

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

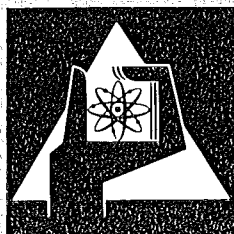
Juni 1974

KFK 1960

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

**UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-Brennstabbündel-Bestrahlung DFR-350.**  
Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den  
bestrahlten Brennstäben

K. Ehrlich, O. Götzmann, H. Kleykamp,  
L. Schäfer, B. Schulz, 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 1960

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

$\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Brennstabbündel-Bestrahlung DFR-350.

Auswertung der Untersuchungsergebnisse an den bestrahlten Brennstäben

---

von

K.Ehrlich, O.Götzmann, H.Kleykamp, L.Schäfer, B.Schulz, H.Zimmermann  
und W.Dienst (Zusammenstellung)

unter Mitarbeit von

J.Biel, G.Gausmann, H.-D.Gottschalg, H.Späte, K.Spieler und T.Stober

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, W.Hellriegel, R. Pejsa, B.Schweigel (RBT).

Als Manuskript eingereicht am 27.5.1974

## Zusammenfassung

Im Bestrahlungsversuch DFR-350 wurden  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Brennstäbe (Brennstofflänge 290 mm) in einem Stabbündel bestrahlt, in dem sie durch strömendes NaK gekühlt wurden. Die Bestrahlung erfolgte im schnellen Neutronenfluss des Versuchsreaktors DFR (Downreay) bei mittleren Stableistungen zwischen etwa 320 W/cm (am unteren Stabende) und 440 W/cm (im Neutronenflussmaximum) bis zu einem maximalen Abbrand von 5,7 At.-% (U+Pu). Die maximale schnelle Neutronenfluenz betrug  $3,8 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$  ( $E > 0,1 \text{ MeV}$ ). Die mittleren Hüllinnenwandtemperaturen lagen etwa zwischen 300 und  $650^\circ\text{C}$  (am "kalten" bzw. heißen Brennstabende). Der vorliegende Bericht bezieht sich auf die Untersuchung von 15 bestrahlten Brennstäben.

Die erzeugten Spaltgase wurden in drei Stufen als freies Spaltgas, 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 gemahlten Brennstoffes. Der Mittelwert der gemessenen Spaltgasfreisetzung lag bei 73,4%. Er stimmt befriedigend mit dem nach einer früher angegebenen Formel berechneten Ergebnis überein, die die Spaltgasrückhaltung in drei Brennstofftemperaturzonen berücksichtigt. Die mittlere Konzentration der im Brennstoff zurückgehaltenen Spaltgase betrug  $3,1 \cdot 10^{-3}$  Gasatome pro Metallatome, davon etwa  $2,2 \cdot 10^{-3}$  in grossen Blasen und  $0,9 \cdot 10^{-3}$  in kleinen Blasen und im Kristallgitter.

Zur Auswertung der Brennstoffgefügeuntersuchung wurde an je zwei Querschnitten von sieben Brennstäben eine Analyse der radialen Porositätsverteilung durchgeführt. Die erforderlichen Porositätsmessungen erfolgten mit einem elektronischen Bildanalysator. Zur Erweiterung des erfassten Probenbereiches wurden zur Messung nachvergrösserte Gefügebilder herangezogen. Der Vergleich mit mikroskopischen Originalaufnahmen gleicher Vergrösserung zeigte keinen Unterschied ausserhalb der Messfehlergrenzen, die für die Zentral- und Randzone etwa  $\Delta P = \pm 4,5\%$ , für die mittlere Zone  $\Delta P = \pm 1,5\%$  betragen. Dasselbe galt für den Vergleich der Porositätsverteilungen in verschiedenen Querschnitten des jeweils gleichen Brennstabes. Daher erschien es angezeigt, alle Ergebnisse zu einem einzigen repräsentativen radialen Porositätsprofil zusammenzufassen, das eine Porositätserrhöhung in der Zentral- und Randzone sowie eine beträcht-

liche Restporosität von 6 - 7% in der mittleren Zone zeigt. Aus diesem Profil wurde dasjenige für die Porositätskorrektur der Wärmeleitfähigkeit abgeleitet und zur Berechnung einer radialen Temperaturverteilung verwendet.

Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurden die Uran-Plutonium-Entmischung im Brennstoff, das Verhalten der Spaltprodukte und die Hüllinnen- und -aussekorrosion 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 26%  $\text{PuO}_2$  gegenüber ursprünglich 20%  $\text{PuO}_2$  erreicht. Am heissen Ende werden in radialen Rissen oxydische Ba-Mo-Nb-V-Ausscheidungen beobachtet. Die radiale Verteilung der im Brennstoff gelösten Spaltprodukte Mo und Cs wurde bestimmt. Die Mo-Konzentration liegt unter 0,4% Molybdän. In der Cäsium-Uran-Oxid-Phase an der Brennstoffoberfläche sind etwa 5% Cäsium gelöst. Am unteren Übergang Brennstoff-Isoliertablette werden  $\text{UO}_2$ -reiche erstarrte Schmelzen mit den flüchtigen Spaltprodukten Cs, Mo und Te beobachtet. Telluride, Jodide sowie 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 Spaltes beobachtet. Die chemische Reaktion mit der Brennstabhülle ist am unteren Ende der Brennstoffzone mit einer bis zu 150  $\mu\text{m}$  dicken Angriffszone am deutlichsten ausgeprägt. 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 konnte zwar festgestellt werden, es ist jedoch fraglich, ob der Angriff während der Bestrahlung erfolgte.

Die mikroskopische Schliffbilduntersuchung der chemischen Reaktion zwischen Brennstoff und Hülle zeigte, dass der Hüllangriff bei einer Hüllinnentemperatur von etwa 500°C beginnt, aber erst oberhalb 550°C zu nennenswerten Eindringtiefen (entlang der Hüllkorngrenzen) führt. Der stärkste Hüllangriff am heissen Brennstabende schwächte die unversehrte Hüllstärke um 130  $\mu\text{m}$ . Das war der grösste bisher bei GfK gemessene Wert. Die Abhängigkeit von der Hülltemperatur wurde durch Zusammenstellung der Ergebnisse von mehreren Brennstabbündelbestrahlungen demonstriert und durch eine parabolische Beziehung approximiert. Die grösste Hülleschwächung wurde bei DFR-350 für Hüllen aus dem Stahl 1.4961 gefunden. Für 1.4988 lagen die maximalen Werte nur bei 75  $\mu\text{m}$ .

Die Änderung der mechanischen Hüllrohreigenschaften unter Bestrahlung wurde durch Rohrrinnendruck-Zeitstandversuche und Zugversuche an Hüllrohrabschnitten geprüft. Die Zeitstandfestigkeit sank über der Brennstofflänge mit steigender Hülltemperatur und erreichte am heißen Brennstoffende für den Stahl 1.4961 nur noch 40%, für den Stahl 1.4988 nur noch 50% des Wertes im unbestrahlten Zustand. Als wesentliche Ursache wird die temperaturabhängige Innenkorrosion der Hülle angesehen. Die gemessenen Zeitstandbruchdehnungen erreichten Mindestwerte von etwa 0,5%. Die Zugversuche ergaben im Sättigungsbereich der Tieftemperaturversprödung (am kälteren Brennstoffende) hohe Streckgrenzwerte oberhalb  $90 \text{ kp/mm}^2$  mit Bruchdehnungen von noch etwa 1%. Der Stahl 1.4988 erwies sich dem Stahl 1.4961 überlegen.

Das Schwellverhalten der Hüllmaterialien wurde mit Hilfe der Durchstrahlungselektronenmikroskopie sowie von Durchmesser- und Dichtemessungen untersucht. Beide Stähle 1.4988 und 1.4961 zeigten eine stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Schwellung. Der hier eingesetzte Werkstoffzustand, praktisch lösungsgeglüht, ist deshalb ungünstig im Hinblick auf das differentielle Schwellen in Hülltemperaturgradienten. Der Stahl 1.4988 wies eine viel geringere Schwellung auf als 1.4961, möglicherweise aufgrund seines Mo-Gehaltes. Im Temperaturbereich höchster Volumenzunahme wurde die Bildung intragranularer  $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen beobachtet, die oft mit Poren assoziiert waren. Die bei hohen Hülltemperaturen  $\geq 580^\circ\text{C}$  auftretende Durchmesserzunahme konnte nur teilweise auf Porenbildung zurückgeführt werden. Als mögliche Ursache wurde eine Reaktionsschwellung durch Cs-Uranat-Bildung in Erwägung gezogen.

UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> fuel pin bundle irradiation DFR-350. Evaluation of the post-irradiation examination results.

---

Abstract

In the irradiation test DFR-350, UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> fuel pins (290 mm fuel length) were irradiated in a pin bundle cooled by flowing NaK. Irradiation was performed in the fast neutron flux of the test reactor DFR (Dounreay) at mean rod powers between about 320 W/cm (bottom fuel end) and 440 W/cm (neutron flux maximum) to a maximum burnup of 5,7 at.% (U+Pu). The maximum fast neutron fluence amounted to  $3.8 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E > 0.1 MeV). The mean cladding i.d. temperature was between about 300°C and 650°C (at the cooler end and at the hot end of the fuel pin). This report refers to the post-irradiation examination of 15 fuel pins.

The amount of fission gas was measured in three steps as released fission 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. The mean value of fission gas release from the fuel was found to be 73.4%. There was a satisfactory agreement with the result calculated by a formula already tested, allowing for different fission gas retention in three fuel temperature zones. The mean concentration of fission gas retained in the fuel amounted to  $3.1 \times 10^{-3}$  gas atoms per metal atom, about  $2.2 \times 10^{-3}$  of which came from large bubbles and  $0.9 \times 10^{-3}$  from small bubbles and from the lattice.

In evaluating the fuel microstructure observations radial porosity distribution was analysed for two cross-sections each of 7 fuel pins. The porosity measurement needed was done by an electronic image analyser. To extend the sample area recorded, additional magnification of original micrographs was applied. Comparison with the results from real originals showed no difference beyond the limits of error, which were about  $\Delta P = \pm 4.5\%$  in the central fuel zone and in the fuel rim, and at  $\Delta P = \pm 1.5\%$  in the intermediate zone. The same was true for the comparison of the porosity distributions in different cross-sections of the same fuel pin each. Therefore it seemed expedient to combine all results for only one representative radial porosity profile, which shows increased poros-



ity in the central zone and in the fuel rim and a considerable rest porosity of 6 to 7% in the intermediate zone. From that profile a porosity correction for fuel thermal conductivity was derived and used to calculate a corresponding temperature distribution.

Electron microprobe analysis was applied to examine plutonium redistribution, fission-product behaviour, and cladding corrosion. Redistribution of uranium and plutonium in the radial temperature gradient resulted in plutonium enrichment around the central void amounting to 26% PuO<sub>2</sub> (compared to 20% original) at the hotter bottom end of the fuel column. In that position also Ba-Mo-Nb-V-oxide precipitates were observed in radial fuel cracks. The radial distribution of the fission-products Mo and Cs was measured in fuel solid solution. The molybdenum concentration was below 0.4%. About 5% Cs was contained in the U-Cs-oxide phase at the fuel surface. Near the bottom fuel/isolator pellet interface solidified oxide phases were observed and found to be rich in UO<sub>2</sub> and to contain the volatile fission products Cs, Mo, and Te. 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. The chemical attack on the cladding inside was most strongly marked at the lower, hotter fuel end and resulted in a reaction zone up to 150 μm thick. In the cladding grain boundaries the fission products Cs, Mo, Pd, Te and a Cr-enrichment could be found. Cladding outside corrosion was also observed, but could have happened after irradiation.

The examination of micrographs from fuel pin cross-sections showed, that chemical attack on the cladding inside will begin at about 500°C, but will result in considerable penetration depths (along the cladding grain boundaries) only above 550°C. The strongest cladding attack at the hot fuel pin end weakened the intact cladding thickness by 130 μm. This value was the largest one measured up to now by GfK. The dependence on cladding temperature was demonstrated by combining the results of several fuel pin bundle irradiations and was approximated by a parabolic relation. The largest decrease of intact cladding thickness in DFR-350 was found for steel 1.4961. For steel 1.4988 the maximum value was only about 75 μm.

The changes of cladding mechanical properties under irradiation were measured by stress-rupture tube burst tests and by tensile tests on

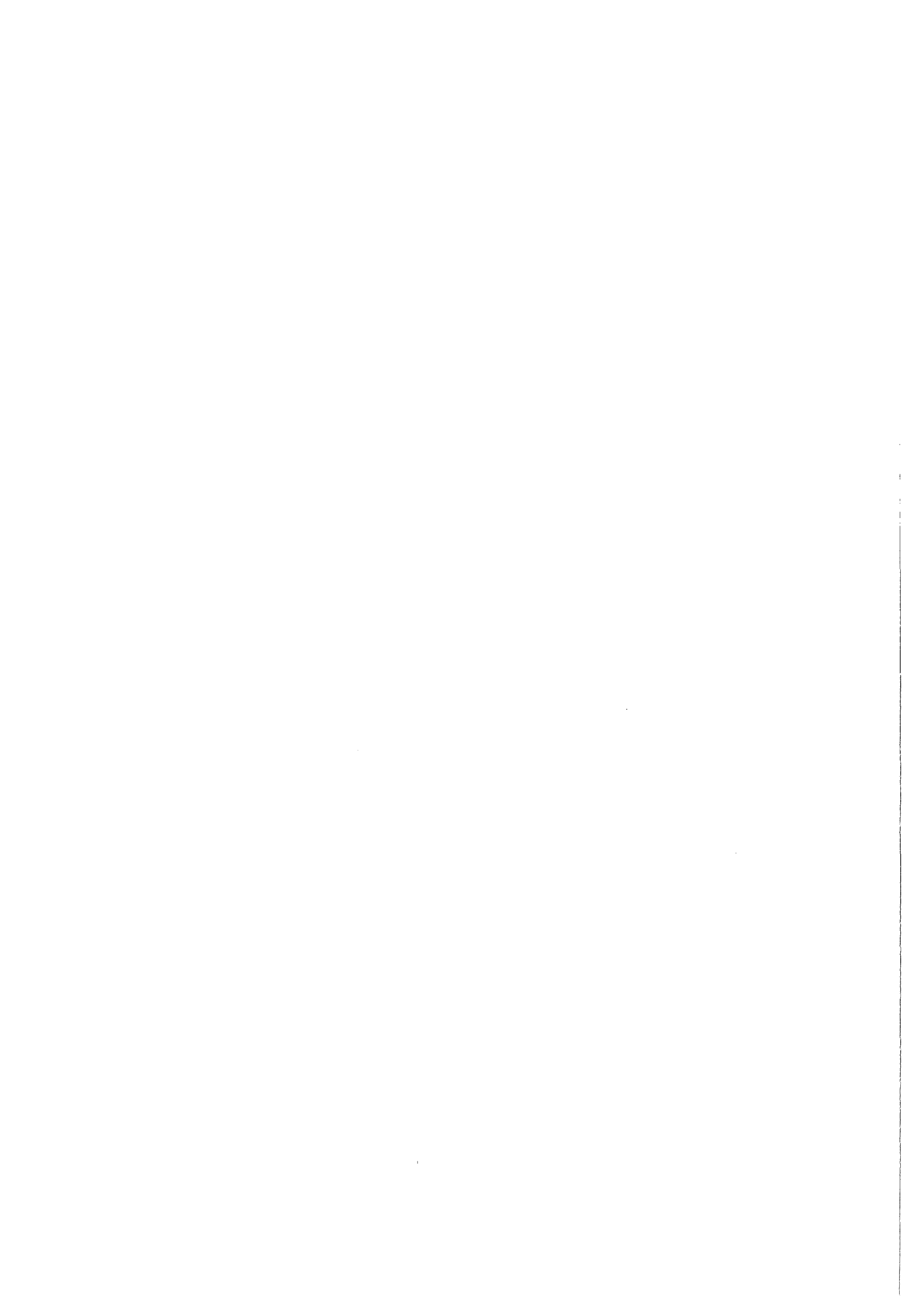
cladding sections. Stress-rupture strength decreased with increasing cladding temperature over the fuel length, and amounted only to 50% of the preirradiation value for steel 1.4988 and to 40% for steel 1.4961 at the hotter fuel end. The temperature-dependent inside corrosion of the cladding was considered to be the main reason. Stress-rupture elongation minimum values were at about 0.5%. The tensile tests resulted in yield strength values up to above  $90 \text{ kp/mm}^2$ , where low temperature embrittlement was saturated (at the cooler fuel end), with fracture elongation of about 1%. Steel 1.4988 proved to be superior to 1.4961.

The swelling behaviour of the cladding materials was studied by transmission electron microscopy, cladding diameter and immersion density measurements. Both steels 1.4988 and 1.4961 showed a strongly marked temperature-dependence of swelling. Therefore the material condition used, virtually solution annealed, is unfavorable with regard to differential swelling in cladding temperature gradients. Steel 1.4988 sustained much less swelling than 1.4961, possibly due to its Mo-content. In the temperature range of largest cladding volume increase, formation of intragranular  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -precipitates was observed, which were often associated with pores. At high cladding temperatures the diameter increase measured could only partly be attributed to pore formation. Reaction swelling by formation of Cs-uranate was considered to be a possible reason.

<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 Messergebnisse	11
2.2 Diskussion	12
Literatur, Tabellen	14 - 16
3. Porenanalyse und Temperaturprofil (B.Schulz)	17
3.1 Porenanalyse	19
3.2 Temperaturprofil	21
Literatur, Bilder	22 - 26
4. Mikrosondenuntersuchungen (H.Kleykamp)	27
4.1 Einleitung	28
4.2 Uran-Plutonium-Verteilung im Brennstoff	31
4.3 Verhalten der Spaltprodukte	33
4.4 Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle	35
4.5 Aussenkorrosion der Hülle mit dem Kühlmittel	36
Literatur, Bilder (Tabellen im Text)	36 - 57
5. Chemischer Hüllangriff durch den Brennstoff (O.Götzmann)	59
Literatur, Bilder	63 - 67
6. Mechanische Eigenschaften, Mikrostruktur und Porenbildung der Hülle (K.Ehrlich, L.Schäfer)	69
6.1 Einleitung	71
6.2 Bestrahlungsdaten	71
6.3 Versuchsmaterial	72

	Seite
6.4 Ergebnisse und Diskussion	73
6.4.1 Mechanische Eigenschaften	73
6.4.1.1 Versuchsdurchführung	73
6.4.1.2 Zeitstandversuche	73
6.4.1.3 Zugversuche	75
6.4.2 Mikrostruktur und Porenbildung	76
6.5 Zusammenfassung	79
Literatur, Tabellen, Bilder	80 - 102

1. Bestrahlungsversuchsdaten



## 1.1 Allgemeines

Mit dem Versuch DFR 350 kam zum ersten Mal ein  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Brennstabbündel für das Projekt Schneller Brüter im schnellen Neutronenfluss zur Bestrahlung. 77 Brennstäbe wurden in einem rhombischen Bündel bestrahlt, in dem sie durch strömendes NaK gekühlt waren. 23 Brennstäbe stellte die GfK zur Verfügung, 16 die Fa. Belgonucleaire, 38 das französische CEA. Dieser Bericht bezieht sich nur auf die Nachuntersuchung der GfK-Brennstäbe, die ihre entscheidende Zweckbestimmung alle durch schadensfreien Betrieb bis zu einem maximalen Abbrand von 5,7% (mittl. Abbr. 5,2%) erfüllt haben. Zur Nachuntersuchung für die Versuchsgruppe DFR 350 wurden nur 15 GfK-Brennstäbe herangezogen; die restlichen 8 Brennstäbe wurden zur weiteren Bestrahlung im anschließenden Versuch DFR 435 bereitgestellt.

Die Untersuchung von 15 bestrahlten  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ - Brennstäben ergab ein zuverlässiges Bild ihres typischen Zustandes bei mittleren Abbränden unter den Bestrahlungsbedingungen in einem Schnellen Brüter. Im besonderen konnte dabei das Verhalten von zwei beträchtlich verschiedenen Hüllmaterialien verglichen werden.

Über die Konzeption des Bestrahlungsversuches, über die Auslegung und Herstellung der Brennstäbe, über den Bestrahlungsverlauf sowie über die zerstörungsfreie Untersuchung nach der Bestrahlung wurde bereits ausführlich berichtet [1.1]. Ein Bericht über die zerstörende Nachuntersuchung der bestrahlten Brennstäbe ist in Vorbereitung [1.2]. Im folgenden werden die wichtigsten Auslegungs- und Bestrahlungsparameter wiedergegeben.

## 1.2 Probenmaterial, Bestrahlungsbedingungen

Die Konstruktion und die Abmessungen der Brennstäbe gehen aus Abb. 1.1 hervor. Der Aussendurchmesser der Stäbe beträgt 6,00 mm, die Hüllwanddicke 0,38 mm. An den oberen Endstopfen schliesst sich zunächst der Spaltgasraum an. Eine Feder im Spaltgasraum verhindert die Verschiebung der Brennstoff-Brutstoff-Säule bei Handhabung und Transport des Brennstabes. Kurz unterhalb des oberen Endstopfens ist ein Sintermetallfilter einge-

setzt, das den Austritt von Brennstoffpartikeln verhindern soll, wenn bei der zerstörenden Nachuntersuchung die freigesetzten Spaltgase entnommen werden. Auf den Spaltgasraum folgen die Brutstoffzone und die Brennstoffzone. Der untere Endstopfen ist vom Brennstoff durch eine Tablette aus natürlichem  $UO_2$  thermisch isoliert.

Als Hüllmaterialien wurden zwei austenitische Cr-Ni-Stähle mit den Werkstoffnummern 1.4961 (ca. 0,07% C, 16% Cr, 13% Ni, 0,8% Nb) und 1.4988 (ca. 0,08% C, 17% Cr, 13% Ni, 1,3% Mo, 1,0% Nb, 0,7% V, 0,1%N) verwendet. Die Hüllmaterialien waren den Brennstäben mit der folgenden Numerierung zu zugeordnet:

1.4988: G 2, 4, 6, 14, 21

1.4961: G 36, 39, 40, 41, 43, 49, 50, 56, 57, 61

Das Übergewicht für den Werkstoff 1.4961 ergibt sich nur dadurch, dass für die Weiterbestrahlung im Versuch DFR 435 ausschliesslich Brennstäbe mit 1.4988-Hülle ausgewählt wurden.

Die Brennstofftabletten bestanden aus 20 Gew.-%  $PuO_2$  und 80 Gew.-%  $UO_2$ . Das Uran enthielt 86% U-235, das Plutonium 91,1% Pu-239, 8,2% Pu-240 und 0,7% Pu-241. Das Sauerstoff/Metall-Verhältnis wurde mit  $O/M = 2,00$  angegeben (Spezifikation  $O/M = 1,98 \pm 0,02 - 0,015\%$ ). Die mittlere Tablettendichte lag bei 89,4% der theoretischen Dichte, die mittlere Schmierdichte bei 80,5% TD, der Brennstoffdurchmesser bei  $5,04 \pm 0,01$  mm. In die Schmierdichte geht eine einseitige Stirnflächeneinsenkung der Brennstofftabletten von 3,2 Vol.-% mit ein. Die mittlere diametrale Kaltspaltbreite ergab sich zu 190  $\mu m$ .

Abb. 1.2 gibt einen Überblick über die für die Bestrahlungsdauer gemittelten Werte der Hüllinnenwandtemperatur (im Innern sowie aussen an einer spitzen Ecke des rhombischen Brennstabbündels), der Stableistung und des Abbrandes. Sie sind durch ihren Verlauf über der Brennstofflänge dargestellt. Der über die Brennstofflänge gemittelte Abbrand betrug 5,2 At.-% (U+Pu). Die maximale schnelle Neutronenfluenz erreichte  $3,8 \cdot 10^{22} n/cm^2$  ( $E > 0,1$  MeV). Das axiale Neutronenflussprofil zeigte etwa den gleichen relativen Verlauf wie die Stableistung in Abb. 1.2.



In [1.1] sind keine Angaben über die Brennstofftemperatur unter Bestrahlung enthalten. Inzwischen wurden aber Temperaturberechnungen mit dem Brennstabmodellrechenprogramm SATURN durchgeführt [1.3]. Sie beziehen sich auf einen Brennstab im Innern des Stabbündels und brachten die folgenden Ergebnisse:

a) zu Beginn der Bestrahlung (ohne Brennstoffzentalkanal)

	Brennstoff- oberfläche	Zentrum
in Brennstoffsäulen- mitte	940°C	2540°C
am oberen, kühleren Brennstoffende	840°C	2490°C

b) am Ende der Bestrahlung (mit Brennstoffzentalkanal)

	Brennstoff- oberfläche	Zentral- kanalrand
in Brennstoffsäulen- mitte	1130°C	2160°C
am oberen, kühleren Brennstoffende	1010°C	2110°C

#### Literatur

- [1.1] D. Geithoff, K.Kummerer  
KFK 1377 (1972)
- [1.2] D.Geithoff u.a.  
KFK - Bericht, demnächst
- [1.3] H.Elbel  
KFK 1273/2 (1973) 112-2

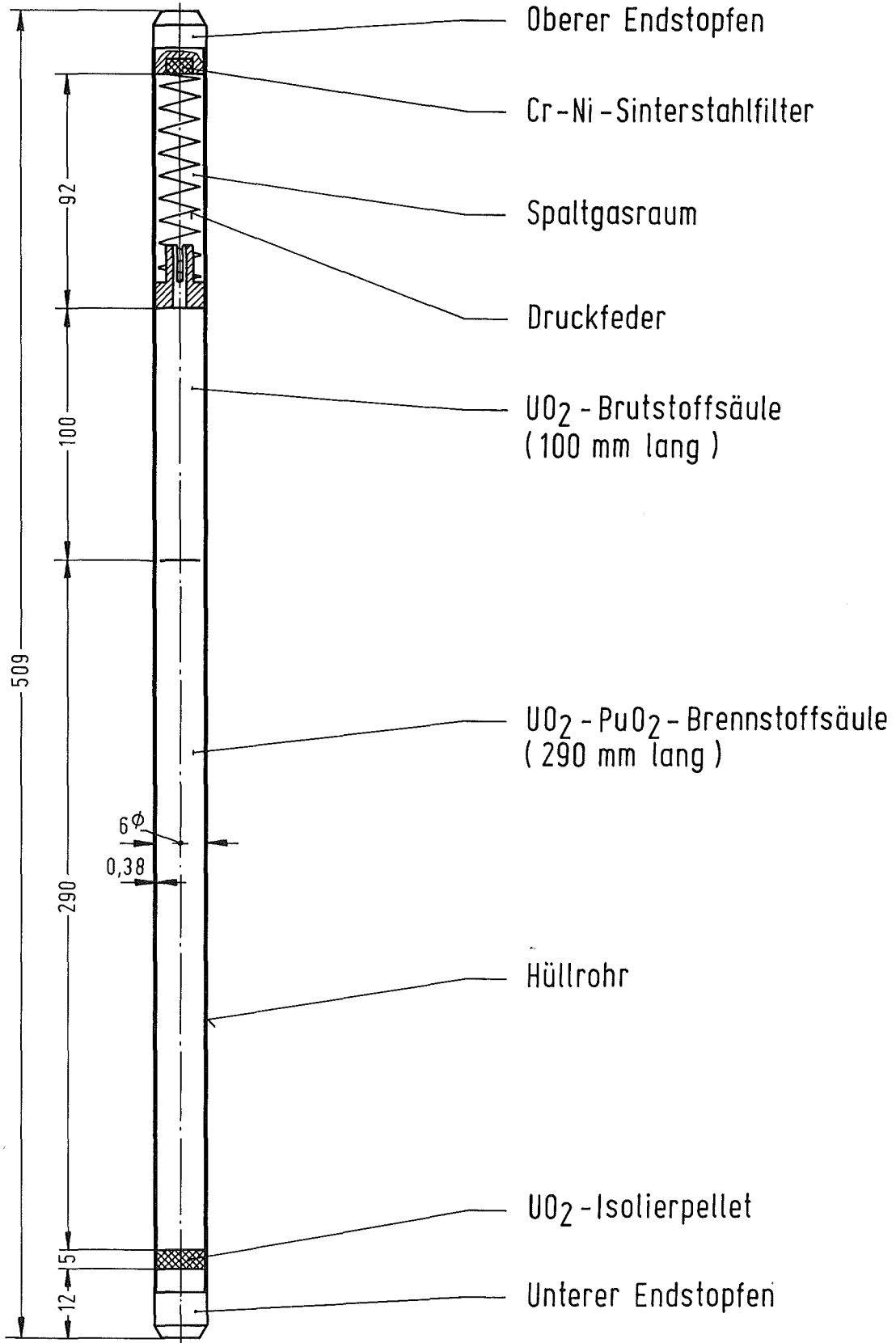


Abb. 1.1  
Brennstab für die Bündel-Bestrahlung DFR-350

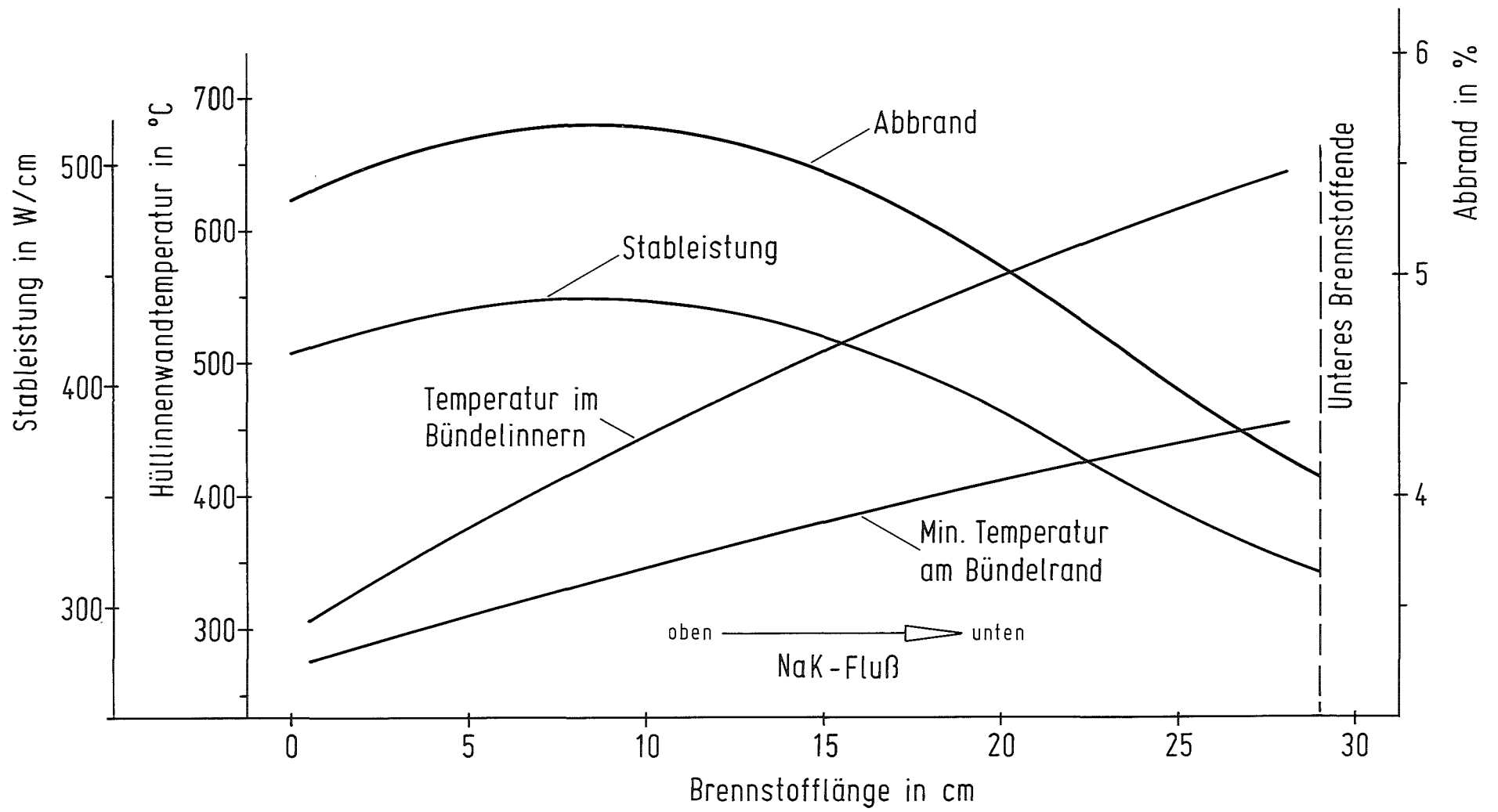


Abb. 1.2  
 Axialer Verlauf der Hüllinnenwandtemperatur, der Stabileistung und des Abbrandes im Brennstab



2. Spaltgasfreisetzung und -rückhaltung

H. Zimmermann



## 2.1 Messergebnisse

Die aus dem Brennstoff freigesetzten Spaltgasmengen wurden nach Anbohren der Brennstäbe und Absaugen des gesamten Gases gaschromatographisch bestimmt (freies Spaltgas). Zur Bestimmung der Menge und der axialen Verteilung des im Brennstoff zurückgehaltenen Spaltgases wurden bei zwei Brennstäben an verschiedenen Stellen Proben entnommen, die dann gemahlen wurden. Anschliessend wurden die während des Mahlprozesses freigesetzten Spaltgasmengen bestimmt (Porensplattgas). Beim Mahlen wurde der Brennstoff bis auf Teilchengrössen unter 1  $\mu\text{m}$  zerkleinert. Dadurch wurde sämtliches in Poren und Blasen mit Durchmessern über ca. 0,5  $\mu\text{m}$  befindliches Spaltgas freigesetzt. Die gemahlten Proben wurden anschliessend in Salpetersäure aufgelöst, wobei das restliche Spaltgas freigesetzt wurde, das sich im Brennstoff in bestrahlungsbedingter Lösung oder in sehr kleinen Blasen innerhalb der Körner befand (Gittersplattgas).

Die gemessenen Werte des freien Spaltgases sind in der Tab. 1 aufgeführt. Die prozentualen Freisetzungswerte wurden auf die theoretisch entstandenen Spaltgasmengen bezogen, die berechnet wurden unter Zugrundelegung des über die Stablänge gemittelten Abbrandes von 48,6 MWd/kgM und unter der Annahme, dass pro Spaltung 0,32 Spaltgasatome entstehen. Die prozentualen Freisetzungswerte schwanken zwischen 61,4 und 95,2%. Der Mittelwert liegt bei 73,4%. Für den hohen Wert von 95,2% des Stabes G 14 lässt sich auf Grund der bekannten Bestrahlungsdaten keine Erklärung finden. Lässt man diesen aus der Reihe fallenden Wert des am Bündelrand stehenden Stabes G 14 ausser Betracht, so sind auch die mittleren Freisetzungswerte der Aussen- und der Innenstäbe des Brennstabbündels gleich. Das mittlere Xe:Kr-Verhältnis des freigesetzten Spaltgases beträgt 6,7.

In der Tab.2 sind die Werte des gebundenen Spaltgases der Stäbe G 39 und G 50 in Abhängigkeit von der axialen Position aufgeführt. Die Konzentration liegt im Mittel bei ca.  $3,1 \cdot 10^{-3}$  Gasatomen pro Metallatom und ändert sich nur relativ wenig über die Stablänge. Lediglich die Probe 6 des Stabes G 50 fällt mit einem Wert von ca.  $6,7 \cdot 10^{-3}$  Gasatomen/Metallatom aus der Reihe, ohne dass hierfür ein Grund ersichtlich ist. Die mittlere Konzentration des Porensplattgases beträgt ca.  $2,2 \cdot 10^{-3}$  Gasatom/Metallatom, die des Gittersplattgases ca.  $9 \cdot 10^{-4}$  Gasatome/Metallatom (ohne Probe 6 des Stabes G 50).

