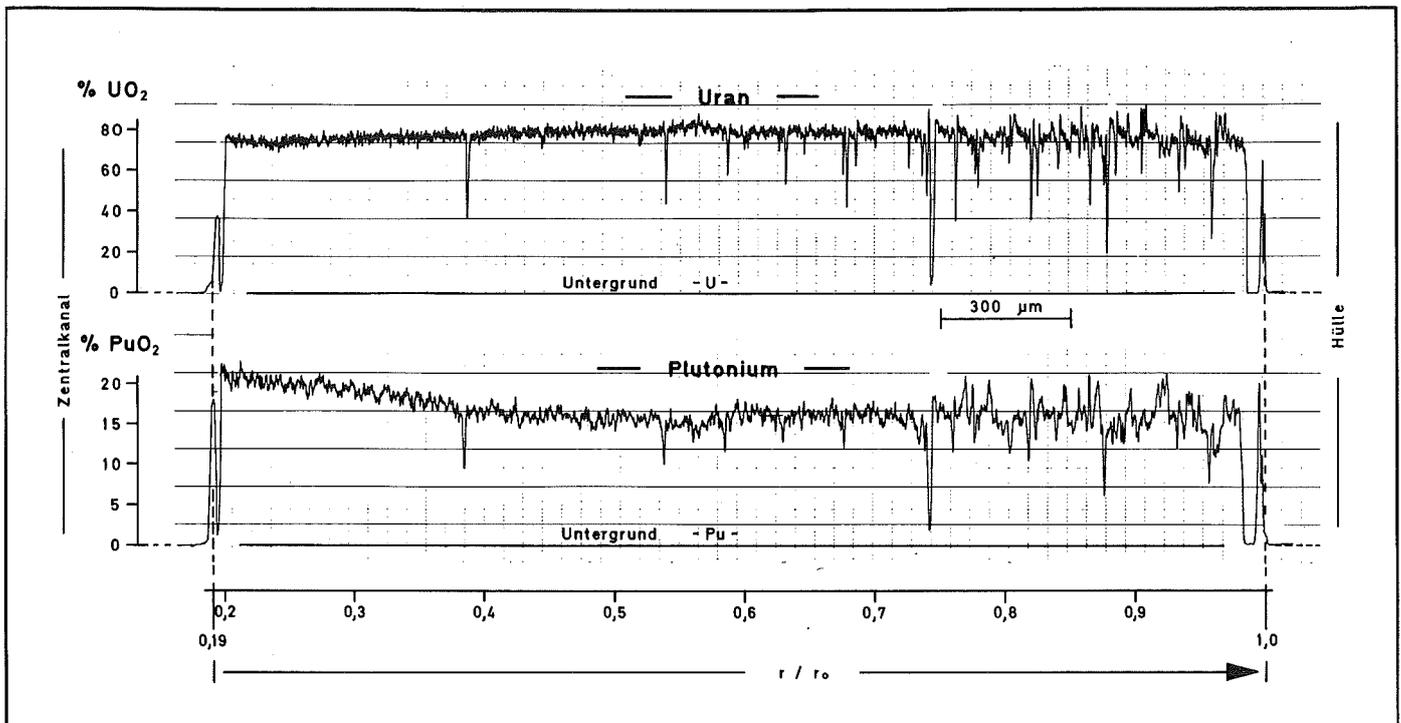
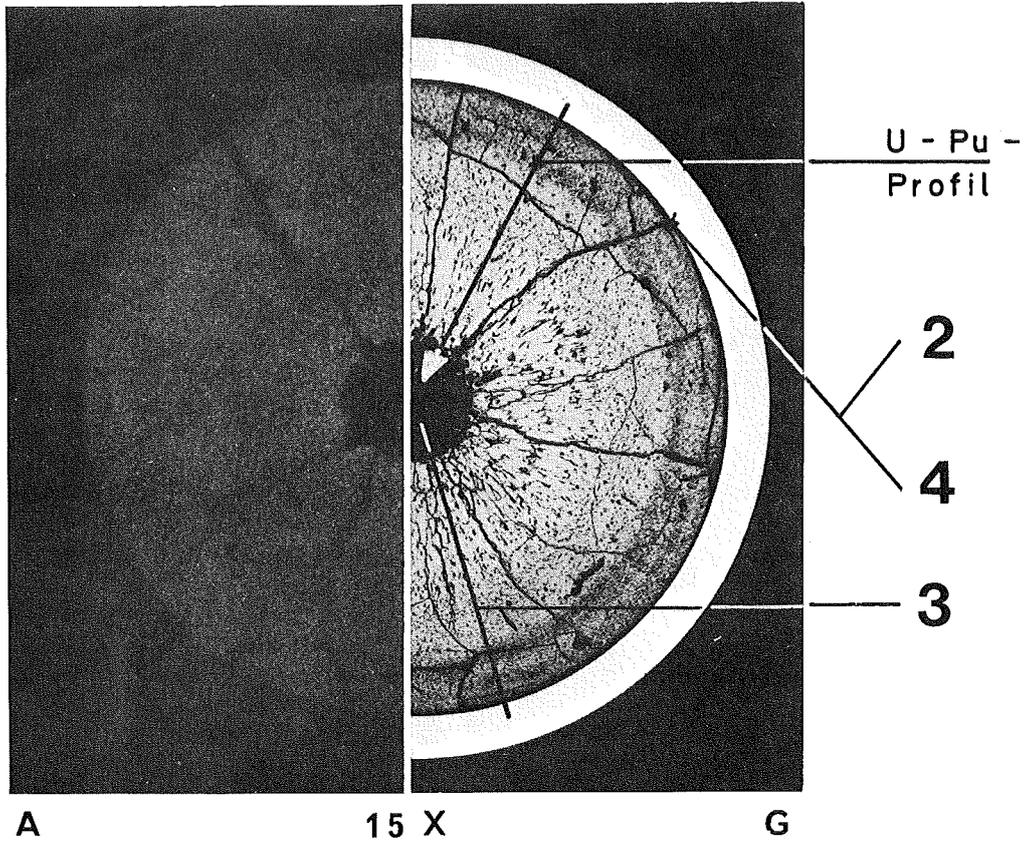


Abb.4.13: Gefüge (G), α -Autoradiographie (A) und radiales U-Pu-Profil am oberen kälteren Ende des Stabes G 2 (Probe 15). Pu-Konzentration am Zentralkanal 21% PuO₂. Die Ziffern beziehen sich auf die Detailuntersuchungen

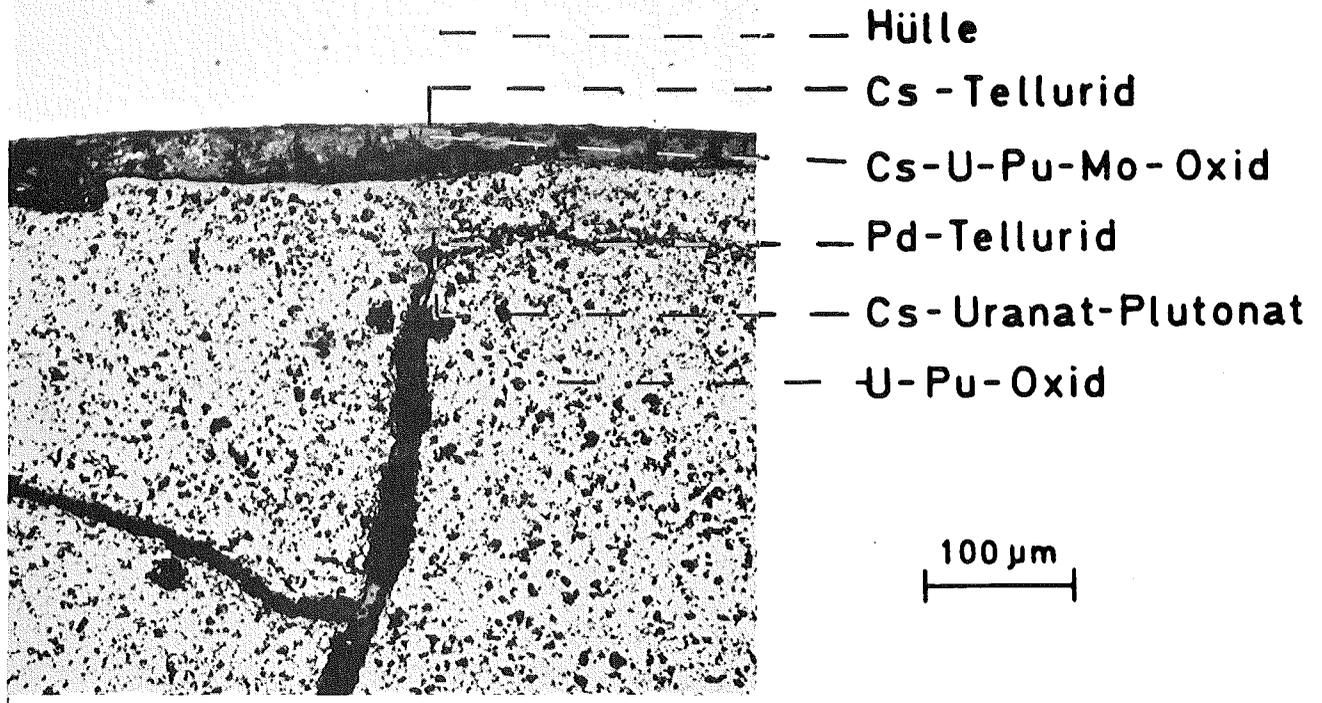


Abb.4.14: Cs-Tellurid und eine Mo und Cs enthaltende Phase im Spalt sowie Cs-Uranat-Plutonat im Brennstoff (G 2/15, Detail 2)

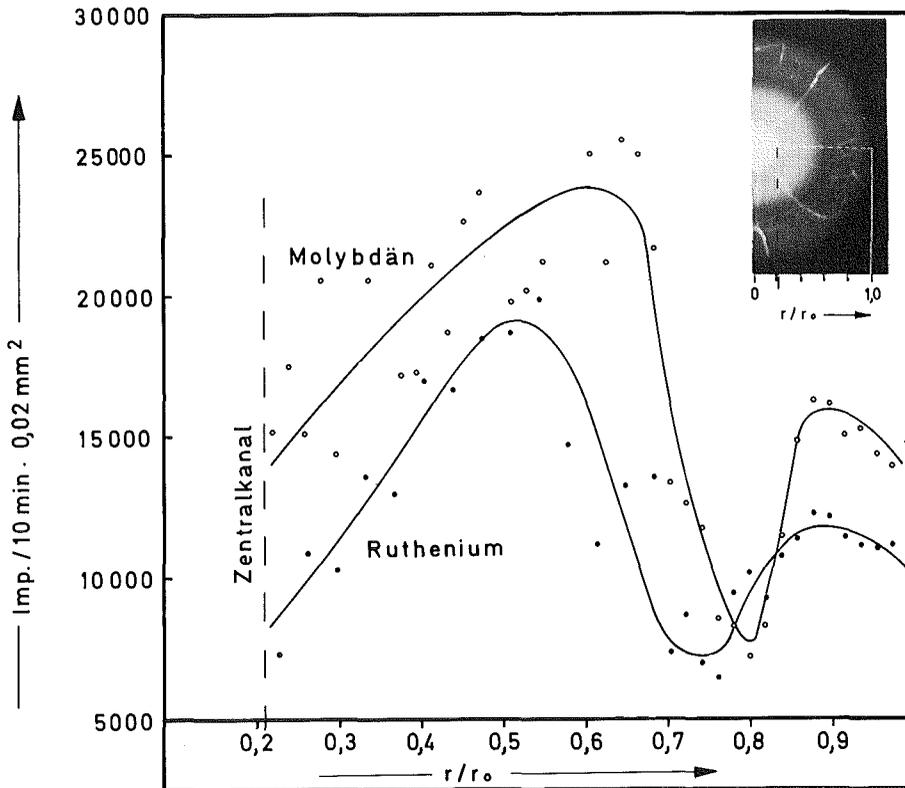


Abb. 4.15: Radiale Konzentrationsabhängigkeit des gesamten im Brennstoff gelösten und ausgeschiedenen Molybdäns und Rutheniums in Impulsen pro zehn Minuten Zählzeit und 100x200 μm Fläche (G 2/15, Detail 3)

5. Chemischer Hüllangriff durch den Brennstoff

O. Götzmann

Aufgrund der relativ hohen Hüllinnentemperaturen von maximal etwa 700°C und eines mittleren Abbrandes von fast 6 At.-% konnten merkliche Reaktionen zwischen dem Brennstoff und der Hülle erwartet werden. Die Stableistung von 520 W/cm bei einem Tablettendurchmesser von 5,4 mm sollte bei dem Ausgangs-O/M-Verhältnis von 1,98 und dem PuO₂-Gehalt von 20 Mol-% die Einstellung eines Sauerstoffpotentials an der Hülle ermöglichen, das schon zu Beginn der Bestrahlung zur Oxidation der Hülle ausreicht. Die hohe U-235-Anreicherung von 93% im Uran sollte nach theoretischen Abschätzungen zu einer geringeren Sauerstofffreisetzung während der Bestrahlung führen, als es bei einem echten Schnell-Brüter-Brennstoff der Fall ist. Möglicherweise bedarf daher die Übertragung des Verhaltens, wie es bei den DFR 304-Stäben gefunden wird, auf echte Schnell-Brüter-Stäbe einer Korrektur.

Die Hüllinnentemperatur der Brennstäbe nahm von oben nach unten etwa linear von rund 300 auf 700°C zu. Hüllangriffe sind nur im unteren Teil der Stäbe gefunden worden. Im oberen Teil waren die Temperaturen für die Hüllmaterialreaktionen offensichtlich zu niedrig.

Der stärkste Hüllangriff (entspr. max. Hülschwächung) wurde in Stab G 1 in der Brutstoffzone in der Nähe des Übergangs Brennstoff/Brutstoff gefunden. Er erreichte eine Tiefe von 100 - 110 µm. Die Hüllangriffstiefe im Brennstoffgebiet war etwas geringer; sie betrug rund 80 µm. Die Reaktionszone, d.h. die Schicht aus Reaktionsprodukten zwischen der Hülle und dem Brennstoff zuzüglich der Zone angegriffener Korngrenzen in der Hülle, ist jeweils dicker. Im Brutstoffgebiet erreichte sie Dicken bis zu 170 µm und im Brennstoffteil Dicken bis 120 µm (Abb. 5.1 bis 5.3). Unmittelbar am Übergang Brennstoff/Brutstoff war im Stab G 1 ein Hüllangriff kaum erkennbar. Im Brennstoffteil setzte der Hüllangriff erst 4 mm oberhalb des Übergangs ein und erreichte sein Maximum etwa 6 mm über der Brennstoffunterkante. Er blieb über einen grösseren Bereich der Stablänge (30 - 40 mm) konstant und nahm dann nach oben hin wieder ab. Schon bei einer Position etwa 170 mm vom unteren Brennstoffende, also kurz vor der "Fuel-Center-Line", war kaum noch ein Hüllangriff erkennbar. Im Brutstoffgebiet war der Hüllangriff schon näher am Übergang Brennstoff/Brutstoff erkennbar; er erreichte sein Maximum etwa 2 mm unterhalb des Übergangs, blieb über eine kurze Strecke (1 - 2 mm) konstant und nahm dann wieder ab.

Im oberen, kälteren Stabteil ist kein Hüllangriff beobachtet worden. Im Spalt zwischen dem Brennstoff und der Hülle konnte man eine neue, graue Phase sehen, wahrscheinlich ein Cäsiumuranat mit Plutoniumgehalt.

Der Hüllangriff in den beiden anderen Stäben G 2 und G 3 war etwas geringer. Im Brutstoffgebiet war kaum ein Angriff erkennbar. Sonst war jedoch die Ausdehnung der Reaktionszone über die Länge der Stäbe ähnlich wie bei G 1.

Die Beobachtungen, die bei diesen Stäben gemacht wurden, deuten darauf hin, dass Hüllangriffe nicht an den Stellen höchster Stableistung und höchsten Spaltproduktangebotes auftreten, sondern dort, wo die Hüllinnentemperaturen über 500°C liegen (Abb. 5.4). Der stärkste Angriff findet allgemein an Stellen mit der höchsten Temperatur statt. Die Verhältnisse in diesen Stäben, besonders im Stab G 1, haben jedoch gezeigt, dass diese letzte Feststellung nur grob zutrifft. Die höchste Temperatur hat direkt am Übergang Brennstoff/Brutstoff geherrscht (s. Abb. 5.2). Dort aber war der Angriff gering, verglichen mit den benachbarten Bereichen in der Brutstoffzone und im Brennstoffgebiet, wo die Temperaturen mindestens einige Grad tiefer waren.

Für dieses Verhalten kann man folgende Erklärung finden: Die Reaktionsprodukte sind Oxide. Die Stabilität der Oxide nimmt mit steigender Temperatur ab. Es kann nun sein, dass bei dem Sauerstoffpartialdruck im Brennstab gerade bei der Temperatur unmittelbar am Übergang Brennstoff/Brutstoff die Reaktionsprodukte nicht mehr stabil waren, während sie sich bei einer etwas tieferen Temperatur, wie sie in der angrenzenden Brutstoffzone oder im Brennstoffgebiet etwas höher im Stab an der Hülle anzutreffen waren, noch bilden konnten (vgl. die Schemaskizze Abb. 5.5). Sollte diese Erklärung zutreffen, so würde das bedeuten, dass die Sauerstofffreisetzungsrates im Brennstoff in Konkurrenz mit der Sauerstoffgetterung durch die Hüllreaktionen lag. Höhere Hüllinnentemperaturen hätten demnach bei dieser Brennstoffzusammensetzung und unter diesen Bestrahlungsbedingungen keinen höheren Hüllangriff zur Folge gehabt.

Der Mechanismus des Hüllangriffs war ein Korngrenzenangriff, wobei die einzelnen Kristallite aus dem Kornverband des Hüllmaterials heraus-

gelöst wurden. Dies wird besonders deutlich sichtbar in den Angriffszonen im Brutstoffgebiet (Abb. 5.1 und 5.2), wo die Struktur der Reaktionszone nicht durch die mechanische Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle verändert wurde, wie es im Brennstoffgebiet der Fall war (Abb. 5.3). Der Angriff war im Brennstoffgebiet relativ gleichmässig. An Stellen mit Spalten im Brennstoff (z.B. an Tablettenstössen) waren lediglich grössere Anhäufungen von Reaktionsprodukten zu sehen, aber kein stärkerer Hüllangriff gegenüber der weiteren Umgebung. Das Eindringen der Reaktionsprodukte in den Brennstoffspalt ist wahrscheinlich auf die mechanische Wechselwirkung zwischen dem Brennstoff und der Hülle zurückzuführen (Abb. 5.6).

Über den chemischen Aufbau der Reaktionszone sind schon im Abschnitt 4 Aussagen gemacht worden. Wie bereits bei vorangegangenen Nachbestrahlungsuntersuchungen beobachtet worden ist, befinden sich in der Reaktionszone im wesentlichen eine metallische und eine oxidische Phase. Die metallische Phase liegt näher am Brennstoff, während die oxidische Phase näher an der Hülle und in den Korngrenzen der Hülle gefunden wird (vgl. Abb. 5.1). Die metallische Phase enthält hauptsächlich Eisen und Nickel, in geringer Konzentration auch Chrom. Von den Spaltprodukten wird praktisch nur Palladium in ihr gefunden. Die oxidische Phase ist gegenüber der Hülle stark an Chrom angereichert. Von den Spaltprodukten enthält sie im wesentlichen Cäsium, ab und zu auch Molybdän.