Das Xe:Kr-Verhältnis des gesamten gebundenen Spaltgases liegt bei 6,6 und entspricht damit in etwa dem des freigesetzten; das des Porensplattgases liegt mit 6,2 etwas darunter und das des Gittersplattgases mit 7,4 darüber. Damit wird die bereits bei früheren Auswertungen der Experimente FR 2-4a, Mol 7A und DFR-304 gemachte Beobachtung bestätigt, dass thermische Diffusion ein wesentlicher Vorgang bei der Spaltgasaufnahme durch Poren ist.

## 2.2 Diskussion

In [2.1] wurde eine empirische Formel für die Spaltgasfreisetzung angegeben, die auf einem 3-Zonen-Modell des Brennstoffes entsprechend den ausschlaggebenden Gastransportmechanismen beruht, wobei für jede der drei Temperaturzonen Sättigungswerte des gebundenen Spaltgases eingesetzt wurden, die auf den bei den Experimenten FR 2-4a, Mol 7A und DFR-304 gewonnenen Werten basieren. Die Freisetzungformel lautet:

$$\text{Spaltgasfreisetzung } F = F_1 + F_2 + F_3$$

mit

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

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

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

- 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 dieser Formel wurde die Spaltgasfreisetzung berechnet, wobei wegen der axialen Abhängigkeit der Stableistung und der Hülltemperatur die Brennstoffsäule in fünf Zonen unterteilt wurde, für die mit den über die Zonenlänge gemittelten Bestrahlungsbedingungen die radiale Temperaturverteilung im Brennstoff von H.Fiedler mit dem Rechenprogramm SATURN berechnet wurde. Nach diesen Rechnungen [2.2] ergeben sich bei Bestrahlungsende folgende Radien der 1000- und 1300°C-Isothermen:

Zone	$r_{1000}, \text{ mm}$	$r_{1300}, \text{ mm}$
1	2,34	2,17
2	2,41	2,25
3	2,41	2,25
4	2,41	2,24
5	2,40	2,17

Mit diesen Werten und den über die Zonenlänge gemittelten Abbränden wurde die Spaltgasfreisetzung für die fünf Zonen berechnet, wobei in allen Fällen die Fittinggrösse B gleich eins gesetzt wurde. Die Gesamtfreisetzung ergab sich zu 79%. Sie stimmt damit mit der mittleren gemessenen Freisetzung von 73,4% so befriedigend überein, dass die Gültigkeit der verwendeten Formel hier als bestätigt angesehen werden kann.

Die hohe Spaltgasfreigabe des Stabes G 14 könnte auf eine kurzzeitige Temperaturerhöhung gegen Ende der Bestrahlung zurückzuführen sein. Die bekannten Bestrahlungsdaten geben zwar keinen Hinweis auf einen derartigen Vorgang, jedoch zeigt das Zentralkanalvolumen dieses Stabes ebenfalls einen stark von den Werten der übrigen Stäbe abweichenden Wert, der auf eine Temperaturerhöhung hindeutet. Das Zentralkanalvolumen des Stabes G 14 ist mit einem Wert von 0,455 cm<sup>3</sup> deutlich niedriger als die Zentralkanalvolumina der anderen Stäbe, die zwischen 0,709 und 0,873 cm<sup>3</sup> liegen. Die Ursache hierfür ist vermutlich eine temperaturbedingte stärkere Schwellung. Im übrigen entspricht die Gefügeausbildung des Stabes G 14 der der anderen Stäbe, insbesondere die Ausdehnungen der Gefügezonen. Es gibt also keine Anzeichen dafür, dass der Stab G 14 über die gesamte Bestrahlungszeit ein höheres Temperaturniveau hatte als die anderen Stäbe. Wahrscheinlich fand jedoch gegen Bestrahlungsende eine kurzzeitige Temperaturerhöhung statt.

Die SATURN-Rechnungen ergaben infolge der weitgehend gegenläufigen axialen Änderungen von Stableistung und Hülltemperatur relativ wenig voneinander abweichende radiale Temperaturverteilungen für die verschiedenen axialen Zonen. Damit lässt sich auch die nahezu konstante Konzentration des zurückgehaltenen Spaltgases über die Stablänge erklären. Beim Vergleich dieser Konzentrationen mit den in den drei DFR-304-Brennstäben ermittelten [2.1], die eine starke axiale Abhängigkeit aufwiesen, muss die unterschiedliche axiale Positionierung im Reaktorkern beachtet werden. Die DFR-304-Stäbe waren so angeordnet, dass sich die Mitte der Brennstoffsäule 2 cm unter Coremitte befand, also fast an der Stelle des maximalen Neutronenflusses, der 2,9 cm unter Coremitte auftritt. An dieser Stelle ist auch die Hülltemperatur bereits ziemlich hoch. Die 7 cm kürzeren Brennstoffsäulen der DFR-350-Stäbe dagegen waren weiter nach unten verschoben, so dass die kälteren oberen Enden die höheren Stableistungen aufwiesen. Die nahezu gleichen Bestrahlungsbedingungen an den oberen Brennstoffenden der Stäbe in beiden Experimenten haben auch fast gleiche Konzentrationen des gebundenen Spaltgases an diesen Stellen zur Folge:  $3,4 \cdot 10^{-3}$  Gasatome/Metallatom bei DFR-350 und  $3,5 \cdot 10^{-3}$  Gasatome/Metallatom bei DFR-304.

#### Literatur

- [2.1] K.Ehrlich et al.  
UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-Brennstab-Bestrahlung im Trefoil-Einsatz DFR-304  
KFK - 1864
- [2.2] H. Fiedler,  
Persönliche Mitteilung

Tab. 2.1: Freigesetztes Spaltgas

Stab	Position im Bündel	entstande- nes Spalt- gas, cm <sup>3</sup>	freigesetztes Spaltgas		Xe:Kr
			cm <sup>3</sup>	%	
G 2	aussen	76,99	59,06	76,7	6,8
G 4	aussen	76,03	60,81	80,0	6,6
G 6	innen	76,03	60,40	79,4	7,1
G 14	aussen	76,99	73,32	95,2	6,5
G 21	innen	76,44	58,22	76,2	6,3
G 36	aussen	76,17	46,77	61,4	7,1
G 39	aussen	75,20	53,84	71,6	7,0
G 40	innen	74,79	47,05	62,9	7,0
G 41	aussen	75,89	55,68	73,4	6,3
G 43	innen	74,93	52,49	70,1	6,0
G 56	aussen	75,20	50,00	66,5	6,8
G 57	innen	75,48	50,00	66,2	6,7
G 61	innen	74,93	55,75	74,4	6,8

Tabelle 2.2: Gebundenes Spaltgas

Stab	Pro- be	Entfernung v. unteren Brennstoff- ende, cm	Porensplattgas P		Gittersplattgas G		gebundenes Spaltgas G+P	
			$\frac{\text{Gasatome}}{\text{Metallatom}}$	Xe:Kr	$\frac{\text{Gasatome}}{\text{Metallatom}}$	Xe:Kr	$\frac{\text{Gasatome}}{\text{Metallatom}}$	Xe:Kr
G 39	7	2,5	$1,99 \cdot 10^{-3}$	6,9	$1,15 \cdot 10^{-3}$	6,4	$3,14 \cdot 10^{-3}$	6,7
	8	8	$2,06 \cdot 10^{-3}$	6,8	$1,20 \cdot 10^{-3}$	7,5	$3,26 \cdot 10^{-3}$	7,1
	9	14,5	$1,80 \cdot 10^{-3}$	6,3	$0,86 \cdot 10^{-3}$	7,1	$2,66 \cdot 10^{-2}$	6,6
	10	20,5	$2,50 \cdot 10^{-3}$	6,0	$0,62 \cdot 10^{-3}$	7,9	$3,12 \cdot 10^{-3}$	6,4
	11	27,5	$2,67 \cdot 10^{-3}$	6,5	$0,86 \cdot 10^{-3}$	6,3	$3,53 \cdot 10^{-3}$	6,4
G 50	2	4	$2,50 \cdot 10^{-3}$	5,5	$0,76 \cdot 10^{-3}$	6,6	$3,26 \cdot 10^{-3}$	5,8
	4a	10	$1,32 \cdot 10^{-3}$	5,9	$1,37 \cdot 10^{-3}$	7,9	$2,69 \cdot 10^{-3}$	6,9
	6	20,5	$4,29 \cdot 10^{-3}$	6,9	$2,37 \cdot 10^{-3}$	6,9	$6,66 \cdot 10^{-3}$	6,9
	9a	27,5	$2,68 \cdot 10^{-3}$	5,8	$0,67 \cdot 10^{-3}$	9,7	$3,35 \cdot 10^{-3}$	6,6

3. Porenanalyse und Temperaturprofil

B. Schulz



### 3.1 Porenanalyse

Untersucht wurden sieben Stäbe, die nach folgenden Kriterien ausgewählt wurden:

1. Bei allen Stäben musste sowohl eine Porenanalyse der Querschliffe als auch eine Messung des Zentralkanalvolumens über die Röntgenaufnahmen der ganzen Stäbe möglich sein.
2. Die Querschliffe mussten vergleichbare Positionen bezüglich der Länge des Brennstabes besitzen.

Hieraus resultierte die Analyse an den Stäben ([3.1], s.a. Abschnitt 1, Abb. 1.1 u. 1.2).

Stab.-Nr.

G 2	jeweils in den Positionen
14	77 und 257, entsprechend
21	77 mm und 257 mm oberhalb
36	des unteren Brennstoff-
40	endes
41	
57	

Die wesentlichen Parameter der Bestrahlung für diese Positionen wurden [3.2] und [3.3] entnommen:

Pos.	$T_k$ (°C) [3.2]	$\Phi_A$ (W/cm) [3.3]	$\Phi_E$ (W/cm) [3.3]	Abbrand (% Schwere Atome) [3.3]
257	320	440	410	5,5
77	570	370	355	4,9

$T_k$  = maximale Hüllmittentemperatur;  $\Phi_{A,E}$  = Stableistung am Anfang (A) und Ende (E) der Bestrahlung.

Die Ergebnisse der Messung der Zentralkanalvolumina sind in [3.4] angegeben. <sup>+)</sup>

Bei der Porenanalyse liegt im allgemeinen ein Segmentausschnitt über den ganzen Radius in der Vergrößerung 100fach vor. Es war zu ver-

---

<sup>+)</sup>  Eine Analyse der Messungen von Zentralkanalvolumina bestrahlter Proben ist als Erweiterung bereits vorliegender Ergebnisse [3.13] gesondert vorgesehen.

muten, dass dieser Ausschnitt die Porenverteilung nicht unbedingt repräsentativ wiedergeben muss. Diese Vermutung wurde inzwischen durch Auswertung von Messdaten [3.5] bestätigt. Deshalb wurde von den Schnittebenen aller zu vermessenden Stäbe eine Nachvergrößerung auf 100fach der mit der Vergrößerung 15fach aufgenommenen Schliffe hergestellt. Das bei der Mikroskopvergrößerung 100fach aufgenommene Segment und das gleiche in der Nachvergrößerung wurde bei allen Schliffen mit dem elektronischen Bildanalysator bei gleicher Epidiaskopvergrößerung (ca. 1:4) auf die Porenverteilung analysiert. (Die verwendete Papiergradation war "weich" in allen Fällen. Neuere Untersuchungen [3.6] haben ergeben, dass die Papiergradation "weich" die im Filmnegativ festgehaltenen Porositäten am sichersten wiedergibt.)

Ziel dieser Untersuchungen war es, für die einzelnen Zonen im Querschnitt Korrekturfaktoren zu bestimmen, die es gestattet hätten, den ganzen Querschliff auf seine Porositätsverteilung zu analysieren. Dieser Versuch schlug fehl. Die Abb. 3.1a und 3.1b geben die gemessenen Porositätsverteilungen an zwei verschiedenen Querschliffen zweier Stäbe wieder. Sie zeigen, dass eine Systematik, etwa hervorgerufen durch die geringere Mikroskopvergrößerung (15fach), bei den nachvergrößerten Aufnahmen nicht vorhanden ist. Die Abweichungen sind sowohl nach Betrag und Richtung völlig unsystematisch über den Querschnitt verteilt. Eine Fehleranalyse der gemessenen Werte unterstützt dies. In Tab. 3.1 sind die Porositäten für zwei Zonen ( $r' = 0,1$  und  $0,4$ ;  $r' = \frac{r-r_z}{r_B-R_z}$ , mit  $r$  = laufende Koordinate mit dem Brennstabmittelpunkt als Ursprung,  $r_z$  = Zentralkanalradius,  $r_B$  = Brennstoffradius) für die Position 257 angegeben. Der mittlere Fehler für die Mittelwerte der Porositäten ist für die Mikroskop- und Nachvergrößerung nahezu gleich.

Stab-Nr. Pos. 257	$r' = 0,1$		$r' = 0,4$	
	P % Nachverg.	P % Originalverg.	P % Nachverg.	P % Originalverg.
G 2	15,0	15,5	9,8	7,9
G 14	37,4	38,9	6,7	9,2
G 21	16,1	16,2	12,2	7,9
G 36	21,5	14,4	13,2	7,1
G 40	10,1	12,5	7,4	5,6
G 41	-	-	9,4	5,1
G 57	20,4	30,8	12,8	17,8
	$\bar{P} = 19,3\%$	$\bar{P} = 21,5\%$	$\bar{P} = 10,3\%$	$\bar{P} = 8,7\%$
	$\Delta\bar{P} = \pm 4,2\%$	$\Delta\bar{P} = \pm 4,6\%$	$\Delta\bar{P} = \pm 1,1\%$	$\Delta\bar{P} = \pm 1,6\%$

Tab. 3.1: Mittelwerte der Porositäten für die Radien  $r' = 0,1$  und  $0,4$  gemessen an der Original- und Nachvergrößerung



Hieraus folgt, dass bei Vorhandensein genügend *v i e l e r* Aufnahmen die Messung an Nachvergrößerungen durchaus repräsentativ hinsichtlich des Mittelwertes der Porosität in den einzelnen Radien sein kann. Die Mittelwerte für die Porositäten an den beiden Stabpositionen sind in Abb. 3.2a, b wiedergegeben. Die Verteilungen an Nachvergrößerungen gemessen (3.2a) stimmen im Bereich der ermittelten Fehler überein. Für die Originalvergrößerungen (3.2b) gilt dies nicht für den Radius  $r' = 0.4$ . Der Kurvenverlauf für die Position 257 unterscheidet sich von der der Position 77 und den Verteilungen in Abb. 3.2a. Ein unterschiedlicher Kurvenverlauf für die beiden Positionen lässt sich daraus jedoch nicht ablesen. Es spricht mehr dafür, eine Zusammenfassung aller Werte vorzunehmen. Dies ist in Abb. 3.3 geschehen. Die angegebenen Fehlerbereiche zeigen, dass eine gute Übereinstimmung zwischen der Nachvergrößerung und der Originalvergrößerung erreicht wird. Da die mittleren Fehler in Abb. 3.3 dem gemessenen Unterschied in den Porositäten zweier verschiedener Segmente eines Stabquerschnittes [3.5] vergleichbar sind, wurde bislang von einer Messung der Porositätsverteilung über den ganzen Querschnitt an Nachvergrößerungen abgesehen.

### 3.2 Temperaturprofil

Da inzwischen gezeigt wurde [3.7], dass eine Abhängigkeit der Porositätsverteilung von der Ausgangsdichte, der Stabileistung und dem Abbrand (höher als 2%) im Rahmen der Messgenauigkeit nicht vorliegt, wurde für die Berechnung der Temperaturprofile ein repräsentatives Porositätsprofil [3.7] zugrunde gelegt. Es beruht auf den korrigierten [3.7] Daten an DFR 350 (s.oben), Mo1 7 A [3.8] und DFR 304 [3.9]. Es ist in Abb. 3.4 zusammen mit Korrekturfaktoren für die Porositätsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit nach [3.10] wiedergegeben.

Als Zentralkanalradius wurde ein Wert von 0.084 cm zugrunde gelegt. Er ergibt sich als Mittelwert aus den Querschleifen an den Positionen 77 und 257 der vermessenen Stäbe (s.oben).

Für den Wärmeübergang erhält man einen Wert von  $1,0 \text{ W/cm}^2 \text{ grd.als}$  untere Grenze für das Ende der Bestrahlung. Die Querschleife der

keramographischen Untersuchungen zeigen in den meisten Fällen keinen Kaltspalt. Aus zwei Querschliffen kann ein mittlerer Spalt von  $43 \mu\text{m}$  abgeleitet werden, der mit einem Ausdehnungskoeffizienten von ca.  $10 \cdot 10^{-6} / \text{grd}^{-1}$  einer mittleren Brennstofftemperatur von  $1500^\circ\text{C}$  und einem Brennstoffdurchmesser von  $0,255 \text{ cm}$  zu einem Heiss-Spalt von ca.  $5 \mu\text{m}$  führt. Legt man die Spaltgleichung [3.11] sowie einen Heliumanteil von 20% im Spalt zugrunde, so folgt ein Wärmeübergang von etwa  $1 \text{ W/cm}^2 \text{ grd}$ . Mit den oben angegebenen maximalen Hüllmittentemperaturen und den Stableistungen an den Positionen folgen dann die in Abb. 3.5 wiedergegebenen Temperaturprofile für das Ende der Bestrahlung. Die sehr niedrigen Zentraltemperaturen, insbesondere bei Position 257 sind auf die Hüllmittentemperatur von nur  $320^\circ\text{C}$  zurückzuführen.<sup>+)</sup>  Eine Berücksichtigung der Wärmequelllichtverteilung durch Porositätsprofil und Pu-Anreicherung am Zentralkanal wurde nicht vorgenommen.

#### Literatur

- [3.1] Schnittpläne der Bündelbestrahlung DFR 350,  
Heisse Zellen GfK
- [3.2] D.Geithoff, K.Kummerer  
KFK 1377 (1972)
- [3.3] W. Borkowetz  
Persönliche Mitteilung
- [3.4] G.Ondracek, B.Schulz, K.Spieler in:  
KFK 1273/3 (1973)

---

+)

Für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit wurde die des stöchiometrischen  $(\text{U}_{0,8}, \text{Pu}_{0,2})\text{O}_2$  zugrunde gelegt [3.12].

- [3.5] H.Hoffmann, W. Hellriegel  
Interner Bericht und persönliche Mitteilung
- [3.6] J.Biel, B.Schulz  
demnächst
- [3.7] G.Ondracek, B.Schulz  
Reaktortagung 1974, Berlin
- [3.8] H.Hoffmann in:  
KFK 1736 (1973)
- [3.9] H.Hoffmann in:  
KFK 1864 (1974)
- [3.10] G.Ondracek, B.Schulz  
J.Nucl.Mat. 46 (1973), 253
- [3.11] H.Kämpf,  
KFK 604 (1967)
- [3.12] B.Schulz, S.Nazaré in:  
KFK 1273/2 (1973)
- [3.13] W.Dienst, B.Schulz in:  
KFK 1736 (1973)

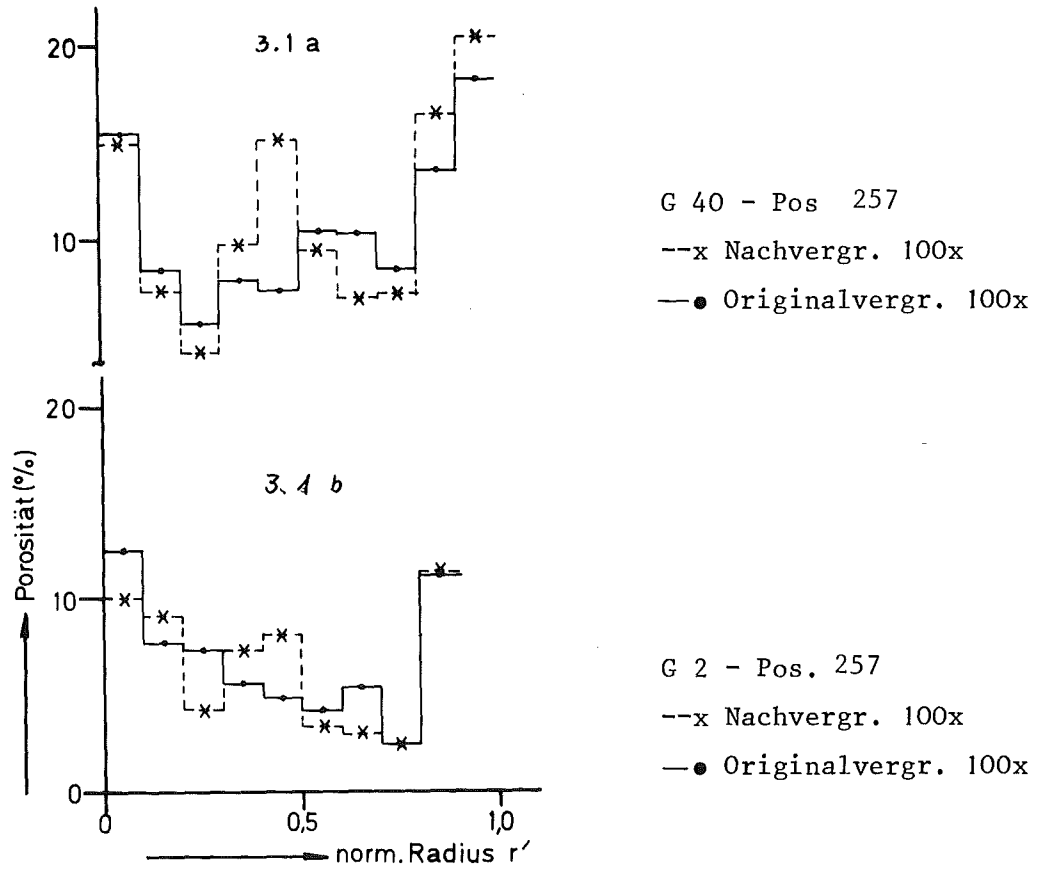


Abb. 3.1a, b: Vergleich zwischen dem Porositätsverlauf, gemessen an Nachvergrößerungen und Originalvergrößerungen

$$r' = \frac{r-r_z}{r_B-r_z}$$

$r$  - Radius gezählt vom Stabmittelpunkt als Ursprung  
 $r_{z,B}$  - Zentralkanal-, Brennstoffradius

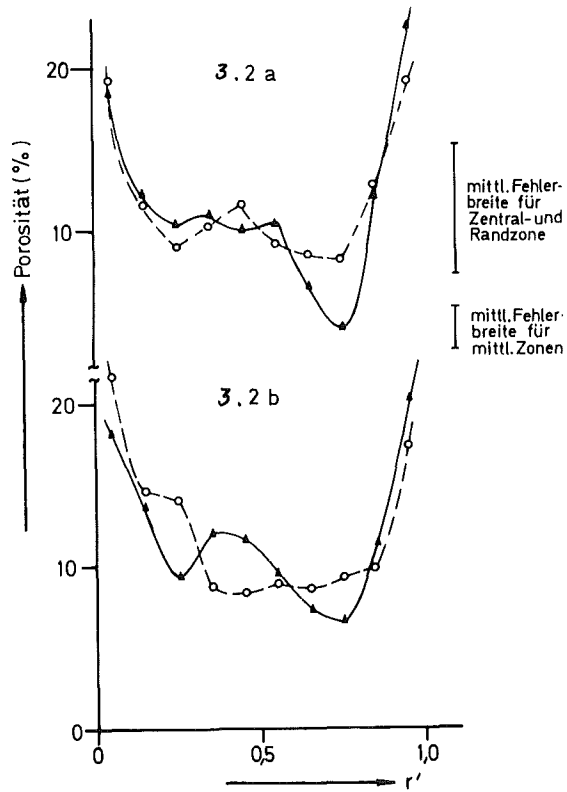


Abb. 3.2a, b: Mittelwerte der gemessenen Porositäten an Nachvergrößerungen (a) und Originalvergrößerungen (b) in den Positionen 77 (o) und 257 (▲)

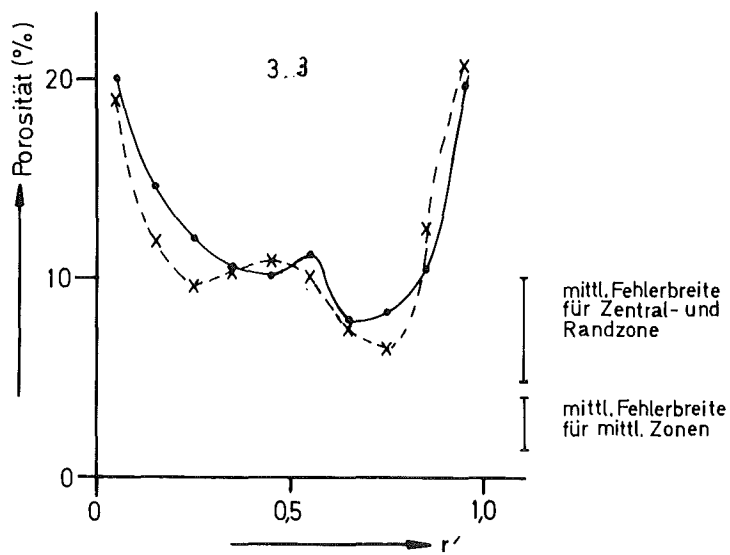
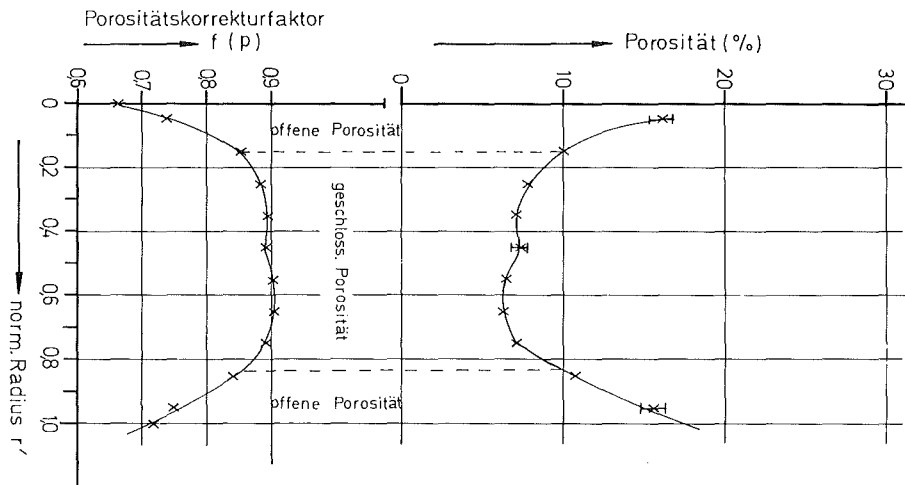
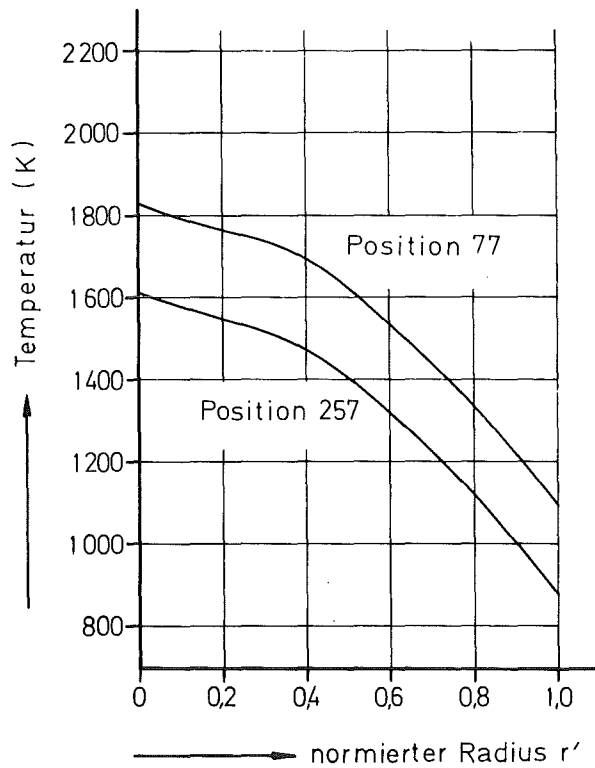


Abb. 3.3: Mittelwerte der Porositäten von Nachvergrößerungen (--x) und Originalvergrößerungen (—●)



**Abb. 3.4:** Repräsentatives Porositätsprofil mit Porositätskorrekturfaktor  $f(P) = \lambda_p / \lambda_o$  für die Porositätskorrektur der Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda_p$ ) des Brennstoffs mit der Porosität  $P$  aus der ( $\lambda_o$ ) des dichten Brennstoffs



**Abb. 3.5:** Temperaturprofile gegen Ende der Bestrahlung

#### 4. Mikrosondenuntersuchungen

H. Kleykamp





#### 4.1 Einleitung

Der im Dounreay Fast Reactor (DFR) durchgeführte Bestrahlungsversuch DFR-350 ist als Verhaltensexperiment für ein 77-Stabbündel im schnellen Neutronenfluss anzusehen und stellt eine weitgehende Simulation der Verhältnisse der Brennstäbe schneller natriumgekühlter Reaktoren hinsichtlich Aufbau sowie im Betriebsverhalten dar [4.1]. Die Nachuntersuchungen mit der abgeschirmten Cameca-Mikrosonde MS 46 erfolgten unmittelbar im Anschluss an die des Bestrahlungsversuchs DFR-304 [4.2], das als Monitorexperiment unter sehr ähnlichen Bedingungen diesem vorausgegangen ist. Ein Vergleich beider Ergebnisse liegt also nahe und wird einen wesentlichen Bestandteil dieses Teilberichtes darstellen.

Aus den 15 der GfK zur Nachuntersuchung zur Verfügung stehenden Stäben, bei denen als Parameter nur das Hüllmaterial variiert wurde, erfolgte die Probenauswahl mit Hilfe der Gefügeaufnahmen sowie der  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -Autoradiographien. Die Untersuchungen beschränkten sich im wesentlichen auf einige wenige Stäbe, damit mit Hilfe von Proben aus verschiedenen Schnittebenen eines Stabes auch 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  $\gamma$ -Strahlung

Tab. 4.1: Ausgewählte Proben für die Mikrosondenuntersuchungen

Stab	Probe	Position <sup>+</sup> (mm)	Hüllmaterial	$\gamma$ -Dosisleistung (mrem/h)	Probendicke (mm)
G 6	2	3	1.4988	400	2,8
G 6	4	17	1.4988	400	4,0
G 6	5	89	1.4988	300	3,0
G 14	11	-2	1.4988	500	2,9
G 14	13	10	1.4988	300	3,1
G 41	1	0-13	1.4961	500	2,7 <sup>++</sup> )
G 43	3	10	1.4961	500	3,4
G 57	7	130	1.4961	300	2,9

+ ) Abstand vom unteren Ende der Brennstoffzone

++) Längsschliff, Probenoberfläche 0,3 mm unterhalb der Stabachse

lung in einem Abstand von 30 cm bezieht. Die Probe 1 des Stabes G 41 wurde bereits früher untersucht, die Ergebnisse wurden in einem unveröffentlichten Bericht [PSB-Bericht Nr.1041 (Phase IIa) 1972] zusammengestellt, die Bilddokumentation ist dort einzusehen [4.3]. Die Nachbestrahlungsuntersuchungen am Bestrahlungsexperiment DFR-350 sind mit der Mikrosonde noch nicht abgeschlossen und werden schwerpunktmässig an einigen weiteren Proben fortgesetzt.

In Tab. 4.2 sind die wichtigsten Brennstoff- und Bestrahlungsdaten zusammengestellt; sie sind ausführlich in [4.1] beschrieben.

Tab. 4.2: Die wichtigsten Brennstoff- und Bestrahlungsdaten

Brennstoffdaten der Mischoxid-Tabletten

Zusammensetzung	20,4% Pu 79,6% U
Pu-239-Gehalt	91,1% Pu-239/Pu-gesamt
Anreicherung	85,7% U-235/U-gesamt
Ausgangsstöchiometrie	2,00
Verunreinigungen (ppm)	Al 30; C 314; Ca 25; Cr 25; F 33; Fe 100; N 46; Ni 15; Si 20; H <sub>2</sub> O 21
Restgas	62 µl/g
Tablettendichte	89,3% th.D.
Tablettendurchmesser	5,04 mm
Radiale Spaltbreite	120 µm
Hüllmaterial	1.4988 / 1.4961
Wandstärke	0,37 mm

Brutstoffdaten der UO<sub>2</sub>-Tabletten

Zusammensetzung	U-nat
Ausgangsstöchiometrie	2,00
Tablettendichte	95,3% th.D.
Tablettendurchmesser	5,09 mm

Bestrahlungsdaten

Position (mm) <sup>+</sup>	10	80	130	180
Max.Stableistung (W/cm)	330	390	430	450
Max.Hüllinrentemp. (°C)	660	585	530	460
Abbrand (%)	4,2	4,9	5,4	5,6
Bestrahlungszeit	26.1.1969 - 20.4.1970 (203 d Vollast)			

<sup>+</sup> Abstand vom unteren Ende der Brennstoffzone

Die Aufgaben erstreckten sich auf die Uran- und Plutonium-Verteilung im Brennstoff, die radiale Verteilung der im Brennstoff ausgeschiedenen und gelösten Spaltprodukte, die Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle und die Aussenkorrosion mit dem Na-K-Kühlmittel. Experimentelle Einzelheiten der Mikrosondenuntersuchungen wurden in [4.4, 4.5] beschrieben.

4.2 Uran-Plutonium-Verteilung im Brennstoff

Die Bestimmung der radialen Konzentrationsabhängigkeit des Urans und Plutoniums im Brennstoff wurde an fünf Querschliffen quantitativ durchgeführt (Abb. 4.5, 4.11, 4.17, 4.21 und 4.26). Wie bereits in den entsprechenden  $\alpha$ -Autoradiographien qualitativ erkennbar ist (Abb. 4.3, 4.16, 4.20 und 4.25), wird am Zentralkanal eine Plutonium-Anreicherung beobachtet. Dieser radiale Entmischungseffekt ist hinreichend bekannt und beruht auf Verdampfungs-Kondensations-Effekten sowie auf der Thermodiffusion des Plutoniums [4.6].

Die Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal liegt im Bestrahlungsexperimentent DFR-350 mit Werten bis zu 26% PuO<sub>2</sub> eindeutig über den Werten des sehr ähnlichen Bestrahlungsexperiments DFR-304, obwohl bei diesem die Stableistung und die Hülltemperatur sogar noch geringfügig höher als bei dem Bestrahlungsexperiment DFR-350 waren. Die Begründung für diesen Unterschied könnte in einer wesentlich geringeren tatsächlichen O/M-Verhältnis des DFR-304-Brennstoffs gegenüber dem DFR-350-Brennstoff liegen, obwohl beide Bestrahlungsversuche hinsichtlich der Stöchiometrie

gleich spezifiziert waren. Diese Vermutung wurde bereits in [4.2] beim Vergleich der Bestrahlungsexperimente DFR-304 und Mol-7A ausgesprochen.

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

Stab	Probe	Position (mm) <sup>+</sup>	PuO <sub>2</sub> (%) am ZK
G 41	1	3	26
G 6	4	17	26
G 43	3	10	24
G 14	13	10	23
G 6	5	89	23
G 57	7	130	22

<sup>+</sup> Abstand vom unteren Ende der Brennstoffzone

Die höchste Plutonium-Anreicherung liegt auch in diesem Bestrahlungsexperiment wieder im Bereich maximaler Hülltemperatur am unteren Übergang Brennstoffzone-Brutstofftablette und nicht im Bereich maximaler Stableistung, wie man erwarten sollte (Tab. 4.3). Dieser Effekt wurde schon im Bestrahlungsexperiment Mol-7A beobachtet [4.5]. Ein höheres Sauerstoff-zu-Metall-Verhältnis in der Brutstoffzone und der Spalt zwischen der Brutstoff- und Brennstofftablette wurden als Ursache für diesen Effekt angegeben und diskutiert [4.5].

Neben dem radialen Brennstofftransport hat auch ein axialer Transport zum Teil über die Gasphase stattgefunden, der auf folgenden Beobachtungen beruht:

- (a) Die mittlere Plutonium-Konzentration in verschiedenen Schnittebenen ist nicht konstant (Abb. 4.5, 4.11, 4.17, 4.21 und 4.26).
- (b) Im Spalt zwischen Hülle und unterer Brutstofftablette sowie in der Brutstofftablette befindet sich eine erstarrte, gegenüber dem Brennstoff an Plutonium verarmte Schmelze (Abb. 4.15).

- (c) Im Aussenbereich des Brennstoffs treten an Plutonium verarmte (Abb. 4.5 und 4.21) oder sogar plutoniumfreie Zonen (Abb. 4.26) auf.
- (d) Im Bereich maximaler Stableistung wird ein zweites Plutonium-Maximum in der Porositätszone beobachtet (Abb. 4.26).

Der Zentralkanalrand kann aufgrund dieser Beobachtungen keine Isotherme darstellen. Die Entwicklung eines befriedigenden Modells für den axialen Brennstofftransport ist im Augenblick noch nicht möglich, die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Effekte bei der Auslegung und modellmässigen Beschreibung von Mischoxid-Brennstäben nicht vernachlässigt werden dürfen.

#### 4.3 Verhalten der Spaltprodukte

Die Molybdän-Konzentration in den metallischen Ausscheidungen ist ein Mass für die Stöchiometrie des abgebrannten Brennstoffs. Die Zusammensetzung der am Zentralkanalboden ausgeschiedenen metallischen Phasen liegt bei 19 - 21% Mo, 25 - 27% Tc, 40 - 42% Ru und 12 - 14% Rh. Da die Molybdän-Konzentration in den zentralkanalnahen Ausscheidungen des Bestrahlungsexperiments DFR-304 mit etwa 35% Mo wesentlich höher lag, ist zu schliessen, dass dort die Endstöchiometrie des Brennstoffs niedriger war.

Einen Schwerpunkt der Untersuchungen bildete die radiale Verteilung der im Brennstoff gelösten Spaltprodukte Molybdän und Cäsium. Molybdän löst sich im Mischoxid im Zehntelprozent-Bereich. In den Abb. 4.4 und 4.12 ist die radiale Abhängigkeit des in der Matrix gelösten Molybdäns dargestellt. Es wird eine Zunahme der Konzentration in der Porositätszone des Brennstoffs beobachtet, die auf einem  $\text{MoO}_3$ -Gasphasentransport von der Säulenkristallzone in Richtung zur Porositätszone und nachfolgender Kondensation beruht [4.7]. Ferner konnte Cäsium im Brennstoff gelöst festgestellt werden. Die Konzentration liegt ebenfalls unter 1%. Eine zweite cäsiumhaltige keramische Phase wurde in der Säulenkristall- und Kornwachstumszone nicht beobachtet. Dagegen tritt in der Nähe der Brennstoffoberfläche eine zweite Phase auf (Abb. 4.6), die porositätsarm

und im Gefügebild etwas dunkler als die Brennstoffmatrix erscheint. Diese Phase enthält etwa 90%  $UO_2$ , 5%  $PuO_2$  und 5% Cs-Oxid, stellt im wesentlichen also ein Cäsium-Uran-Oxid dar. Von einem Cäsium-Uranat kann aufgrund der geringen Cs-Konzentration jedoch nicht gesprochen werden. An der Brennstoffoberfläche treten weiterhin plutoniumreiche Partikel auf (Abb. 4.6), die etwa 95%  $PuO_2$  enthalten und Heiss-Stellen an der Hülle darstellen können. Diese  $PuO_2$ -Teilchen werden auch in der erstarrten Schmelze an der Brutstofftablette beobachtet (Abb. 4.15) -die unkorrigierten Gewichtskonzentrationen sind Pu:U:Te = 20:10:1- und wirken offensichtlich als Fänger für das Spaltprodukt Tellur, das mit dem Plutonium und Uran ein Oxidtellurid bildet.

Zu den flüchtigen Spaltprodukten Cäsium, Tellur und Jod kann man Palladium aufgrund seines hohen Dampfdrucks (1 Torr bei  $2000^{\circ}C$ ) sowie Molybdän und Technetium rechnen, wenn diese als Tri- bzw. Heptoxid vorliegen und zur Hülle transportiert werden. Die genannten Spaltprodukte treten vorzugsweise im Spalt zwischen Hülle und Brennstoff sowie zwischen Hülle, Brutstoff und Endstopfen auf ([4.3] und Abb. 4.1, 4.13 und 4.14). Cäsium-Tellurid und -Pertechnetat bilden sich vorzugsweise in schichtförmiger Struktur an der Brennstoffoberfläche aus (Abb. 4.1). Wenn zusätzlich Molybdän in diesem Bereich vorliegt, so entsteht Cäsium-Molybdat in unmittelbarer Nachbarschaft zur Hülle, während Tellur und Jod als Jodid in einiger Entfernung zurückbleiben.

In radialen Rissen werden gelegentlich oxydische Spaltproduktphasen beobachtet, die neben Barium auch Molybdän, Niob und Vanadin enthalten. Die in Tab. 4.4 angegebene typische Gewichtskonzentration lässt auf die Zusammensetzung  $Ba(V,Nb,Mo)O_3$  schliessen. Als wichtigstes Ergebnis ist allein die Tatsache zu werten, dass die Elemente Vanadin und Niob aus der Hülle herausoxydiert und als flüchtige Pentoxide in den Brennstoff

Tab. 4.4: Zusammensetzung oxydischer Phasen in radialen Rissen  
Stab G 6 (Stahl 1.4988 mit 0,8% Nb und 0,7% V)

Komponente	Ba	V	Nb	Mo	O
Gew.-%	49	9	15	3	ja

transportiert werden. Sollte Niob als Getter auf der Hüllinnenseite Verwendung finden, so ist oberhalb einer bestimmten Hülltemperatur mit einem Transport des Niobs in den Brennstoff zu rechnen, so dass die Getterwirkung nicht zum Tragen käme.

#### 4.4 Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle

Über die Phänomenologie des Hüllangriffs wird eingehend in 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 Brennstoffzone - Brutstofftablette,
- (b) Brennstoffzone oberhalb 550°C Hüllinnentemperatur,
- (c) Brennstoffzone unterhalb 550°C Hüllinnentemperatur.

Der Korngrenzenangriff ist am unteren Übergang des Brennstoffs zur Brutstofftablette nicht so stark ausgeprägt wie im Bestrahlungsexperiment DFR-304, weil das O/M-Verhältnis im Brenn- und Brutstoff gleich ist, folglich nur ein sehr geringer Gradient im chemischen Potential des Sauerstoffs besteht, und der in [4.2 und 4.5] beschriebene Mechanismus nicht wirksam wird.

Der Korngrenzenangriff zeigt am unteren Ende der Brennstoffzone den stärksten Effekt und beträgt bis zu 150 µm (Stab G 43, Abb.4.22 und 4.23). Dieser Stab befand sich im Zentrum des Bündels, an dieser Stelle trat eine der heissesten Natrium-Austrittstemperaturen auf. In allen Fällen lassen sich die Spaltprodukte Cäsium, Tellur, Jod, Palladium und Molybdän in den Korngrenzen nachweisen (z.B. Abb. 4.7). Jod wird jedoch hauptsächlich an Cäsium gebunden im Spalt und an der Brennstoffoberfläche beobachtet (Abb. 4.23), während Molybdän am weitesten in die Korngrenzenverästelungen der Hülle eingedrungen ist (Abb. 4.2 und 4.28 [Stahl 1.4961]). Auf der Brennstoffseite bildet sich eine metallische Eisen-Nickel-Phase, die manchmal durch Brennstoff von der Hülle getrennt ist (Abb. 4.1).

Im kälteren Bereich der Stäbe unterhalb einer Hülltemperatur von 550°C tritt der Korngrenzenangriff der Hülle zurück und beträgt höchstens

einige  $\mu\text{m}$ . Die flüchtigen Spaltprodukte verbleiben im Spalt oder an der Brennstoffoberfläche, Cäsium als Cäsium-Uran-Oxid, als -Tellurid, als -Chromat-Manganat (Abb. 4.14) oder als -Pertechnetat, Tellur als Plutonium-Oxidtellurid, Jod als Cäsium-Barium-Jodid (siehe auch Abschnitt 4.3).

#### 4.5 Aussenkorrosion der Hülle mit dem Kühlmittel

Mikrosondenuntersuchungen zur Aussenkorrosion wurden am Stab G 6, Probe 4 und 5 (Abb. 4.9 und 4.10) und Stab G 41, Probe 1 [4.3] durchgeführt. In der Nähe des unteren Übergangs Brennstoff-Brutstoff wurden bis zu 40  $\mu\text{m}$  tiefe Risse sowie Auflockerungen des Kornverbandes der Hülle beobachtet. Eine Anreicherung von Hüllmaterialkomponenten oder Spaltprodukte wurde nicht festgestellt. In der aufgelockerten Schicht wurde jedoch eindeutig Chlor nachgewiesen, das auf Rückstände von Salzsäure während der Lagerung oder Bearbeitung oder auf chlor- oder chloridhaltiges Wasser oder Dampf während der Reinigung zurückzuführen ist. Sollte der Angriff nach der Bestrahlung erfolgt sein, so ist es aber verwunderlich, dass er nur am unteren Übergang Brennstoff-Brutstoff beobachtet wurde.

#### Literatur

- [4.1] D.Geithoff, K.Kummerer, KFK - 1377 (1972)
- [4.2] K.Ehrlich, O.Götzmann, H.Hoffmann, H.Kleykamp, H.Zimmermann, W.Dienst, KFK - 1864 (1974)
- [4.3] H.Kleykamp, H.D.Gottschalg, G.Halm, unveröffentlicht (1972)
- [4.4] H.Huber, H.Kleykamp, KFK - 1324 (1972)
- [4.5] W.Dienst, K.Ehrlich, O.Götzmann, H.Hoffmann, H.Kleykamp, L.Schäfer, B.Schulz, H.Zimmermann, KFK - 1736 (1973)
- [4.6] M.Bober, C.Sari, G.Schumacher, J.Nucl.Mat, 39 (1971) 265
- [4.7] H.Kleykamp, Reaktortagung Berlin 1974, Tagungsbericht S. 253



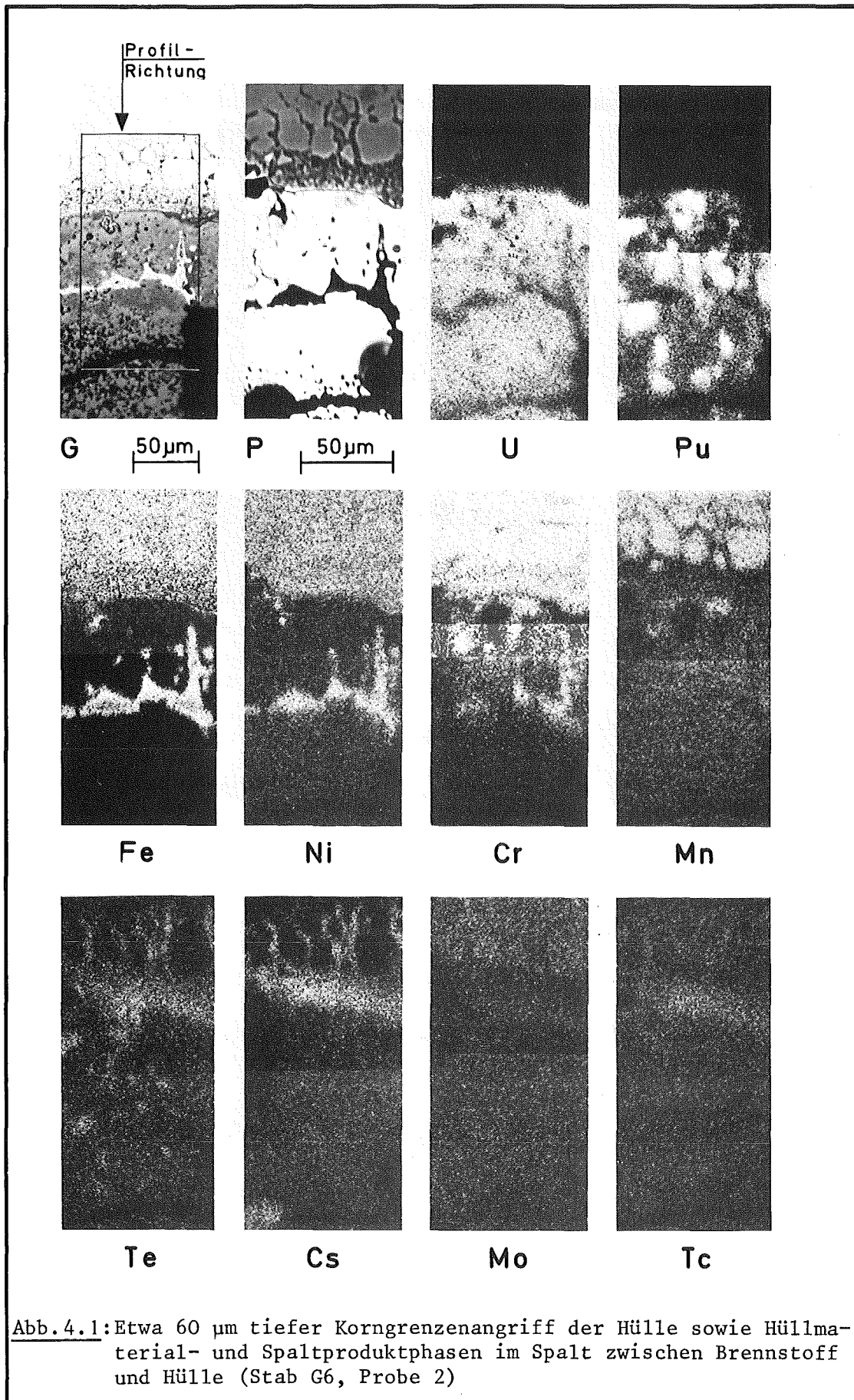


Abb. 4.1: Etwa 60 µm tiefer Korngrenzenangriff der Hülle sowie Hüllmaterial- und Spaltproduktphasen im Spalt zwischen Brennstoff und Hülle (Stab G6, Probe 2)

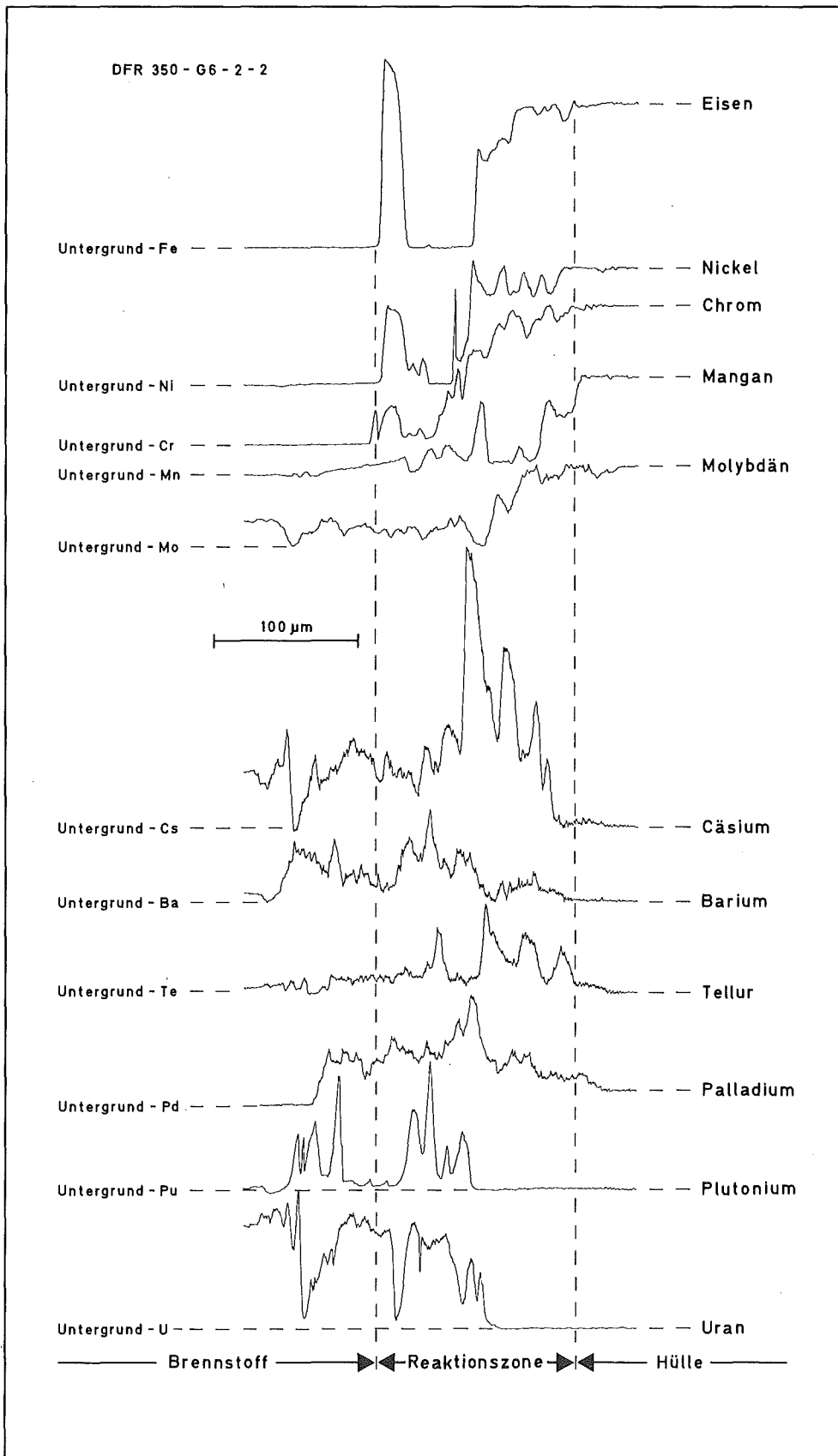


Abb. 4.2: Konzentrationsprofile zwischen Hülle, Angriffszone und Brennstoff in der in Abb. 4.1 angegebenen Profilrichtung (Stab G6, Probe 2)

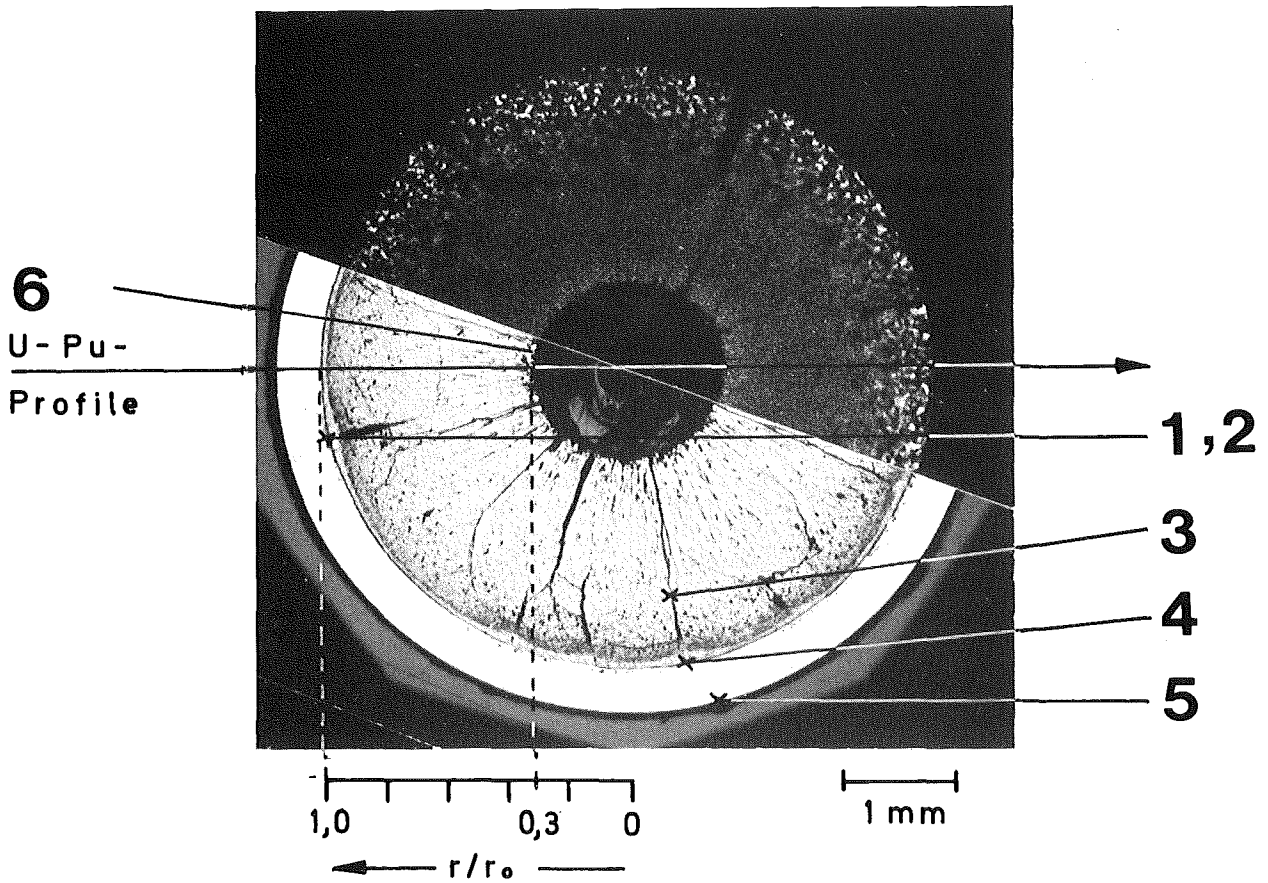


Abb. 4.3: Gefüge und  $\alpha$ -Autoradiographie (Stab G6, Probe 4); die Positionen 1 bis 6 beziehen sich auf die nachstehenden Abbildungen 4.4 und 4.6 bis 4.9

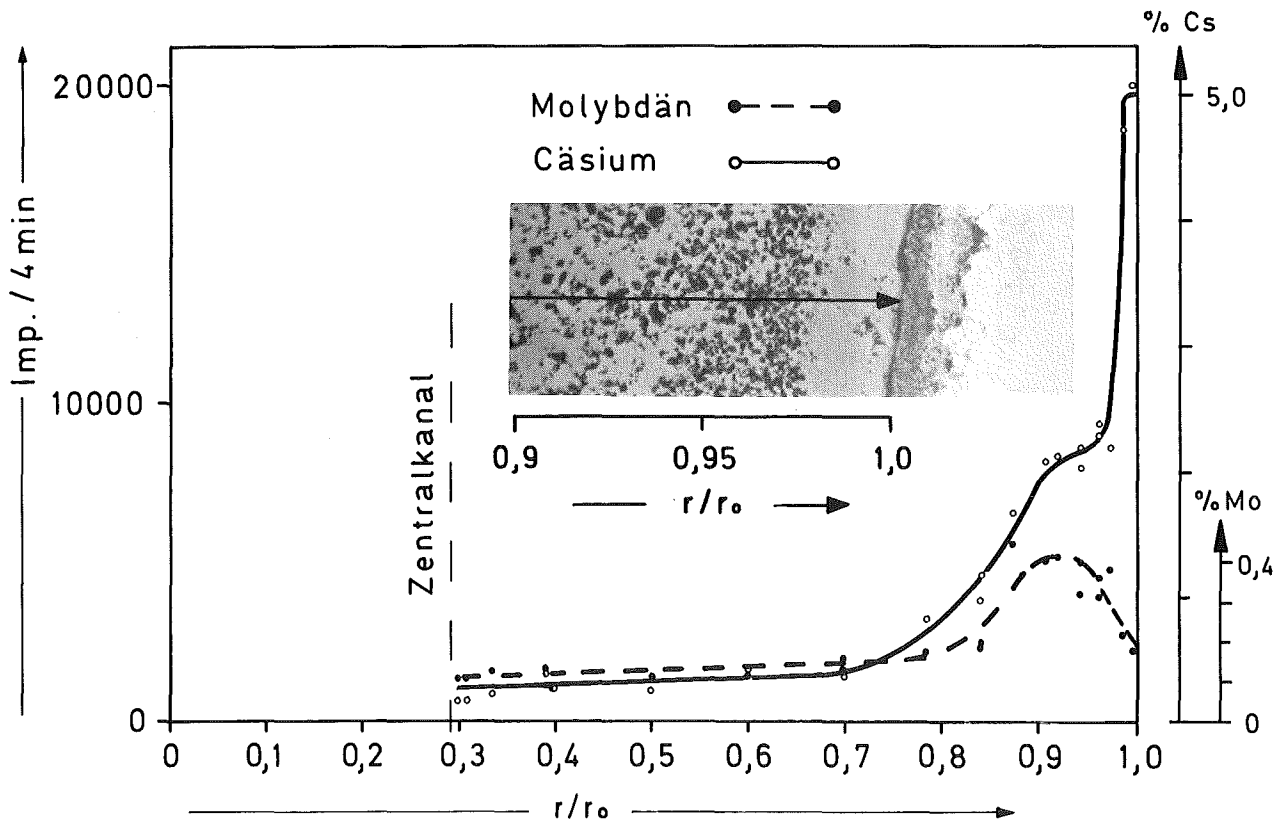


Abb. 4.4: Radiale Konzentrationsabhängigkeit des im Brennstoff gelösten Cäsiums und Molybdäns (Stab G6, Probe 4, Pos. 6)

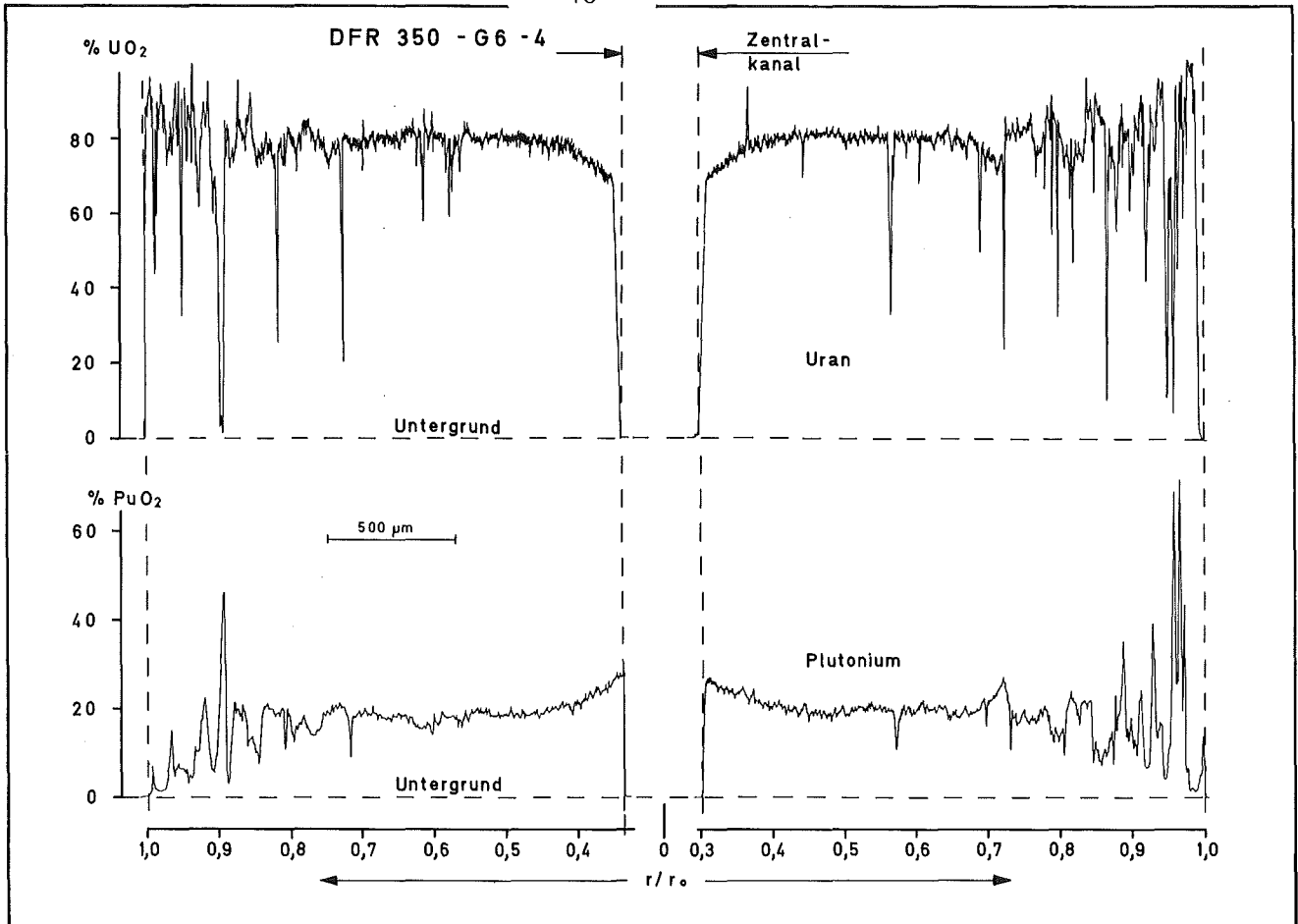


Abb. 4.5: Diametrales Uran- und Plutonium-Profil, Pu-Konzentration am Zentralkanal 26% PuO<sub>2</sub> (Stab G6, Probe 4)

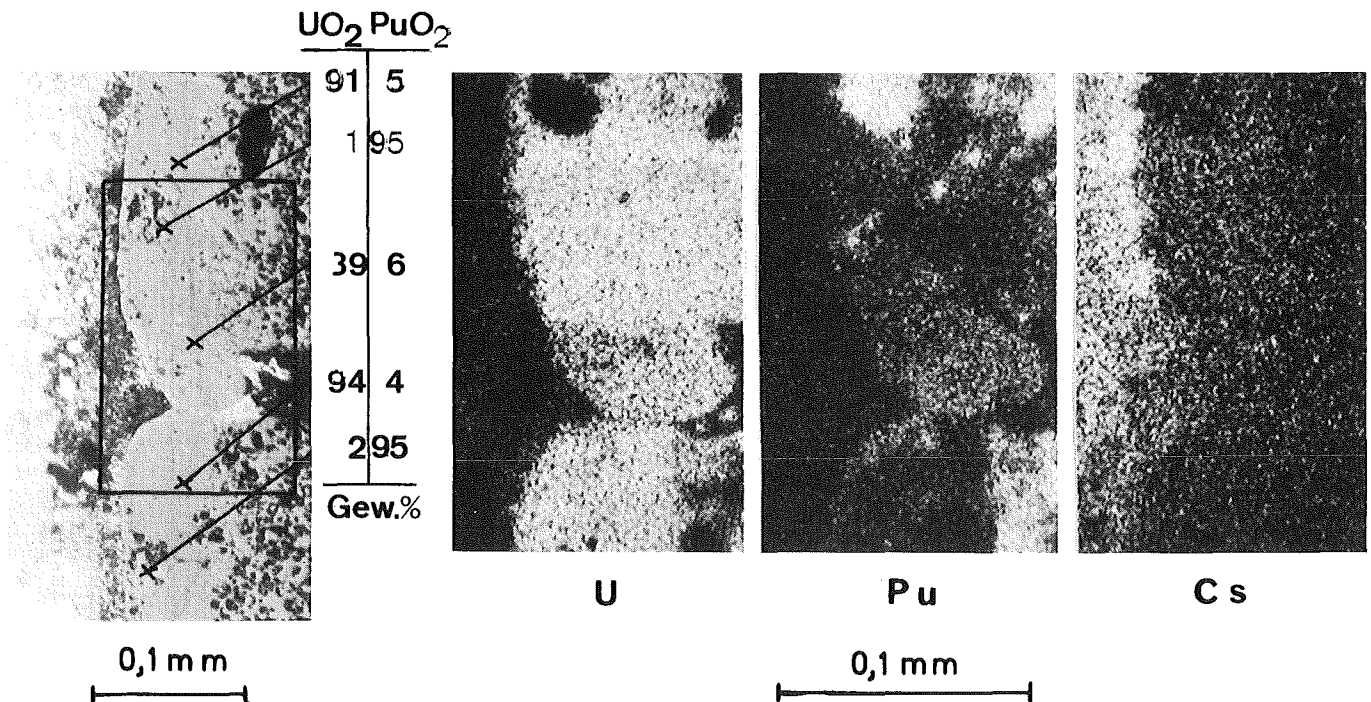
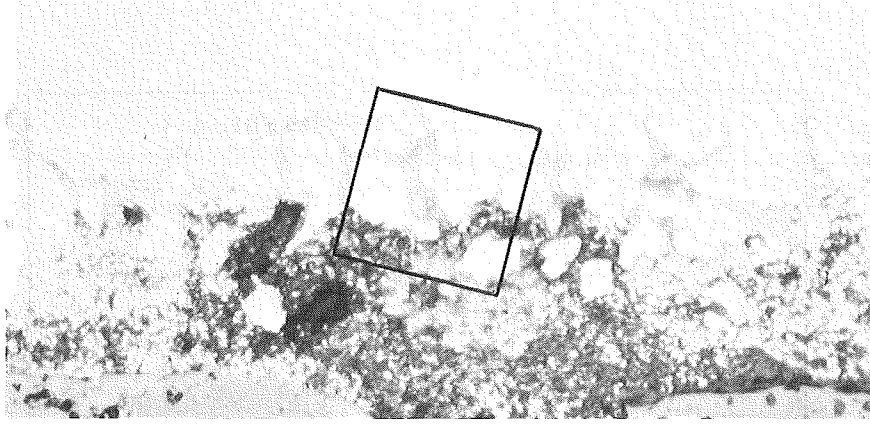
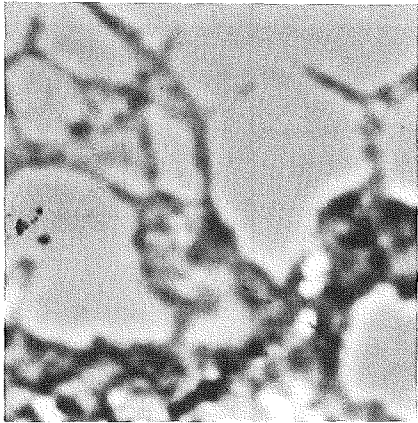


Abb. 4.6: Cäsiumhaltige Phasen in der Hüllangriffszone und in der Brennstoffoberfläche (Stab G6, Probe 4, Pos.2); hüllseitige Darstellung in Abb. 4.7



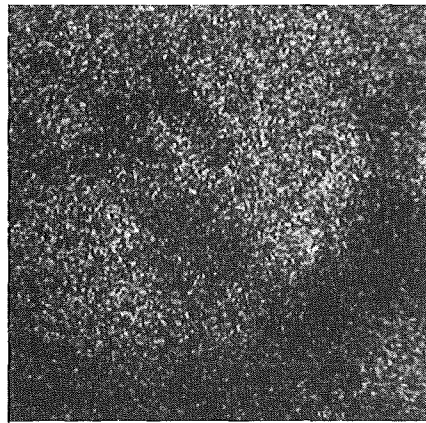
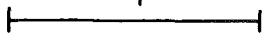
**G**