Die gemessenen Hüllangriffstiefen liegen nur geringfügig unter denjenigen, die im Mol 7A-Experiment gefunden wurden. Die Hülltemperaturen, die jeweils gleichen Hüllangriffstiefen zugeordnet werden, sind jedoch bei DFR 304 etwa 50°C höher als bei Mol 7A (s. Abb. 5.4). Man könnte daraus den Schluss ziehen, dass bei Mol 7A eine andere Abhängigkeit des Hüllangriffs von der Temperatur geherrscht hat als bei DFR 304.

Bei der Betrachtung dieser Ergebnisse und einem eventuellen Vergleich mit anderen Aussagen muss berücksichtigt werden, dass in diesem Beitrag unter Hüllangriff die Schwächung der ursprünglichen Hülldicke durch die chemischen Reaktionen mit dem Brennstoff verstanden wird und nicht die Dicke der Reaktionszone zwischen dem Brennstoff und der intakten Hülle. Die Reaktionszonendicke ist grösser als (oder mindestens gleich wie) der tatsächliche Hüllangriff.

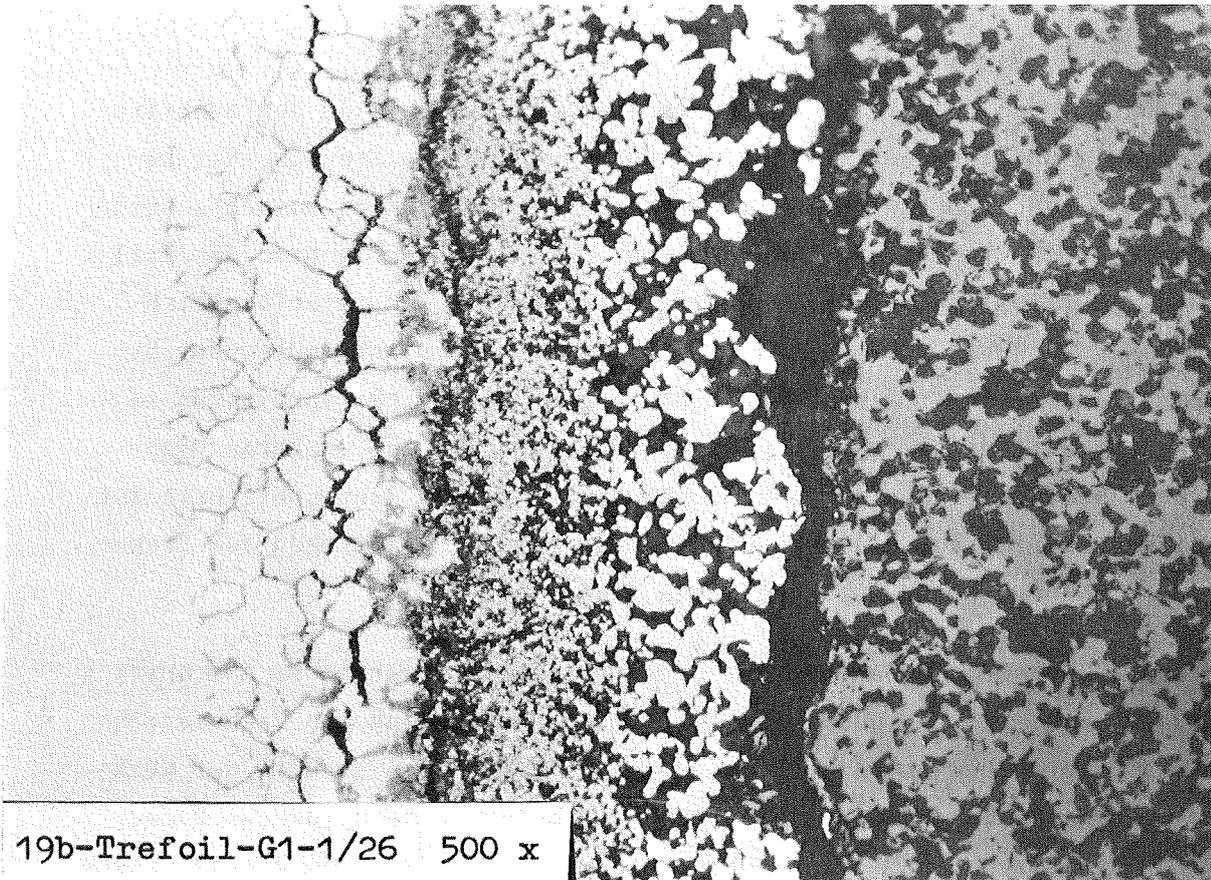


Abb.5.1: Ungestörter Aufbau der Angriffszone in einem oxidischen Brennstab (Brutstoffbereich). Korngrenzen mit oxidischem Reaktionsprodukt, Reaktionszone aus oxidischer und metallischer Phase. Hüllinnentemperatur 650 - 700°C

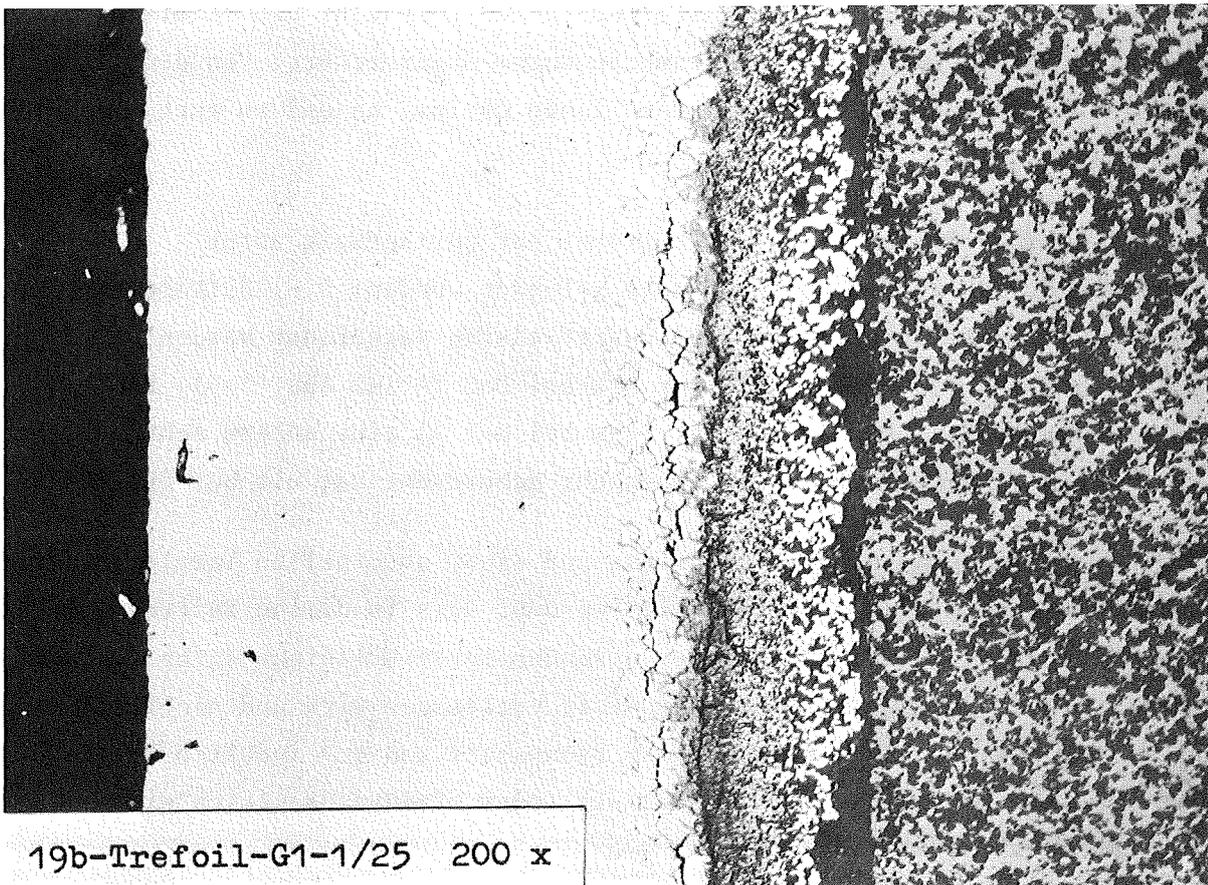


Abb. 5.2: Stelle mit stärkstem Hüllangriff des DFR 304-Versuches (Gleiche Stelle wie Abb. 5.1)