50  $\mu\text{m}$

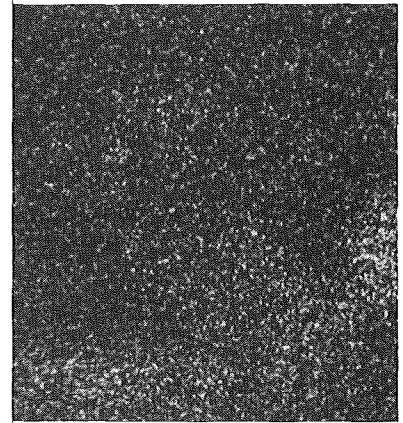


**P**

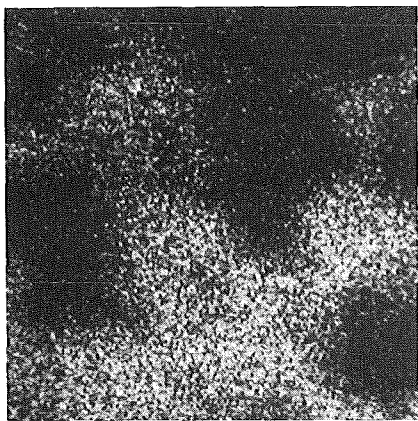
25  $\mu\text{m}$



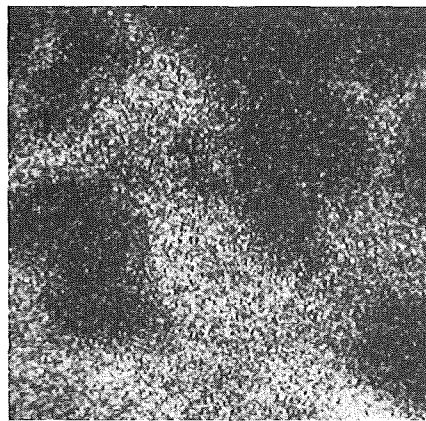
**Mo**



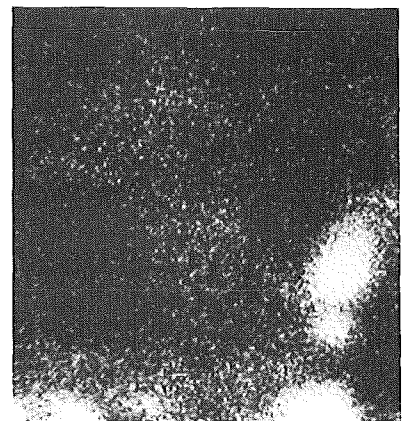
**J**



**Cs**



**Te**



**Pd**

Abb. 4.7: Korngrenzenangriff der Hülle mit Cs-, Te-, Pd- und J-Anreicherungen in den Korngrenzen (Stab G6, Probe 4, Pos.1)

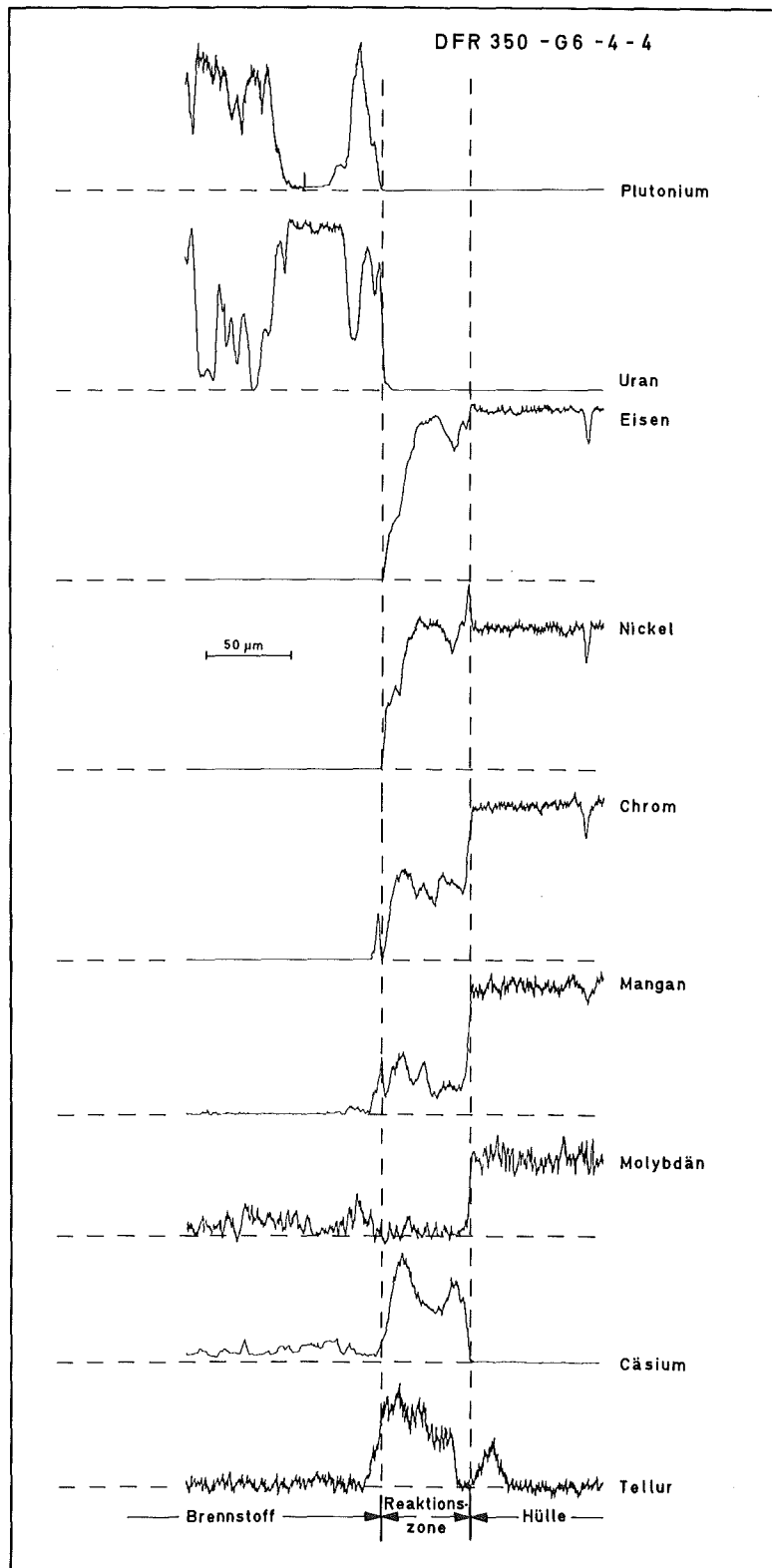


Abb. 4.8: Konzentrationsprofile zwischen Hülle und Brennstoff mit Cs-Tellurid und -Chromat-Manganat in der Reaktionszone (Stab G6, Probe 4, Pos.4)

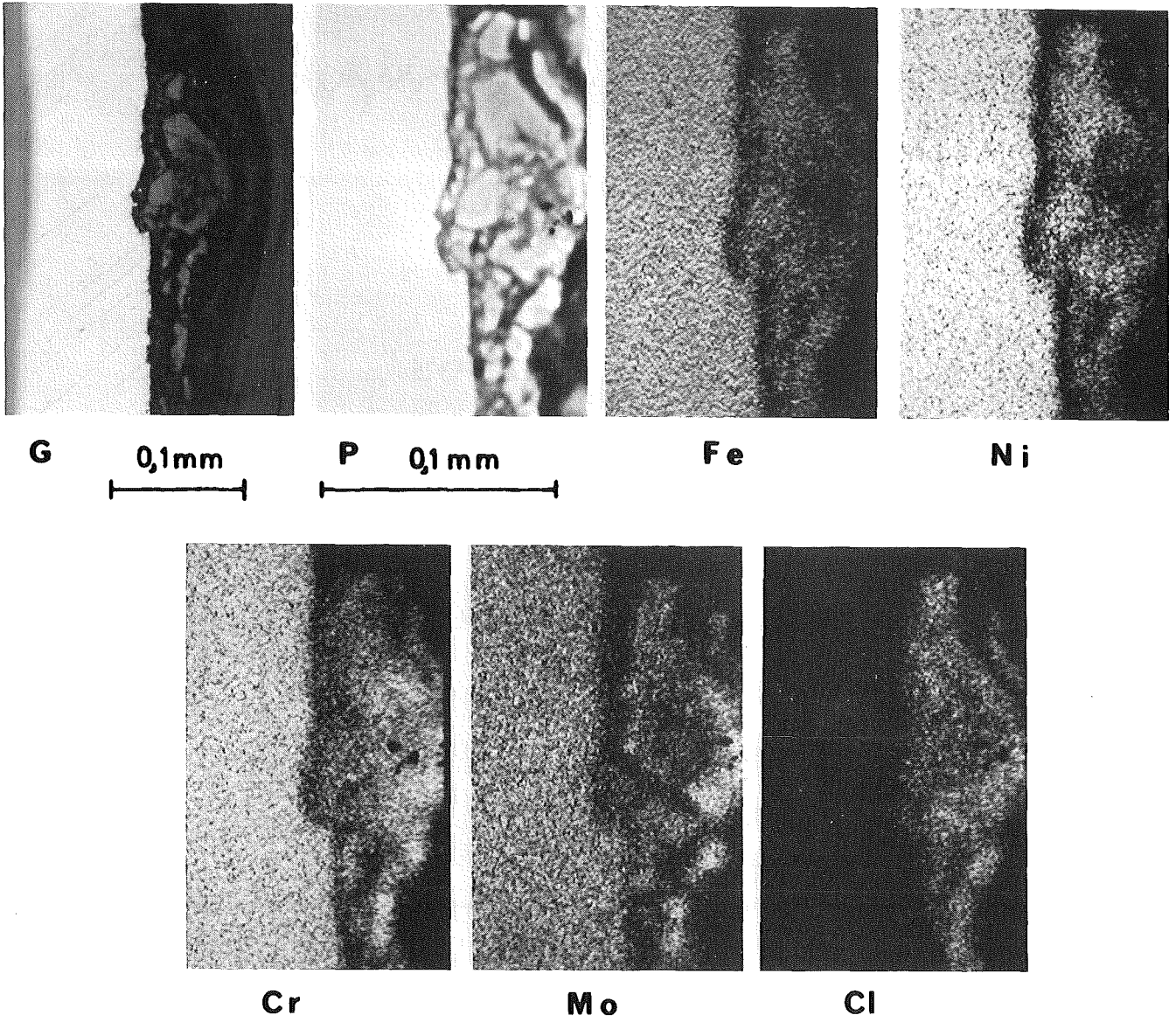


Abb. 4.9: Aussenkorrosion der Hülle durch Chlor-Einfluss während der Lagerung (Stab G6, Probe 4, Pos.5)

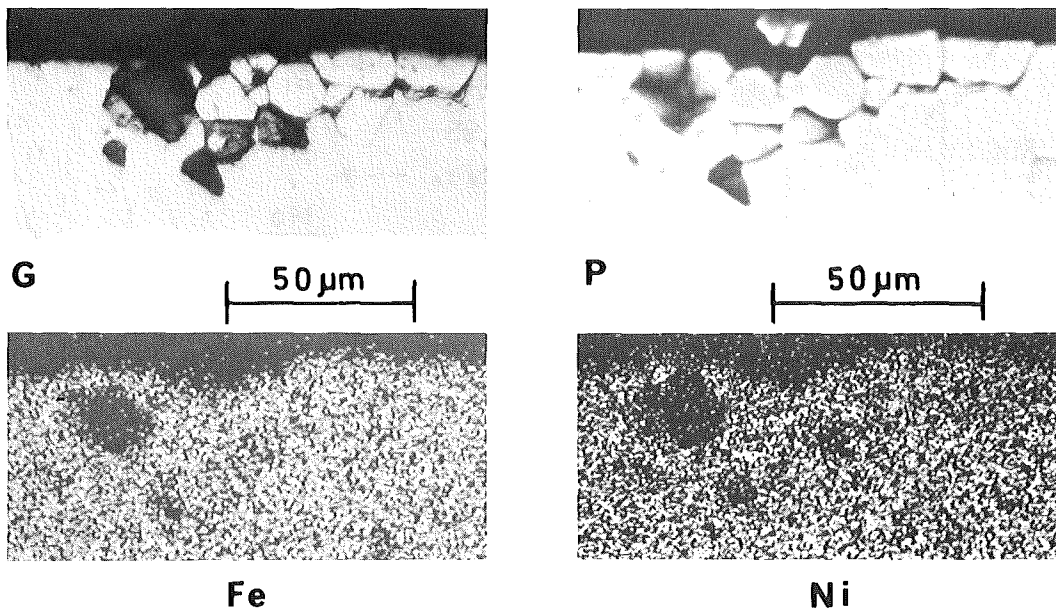


Abb. 4.10: Aussenkorrosion der Hülle durch Chlor-Einfluss während der Lagerung (Stab G6, Probe 5)

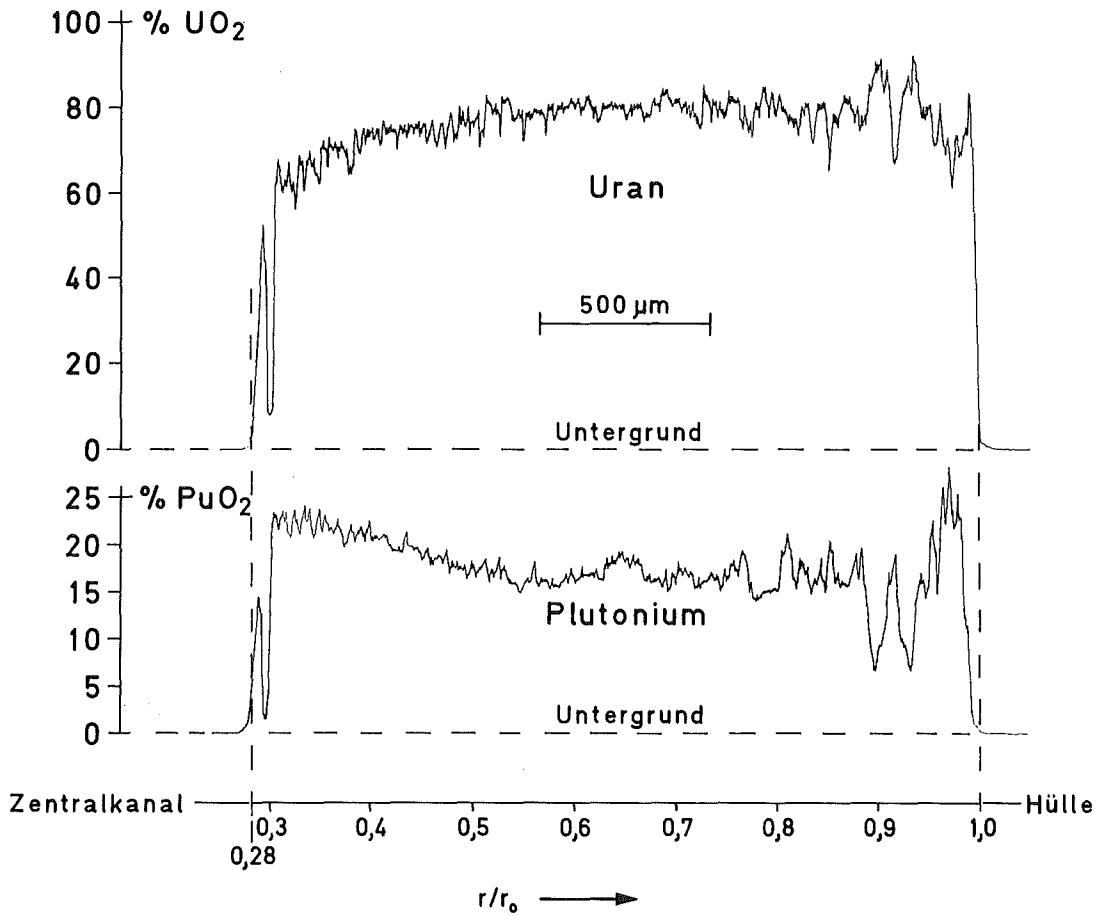


Abb. 4.11: Radiales Uran- und Plutonium-Profil, Pu-Konzentration am Zentralkanal 23%  $\text{PuO}_2$  (Stab G6, Probe 5)

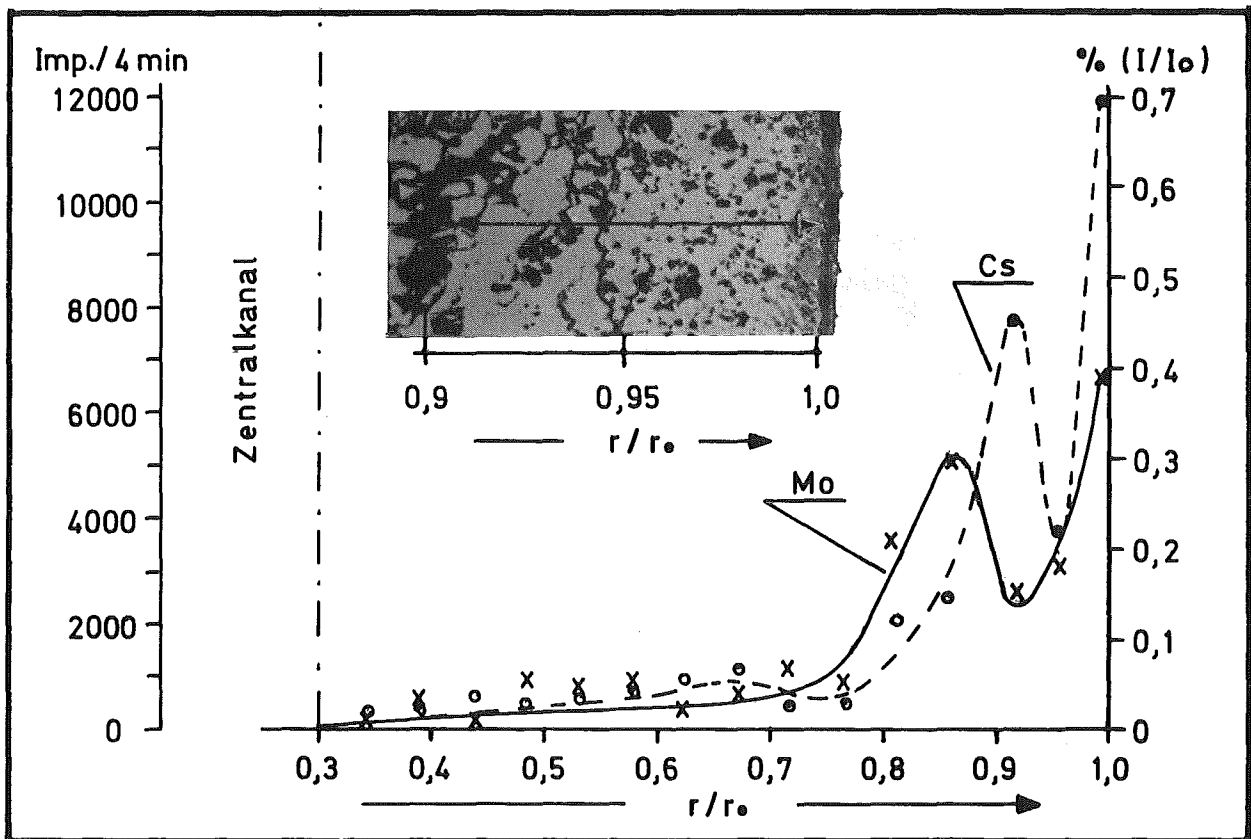


Abb. 4.12: Radiale Konzentrationsabhängigkeit des im Brennstoff gelösten Cäsiums und Molybdäns (Stab G6, Probe 5)

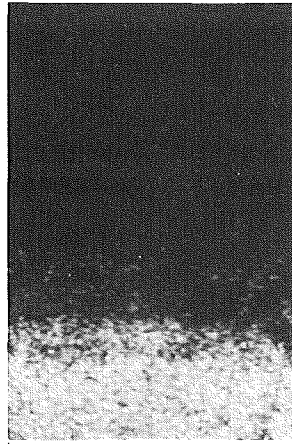




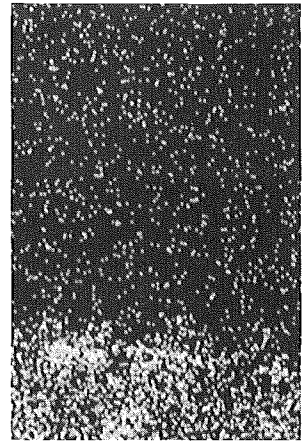
**G** 50µm



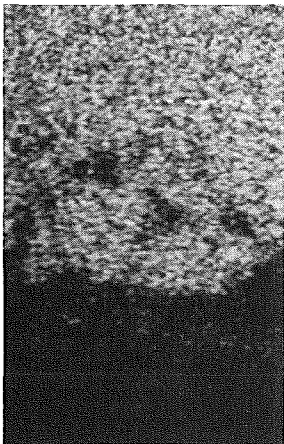
**P** 50µm



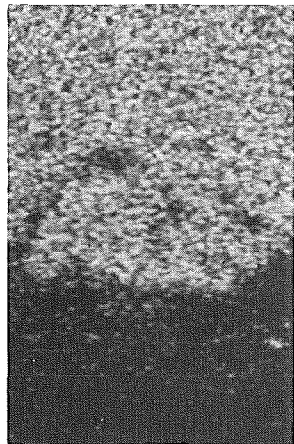
**U**



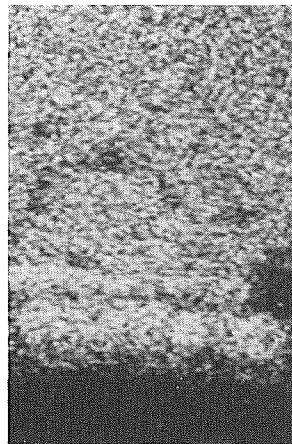
**Pu**



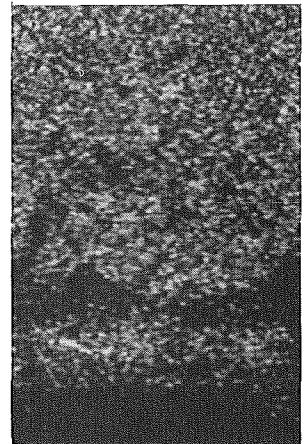
**Fe**



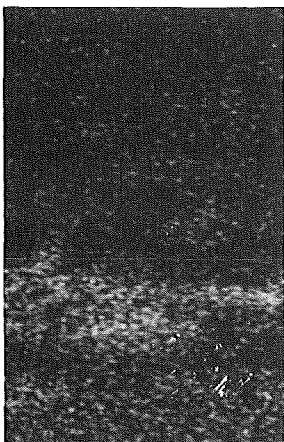
**Ni**



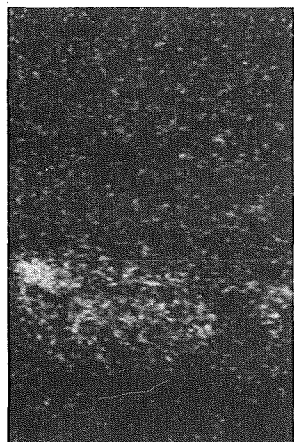
**Cr**



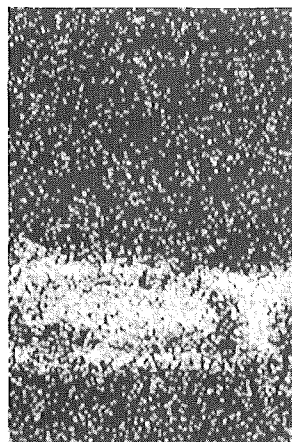
**Mn**



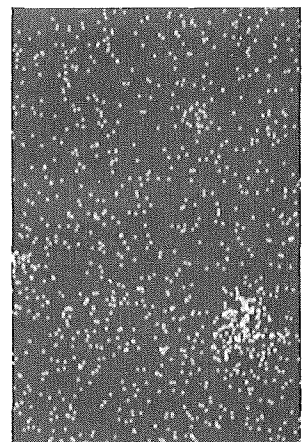
**Cs**



**Mo**



**Te**



**Ba**

Abb. 4.13: Korngrenzenangriff der Hülle und spaltproduktthaltige Phasen im Spalt (Stab G6, Probe 5)

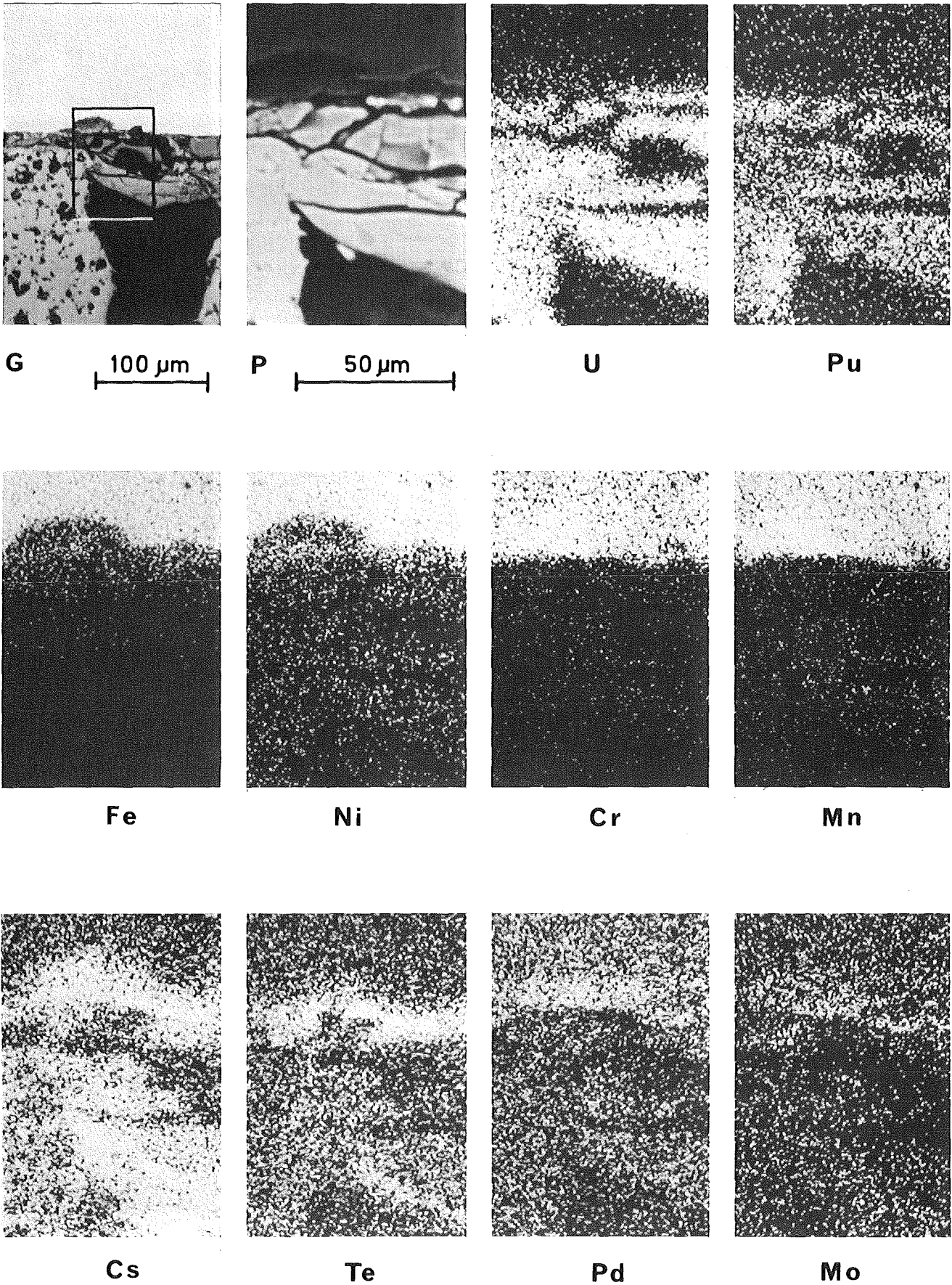


Abb. 4.14: Tellurhaltige und Cs-Chromat-Manganat-Ausscheidungen an der Hülle (Stab G6, Probe 5)

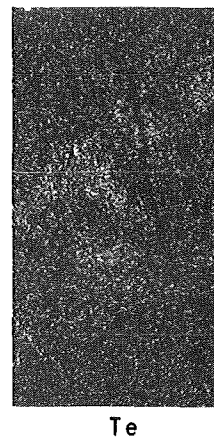
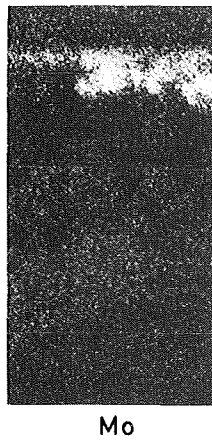
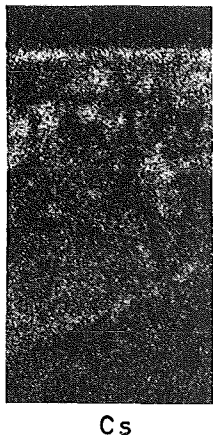
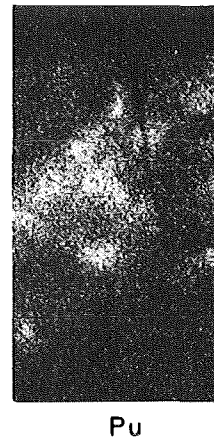
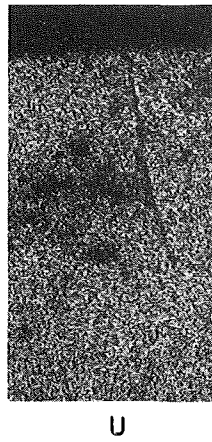
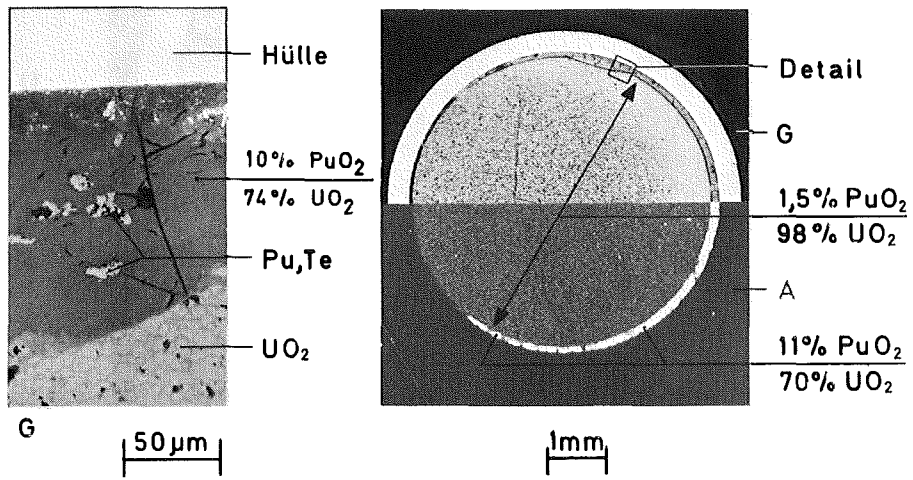


Abb. 4.15:

Erstarrte Cs-U-Oxid-Schmelze im Spalt in Höhe der Brutstoff-tablette mit Pu-Oxidtellurid- und Cs-Molybdat-Ausscheidungen (Stab G14, Probe 11)

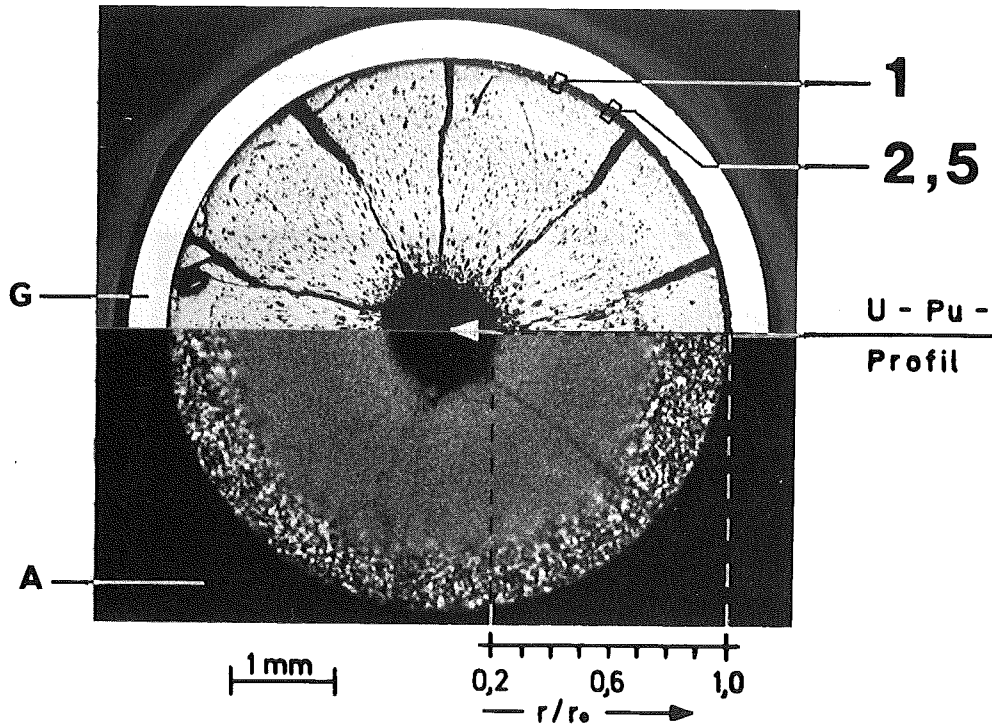


Abb. 4.16: Gefüge und  $\alpha$ -Autoradiographie (Stab G14, Probe 13); die Positionen 2 und 5 beziehen sich auf die nachstehenden Abbildungen 4.18 und 4.19