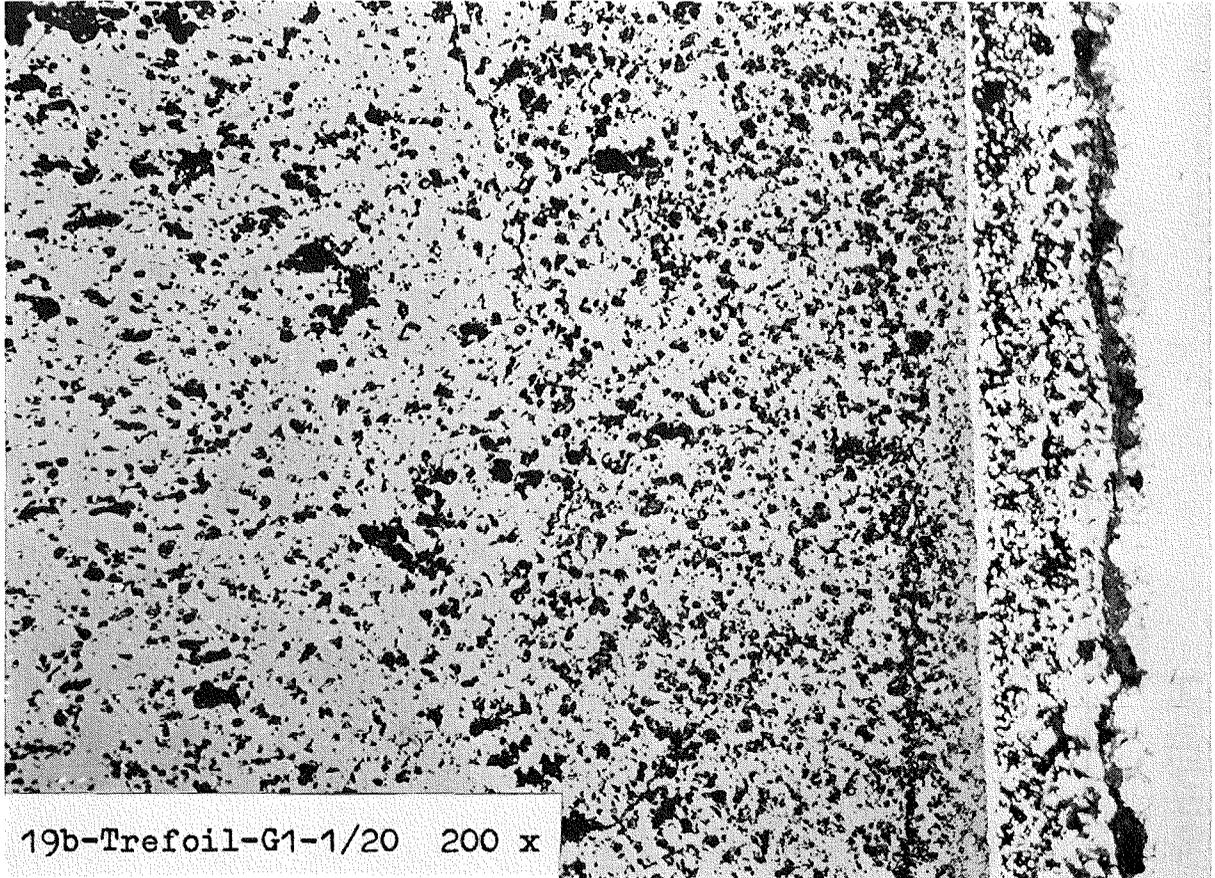


Abb. 5.3: Hüllangriff im Brennstoffbereich. Durch mechanische Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle gestörter Aufbau der Angriffszone. Hüllangriff etwas geringer als in der Brutstoffzone. Hüllinnentemperatur $650 - 700^{\circ}\text{C}$

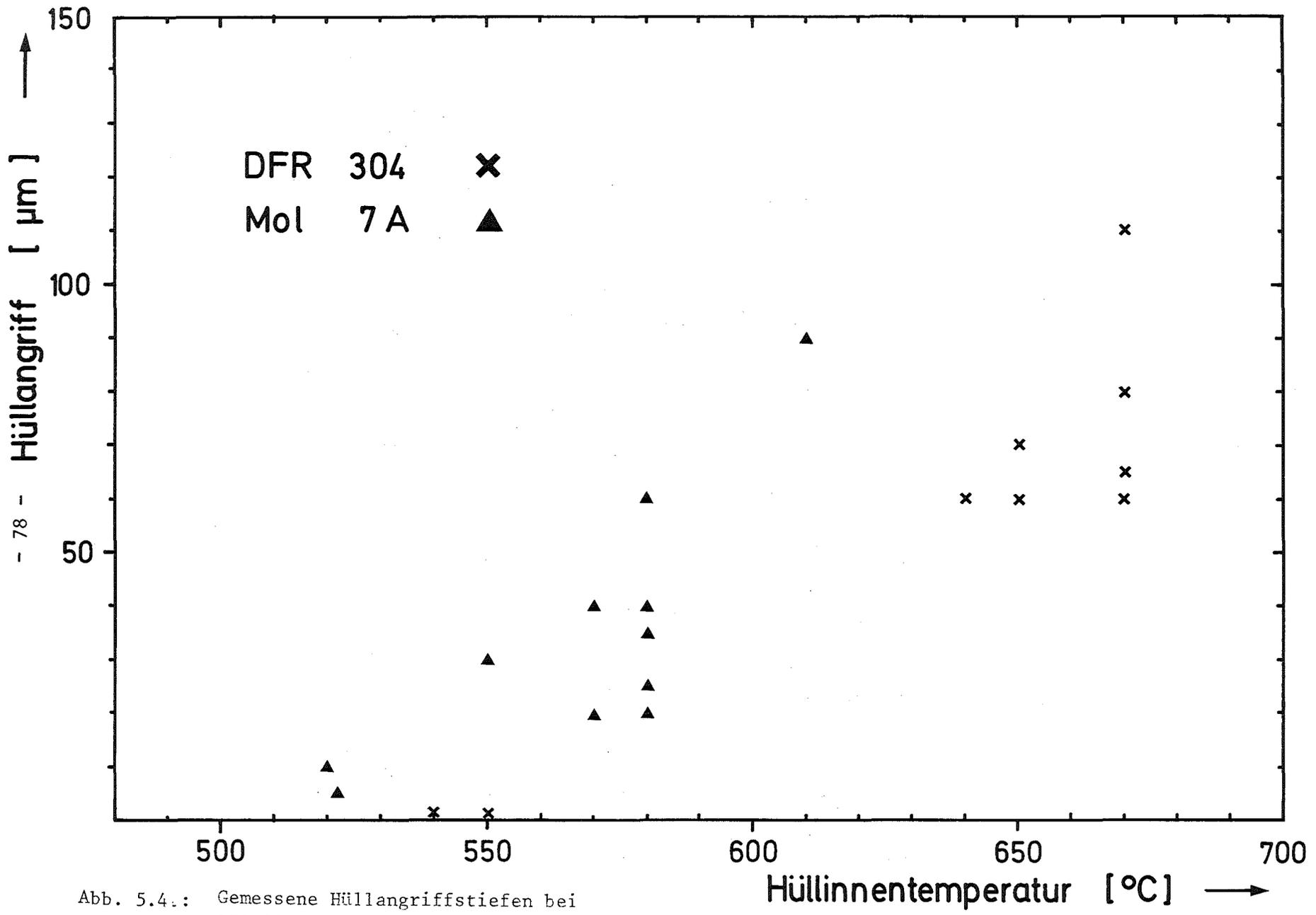


Abb. 5.4.: Gemessene Hüllangriffstiefen bei DFR 304 und Mol 7A

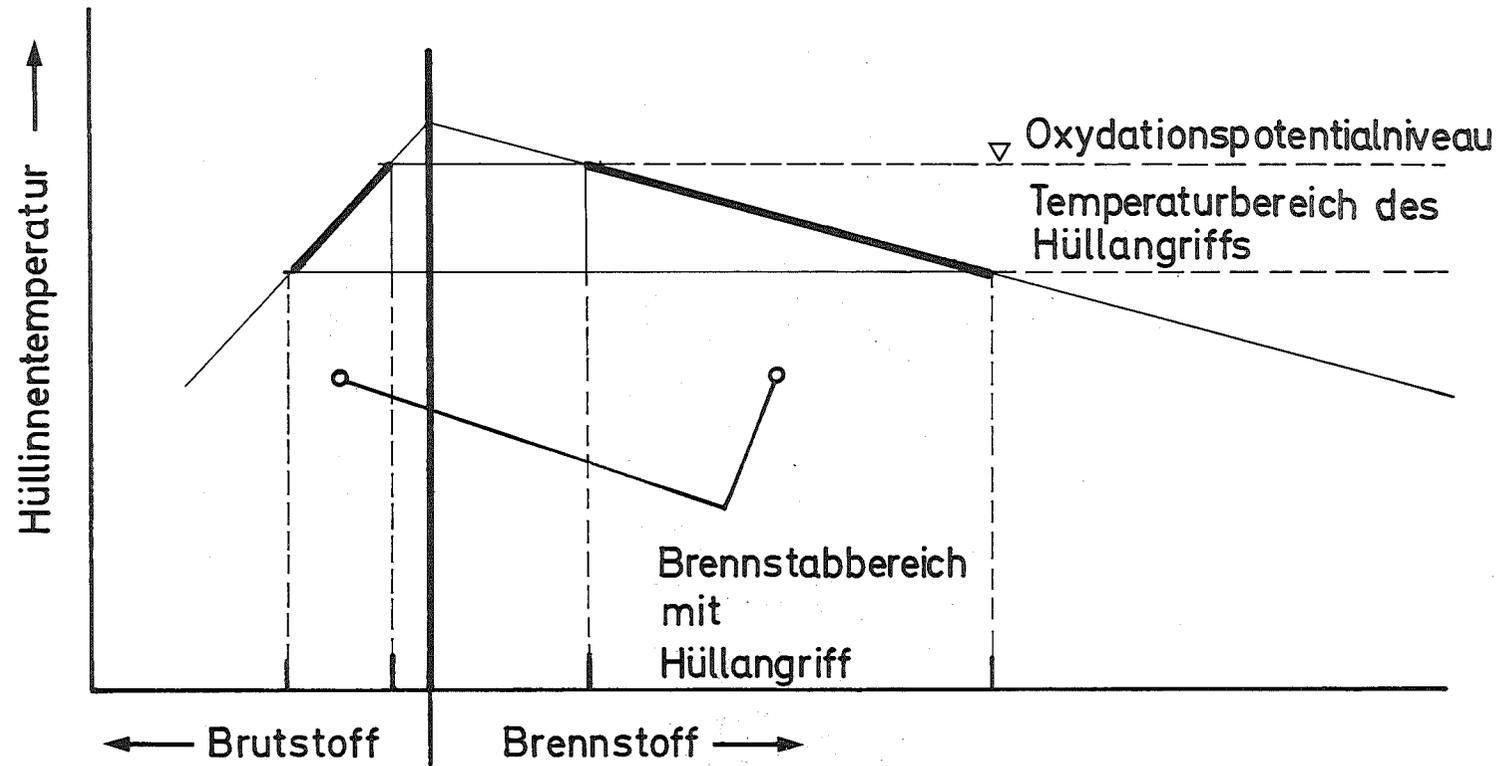


Abb.5.5: Schematische Darstellung zum Auftreten des Hüllangriffs über der Brennstablänge

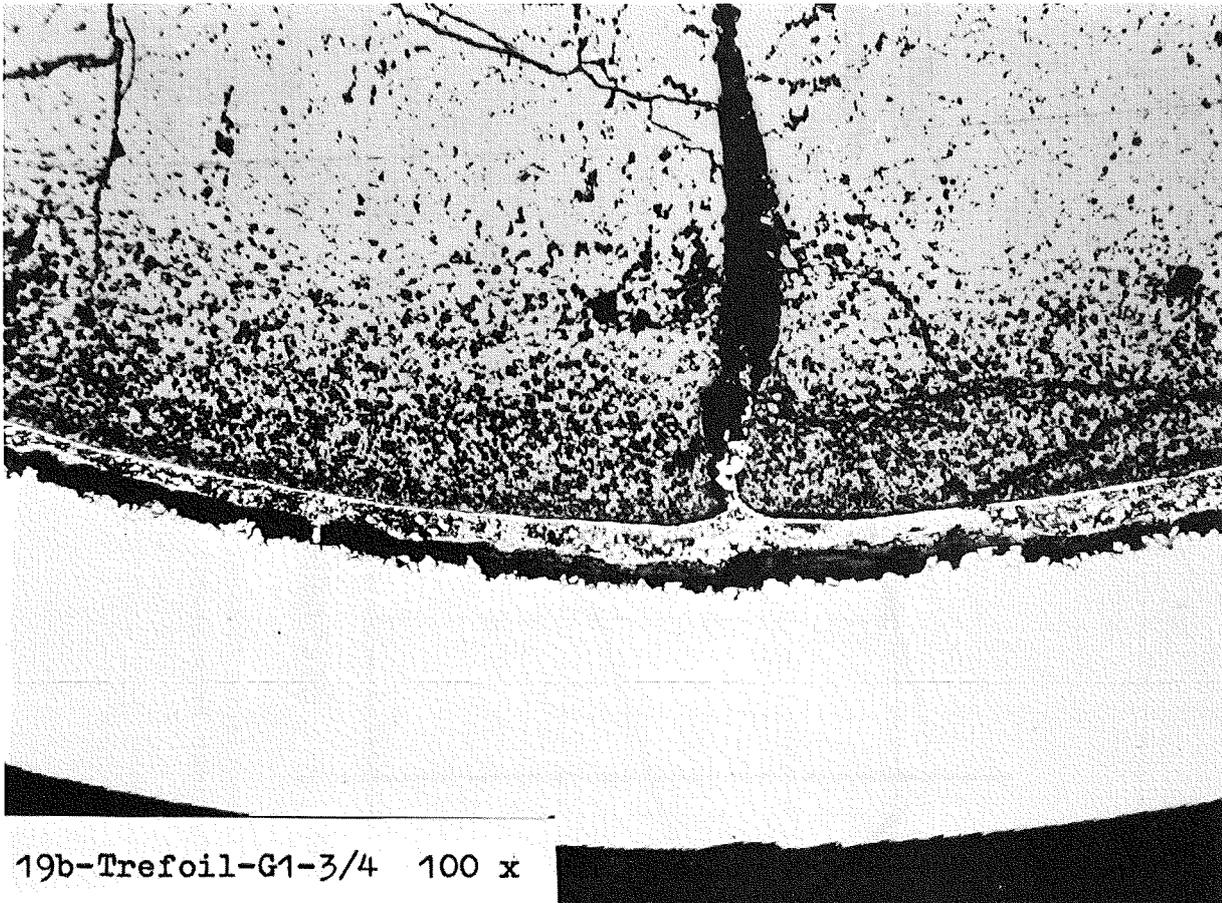


Abb. 5.6: Ausbildung der Reaktionszone an Brennstoffrissen

6. Schwellen des Hüllmaterials

K. Ehrlich

6.1 Einleitung

Bekanntlich führen hohe Neutronendosen in Hüll- und Strukturwerkstoffen Schneller Brüter zur Bildung von Poren und damit zu meßbaren Volumenänderungen. Das Schwellverhalten ist dabei eine komplexe Funktion der Bestrahlungsbedingungen, insbesondere von Temperatur und Neutronendosis. Die Auslegungsberechnungen von Reaktorkernen werden dabei nicht nur vom Absolutbetrag der Volumenzunahme sondern auch durch die im Reaktorkern herrschenden Temperatur- und Neutronenflußgradienten und das dadurch hervorgerufene differentielle Schwellverhalten beeinflusst.

In diesem Experiment wurde an drei Brennstabhüllen aus dem Stahl 1.4988 (16Cr-13Ni-Nb stabilisierter Stahl) die Temperaturabhängigkeit der Porenbildung mit Hilfe mehrerer experimenteller Untersuchungsmethoden ermittelt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß neben den externen - bereits obengenannten Parametern der Temperatur und der Neutronendosis - in Hüllwerkstoffen von Brennelementen auch die Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle prinzipiell die Porenbildung beeinflussen kann. Allerdings ist derzeit noch unklar, welchen Effekt die dadurch hervorgerufenen Spannungen tatsächlich ausüben und in welchem Temperaturbereich sie überhaupt wirksam werden können.

6.2 Experimentelles

Die chemische Zusammensetzung des Stahles 1.4988, der als Hüllmaterial verwendet wurde, ist im folgenden in Gew.% angegeben: 17,1 Cr; 13,2 Ni; 1,3 Mn; 1,3 Mo; 0,7 Nb; 0,6 V; 0,1 N; 0,3 Si; 0,06 C und Rest Fe. Der Kaltverformungsgrad des Materials ist nicht genau bekannt, da die Verformung beim Endzug der Rohre aufgebracht wurde und damit entsprechende Inhomogenitäten auftreten. Die an Vergleichsproben ermittelten Versetzungsdichten von 2 bis 4×10^{10} Vers. Linien/cm² zeigen jedoch, daß der Kaltverformungsgrad nur sehr gering war (<5%).

Die Bestrahlungsbedingungen für das Hüllmaterial im Experiment DFR-304 (Trefoil) wurden einer internen Notiz / 6.1 / und den vorliegenden Bestrahlungsberichten von AERE Dounreay entnommen. In Abb. 6.1 ist die mittlere Hüllmittentemperatur und der Verlauf der Neutronendosis gegenüber der Probenposition - bezogen auf die Coremittelebene - aufgetragen.

Aus dem Stab G 3 (S057) wurden insgesamt 7 Hüllmaterialproben mit einer mittleren Länge von etwa je 1,4 cm entnommen, deren Position und Bestrahlungsbedingungen aus Abb. 6.1 ersichtlich und in Tab. 6.1 zusammengestellt sind. Aus den Stäben G 1 und G 2 wurden jeweils 3 Proben entnommen, die mit Positionen aus Stab G 3 übereinstimmten und vergleichbare Ergebnisse brachten.

Die Unsicherheit bezüglich der Bestrahlungstemperaturen wird für jede einzelne elektronenmikroskopische Probe auf etwa ± 25 °C geschätzt. Dies beruht zum Teil auf der axialen Temperaturänderung über die Probenlänge, zum Teil auch auf dem Temperaturgradienten in der Hüllwand.

Die einzelnen Hüllrohrsegmente wurden nach der Entfernung äußerer und innerer Korrosionsschichten zur Immersionsdichtemessung in Tetrachlor verwendet, dann in zwei Halbschalen aufgetrennt und elektrolytisch vorabgedünnt. Aus diesen Halbschalen wurden dann Proben für die Elektronenmikroskopie ausgestanzt und diese mit einem sogenannten Jet-Verfahren elektrolytisch endabgedünnt. Als Elektrolyt wurden 20% H_2SO_4 und 80% Methanol verwendet, die Proben wurden mit einem 100 kV Siemens Elektronenmikroskop untersucht.

Für die Berechnung der Porengrößenverteilungen, der Konzentrationen und der Volumenzunahmen wurden generell Aufnahmen mit einer 200 000fachen Standardvergrößerung benutzt. Die Poren wurden mit einem Zeiss-Teilchengrößenanalysator gezählt und klassifiziert. Bei niedrigeren Bestrahlungstemperaturen wurden pro Meßpunkt etwa 2000-3000 Poren gezählt, bei höheren Temperaturen war es eine Größenordnung weniger. Generell wurde zur Dickenbestimmung der Folien eine Stereotechnik angewendet. Diese lieferte Werte zwischen 1000 und 1500 Å.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Einen qualitativen Eindruck über Porenmorphologie, Porengrößenverteilung und -konzentration als Funktion von Bestrahlungstemperatur und Neutronendosis erhält man in Abb. 6.2. In Tab. 6.1 sind die entsprechenden Daten der TEM Analyse angegeben.