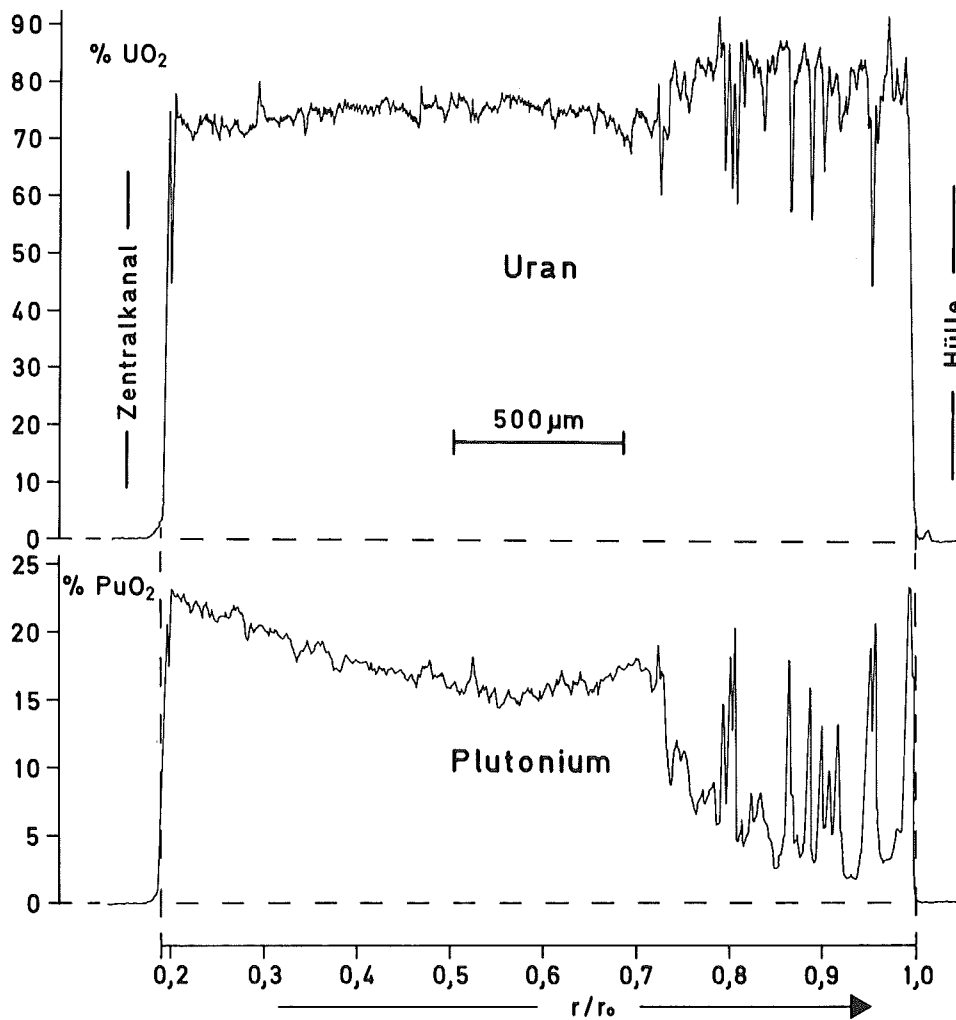


Abb. 4.17: Radiales Uran- und Plutonium-Profil, Pu-Konzentration am Zentralkanal 23%  $PuO_2$  (Stab G 14, Probe 13)

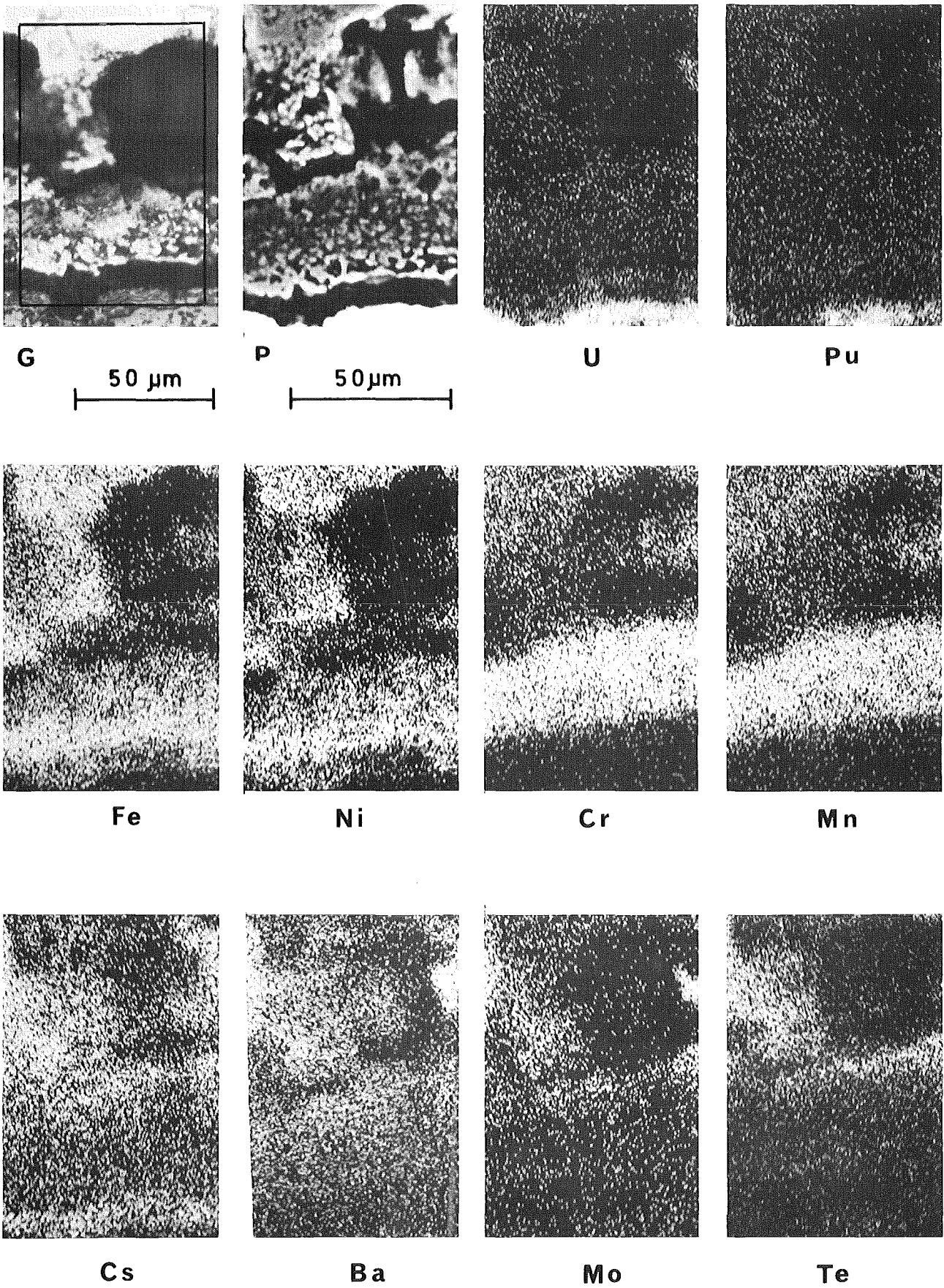
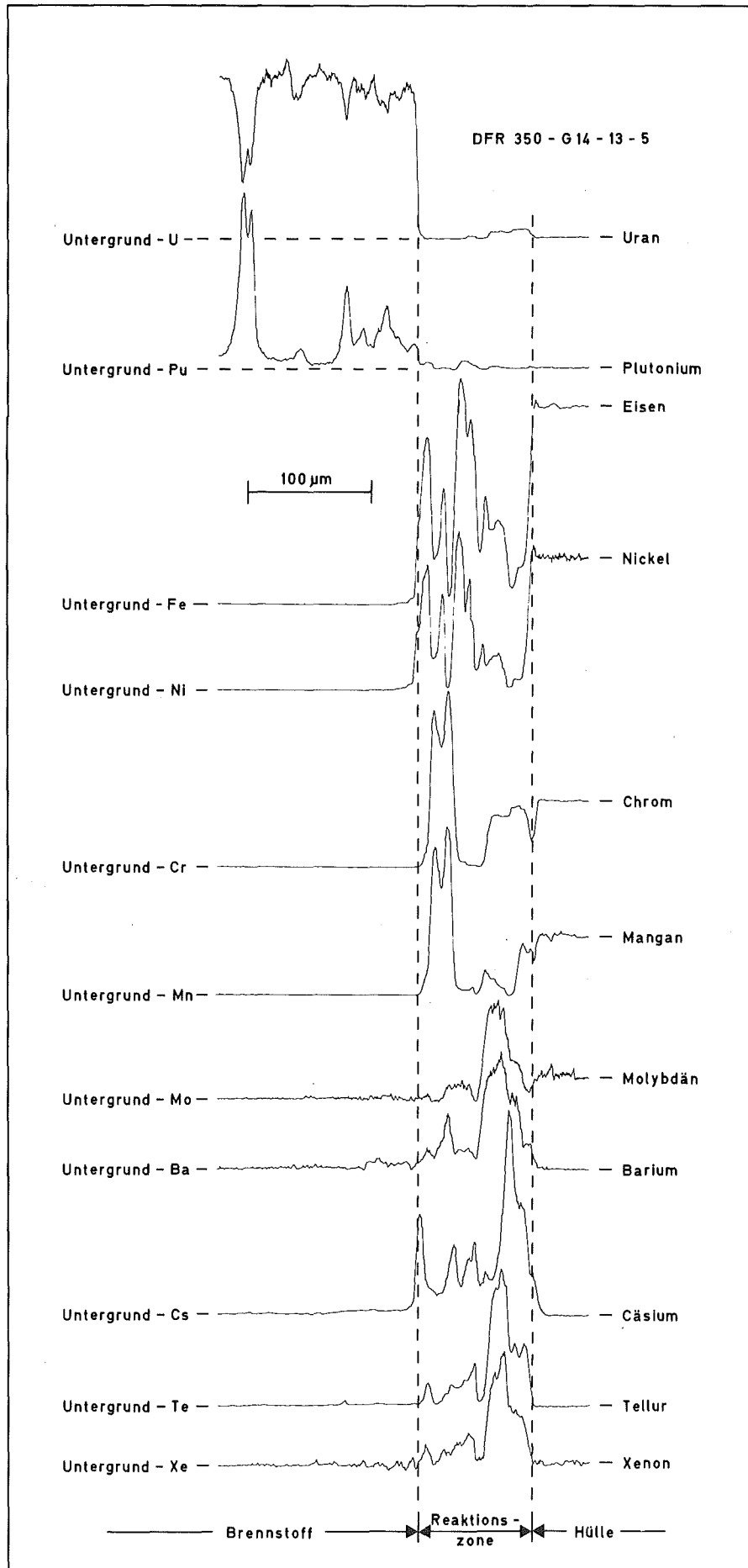


Abb. 4.18: Hüllmaterial- und Spaltproduktausscheidungen im Spalt zwischen Brennstoff und Hülle (Stab G 14, Probe 13, Pos.2)



Ab. 4.19: Konzentrationsprofile der Hüllmaterial- und Spaltproduktkomponenten senkrecht zum Spalt in dem in Abb. 4.18 dargestellten Bereich (Stab G14, Probe 13, Pos.5)

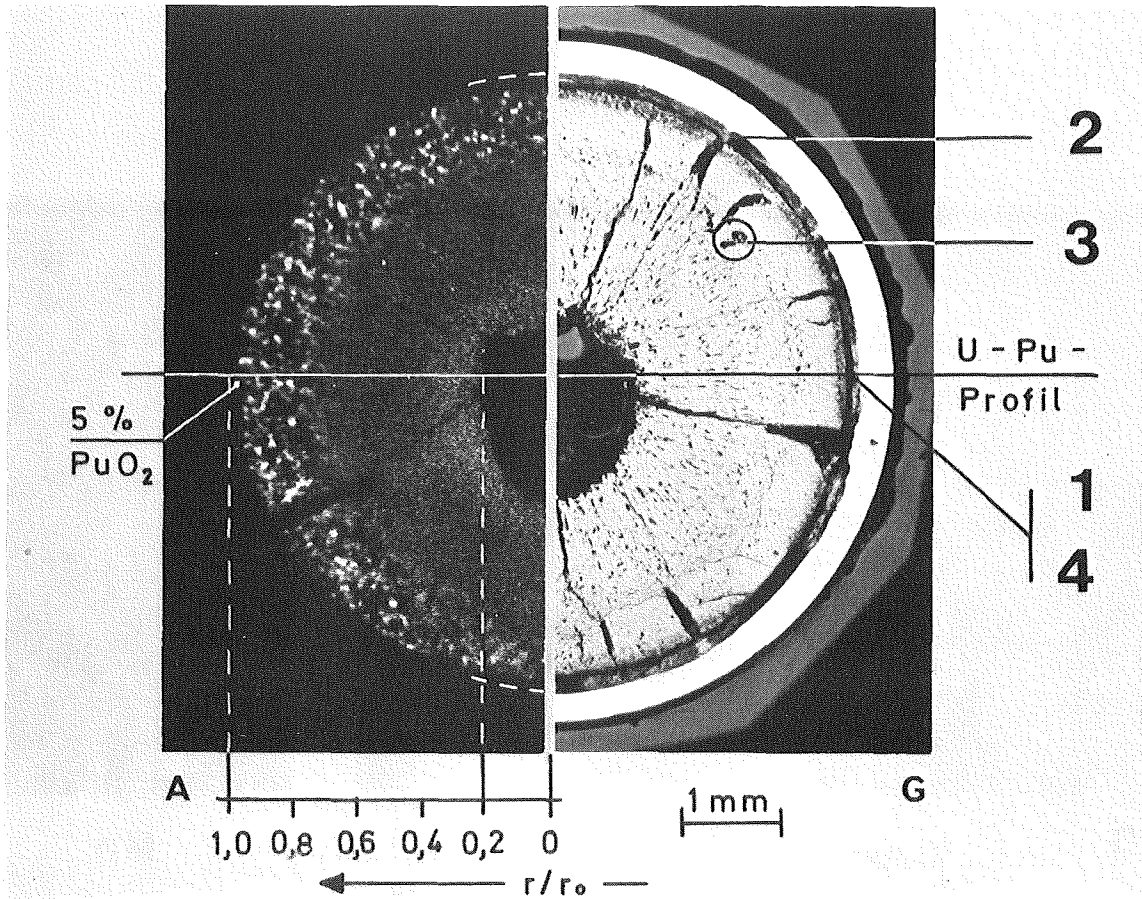


Abb. 4.20: Gefüge und  $\alpha$ -Autoradiographie (Stab G43, Probe 3); die Positionen 1, 2 und 4 beziehen sich auf die nachstehenden Abbildungen 4.22 bis 4.24

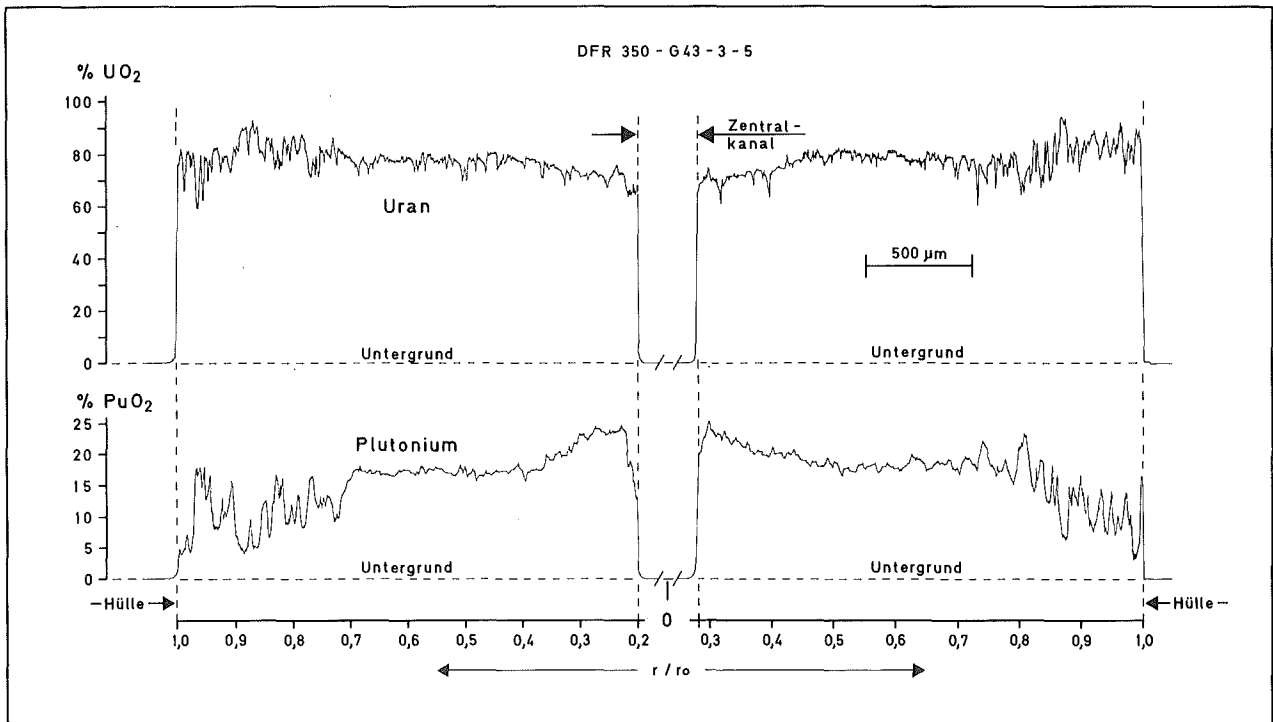
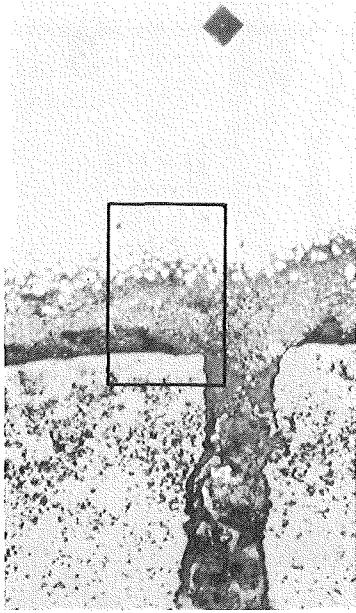
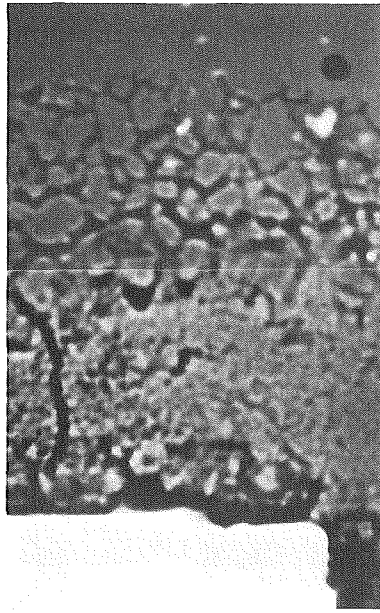


Abb. 4.21: Diametrales Uran- und Plutonium-Profil, Pu-Konzentration am Zentralkanal 24% PuO<sub>2</sub> (Stab G 43, Probe 3)



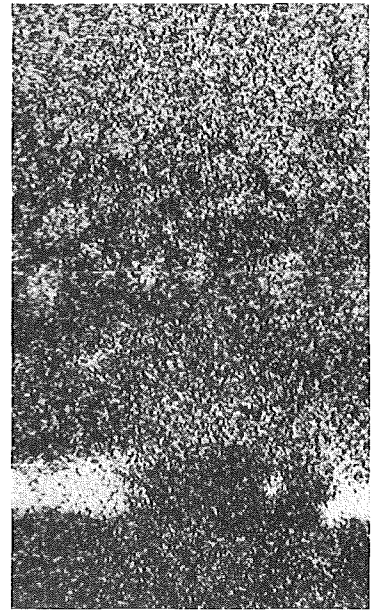
G

100  $\mu\text{m}$

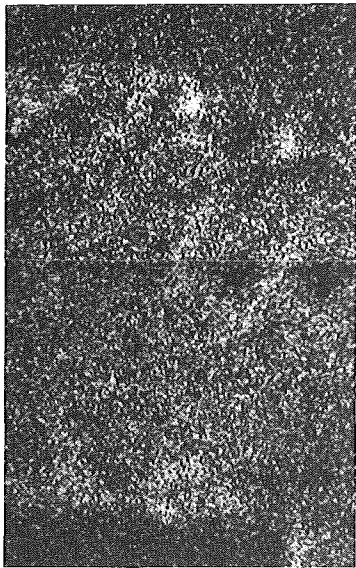


P

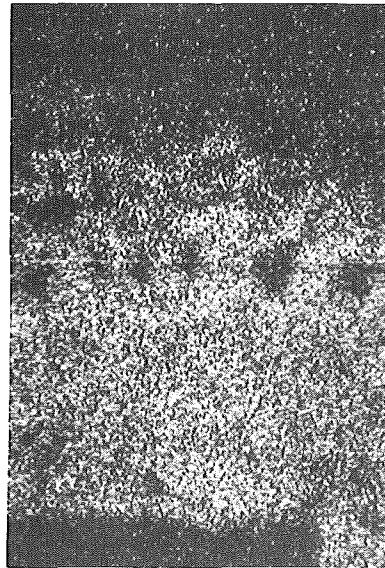
50  $\mu\text{m}$



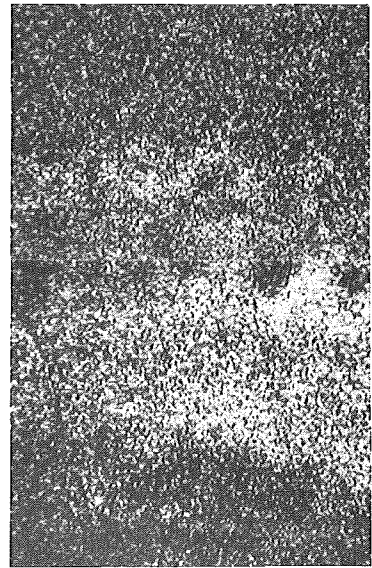
Mn



Mo



Cs



Te

Abb. 4.22: Etwa 120  $\mu\text{m}$  tiefer Korngrenzenangriff der Hülle; Mo ist am weitesten in die Korngrenzenspitzen eingedrungen (Stab G43, Probe 3, Pos.2)



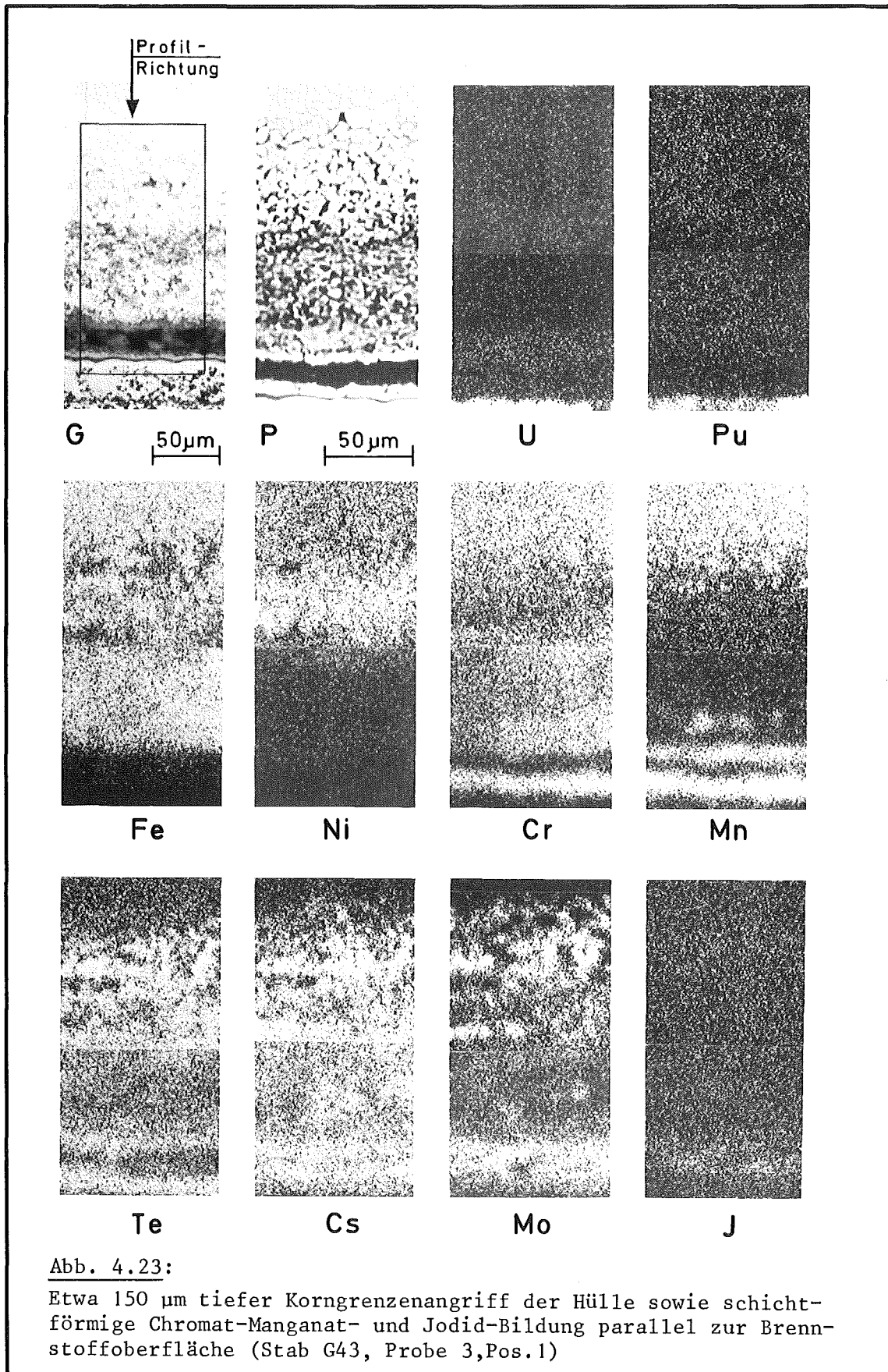


Abb. 4.23:

Etwa 150 µm tiefer Korngrenzenangriff der Hülle sowie schichtförmige Chromat-Manganat- und Jodid-Bildung parallel zur Brennstoffoberfläche (Stab G43, Probe 3, Pos.1)

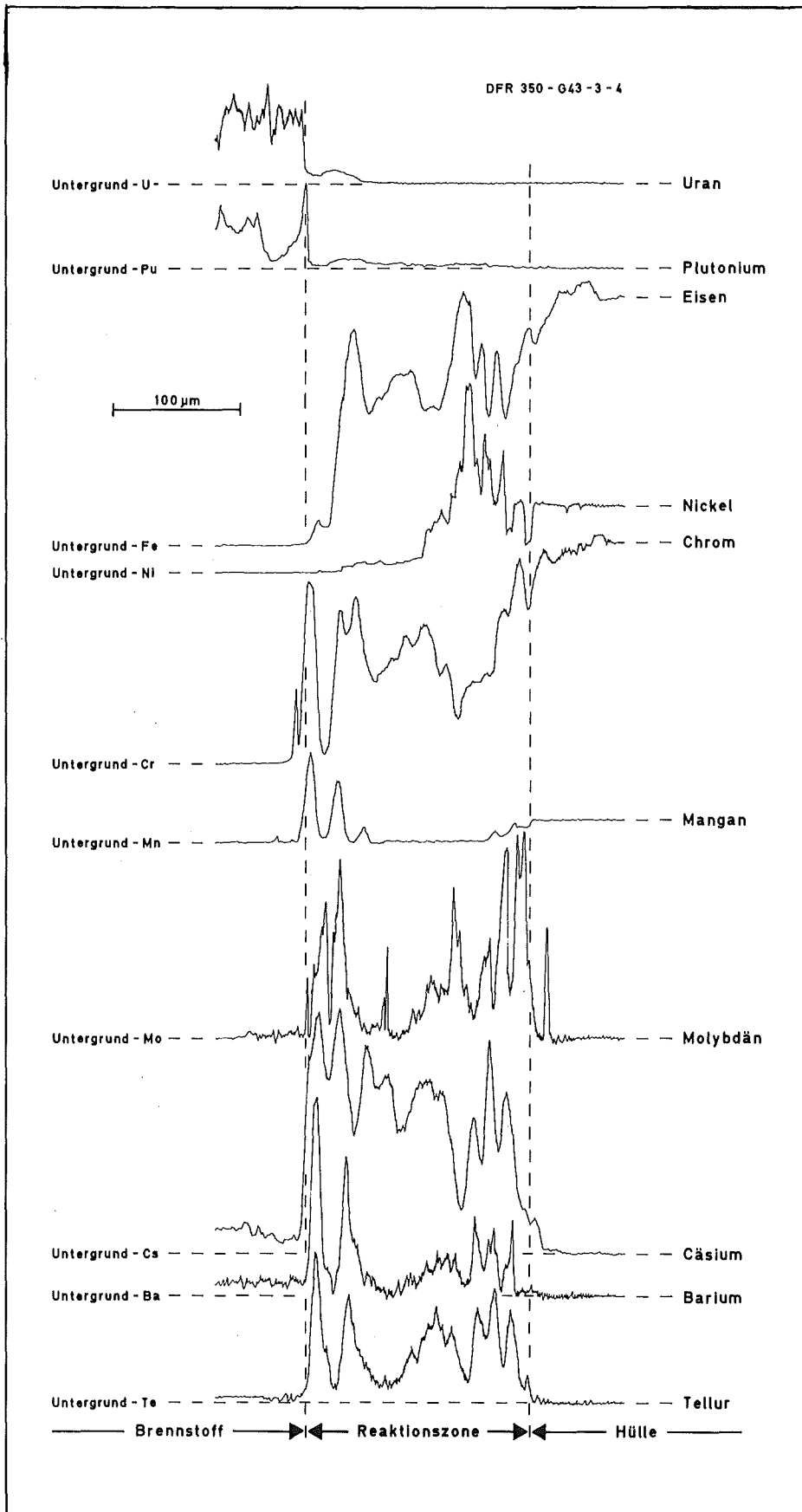


Abb. 4.24: Konzentrationsprofile zwischen Hülle, Angriffszone und Brennstoff in der in Abb. 4.23 angegebenen Profilrichtung (Stab G43, Probe 3, Pos.4)

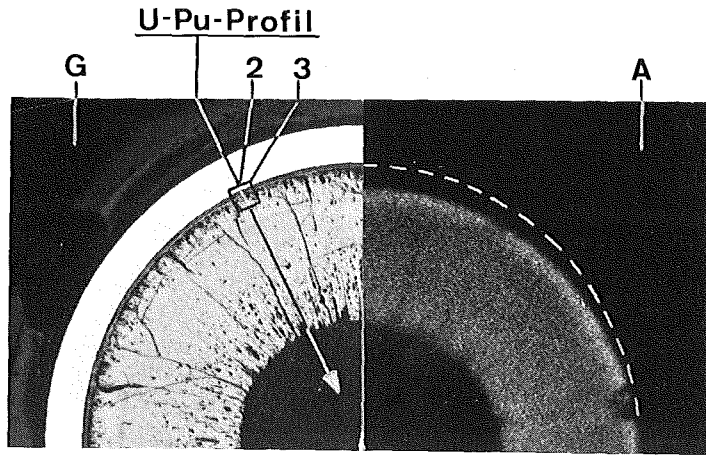


Abb. 4.25: Gefüge und  $\alpha$ -Autoradiographie (Stab G57, Probe 7); die Positionen 2 und 3 beziehen sich auf die nachstehenden Abb. 4.27 und 4.28

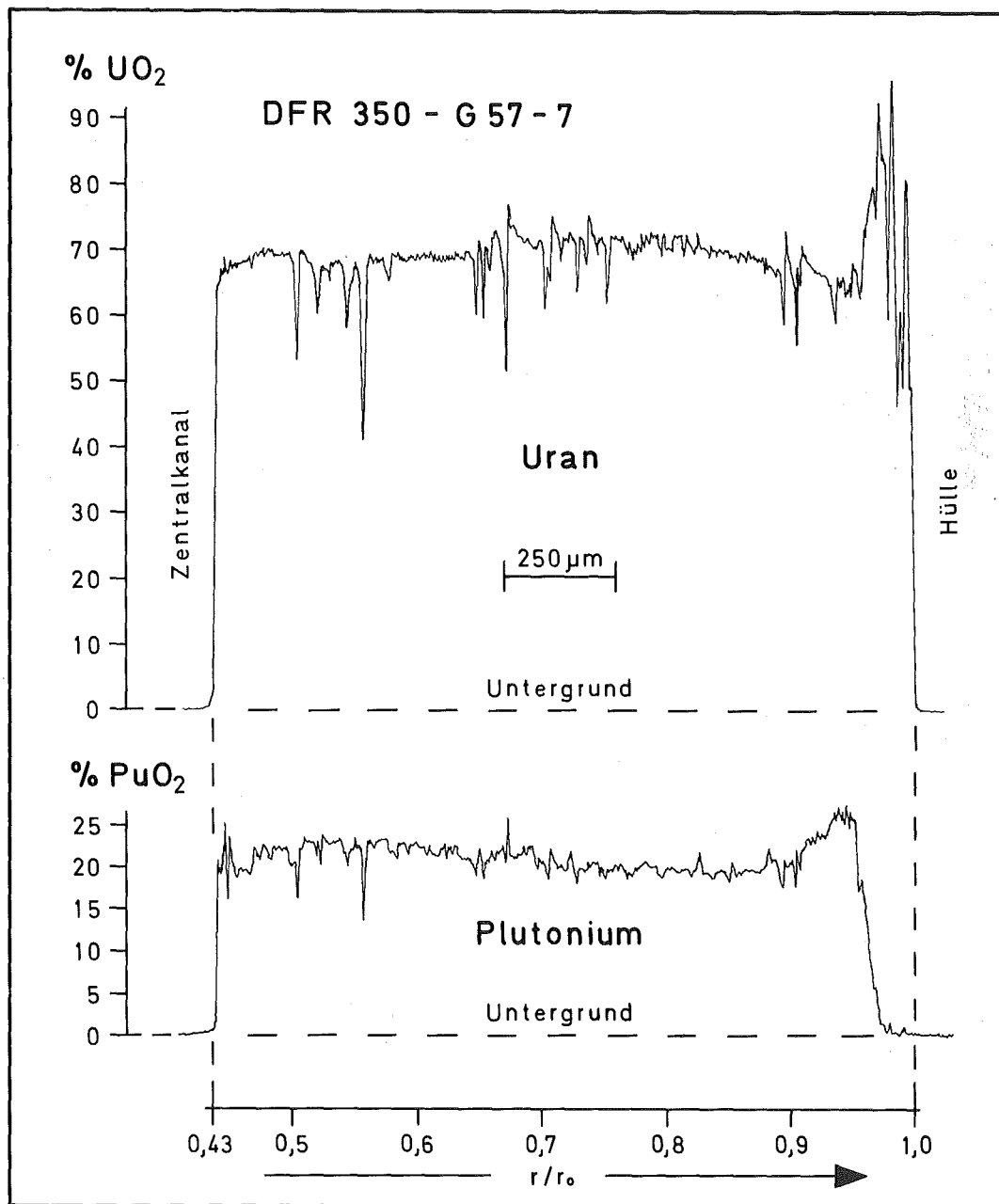


Abb. 4.26: Radiales Uran- und Plutonium-Profil, Pu-Konzentration am Zentralkanal 22%  $PuO_2$  (Stab 57, Probe 7)

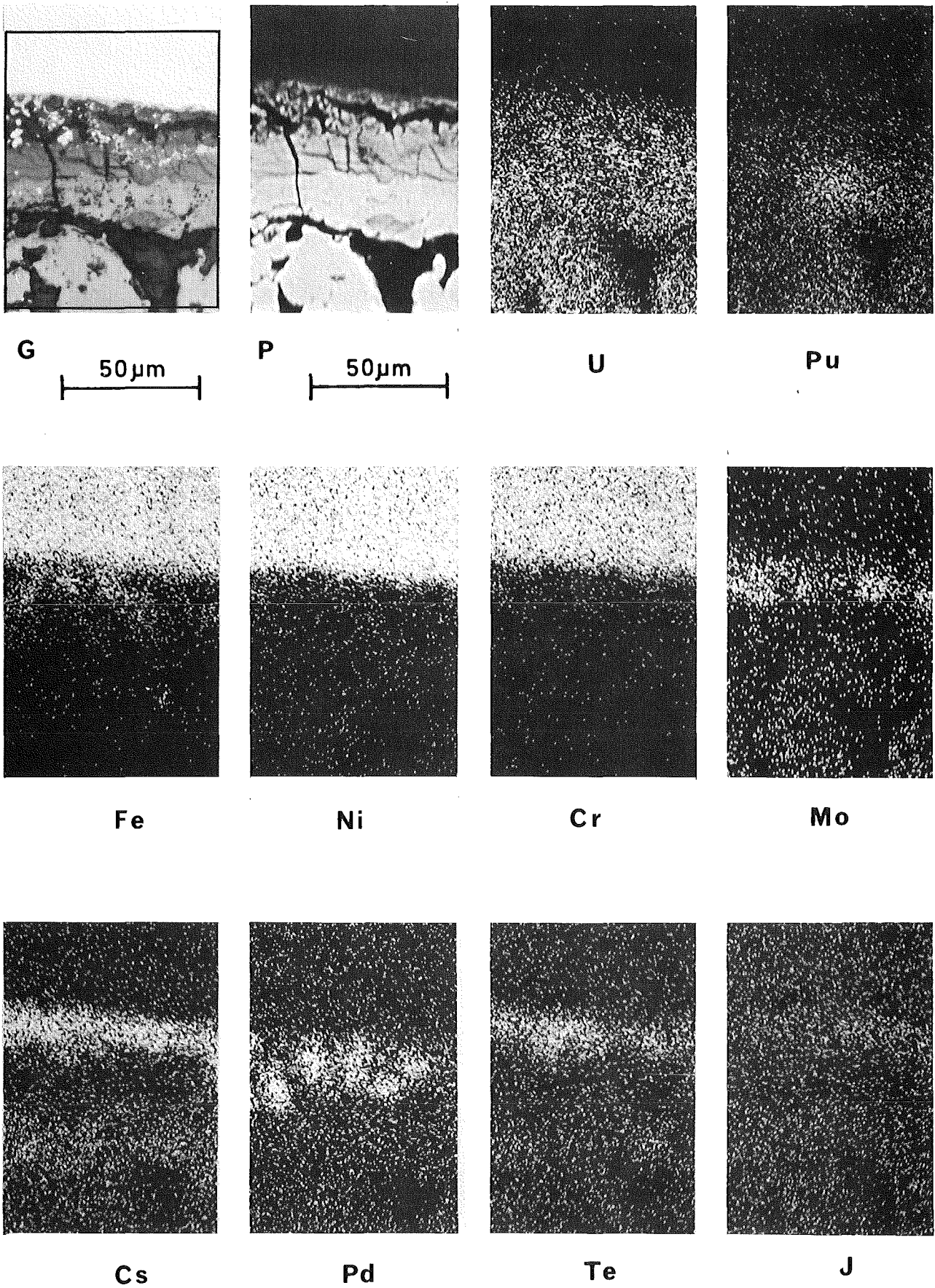


Abb. 4.27: Spaltproduktthaltige Reaktionsschichten mit Cs-U-Oxid, Cs-Tellurid, Cs-Jodid im Spalt zwischen Brennstoff und Hülle (Stab 57, Probe 7, Pos. 3)

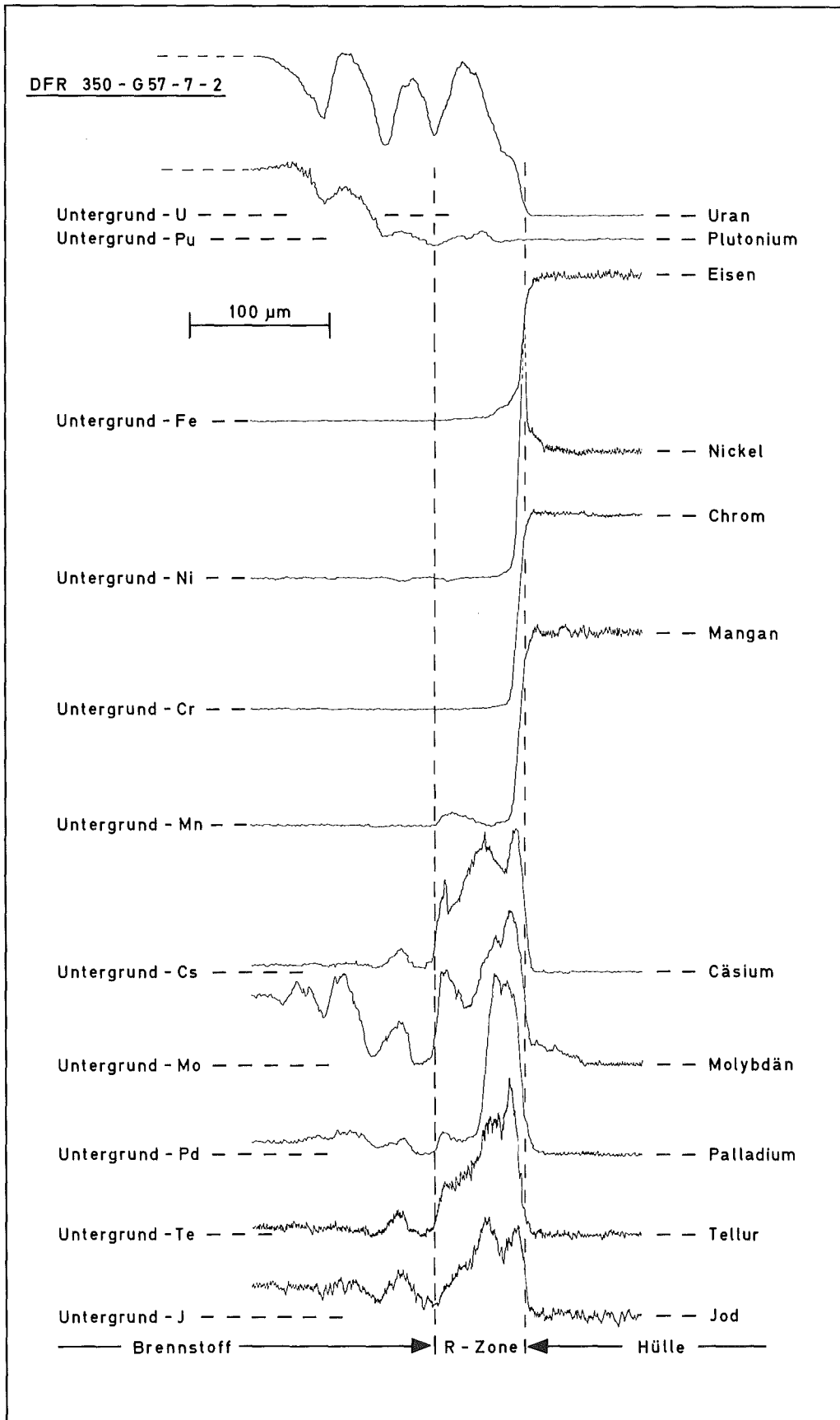
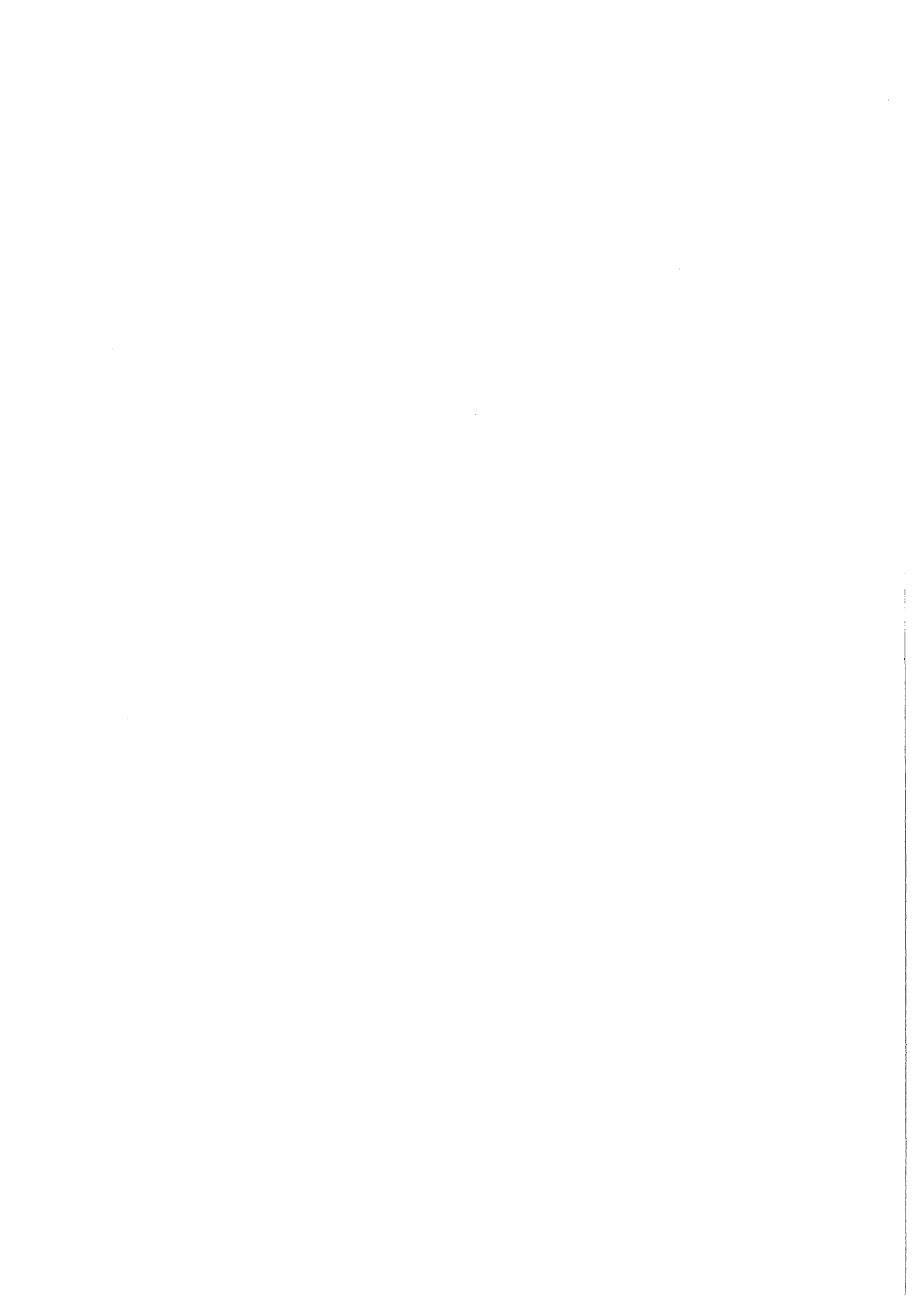


Abb. 4.28: Konzentrationsprofile zwischen Hülle, Reaktionszone und Brennstoff in dem in Abb. 4.27 dargestellten Bereich (Stab 57, Probe 7, Pos. 2)



5. Chemischer Hüllangriff durch den Brennstoff

O. Götzmann





Bei der Versuchsgruppe DFR-350 kamen zwei verschiedene Hüllmaterialien zum Einsatz: Stähle vom Typ 1.4988 und vom Typ 1.4961. Die für das Verträglichkeitsverhalten relevanten Ausgangsdaten sind in etwa mit denen der DFR-304-Versuchsgruppe vergleichbar. Die maximalen Hüllinnentemperaturen betragen etwa 650 - 665<sup>o</sup>C. Der mittlere Abbrand mit 5,2 At.-% und die maximale Stableistung von 450 W/cm waren etwas geringer als beim DFR-304-Versuch. Die Bestrahlungszeit (Vollasttage) dauerte 202,7 Tage gegenüber 220 Tagen bei DFR-304. Der Brennstoff enthielt 20% PuO<sub>2</sub>, die Anreicherung des Urans mit U-235 betrug 86%. Das Ausgangs O/M-Verhältnis wird mit 2,00 angegeben.

Von 15 Stäben der Versuchsgruppe DFR-350 wurden keramographische Schliffe angefertigt. Nicht von jedem dieser Stäbe lagen Schliffe von der Stelle höchster Temperatur vor. Von drei Stäben wurden Schliffe nur aus der Zone höchster Stableistung gemacht. Wie bei den früheren Nachbestrahlungsuntersuchungen [5.1, 5.2] hat es sich auch hier gezeigt, dass ein Hüllangriff nur dort gefunden wird, wo die Hüllinnentemperatur über 500<sup>o</sup>C lag. Da im DFR die Kühlmittelströmung von oben nach unten geht, war also die Hülle immer nur am unteren Stabende in der Nähe des Überganges zwischen Brennstoff und Isoliertablette angegriffen. Der Angriff an den heißen Stabenden erreichte im allgemeinen 50 bis 100 µm Tiefe. Bei drei Stäben lag er darüber. Der grösste Angriff betrug 130 µm (Abb. 5.1). Dabei handelte es sich durchwegs um einen Korngrenzenangriff. Die Hüllinnentemperatur an den Stellen höchster Stableistung und damit auch grössten Abbrandes lagen bei etwa 400<sup>o</sup>C. Bei diesen Positionen wurde kein Angriff mehr beobachtet.

Die gemessenen Werte des Hüllangriffs sind mit den dazugehörigen Hüllinnentemperaturen in der Abb. 5.2 aufgeführt. Das Diagramm enthält zum Vergleich noch die aus den Versuchsgruppen Mol-7 A, DFR-304 und Rapsodie-Monitor ermittelten Hüllangriffswerte. Die bei DFR-350 beobachteten Angriffe liegen an der Spitze. Allerdings hat in den Innenstäben des DFR-350-Bündels auch die wahrscheinlich höchste Hüllinnentemperatur von den bisher in Karlsruhe untersuchten Stäben geherrscht. Für die DFR-350-Versuchsgruppe ist zwar für alle Stäbe eine gleich hohe mittlere

maximale Hüllinnentemperatur von  $650^{\circ}\text{C}$  angegeben worden [5.3], gleich ob Innen- oder Aussenstab. Die errechneten Austrittstemperaturen in den Kühlkanälen differieren jedoch stark, je nach dem, ob sie aussen oder innen liegen, und zwar zwischen etwa  $400^{\circ}\text{C}$  aussen und  $590^{\circ}\text{C}$  innen. Es ist naheliegend, dass zwischen der Kühlkanaltemperatur und der Hüllinnentemperatur ein Zusammenhang bestand. Bei der hier vorliegenden Auswertung der Ergebnisse wurde deshalb entsprechend der Variation der Kühlkanaltemperaturen den einzelnen Brennstäben maximale Hüllinnentemperaturen zwischen  $650$  und  $680^{\circ}\text{C}$  zugeordnet. Dem Stab G 43, der von den untersuchten Stäben am weitesten innen stand, wurde eine maximale Hüllinnentemperatur von  $680^{\circ}\text{C}$  zugeordnet. Die Temperatursumme der ihn umgebenden Kühlkanäle war am höchsten. Bei ihm wurde auch der stärkste Angriff beobachtet.

Über den Umfang der Aussenstäbe herrschte ein relativ grosser Temperaturgradient, da die inneren Kühlkanäle heisser waren als die äusseren. Dies wirkte sich auch auf den Hüllangriff aus. Bei allen untersuchten Aussenstäben mit Ausnahme von G 2, konnte sehr deutlich ein einseitiger Hüllangriff beobachtet werden. Dem Stab G 2 ist entsprechend den Kühlkanaltemperaturen der niedrigste Wert für die maximale Hüllinnentemperatur zugeordnet worden. Bei ihm wurde trotzdem ein Hüllangriff von  $75\ \mu\text{m}$  Tiefe gefunden, der mit der stärkste unter den Stäben mit einer Hülle aus 1.4988 Stahl war.

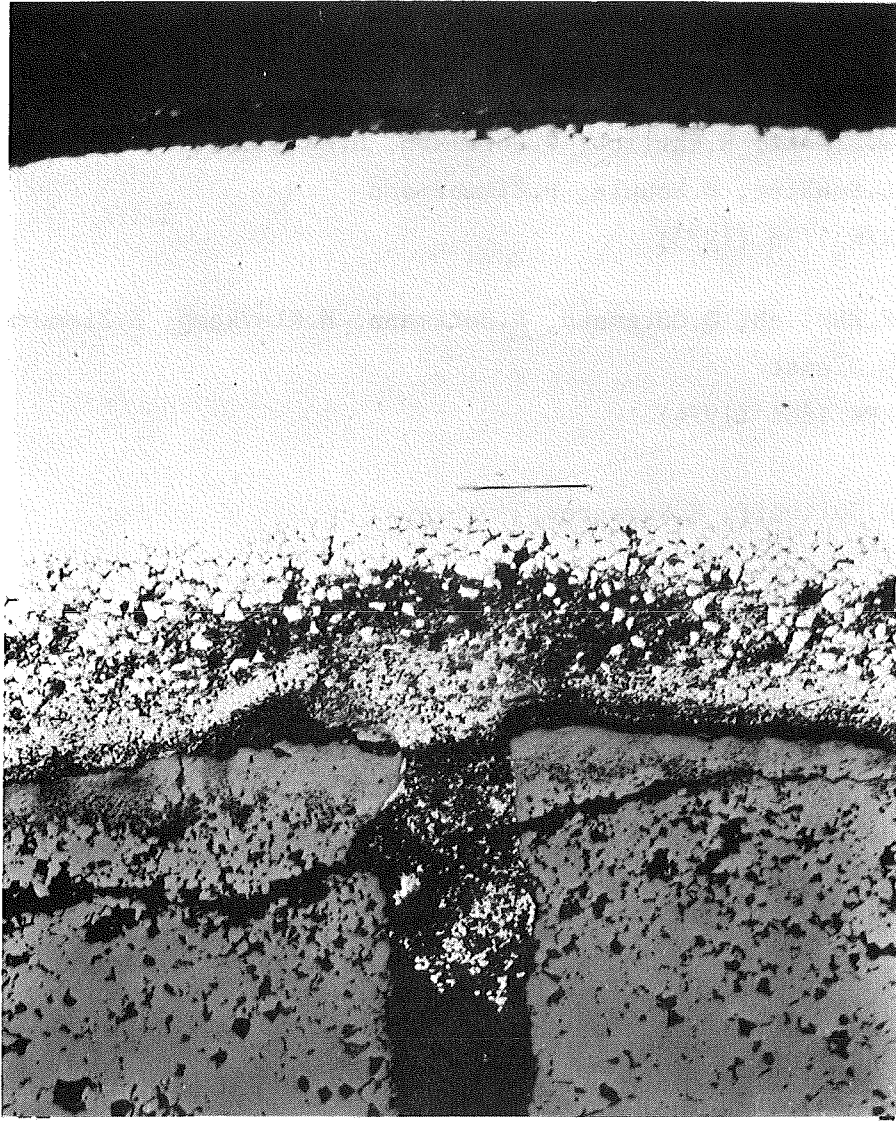
Insgesamt wurden fünf Stäbe mit Hüllen aus 1.4988 und 10 Stäbe mit Hüllen aus 1.4961 Stahl untersucht. Die stärksten Angriffe sind bei den Hüllen aus 1.4961 Stahl gefunden worden. Hier lagen die maximalen Angriffstiefen in den Stäben gewöhnlich bei  $100\ \mu\text{m}$ , in drei Fällen sogar darüber. Beim 1.4988 Stahl dagegen betrug der grösste Angriff, wie schon gesagt,  $75\ \mu\text{m}$ . Diese Angriffstiefe wurde bei drei Stäben beobachtet (vgl. Abb. 5.3 und 5.4).

Bei der DFR-304-Versuchsgruppe wurde der stärkste Angriff ( $110\ \mu\text{m}$  Tiefe) in der Brutstoffzone gefunden. In den DFR-350-Stäben war am unteren, heissen Ende anstelle einer Brutstoffzone nur eine  $\text{UO}_2$ -Isolier-tablette eingebracht. Im Gebiet dieser Isoliertablette fanden im all-

gemeinen keine oder nur geringe Reaktionen mit der Hülle statt. Nur in zwei Fällen wurde ein Angriff bis 25 µm beobachtet. Der stärkste Angriff im Brutstoffgebiet wurde im Stab G 43 gefunden.

#### Literatur

- [5.1] W.Dienst, K.Ehrlich, O.Götzmann, H.Hoffmann, H.Kleykamp,  
L.Schäfer, B.Schulz, H.Zimmermann  
KFK 1736 (1973)
- [5.2] K.Ehrlich, O.Götzmann, H.Hoffmann, H.Kleykamp, H.Zimmermann,  
W.Dienst  
KFK 1864 (1974)
- [5.3] D.Geithoff, K.Kummerer  
KFK 1377 (1972)



HZ-19b-DFR350-G43-2/8 200x

Abb. 5.1: Grösster Angriff der in der Versuchsgruppe DFR-350 gefunden wurde.  
Angriffstiefe 130  $\mu\text{m}$ , Hüllmaterial 1.4961,  
Innentemperatur  $\sim 680^{\circ}\text{C}$

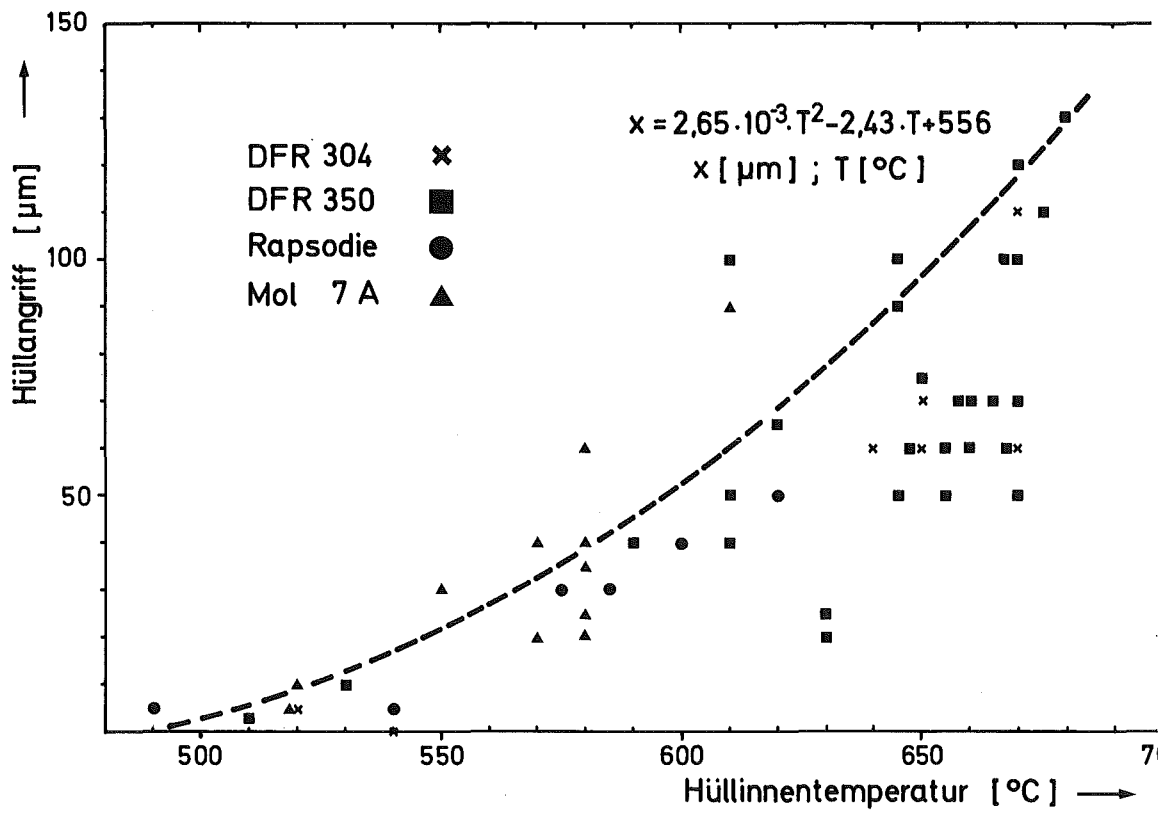


Abb. 5.2: Hüllangriffstiefen bei den bisher von GfK untersuchten Brennstäben in Abhängigkeit von der Hüllinnentemperatur

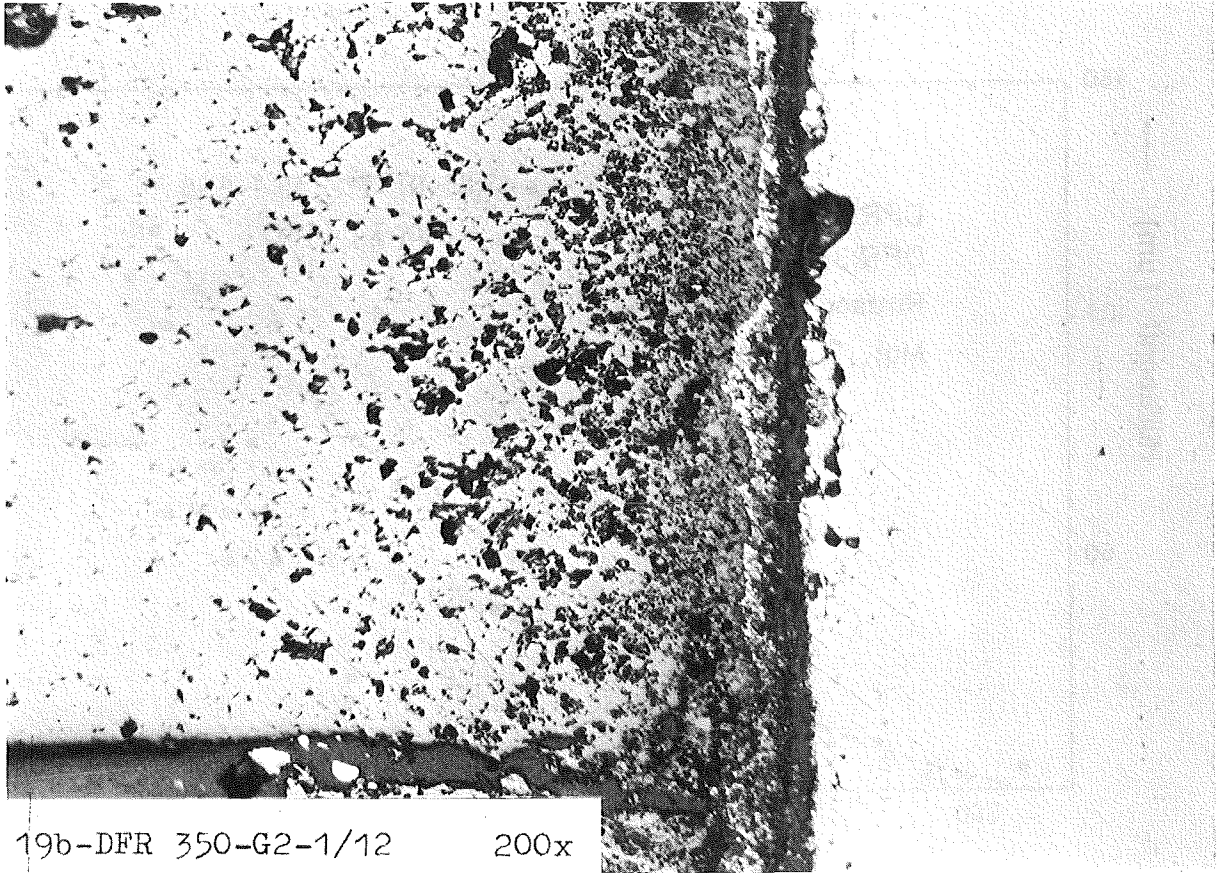


Abb. 5.3: Hüllangriff am heißen Ende des Stabes G 2 mit der wahrscheinlich geringsten maximalen Hüllinnentemperatur. Angriffstiefe 75  $\mu\text{m}$ , Hüllmaterial 1.4988, Temperatur  $\sim 650^{\circ}\text{C}$ .

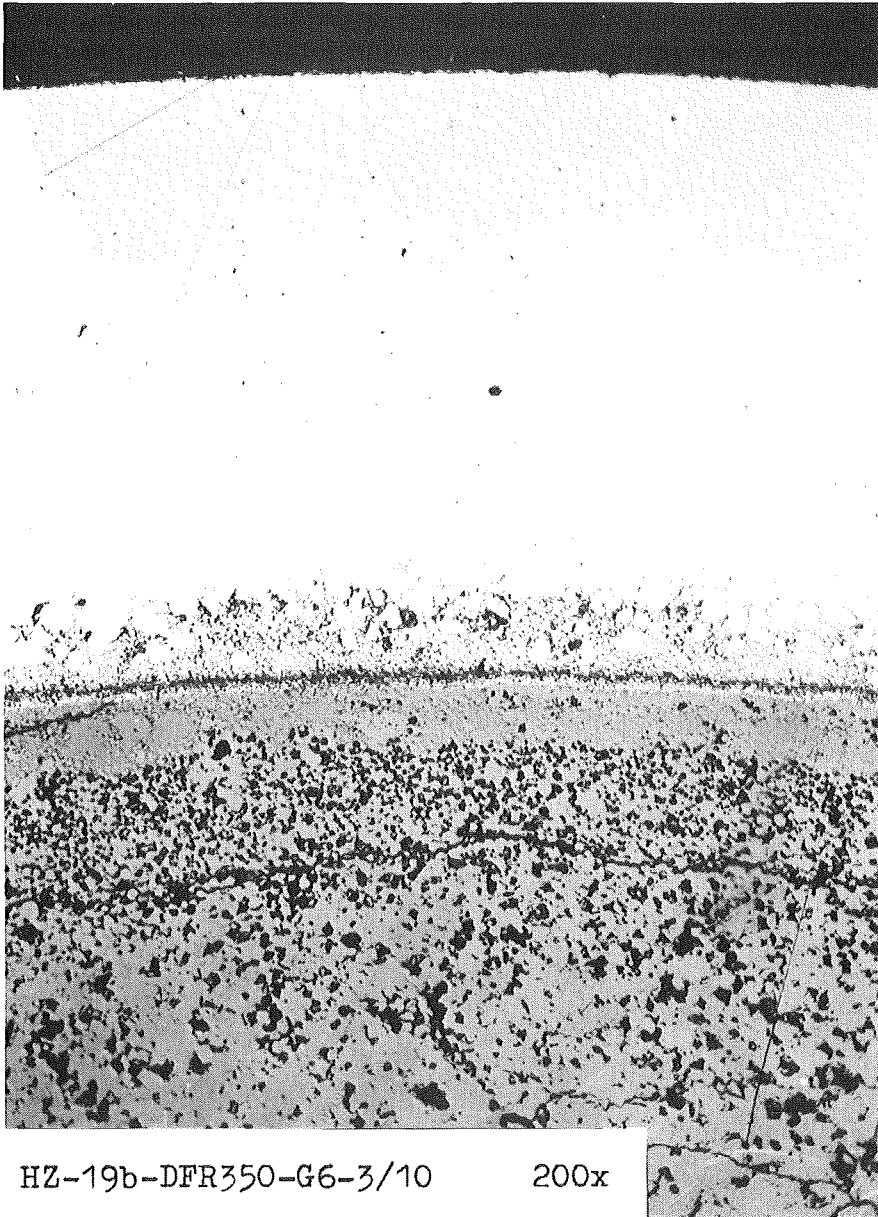


Abb. 5.4: Stärkster Hüllangriff an einem Stab mit einer 1.4988-Umhüllung  
Angriffstiefe 75  $\mu\text{m}$ , Innentemperatur  $\sim 670^{\circ}\text{C}$ .





6. Mechanische Eigenschaften, Mikrostruktur und Poren-  
bildung der Hülle

K. Ehrlich, L. Schäfer



## 6.1 Einleitung

Auslegung und Bestrahlungsbedingungen für das 77-Stabbündel des Bestrahlungsversuches DFR 350 sind von Geithoff und Kummerer / 6.1 / zusammenfassend dargestellt worden.

In diesem Kapitel soll eingehend auf die bisher vorliegenden Ergebnisse der zerstörenden Nachuntersuchungen der in dem Experiment verwendeten Hüllwerkstoffe 1.4988 (X8CrNiMoVNB 1613) und 1.4961 (X8CrNiNb 1613) eingegangen werden. Es interessieren besonders die mechanischen Kurz- und Langzeiteigenschaften sowie die Veränderung der Mikrostruktur - hier insbesondere des Volumenschwellens - unter dem integralen Einfluß hoher Neutronendosen und korrosiver Angriffe durch Kühlmittel und Spaltprodukte.

Als Prüfverfahren für die mechanischen Eigenschaften wurden der Zeitstand- und der Berstversuch an Rohren unter Innendruck und der Zerreißversuch ausgewählt. Wegen der Besonderheit, daß an allen Stellen des Brennstabes unterschiedliche Bestrahlungsbedingungen geherrscht haben und daher auch unterschiedliche mechanische Eigenschaften zu erwarten sind, wurden zunächst sogenannte Stabprofile erstellt, aus denen einmal die Änderung der mechanischen Eigenschaften entlang des ganzen Stabes und zum anderen die Streubreite der Meßdaten über alle Stäbe ersichtlich ist. Für Zeitstandversuche wurden vom Stahl 1.4988 die Stäbe G2, G6, G14 und je zwei Proben der Stäbe G4 und G21 und vom Stahl 1.4961 die Stäbe G36, G40, G41, G43, G49, G50, G56 und drei Proben des Stabes G61 verwendet. Zugversuche wurden an Proben des 1.4988 Stabes G4 und an Proben der 1.4961-Stäbe G39 und G61 durchgeführt.

Als Untersuchungsmethoden für die Änderung der Mikrostruktur standen die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Immersionsdichtemessungen zur Verfügung. Für die Beurteilung der Wechselwirkung Brennstoff - Hülle wurden auch die Werte der mittleren Hüllrohraufweitung herangezogen. An den Stäben G21 und G57 wurde die Abhängigkeit des Schwellens als Funktion der Bestrahlungstemperatur und der Neutronenfluenz bestimmt.

## 6.2 Bestrahlungsdaten

Aufgrund der relativ geringen radialen Abhängigkeit des Neutronenflusses

und des Spektrums / 6.2 / im zentralen Hexagon erscheint es sinnvoll, die Neutronendaten eines mittleren Stabes als repräsentativ für alle untersuchten Stäbe zu nehmen. Die Abweichungen innerhalb des 77-Stabbündels liegen dann für den Einzelstab bei weniger als  $\pm 5\%$ . In Tab. 6.1 sind für den Stab G21 (pitch 2) die errechneten totalen und schnellen Neutronendosen sowie die daraus resultierenden Defekterzeugungsraten K und Verlagerungen pro Gitteratom als Funktion der Z-Koordinate (Z ist die axiale Koordinate, gerechnet von der Coremittelebene) angegeben. In Abb. 6.1 sind neben der schnellen Neutronendosis ( $E > 0,1$  MeV) die zeitlich gemittelten Hüllmittentemperaturen aufgetragen sowie die Positionen der für mechanische Tests verwendeten Hüllrohrproben. Für die einzelnen Stäbe muß mit Abweichungen von der hier angegebenen Hüllmittentemperatur gerechnet werden. Allerdings stehen quantitative Rechnungen hierzu noch aus.

### 6.3 Versuchsmaterial

Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe 1.4988 und 1.4961 ist in Tab. 6.2 aufgeführt, ebenso die jeweilige nominelle Materialspezifikation. Eine Überprüfung der Mikrostruktur des unbestrahlten Vergleichsmaterials 1.4988 ergab Versetzungskonzentrationen von etwa  $5 \times 10^9$  Linien/cm<sup>2</sup>. Dies entspricht nahezu dem lösungsgeglühten Zustand, also einem Kaltverformungsgrad nahe Null. Abb. 6.2a zeigt außerdem, daß die bei einer Auslagerungsglühung von 800 °C normalerweise beobachtete Bildung von NbC-Ausscheidungen nicht auftritt. Dies könnte auf die fehlende Kaltverformung zurückzuführen sein, da sie bekanntermaßen die Keimbildung dieser Ausscheidungen positiv beeinflusst.