In Abb. 6.3 sind die Größenverteilungskurven für die angegebenen Bestrahlungs-

temperaturen eingezeichnet, wobei nochmals auf die Unsicherheit der Hülltemperaturen hinzuweisen ist. Mit zunehmender Bestrahlungstemperatur wird eine Verbreiterung der Größenverteilungskurven beobachtet. Erst bei höheren Temperaturen (Kurven F und G) tritt wiederum eine Verengung ein. Interessant ist auch die Zunahme des häufigsten Porendurchmessers mit der Temperatur bis zu etwa 535 °C und eine daran anschließende Abnahme. Deutlich wird diese Tendenz auch beim Auftragen des mittleren und maximalen Porendurchmessers in Abb. 6.4. Normalerweise wird bei konstanter Neutronendosis eine Zunahme des mittleren Porendurchmessers mit steigender Bestrahlungstemperatur beobachtet. In unserem Falle variiert jedoch die Neutronendosis mit der Bestrahlungstemperatur, wie aus Abb. 6.1 deutlich hervorgeht. Möglicherweise könnte also die bei höheren Temperaturen beobachtete Abnahme des mittleren Porendurchmessers auf die kleiner werdende Neutronenfluenz zurückgeführt werden. Allerdings fehlen derzeit experimentell gesicherte Aussagen über die Dosisabhängigkeit dieses Parameters, um diese Annahme zu bestätigen. Eine andere Ursache könnte jedoch die unterschiedliche Natur der "Poren" bei niedrigen und hohen Bestrahlungstemperaturen sein. Darauf wird noch im Rahmen der Ausheilversuche näher einzugehen sein.

Wie in Abb. 6.5 dargestellt, variiert die Porenkonzentration unterhalb 425 °C kaum, fällt dann jedoch sehr stark mit zunehmender Temperatur ab. Auch hier ist der Hinweis zu wiederholen, daß die Neutronendosis entlang der Stablänge variiert.

In Abb. 6.6 sind die aus den elektronenmikroskopischen Daten errechneten Volumenzunahmen verglichen mit den Dichteänderungen, wie sie aus Immersionsmessungen bestimmt worden sind. Unter Berücksichtigung der für beide Methoden geltenden Unsicherheiten kann die Übereinstimmung als gut bezeichnet werden. Ebenfalls eingetragen ist die aus der Hüllrohraufweitung resultierende Volumenzunahme, wobei isotropes Schwellen vorausgesetzt wird. Hier zeigt sich, daß bei Temperaturen ≥ 600 °C die Durchmesserzunahme nicht auf Porenbildung zurückgeführt werden kann, sondern andere Ursachen wie Wechselwirkung des Brennstoffes mit der Hülle etc. hat. Im Bereich des maximalen Schwellens ($T \approx 430$ °C) könnte ein vergleichsweise kleiner Beitrag ($\leq 20\%$) durch plastische Verformung zur Hüllaufweitung beigetragen haben.

Um herauszufinden, ob möglicherweise die Natur der Hohlräume, die bei hohen Temperaturen gebildet worden sind, unterschiedlich ist von den beobachteten Poren bei niedrigen Bestrahlungstemperaturen, wurden einige Ausheilversuche durchgeführt. Mehrere Proben, die bei 425 °C und 610 °C bestrahlt worden waren, wurden zu diesem Zweck jeweils 1 h bei verschiedenen Temperaturen geglüht und daran anschließend die Porenbildung untersucht. In Abb. 6.7 ist der Einfluß solcher Ausheilversuche auf die Porengrößenverteilung deutlich. Für Poren, die bei 425 °C bestrahlt worden waren, hatte eine Glühung bei 700 °C den Effekt, daß die Porenkonzentration um einen Faktor von 2,5 reduziert wurde und zwar ausschließlich durch Schrumpfung oder Eliminierung der kleinen Poren. Glühung der Proben bei 850 °C ergab eine weitere Reduzierung der Porenanzahl mit einer Verengung in der Porengröße. Auch hier wurden die großen Poren kaum beeinflusst. Eine Glühung bei 1000 °C schließlich führte zur vollständigen Entfernung der Poren. Ähnliche Ergebnisse wurden für Stähle von anderen Autoren / 6.2, 6.3 / berichtet.

Die Ausheilversuche an Proben, die bei 610 °C bestrahlt worden waren, führten dagegen zu folgendem Ergebnis: Bei Glühtemperaturen von 900 und 1000 °C wurden Hohlräume in etwa der gleichen Konzentration ($\approx 1,5 \times 10^{13}$ Poren/cm³) gefunden wie bei den nur bestrahlten Proben, mit nur geringfügigen Variationen im mittleren Porendurchmesser. Ein solches Ausheilverhalten ist eher gasgefüllten Bläschen als echten Hohlräumen - also Poren - zuzuschreiben, zumal die für diese Neutronendosen errechneten Heliummengen ausreichen würden, die beobachteten Hohlräume durch den Gasdruck zu stabilisieren. Voraussetzung dafür wäre allerdings, daß das über n, α -Prozesse entstehende Helium sich überwiegend in Form von Bläschen ausscheidet und nicht atomar gelöst bleibt.

Bezüglich der Ausscheidungen, die neben den Poren - möglicherweise bestrahlungsinduziert - gebildet werden, fehlen quantitative Aussagen. Bis zu Temperaturen von 535 °C treten sehr häufig voluminöse M₂₃C₆ Karbide auf, deren Konzentration vergleichbar ist mit der der Poren. Diese Karbide sind zu einem großen Teil mit den Poren assoziiert, so daß generell die Frage ansteht, inwieweit diese Ausscheidungen Keimbildung und Wachstum der Poren beeinflussen. Immerhin wird in diesem Temperaturbereich auch eine maximale Volumenzunahme beobachtet. Ab 485 °C tritt eine weitenadel- bzw. plättchenförmige Phase auf, die deutlich in der Matrix orientiert ist. Bisher ist es nicht gelungen, Natur und vollstän-

ständige Orientierungsbeziehungen dieser Ausscheidungen zu identifizieren. Bei der maximalen Bestrahlungstemperatur sind beide Arten von Ausscheidungen nicht mehr vorhanden.

Ein umfangreicher Vergleich des Schwellverhaltens für den Stahl 1.4988 mit dem nichtstabilisierten Stahl AISI 316 im gleichen - lösungsgeglühten- Ausgangszustand wurde bereits zu einem früheren Zeitpunkt veröffentlicht / 6.4 /. Als wesentliches Ergebnis stellte sich heraus, daß bis zu etwa 500 °C vergleichbare Schwellraten und Porenkonzentrationen beobachtet wurden. Bei höheren Bestrahlungstemperaturen waren demgegenüber die Schwellbeträge des stabilisierten lösungsgeglühten Stahles 1.4988 niedriger als die des AISI 316. Als kritisch erweist sich bei einem solchen Vergleich allerdings die Art, wie man auf eine Vergleichsdosis bei Experimenten mit unterschiedlicher maximaler Neutronenfluenz zurückrechnet. So führen die von Bramann et al. / 6.5 / an den Stählen M 316 und M 316 L gemessenen Schwellraten unter Zugrundelegen einer dort vorgeschlagenen linearen Dosisabhängigkeit zu relativ hohen Volumenzunahmen für diese Materialien, wenn man sie auf die niedrigere Neutronendosis im Experiment DFR 304 rückrechnet. Zumindest im Stahl 1.4988 trifft ein linearer Dosisexponent zwischen Volumenänderung und Neutronenfluenz mit Sicherheit nicht zu. Der oben angestellte Vergleich steht und fällt also damit, inwieweit Aussagen - wie lineare Schwellraten - experimentell abgesichert sind. Mit anderen Worten: ein schlüssiger Vergleich der Absolutbeträge der Volumenzunahme ist nur bei nahezu identischen Neutronenfluenzen oder genauer Kenntnis von Temperatur- und Dosisabhängigkeit des Schwellens möglich.

Ein echter Vergleich ist derzeit für die lösungsgeglühten Stähle AISI 316 und 1.4988 nur unter Berücksichtigung der vor kurzem von Brager und Straalsund / 6.6 / am AISI 316 veröffentlichten Daten möglich, da dort experimentell gesicherte Ausgleichsfunktionen für die relative Volumenzunahme, Porenkonzentration und -durchmesser angegeben werden und die dort erreichten Neutronendosen vergleichbar sind mit denen dieses Experimentes. Dieser Vergleich ist in Abb. 6.8 für DFR 304 identische Neutronendosen gegeben. Sieht man von der unterschiedlichen Lage der Schwellmaxima ab, so ergibt sich eine Übereinstimmung bezüglich der Form der Temperaturabhängigkeit des Schwellens für beide Stähle. Die beobachtete Reduzierung der Volumenzunahme im Stahl 1.4988 könnte möglicherweise auf die - wenn auch geringfügige - Kaltverformung

zurückzuführen sein. Diese Vermutung liegt nahe, da die im Experiment DFR 350 gewonnenen Schwellraten etwas höher liegen als bei der vorliegenden Untersuchung und das dort verwendete Hüllmaterial 1.4988 praktisch lösungsgeglüht war.

Die Frage, ob die Verschiebung der Schwellmaxima tatsächlich reell ist, oder möglicherweise nur auf Unsicherheiten bzw. Inkonsistenzen bei der Berechnung der Bestrahlungstemperaturen zurückgeführt werden kann, ist derzeit nicht zu beantworten. Sie ist jedoch für technologische Belange von großer Bedeutung.

6.4 Folgerungen

In diesem Experiment konnte bei Variation der Neutronenfluenz über die Stablänge im wesentlichen nur die Temperaturabhängigkeit der Porenbildung im stabilisierten, nahezu lösungsgeglühten Stahl 1.4988 gemessen werden. Sie ist - soweit bisher übersehbar - ähnlich stark ausgeprägt wie im AISI 316 gleicher Wärmevorbehandlung und dürfte somit bei höheren Neutronendosen zu dem Problem des differentiellen Schwellens beitragen. Aus Bestrahlungsexperimenten am VEC / 6.7 / wurde festgestellt, daß eine 20%ige Kaltverformung zu einer wesentlich flacheren Temperaturabhängigkeit führt und gleichzeitig eine Reduzierung des absoluten Schwellmaximums um etwa 50% erreicht werden kann. Aus diesen beiden Gründen wäre eine Kaltverformung der Hüllrohre zumindest unter dem Aspekt der Porenbildung vorteilhaft.