Im Stahl 1.4961 wird nach Abb. 6.2b eine höhere Kaltverformung beobachtet. Wegen der teilweise auftretenden Bildung von Versetzungszellen ist eine verlässliche Bestimmung der Konzentration nicht möglich. Härtemessungen nach Vickers [HV (1 kg)  $\sim 140$ ] führen zu einer mittleren Kaltverformung von 2%.

Die Frage nach dem Stabilisierungsgrad ist im Falle des Stahles 1.4988 nicht eindeutig zu beantworten. Setzt man voraus, daß durch Niob neben dem Kohlenstoff auch der beträchtliche Stickstoffgehalt von 0,09% abzubinden ist, dann ist dieses Material unterstabilisiert. Falls jedoch Vanadium das Niob teilweise oder ganz bei der Bildung von Nb(CN) ersetzen kann, ist

das Material stabilisiert. Es gibt jedoch Hinweise darauf / 6.5 /, daß Vanadium eher zur Bildung von  $M_{23}C_6$  Karbiden beiträgt, also wenigstens teilweise als Stabilisierungselement ausfällt. Im Stahl 1.4961 kann der Kohlenstoff vollständig durch Nb abgebunden werden, dh. das Material ist überstabilisiert.

## 6.4 Ergebnisse und Diskussion

### 6.4.1 Mechanische Eigenschaften

#### 6.4.1.1 Versuchsdurchführung

Alle Zeitstand- und Zugproben wurden zunächst gereinigt, indem der Brennstoff bzw. Brutstoff aus den Stabschnitten herausgebohrt und der am Hüllrohr anhaftende Rest mit Salpetersäure aufgelöst wurde. Die Zeitstandproben wurden an den Enden mit Endstopfen verschweißt oder verschraubt und mit einer Druckzuleitung versehen. Im Zeitstandofen wurden sie in etwa drei Stunden auf 600 °C aufgeheizt und anschließend mit Innendruck belastet. Die Druckbelastung geschieht dabei so langsam, daß bei Proben, die vor Erreichen des Solldruckes platzen, beobachtet werden kann, welcher Maximaldruck erreicht wurde. Diese Berstproben sind in den Darstellungen mit B gekennzeichnet. Nach Beendigung des Zeitstandversuches wurden die Proben fotografiert, um die Bruchstelle zu beurteilen, und der Außendurchmesser wurde mittels Wendelschrieb vermessen.

Die Zugversuche wurden an einer Wolpert-Zerreißmaschine bei Bestrahlungstemperatur und einer Prüfgeschwindigkeit von 0,4 mm/min durchgeführt. Die Probeneinspannung besteht aus dreiteiligen konischen Klemmbacken. Manchmal sind die Proben in der Einspannung etwas gerutscht, so daß die einzelnen Meßwerte innerhalb der in den Abbildungen eingezeichneten Unsicherheitsbereiche liegen können.

#### 6.4.1.2 Zeitstandversuche

Die Ergebnisse der Zeitstandversuche sind in den Abbildungen 6.3 und 6.4 dargestellt. Beim Stahl 1.4961 erkennt man eine deutliche Abnahme der Zeitstandfestigkeit aller Proben, insbesondere derer der Positionen 1 bis 4. Einige Proben sind mit einem Pfeil versehen. Ihre Standzeit kann aus guten Gründen, die im einzelnen zu erläutern hier zu weit führen würde, nicht sehr wesentlich über der eingezeichneten liegen. Der Stahl 1.4988 zeigt eine geringere Abnahme der Zeitstandfestigkeit. Der einzelne Punkt aus

der Stabposition 1 (190 at, > 768 h) kann wegen seiner anderweitigen Übereinstimmung mit Berstproben als repräsentativ für mehrere Proben angesehen werden. Die Ergebnisse weiterer Proben werden in Kürze vorliegen. Ein Vergleich der Zeitstandfestigkeit aus den Abbildungen 6.3 und 6.4 fällt eindeutig zugunsten des Stahles 1.4988 aus. Für die Abbildungen 6.5 und 6.6 ist der Zeitstandfestigkeitsquotient jeder Probe berechnet und in die entsprechende Stabposition eingezeichnet worden, wobei sich ein sogenanntes Stabprofil ergibt. Als Zeitstandfestigkeitsquotient versteht man den Quotienten aus dem Innendruck der bestrahlten Probe und dem Innendruck einer unbestrahlten Probe, die die gleiche Standzeit hat. Die mit B gekennzeichneten Punkte sind aus Berstversuchen gewonnen. Aus Abb. 6.5 kann man für den Stahl 1.4961 folgendes entnehmen: Die schwächste Stelle des Brennstabes ist die der Position 1 mit einem Zeitstandfestigkeitsquotienten von  $0,4 \pm 0,1$ . Bis einschließlich Position 5 steigt dieser Wert auf etwa 0,73, um dann konstant zu bleiben. Lediglich eine Probe aus dem Übergangsbereich vom Brutstoff zum Gasplenum hat einen geringeren Wert, was wohl auf eine lokale Korrosion mit Spaltprodukten zurückzuführen ist. Der Abfall des Zeitstandfestigkeitsquotienten von Position 5 zu Position 1 ist im wesentlichen auf die steigende Bestrahlungstemperatur und die damit verbundene Korrosion zurückzuführen. Abb. 6.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Zeitstandfestigkeitsquotienten. Weshalb das Gesamtniveau in den Abbildungen 6.5 und 6.6 relativ niedrig liegt und beispielsweise im Bereich reiner Tieftemperaturversprödung den Wert 1 nicht erreicht, kann erst durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Sicher kommen dafür auch Korrosionseffekte durch Kühlmittelreste und die vorherige Reinigung der Proben in Säure sowie Beschädigungen der Hülle bei der Bündel demontage und der Probenherstellung in Frage.

Die Versuche an dem Stahl 1.4988 sind noch nicht beendet. Daher sollten die Ergebnisse nur als Tendenz gewertet werden. Die Abb. 6.7 zeigt das Stabprofil des Zeitstandfestigkeitsquotienten. Die schwächste Stelle des Brennstabes ist wiederum bei der Position 1 mit einem Zeitstandfestigkeitsquotienten von  $0,5 \pm 0,05$ . Bis zur Position 6 steigt dieser Wert auf etwa 0,95 an, um dann leicht abzusinken. Der Abfall des Zeitstandfestigkeitsquotienten von Position 6 zu Position 1 wird in Abb. 6.8 im wesentlichen als Einfluß der Bestrahlungstemperatur gedeutet.

Die Breite der Streubänder der Zeitstandfestigkeitsquotienten ist nicht nur

durch die von Stab zu Stab unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Hülle bedingt sondern sicher sehr viel mehr nur eine Folge all der Einflüsse, denen nach Beendigung der Bestrahlung die einzelnen Stäbe und Proben in unterschiedlicher Weise ausgesetzt waren. Daraus sollte man schließen, daß die gefundenen Streubänder eher eine konservative Darstellung der Festigkeitseigenschaften der Hülle sind.

In Abb. 6.9 ist die Zeitstand-Bruchdehnung des Stahles 1.4961 dargestellt. Da die gemessene Bruchdehnung insbesondere bei Rohren unter Innendruckbelastung stark von der willkürlich vorwählbaren Standzeit abhängt, ist ein Streuband eingezeichnet, welches etwas fragwürdige Kurzzeitergebnisse ausschließt. Die Darstellung kann noch nicht als Stabprofil gewertet werden. Der Mittelwert beträgt  $1 \pm 0,5\%$ .

#### 6.4.1.3 Zugversuche

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in den Abbildungen 6.10 - 6.13 als Stabprofile und in ihrer Abhängigkeit von der Bestrahlungs- bzw. Prüftemperatur dargestellt. Die Meßwerte sind allerdings nicht eindeutig bestimmten Bestrahlungsbedingungen zuzuordnen, weil die Proben in ihrer Länge einen gewissen Temperatur- und Dosisbereich überdecken.

Abb. 6.10 zeigt die Stabprofile der Zugfestigkeit, Streckgrenze, Bruch- und Gleichmaßdehnung des Stahles 1.4961. Beachtenswert sind die teilweise sehr hohen Streckgrenzen von über  $90 \text{ kp/mm}^2$ . Man kann annehmen, daß die Proben aus der Nähe des Überganges vom Brutstoff zum Brennstoff schon im Sättigungsbereich der Strahlenverfestigung liegen. Bruch- und Gleichmaßdehnung, die sich nicht sehr unterscheiden, liegen in diesem Stabbereich noch bei etwa  $1 \pm 0,5\%$ . Abb. 6.11 zeigt die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Kurzzeiteigenschaften. Die eingezeichneten Verbindungslinien berücksichtigen im wesentlichen die Proben mit der höchsten Neutronendosis. Die Dosisabhängigkeit ist hier zwar erkennbar, aber wegen der geringen Unterschiede nicht gesondert darstellbar.

Der Stahl 1.4988 zeigt in Abb. 6.12 ein ähnliches Stabprofil wie der Stahl 1.4961. Zugfestigkeit und Streckgrenze sind sogar noch höher während die Bruch- und Gleichmaßdehnungen bei etwa 1% liegen. In Abb. 6.13 ist die

Temperaturabhängigkeit der Kurzzeiteigenschaften dargestellt. Die Streuung der Meßwerte ist zum Teil durch unterschiedliche Neutronendosen bedingt. Die Werte von Zugfestigkeit und Streckgrenze bei hohen Temperaturen sind als konservativ zu betrachten.

#### 6.4.2 Mikrostruktur und Porenbildung

Für Dichtemessung und TEM-Nachuntersuchungen von Hüllrohrsegmenten wurden Proben von je etwa 1,5 cm Länge aus verschiedenen Stabpositionen entnommen. Einzelheiten der Probenpräparation, der Durchführung der Messungen sowie der Auswertverfahren wurden bereits früher detailliert beschrieben / 6.6 /. Falls nicht anders vermerkt, sind für die Bestimmung der Volumenzunahme nach TEM Fehlergrenzen von  $\pm 25\%$  angenommen. Sie sind im wesentlichen bedingt durch die Unsicherheiten in der Foliendickenbestimmung. Die Ergebnisse aus den Dichtemessungen haben unter den vorgegebenen Bedingungen einen mittleren absoluten Fehler von 0,1% der Ausgangsdichte.

In den Tabellen 6.3 und 6.4 sind für Proben aus den Stäben G21 (1.4988) und G57 (1.4961) die Ergebnisse aus den Immersionsmessungen und Daten der TEM Analyse angegeben. Abb. 6.14 zeigt den Verlauf der Porenkonzentration über die Brennstablänge für beide Werkstoffe. Unter der Voraussetzung identischer Temperaturverteilung wird entlang der Brennstäbe im Durchschnitt eine fast doppelt so hohe Porenkonzentration im Stahl 1.4961 beobachtet. Lediglich am unteren Stabende (hohe Temperatur) besitzt der Stahl 1.4988 vergleichbare oder sogar höhere Porenkonzentrationen. Da man sich in diesem Konzentrationsbereich  $c$  ( $c < 10^{13}$  Poren/cm<sup>3</sup>) bereits der unteren Nachweisgrenze ( $\sim 3 \times 10^{12}$  Poren/cm<sup>3</sup>) bei TEM Untersuchungen nähert, sind diese Meßpunkte nur mit relativ wenigen Poren (<100) belegt. Im Bereich der Brennstoffsäule steigt die Temperatur nahezu linear über die Stablänge an, so daß Abb. 6.14 auch bereits den Temperaturverlauf der Konzentration richtig wiedergibt. Demnach ist für Temperaturen  $T < 450$  °C die Porenkonzentration  $c$  nur geringfügig temperaturabhängig, bei höheren Temperaturen fällt sie jedoch nahezu exponentiell mit steigender Temperatur ab [ $c \sim \exp(-b \cdot T)$ ]. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Neutronendosis über die Brennstablänge variiert, so daß der gemessene Verlauf der Porenkonzentration auch die Dosisabhängigkeit mit enthält. Deshalb kann aus diesem Experiment allein die Temperaturabhängigkeit der Konzentration noch nicht ermittelt werden.



In Abb. 6.15 sind die mittleren Porendurchmesser als Funktion der Probenposition angegeben. Ähnlich wie in dem Experiment DFR 304 zeigen beide Stähle ein Maximum des mittleren Porendurchmessers in einem Temperaturbereich von 540 bzw. 570 °C. In vielen Fällen wird bei vergleichbaren Materialien ein stetiges Anwachsen der Porengröße mit zunehmender Temperatur und konstanter Dosis beobachtet. Der hier berichtete Verlauf könnte einmal durch die experimentellen Ausheilversuche am Stahl 1.4988 aus früheren Untersuchungen / 6.6 / erklärt werden. Sie hatten ergeben, daß die Durchmesserabnahme der Poren bei hohen Temperaturen auf einen Übergang von Poren in Heliumbläschen zurückzuführen ist. Möglicherweise könnte aber auch die Varianz der Neutronendosis über die Stablänge zu diesem Maximum in der Porengröße geführt haben. Außer bei hohen Temperaturen ist der mittlere Porendurchmesser für den Stahl 1.4961 geringfügig kleiner.

Abb. 6.16 gibt den Verlauf des Schwellens aus TEM-Daten wieder. Demnach liegt das Maximum für den Stahl 1.4988 bei etwa 450-475 °C, das des Werkstoffes 1.4961 ist nur geringfügig zu höheren Temperaturen hin verschoben. Die maximalen Schwellbeträge unterscheiden sich um etwa 50%, was im wesentlichen nach den vorangegangenen Ausführungen auf die unterschiedlichen Porenkonzentrationen zurückgeführt werden kann. Die starke Temperaturabhängigkeit des Schwellverhaltens wird generell bei Werkstoffen niedriger Kaltverformung beobachtet, das Maximum der Schwellkurve ist durch den starken Abfall der Porenkonzentration bei hohen Temperaturen und die Erniedrigung des Porendurchmessers bei niedrigen Temperaturen bedingt.

In den Abb. 6.17 und 6.18 sind die aus den elektronenmikroskopischen Daten errechneten Volumenzunahmen verglichen mit den Dichteänderungen, wie sie aus Immersionsmessungen bestimmt worden sind. Ebenfalls eingetragen ist die aus der Hüllrohraufweitung resultierende Volumenzunahme, wobei isotropes Schwellen vorausgesetzt ist.

Im Stahl 1.4961 stimmen die aus TEM- und Dichtemessungen gewonnenen Werte über die gesamte Stablänge überein. Auffallend ist, daß die dreifache Durchmesserzunahme im Bereich von 450-530 °C unterhalb der TEM-Daten liegt. Dieser bisher nicht beobachtete Effekt kann möglicherweise dadurch erklärt werden, daß für die TEM- und Dichtemessungen nur je eine Halbschale des

Hüllrohrsegmentes examiniert wurde, während die Hüllrohraufweitung integral bestimmt wird. Bei Hüllmittentemperaturen  $T > \sim 580$  °C ist die beobachtete Durchmesserzunahme nur teilweise auf Porenbildung zurückzuführen.

Ein entsprechender Vergleich für den Stahl 1.4988 führt in Abb. 6.18 zu einer guten Übereinstimmung der drei Meßmethoden für  $T < 580$  °C. Dies läßt darauf schließen, daß bei dieser Neutronendosis keine nennenswerte Wechselwirkung des Brennstoffes mit der Hülle stattfand. Auch für diesen Stab ist oberhalb der genannten Temperatur die Durchmesseraufweitung erheblich größer als durch Porenbildung zu erwarten ist.

Für die Hüllrohraufweitung am heißen Ende des Brennelementes spielt offenbar die Festigkeit des Werkstoffes eine wichtige Rolle. Ein Vergleich der mittleren Hüllrohraufweitungen zeigt für den Stahl 1.4961 mit der geringeren Festigkeit fast doppelt so hohe Werte (über mehrere Brennstäbe gemittelt) wie beim Werkstoff 1.4988. Als eine mögliche Ursache für die auftretende Wechselwirkung Brennstoff-Hülle könnte die Bildung von  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ , die mit einer erheblichen Volumenzunahme verbunden ist, gelten. Von Venker / 6.7 / durchgeführte Simulationsversuche führen zu entsprechenden Hüllrohraufweitungen.

In beiden Stählen treten - wenn auch mit unterschiedlicher Intensität - zwei verschiedene Phasen auf. Bei Temperaturen ab etwa 480 °C werden nadelförmige Ausscheidungen beobachtet, die in der Matrix orientiert sind (Abb. 6.19). Ihre Natur konnte bisher nicht eindeutig aufgeklärt werden. Eine Assoziation solcher Ausscheidungen mit Poren ist öfter zu beobachten. Daneben werden relativ häufig kleine, voluminöse  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  Karbide festgestellt, deren Konzentration in etwa vergleichbar mit der der Poren ist. Diese Ausscheidungen sind relativ häufig mit Poren assoziiert wie aus Abb. 6.20 hervorgeht. Die obere Temperaturgrenze für diese zweitgenannte intragranulare Ausscheidungsart liegt in beiden Stählen bei etwa 530 °C.

Bei den höchsten Bestrahlungstemperaturen sind die globularen wie stäbchenförmigen Ausscheidungen praktisch nicht mehr vorhanden, dagegen dominieren hier größere Stapelfehlerbereiche.

Versetzungsringe (Loops) wurden in größerer Zahl (Konzentrationen  $\sim 10^{14}/\text{cm}^3$ ) unterhalb etwa 500 °C beobachtet, die detaillierte Loop-Analyse wird für beide Materialien derzeit durchgeführt.

### 6.5 Zusammenfassung

Die Zeitstandergebnisse zeigen, daß die schwächste Stelle der Brennstäbe am thermisch heißen Stabende ist. Dort ist die Zeitstandfestigkeit beim Stahl 1.4961 auf etwa 40% und beim Stahl 1.4988 auf etwa 50% des Wertes vom unbestrahlten Material abgesunken. Die Ursache dafür ist im wesentlichen die während der Bestrahlung ablaufende temperaturabhängige Innenkorrosion der Hüllrohre mit Spaltprodukten. Außerdem werden die Stäbe bei der Bündel- demontage und die Einzelproben bei der Probenpräparation beschädigt und durch anhaftende Kühlmittelreste korrodiert, so daß die Werte der gemessenen Langzeitfestigkeit als konservativ anzusehen sind.

Bei den Zugversuchen sind die im Brutstoffbereich gemessenen relativ sehr hohen Streckgrenzen von über  $90 \text{ kp/mm}^2$  hervorzuheben. Obwohl hier der Sättigungsbereich der Tieftemperaturversprödung vermutlich erreicht ist, betragen die sich nicht wesentlich unterscheidenden Gleichmaß- und Bruch- dehnungen noch etwa  $1 \pm 0,5\%$ .

Bei einem Vergleich der beiden eingesetzten Hüllwerkstoffe erweist sich der Stahl 1.4988 dem Stahl 1.4961 wegen seiner höheren Kurz- und Langzeit- festigkeit als überlegen, was auch schon ein früheres Stabbestrahlungs- experiment gezeigt hat.

Bei geringer Variation der Neutronenfluenz über die Stablänge wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Porenbildung in den beiden Stählen 1.4988 und 1.4961 gemessen. Sie ist für beide Werkstoffe - ähnlich wie im lösungs- geglühten Stahl AISI 316 - sehr stark ausgeprägt. Die hier eingesetzten Werkstoffzustände (lösungsgeglüht, bzw.  $\sim 2\%$  kaltverformt) sind deshalb be- züglich des Effektes des sog. differentiellen Schwellens ungünstig. Da aus Bestrahlungsexperimenten am Zyklotron / 6.8 / hervorgeht, daß eine 20%ige Kaltverformung zu einer flacheren Temperaturabhängigkeit und verminderten Schwellrate führt, wäre eine Kaltverformung unter dem Gesichtspunkt der Porenbildung vorteilhaft.

Das unterschiedliche Schwellverhalten beider Werkstoffe ist möglicherweise auf das beim 1.4988 substitutionelle eingelagerte Molybdän zurückzuführen. Aufgrund des gegenüber der Matrix größeren Atomradius könnte es als zu-

sätzliche Rekombinationsfälle für die Punktdefekte wirksam werden.

Qualitativ gleich ist das Ausscheidungsbild in beiden Stählen. Im Temperaturbereich hoher Volumenzunahmen wird die Bildung intragranularer  $M_{23}C_6$  Ausscheidungen beobachtet. Wegen der Assoziation dieser Phase mit Poren sollten diese Ausscheidungen durch thermisch-mechanische Vorbehandlung möglichst unterdrückt werden.

In beiden Werkstoffen kann die bei hohen Temperaturen auftretende Hüllrohraufweitung nur teilweise auf Porenbildung zurückgeführt werden. Als eine mögliche Ursache für die Durchmesserzunahmen kann die Bildung von  $Cs_2UO_4$  im Bereich der Brutstofftablette und die damit verbundene Volumenzunahme angesehen werden.

#### Literatur

- / 6.1 / D. Geithoff, K. Kummerer;  
Auslegung, Bestrahlung und zerstörungsfreie Nachuntersuchung des  $UO_2$ - $PuO_2$ -Brennstab-Bündels DFR-350.  
KFK 1377, Mai 1972
- / 6.2 / D.S. Crowe; Neutron spectra for run 59/1 of the Dounreay Fast Reactor. TRG-Report 2118 (D) 1971
- / 6.3 / K. Ehrlich, D. Kaletta, W. Schneider; Defekterzeugungsraten und Verlagerungsquerschnitte in Metallen und Legierungen bei Bestrahlung in Reaktoren und Beschleunigern. KFK 1438 (1971)
- / 6.4 / R.S. Nelson, E.W. Etherington, M.F. Smith ; Recommended iron atomic displacement cross sections and displacement rates for use in fast reactors. TRG-Report 2152 (D) 1972
- / 6.5 / K. Bungardt, G. Lennartz; Arch. Eisenhüttenwesen 30 (1959) 23
- / 6.6 / K. Ehrlich, O. Götzmann et al.;  $UO_2$ - $PuO_2$ -Brennstabbestrahlung im Trefoil-Einsatz DFR-304; KFK 1864 (1974)
- / 6.7 / H. Venker, persönliche Mitteilung
- / 6.8 / K. Ehrlich, R. Groß; Proc. IAEA Symp. on Fuel and Fuel Elements for Fast Reactors. Brüssel 2.-6. Juli 1973, Bericht IAEA/SM-173/VI-30

Tab. 6.1: Neutronendaten und errechnete Defekterzeugungsraten  $k$  sowie Verlagerungen pro Gitteratom  $dpa$  für Stab G 21 - DFR 350 (Pitch 2)

Abstand Z zur Coremittelebene [ cm ]	$\phi_{ges.}$ [ $10^{15}$ n/cm <sup>2</sup> ·s ]	$k$ [ $10^{-6}$ s <sup>-1</sup> ]	$\phi^+_{ges.}$ [ $10^{22}$ n/cm <sup>2</sup> ]	$\phi^+$ E > 0.1 MeV [ $10^{22}$ n/cm <sup>2</sup> ]	dpa <sup>+</sup>
+ 20	1,74	1,82	3,05	2,57	31,9
+ 15	1,98	2,12	3,47	2,98	37,1
+ 10	2,18	2,37	3,82	3,31	41,5
+ 5	2,34	2,59	4,1	3,59	45,4
0	2,46	2,77	4,31	3,8	48,5
- 5	2,47	2,79	4,33	3,82	48,9
- 10	2,36	2,65	4,13	3,63	46,4
- 15	2,12	2,36	3,71	3,24	41,4
- 20	1,79	1,92	3,14	2,66	33,6
- 25	1,49	1,59	2,61	2,28	28,9

+ errechnet nach / 6.3 /; nach "Half-Nelson" / 6.4 / ergeben sich etwa halb so große Werte

Tabelle 6.2 Chemische Zusammensetzung der Stähle 1.4988 und 1.4961 im DFR-350 Experiment (Gew.-%)

Werkstoff Nr.:	1.4988	1.4961
DIN Bezeichnung	X8CrNiMoVNb 1613	X8CrNiNb 1613
Hersteller	Mannesmann	Mannesmann
Charge Nr.	25 116	33 577
Nomineller Behandlungszustand	Lg + kv $\leq 5\%$ + 800 °C 1 h	Lg + kv $\leq 5\%$
Abmessung (mm)	6 x 0,38	6 x 0,38
Legierungszusammensetzung (%)		
	C 0,05	0,076
	Si 0,63	0,34
	Mn 1,35	1,19
	Cr 16,23	15,97
	Ni 13,69	12,51
	Mo 1,44	0,38
	V 0,75	-
	Ta/Nb 0,65	0,87
	N <sub>2</sub> 0,09	0,028
	Ti -	-

Tab. 6.3: Elektronenmikroskopische (TEM) Daten, Dichteänderungen und Durchmesseränderungen an Proben des Stabes G 21 - DFR 350

Proben Nr.	Probenposition [ mm ]	Neutronendosis [ n/cm <sup>2</sup> × 10 <sup>22</sup> ]		Porenkonzentration [ cm <sup>-3</sup> × 10 <sup>14</sup> ]	Mittlerer Porendurchmesser [ Å ]	Volumenzunahme aus TEM-Daten $\frac{\Delta V}{V_0}$ [ % ]	Dichteabnahme $\Delta \rho / \rho_0$ [ % ]	Mittlere Durchmesserzunahme $\frac{\Delta d}{d_0}$ nach /6.1/ [ % ]
		total	E>0,1 MeV					
13 13/2	245	4,3	3,8	25	110	0,25	0,2	0,2
11 11/3 11/10	210	4,3	3,8	25 23	180 200	0,9 1,2	1,2	0,4
10 10/1 10/2	200	4,3	3,8	17,5 17	210 230	1,2 1,6	1,5	0,4
8 8/3 8/11	170	4,2	3,7	11 7,8	290 270	2,0 1,2	1,0	0,5
7 7/3 7/11	150	4,1	3,6	5 5	340 350	1,6 1,4	1,0	0,5
6 6/3	130	3,9	3,4	2	440	1,2	0,9	0,4
5 5/2+5/3	90	3,6	3,1	0,3	570	0,4		0,2
4 4/3	60	3,25	2,8	0,2	470	0,2	0,2	0,2
2 2/1+2/2	30	2,9	2,55	0,1	325	<0,1		0,2

Tabelle 6.4: Elektronenmikroskopische Daten, Dichteänderungen und Durchmesseränderungen an Proben des Stabes G 57 - DFR 350

Proben Nr.	Probenposition [ mm ]	Porenkonzentration [ cm <sup>-3</sup> × 10 <sup>14</sup> ]	Mittlerer Poren- durchmesser [ Å ]	Volumenzunahme aus TEM-Daten [ % ]	Dichteabnahme $\Delta\rho/\rho_0$ [ % ]	Mittlere Durch- messerzunahme [ % ]
13	275	} Poren für Zählung zu klein			0,6	0,2
12	240				1,1	0,3
10	215	45	165	1,4	1,3	0,5
9	190	45	190	2,35	2,35	0,8
8	160	17	240	1,7	2,7	0,7
		12	320	2,4		
6	120	4	360	1,7	2,2	0,5
		3,5	400	2,0		
5	90	2,3	480	1,65	1,85	0,45
		0,8	630	1,5		
4	60	0,3	620	0,6	1,0	0,5
2	35	0,03	800	0,2	0,6	0,5
1	20	0,02	500	<0,1	0,3	0,5



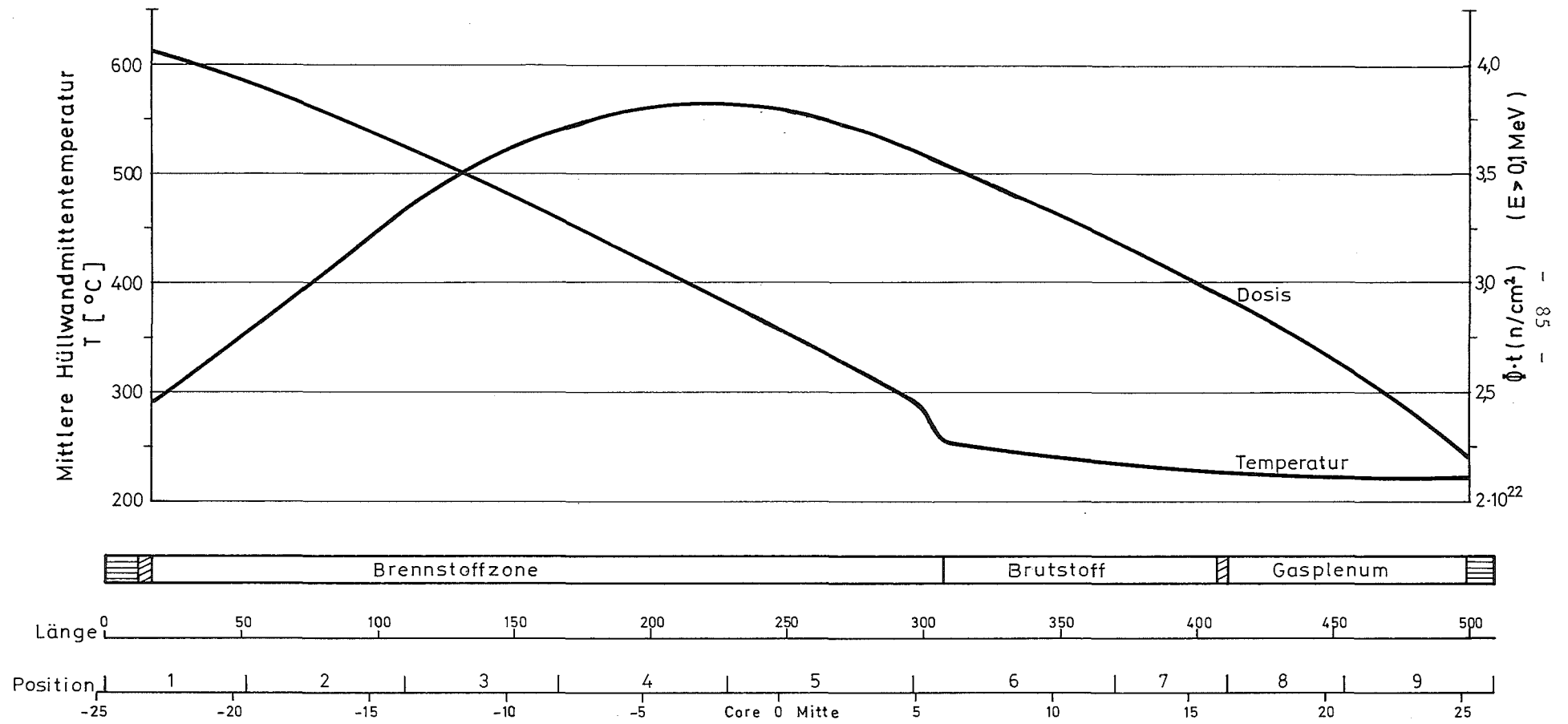


Abb. 6.1 Achsiale Verteilung der Dosis schneller Neutronen ( $E > 0.1$  MeV) und der mittleren Hüllwandmittentemperatur.