In dem Temperaturbereich hoher Volumenzunahmen wird auch die Bildung karbidischer Ausscheidungen ($M_{23}C_6$) beobachtet, die möglicherweise einen Einfluß auf Porenkeimbildung bzw. -wachstum ausübt. Die Unterdrückung solcher intragranularer Ausscheidungen könnte möglicherweise durch mechanisch-thermische Vorbehandlungen oder durch Veränderung des Stabilisierungsgrades von Karbiden durch Niobzusatz oder Kohlenstoffreduzierung optimallisiert werden.

Die bei den hohen Bestrahlungstemperaturen aufgetretene Hüllrohraufweitung ist in diesem Experiment nicht auf Porenbildung zurückzuführen. Es ist zu klären, ob der aufgebaute Spaltgasdruck, der Brennstoffdruck oder transiente Betriebsbedingungen für diese Hüllrohraufweitungen verantwortlich sind.

Literatur

- / 6.1 / W. Borkowetz, unveröffentlichte Notiz
- / 6.2 / J.O. Stiegler, E.E. Bloom, J. Nucl. Mat. 33 (1969) 173
- / 6.3 / C. Cawthorne et al., Proc. BNES-Conf. Reading Univ., England (1971) 35
- / 6.4 / K. Ehrlich, N.H. Packan, J. Nucl. Mat. 46 (1973) 77
- / 6.5 / J.I. Bramman et al., Proc. BNES-Conf. Reading Univ., England (1971) 27
- / 6.6 / H.R. Brager, J.L. Straalsund, J. Nucl. Mat. 46 (1973)
- / 6.7 / K. Ehrlich, R. Groß, Proc. IAEA Symp. on Fuel and Fuel Elements for Fast Reactors. Brussels 2-6 July 1973, Paper IAEA/SM-173/VI-30

Tab. 6.1 Elektronenmikroskopische (TEM) Daten an Hüllrohrproben des Stabes G 3 - DFR 304

Proben Nr.	Bestr. Temp.		Neutronendosis E>0.1 MeV / n/cm ² x10 ²² /	Verlagerungen/ Atom ^{+) /} / dpa /	Porendurchmesser / Å /		Porenkonz. / cm ⁻³ x10 ¹⁴ /	Volumen- zunahme / % /
	/ °C /	/ T/T _M /			mittlerer	maximaler		
1	300	0,33	3,4	43	-	-	-	-
2	360	0,37	3,74	48	126	240	30	0,31
3	425	0,40	3,94	51	200	435	29	1,24
4	485	0,44	3,92	50	360	834	3,4	1,00
5	535	0,47	3,78	48	473	902	0,7	0,39
6	610	0,51	3,26	42	164	350	0,15	0,005

+) Die Verlagerungen/Atom wurden nach dem IMF Modell berechnet

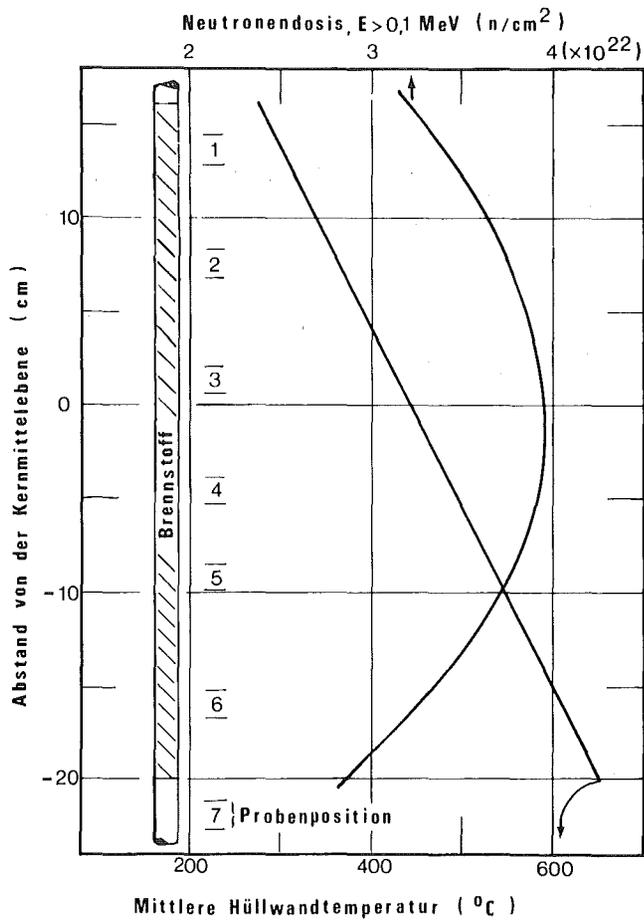


Abb. 6.1 Bestrahlungsbedingungen für die Brennstäbe G 1, G 2 und G 3 aus DFR Trefoil

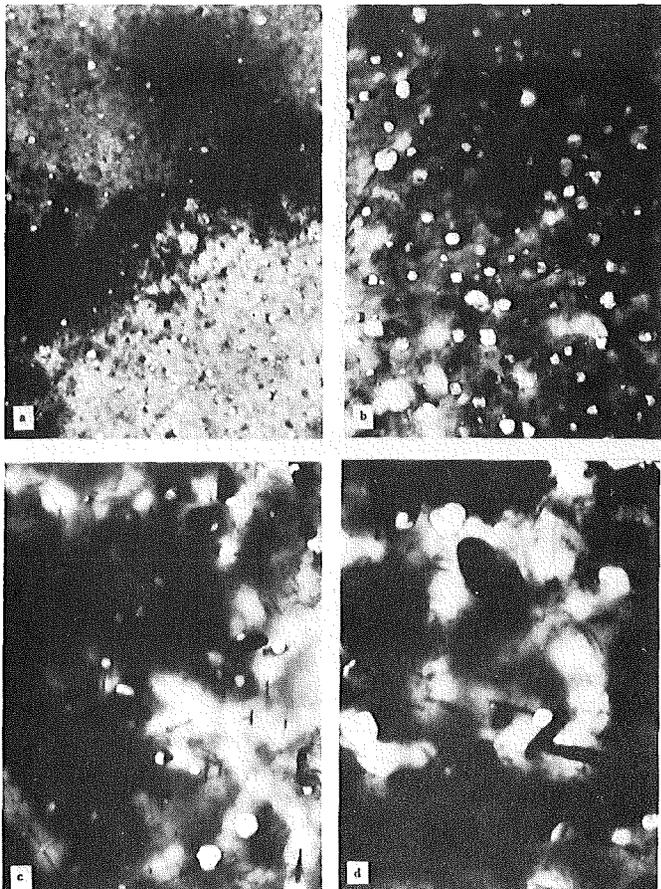


Abb. 6.2 Poren im Stahl 1.4988 bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen: a) 360, b) 425, c) 485 und d) 535 °C

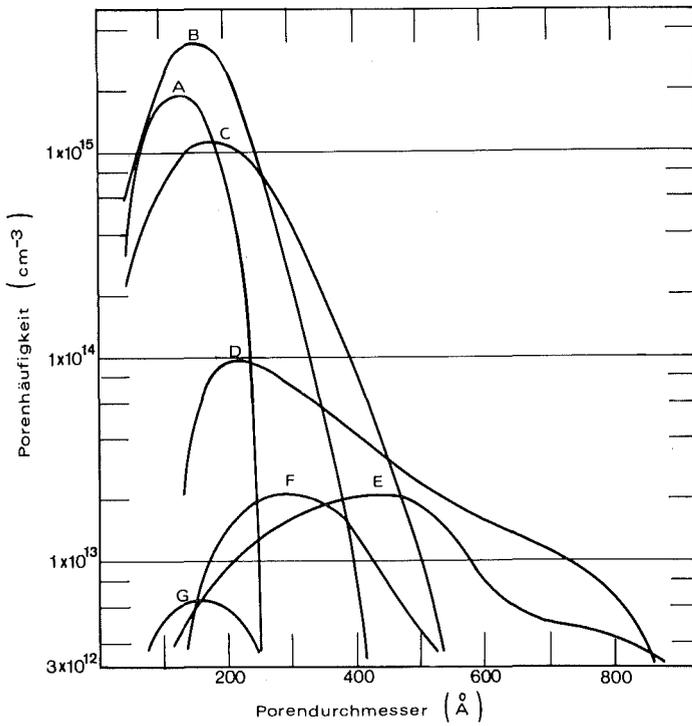


Abb. 6.3 Größenverteilungskurven der Poren für verschiedene Bestrahlungstemperaturen: A=360, B=390, C=425, D=485, E=535, F=560 und G=610 °C

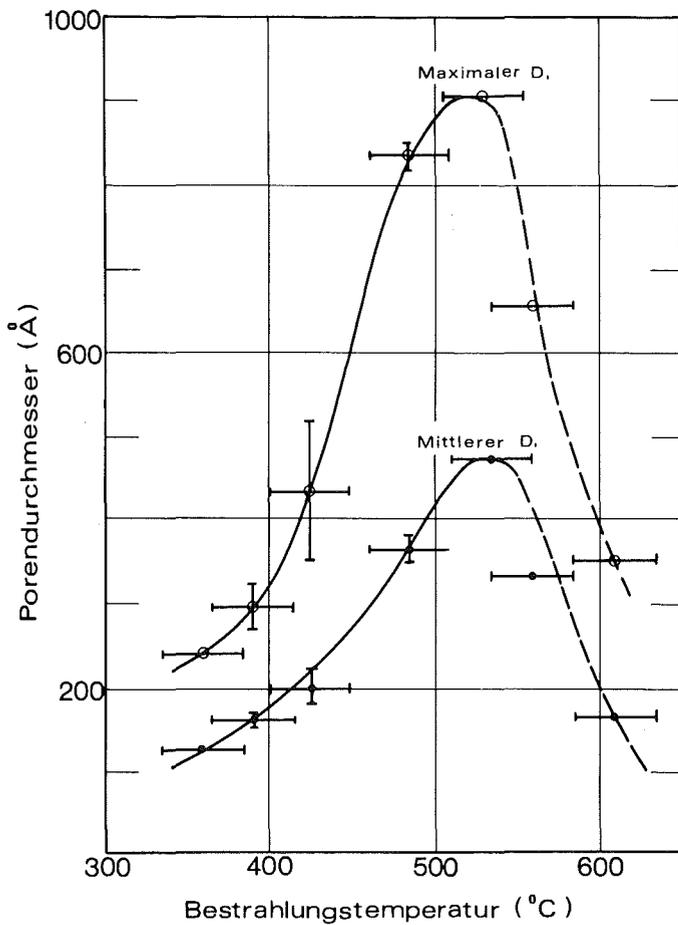


Abb. 6.4 Temperaturabhängigkeit der maximalen und mittleren Porendurchmesser

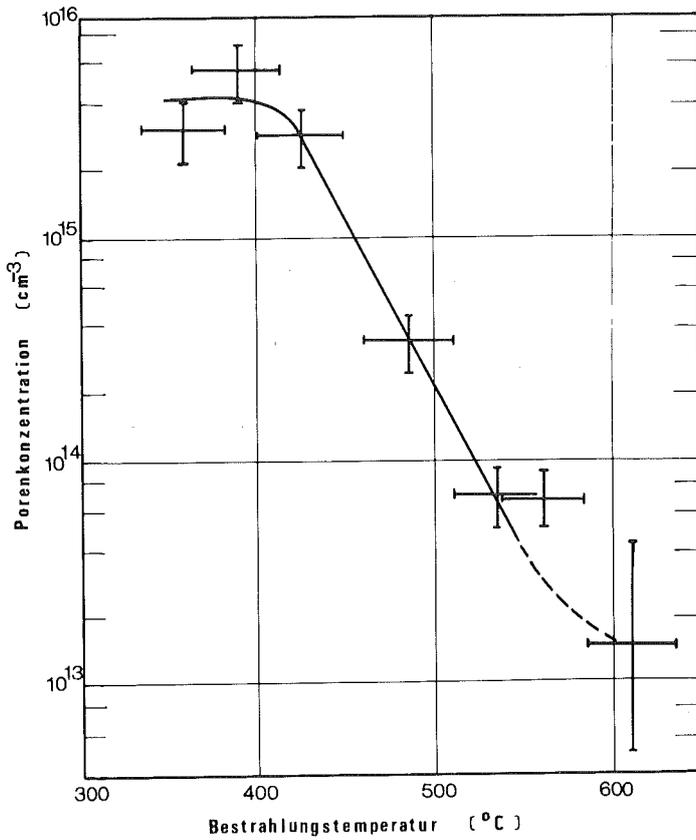


Abb. 6.5 Porenkonzentration als Funktion der Bestrahlungstemperatur

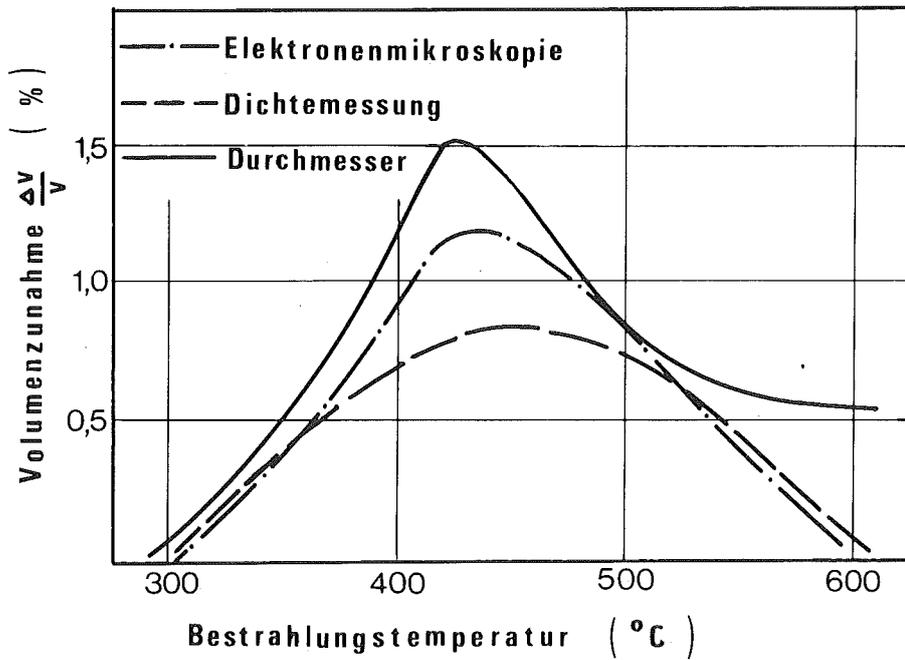


Abb. 6.6 Vergleich der Volumenzunahmen, gemessen mit verschiedenen Methoden

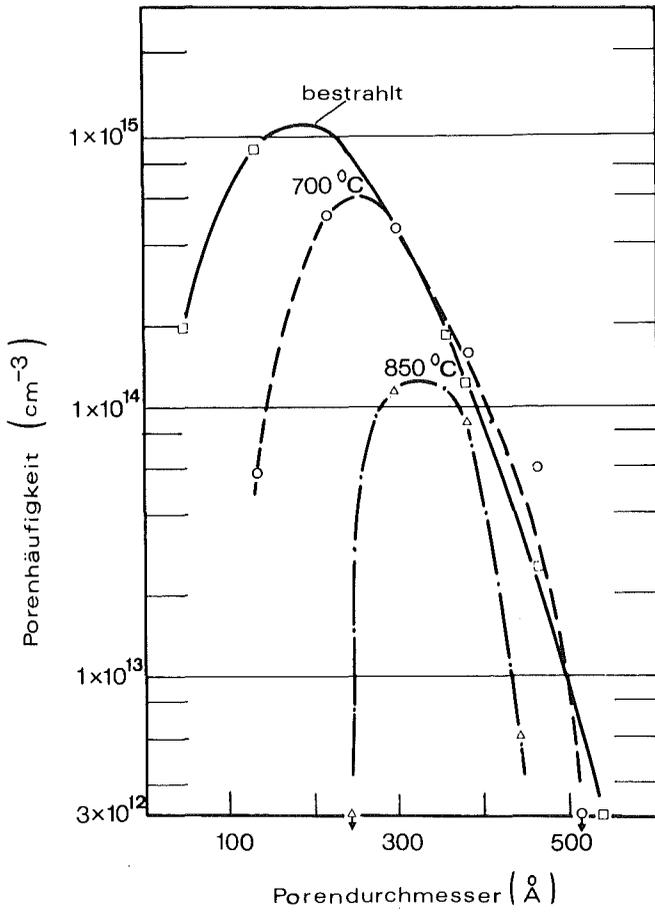


Abb. 6.7 Größenverteilungskurven der Poren für Material im bestrahlten Zustand (425 °C) und nach je ein-stündigem Glühen bei 700 bzw. 850 °C

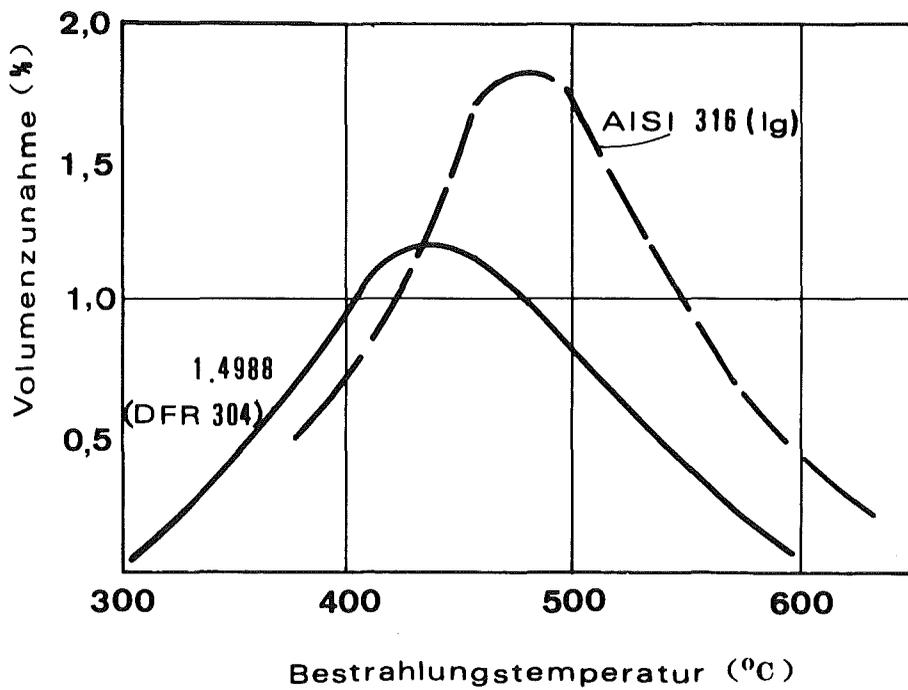


Abb. 6.8 Aus TEM Daten errechnete Volumenzunahmen der Stähle 1.4988 und AISI 316 / 6.6 / bei identischen - auf DFR 304 bezogenen - Neutronendosen