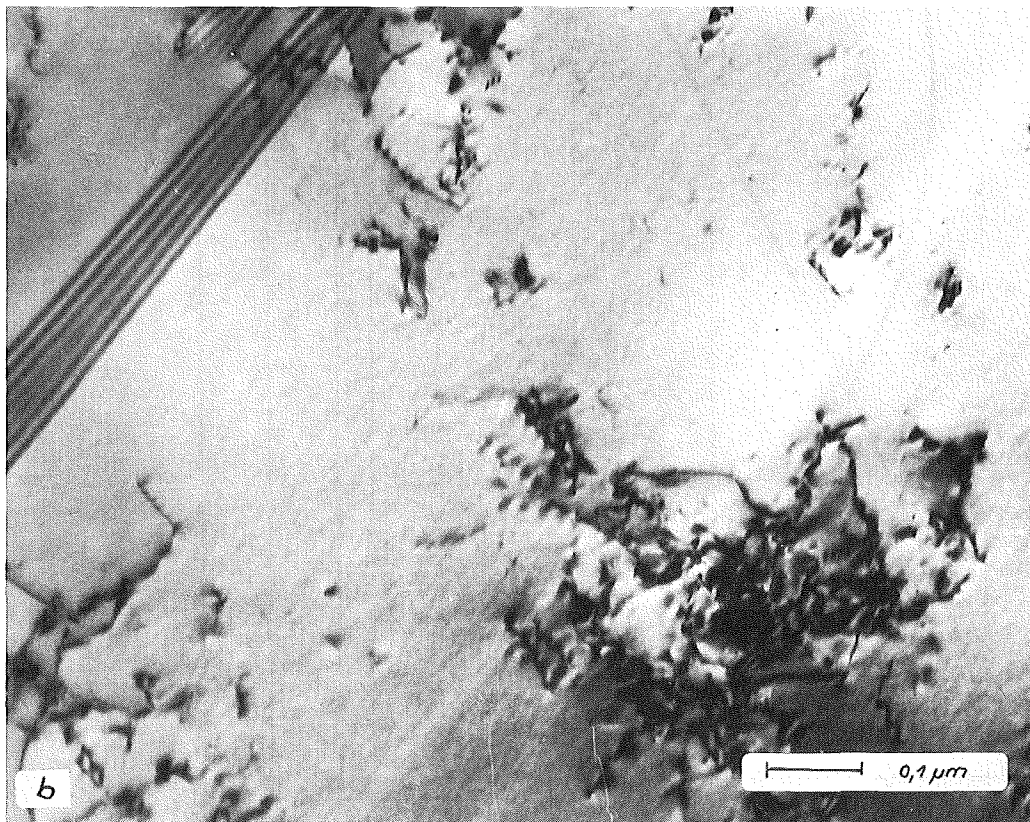
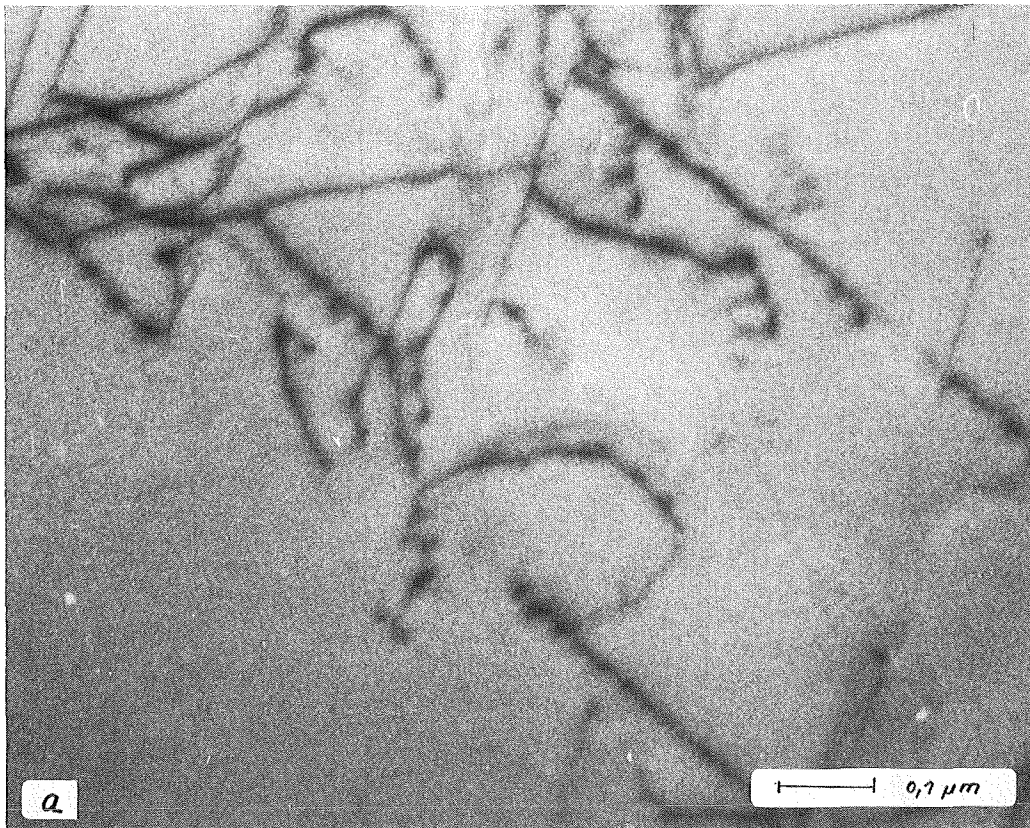


Abb. 6.2: Ausgangszustände der Materialien 1.4988 (a) und 1.4961 (b) nach TEM-Untersuchungen

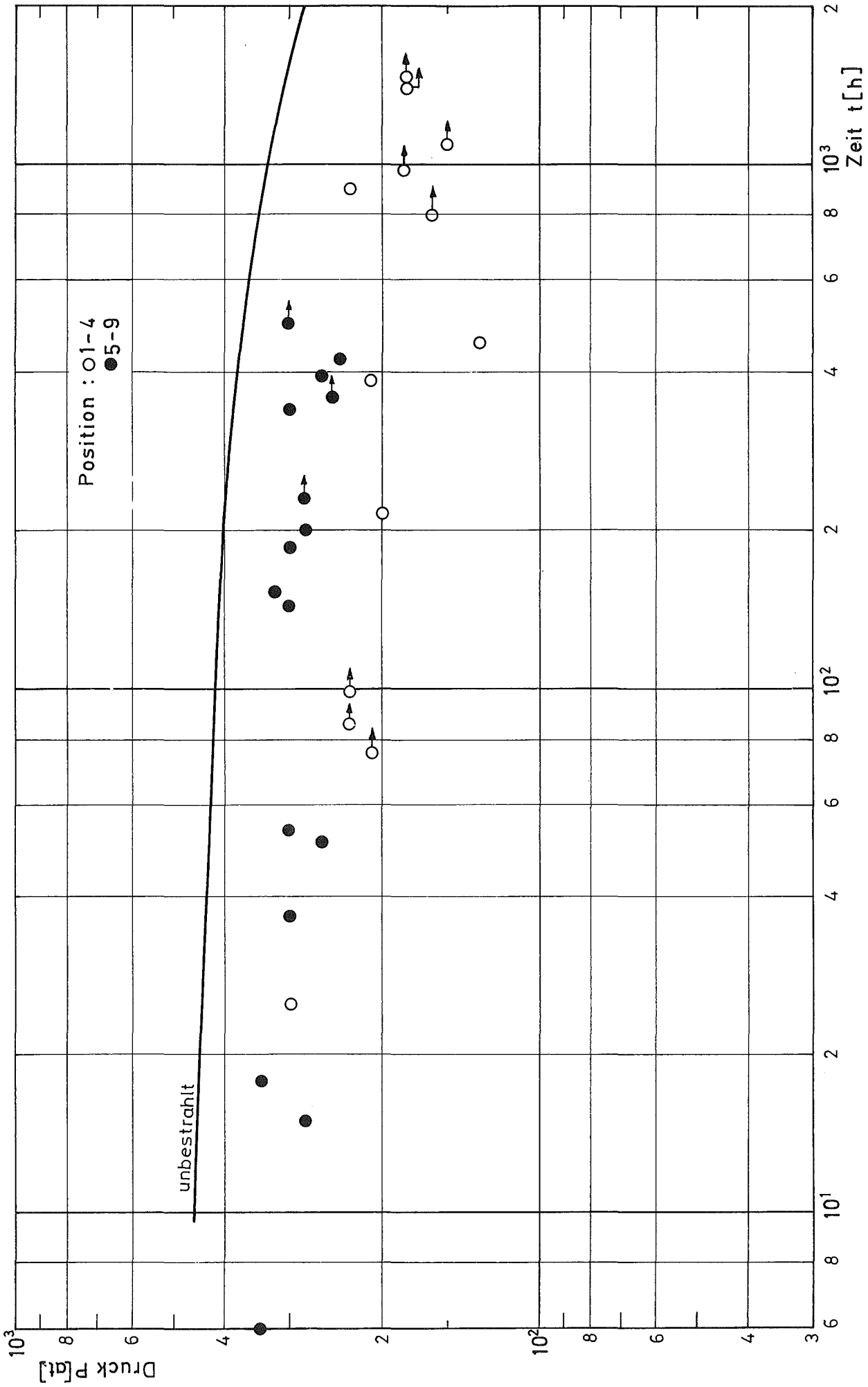


Abb.6.3 Zeitstanddiagramm des Stahles 1.4961 , T = 600°C

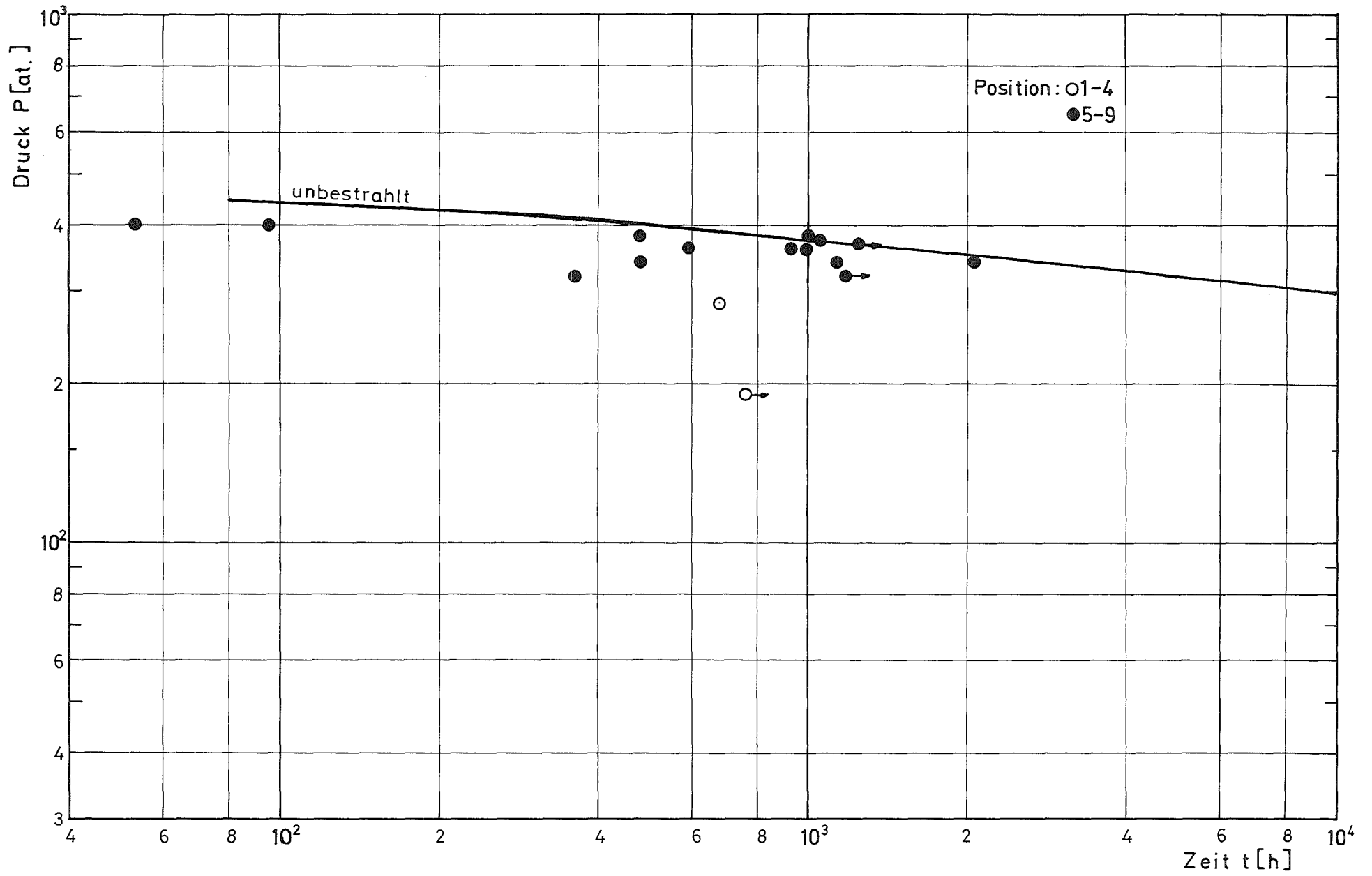


Abb.6.4 Zeitstandfestigkeit des Stahles 1.4988 , T= 600°C

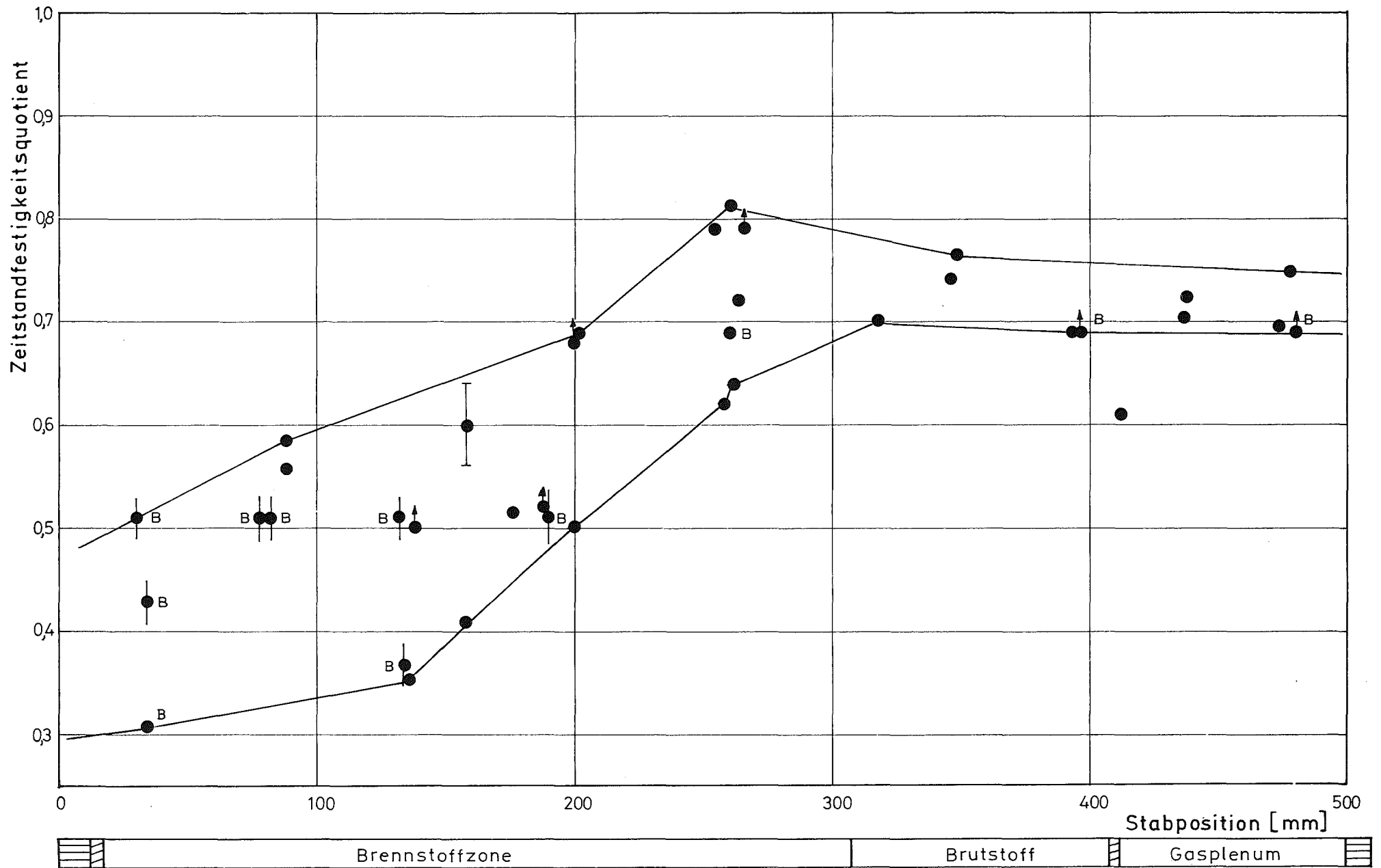


Abb.6.5 Stabprofil des Zeitstandfestigkeitsquotienten, Stahl 1.4961

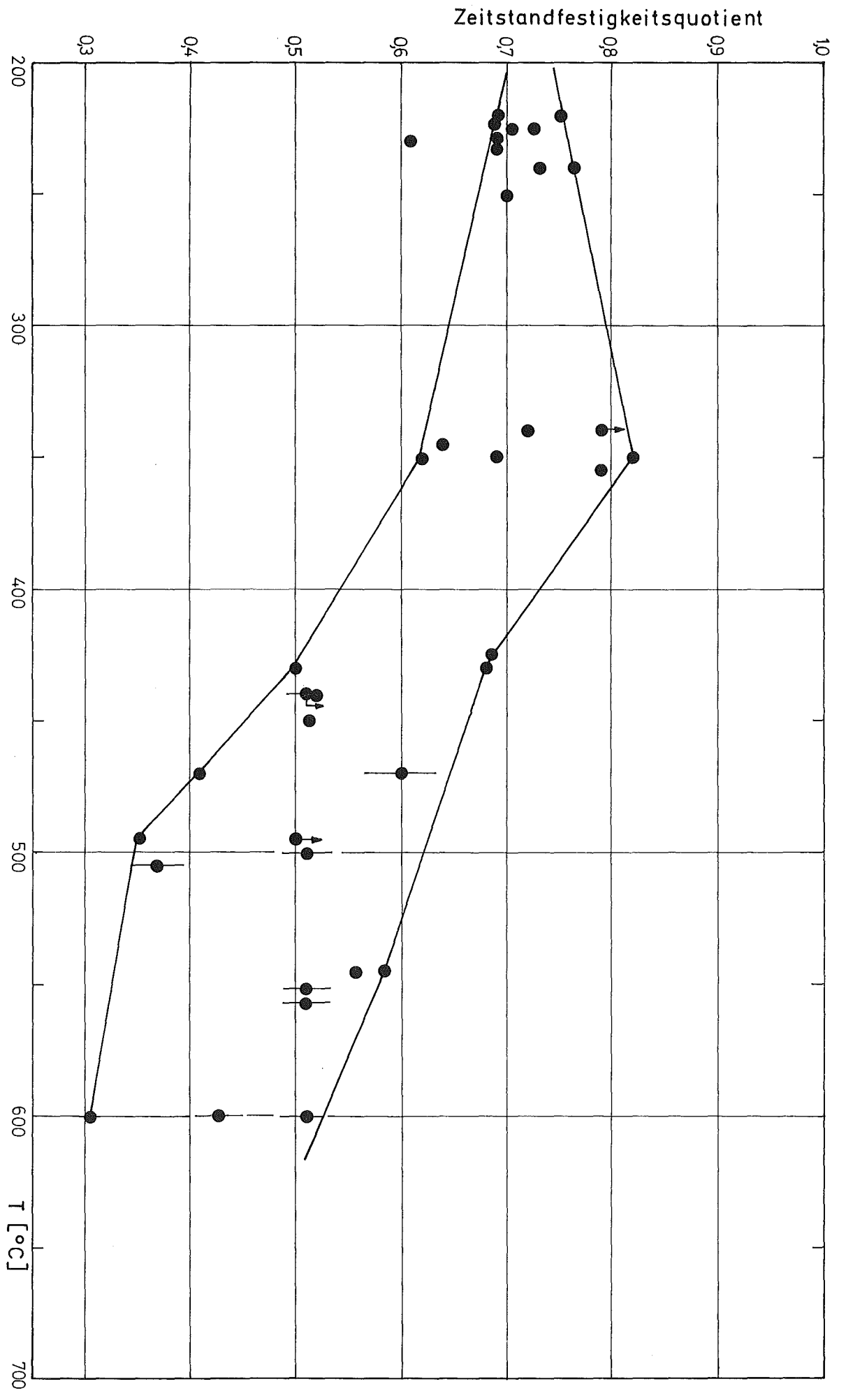


Abb. 6.6 Abhängigkeit des Zeitstandfestigkeitsquotienten von der Bestrahlungstemperatur ,  
Stahl 1.4961 .

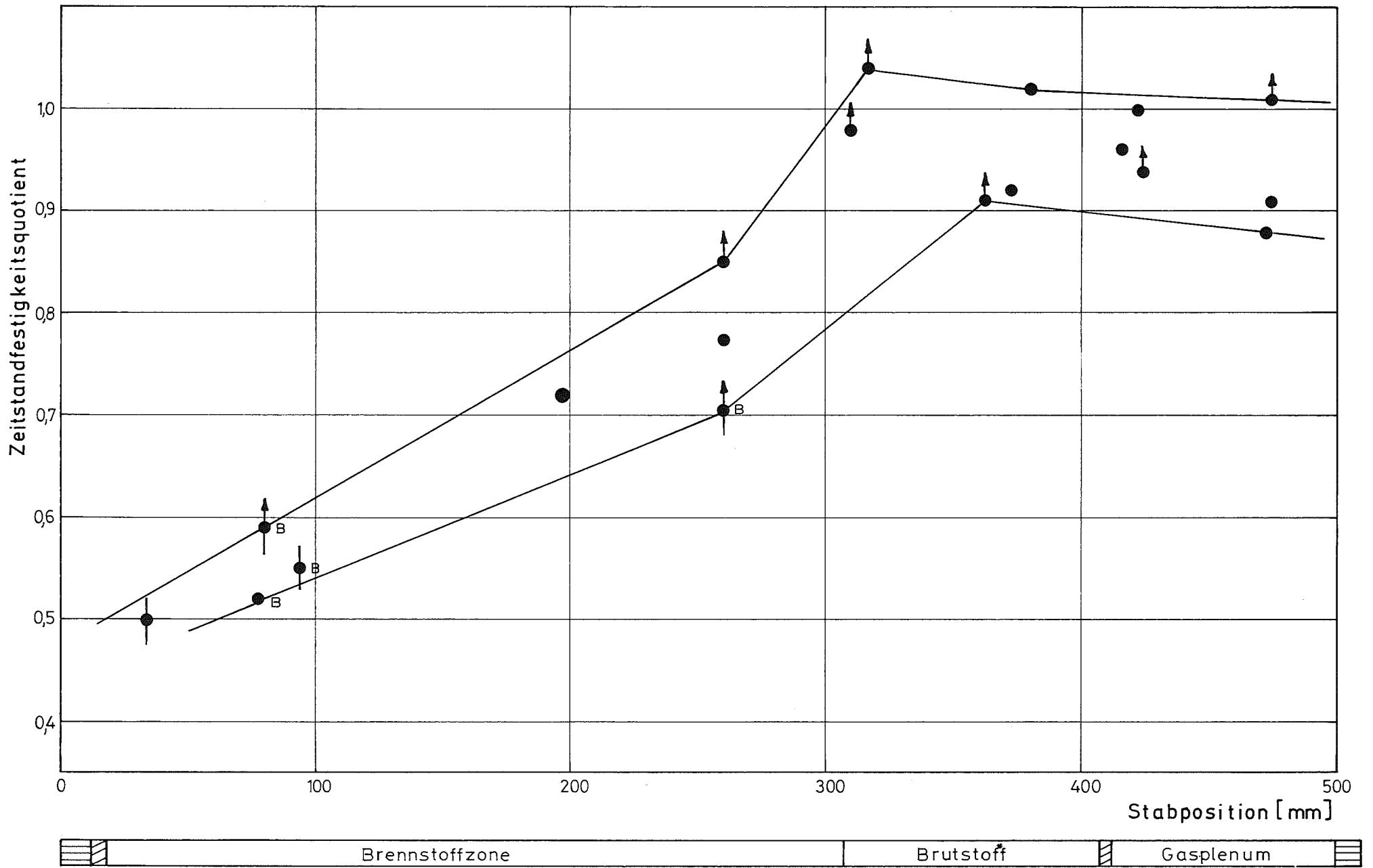


Abb.6.7 Stabprofil des Zeitstandfestigkeitsquotienten, Stahl 1.4988 .

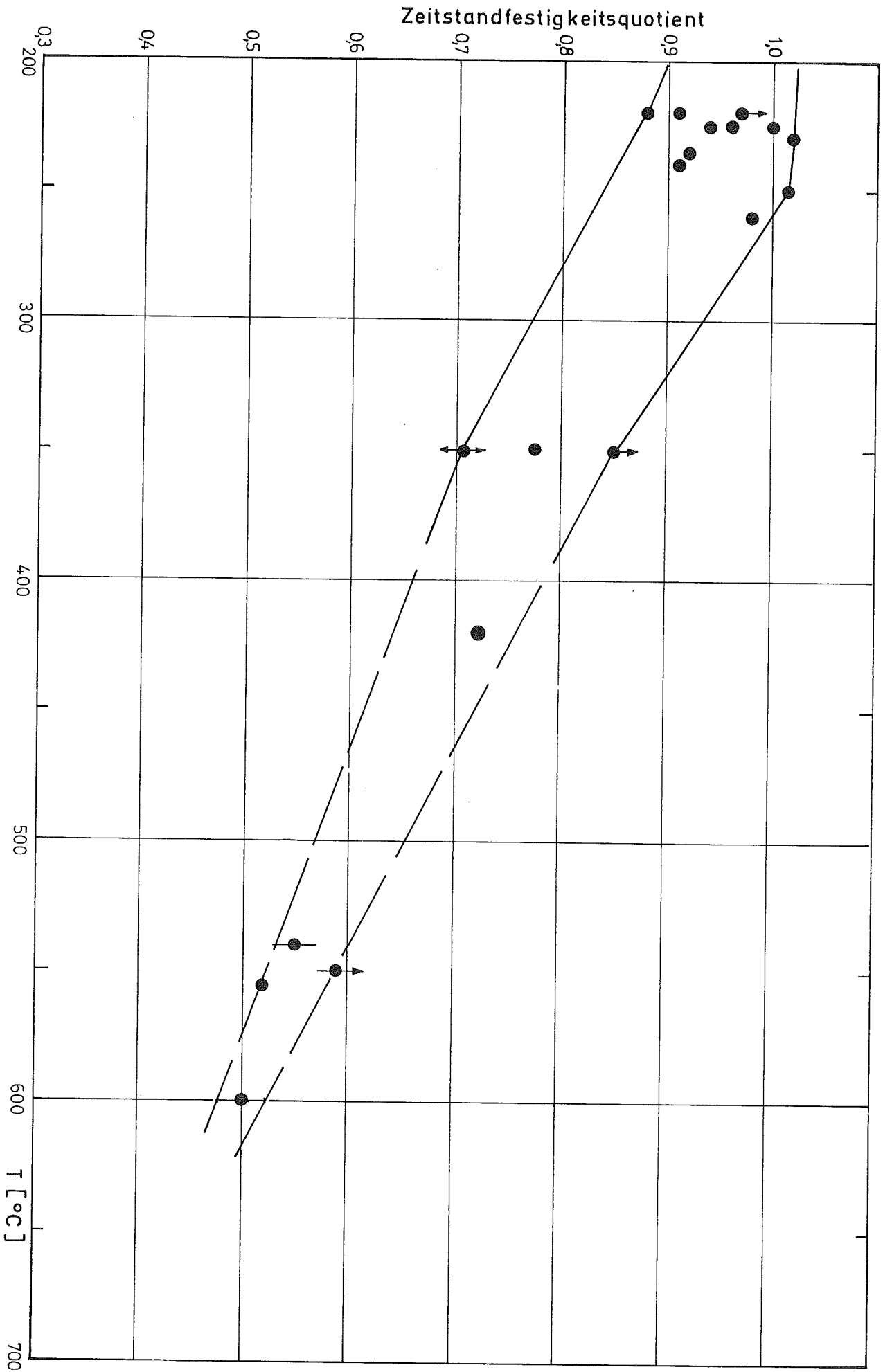


Abb.6.8 Abhängigkeit des Zeitstandfestigkeitsquotienten von der Bestrahlungstemperatur, Stahl 1.4988 .



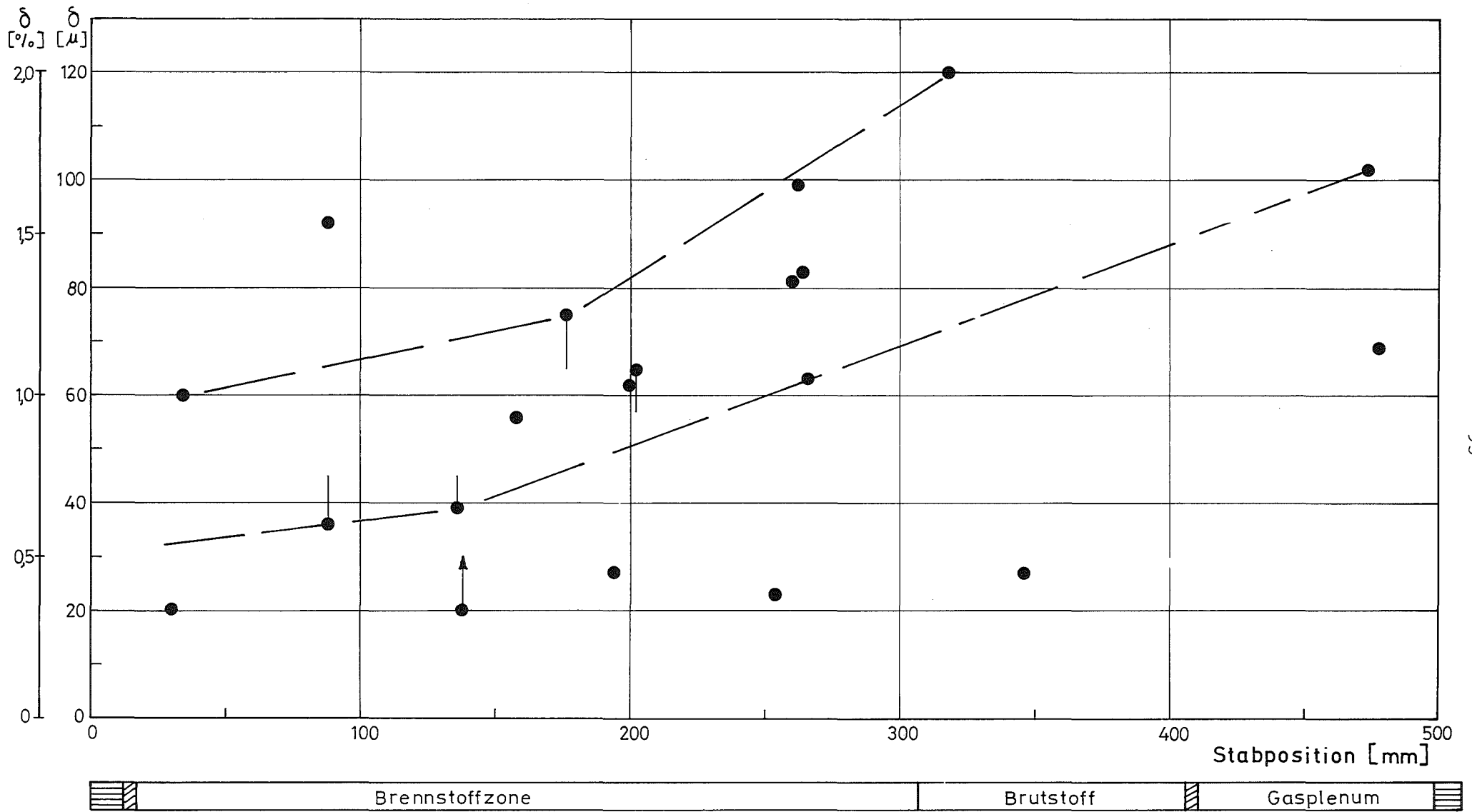


Abb. 6.9

Zeitstand-Bruchdehnung des Stahles 1.4961 .

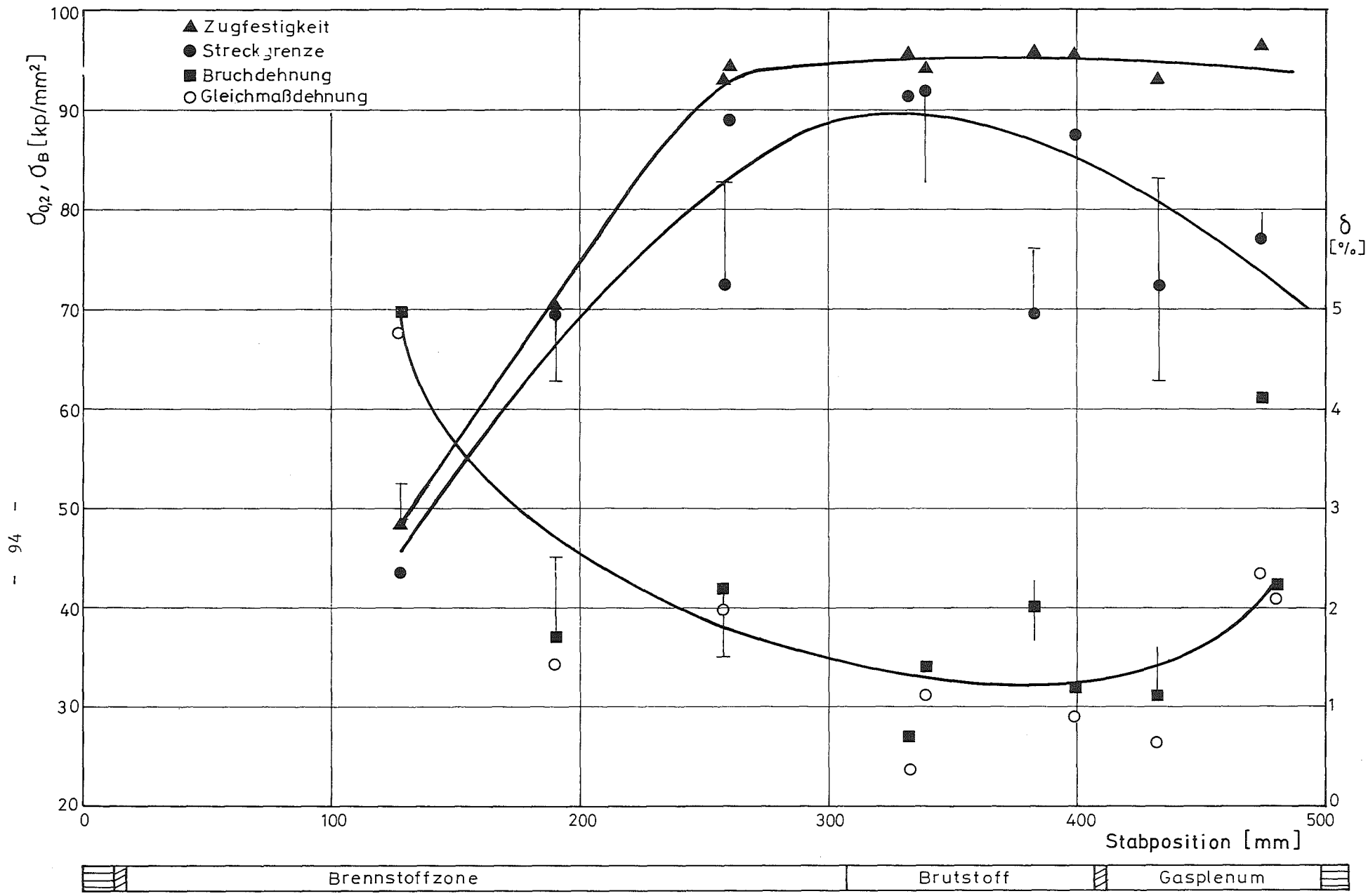


Abb.6.10 Stabprofile der mechanischen Kurzzeiteigenschaften des Stahles 1.4961.

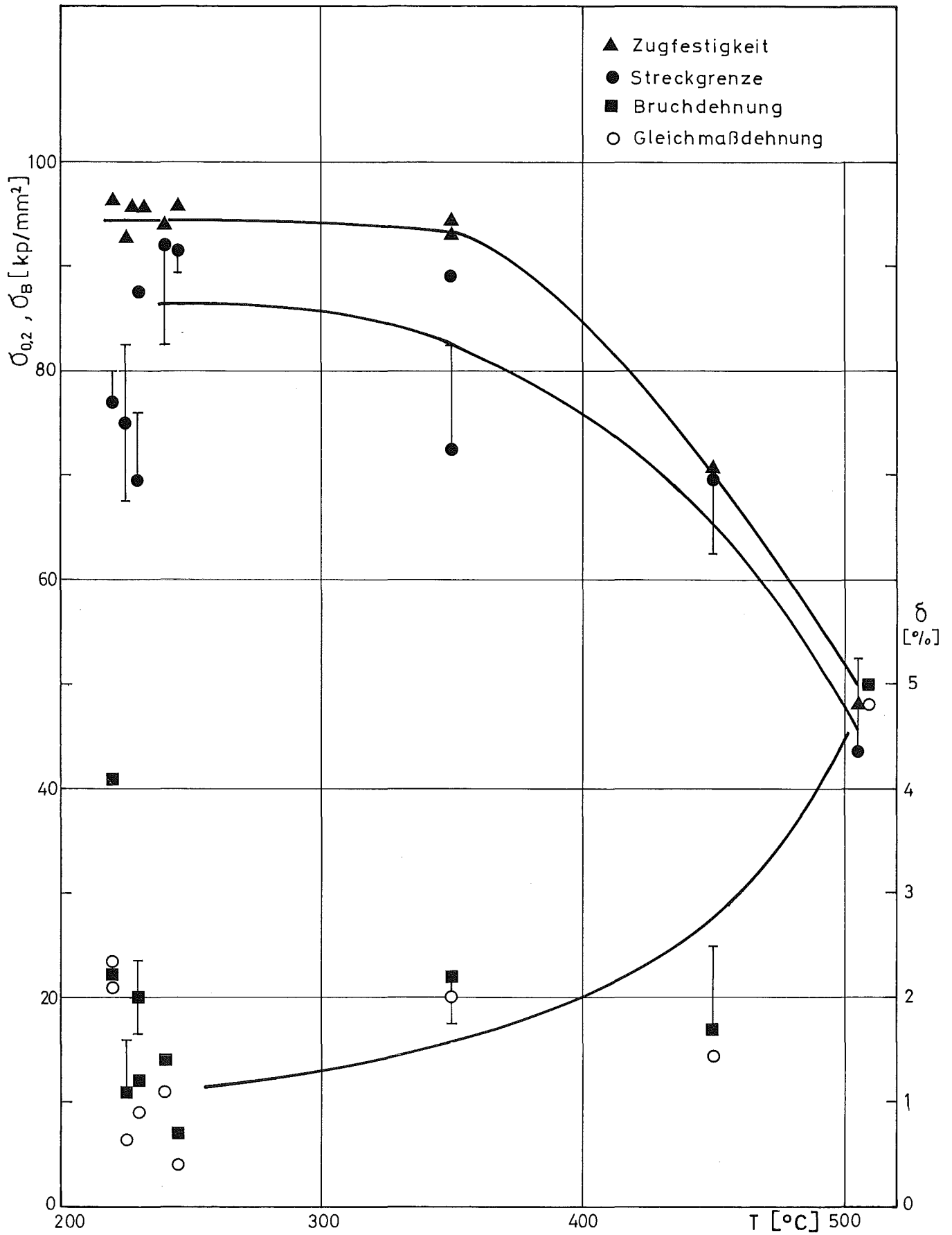


Abb.6.11 Mechanische Kurzzeiteigenschaften des Stahles 1.4961 in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur

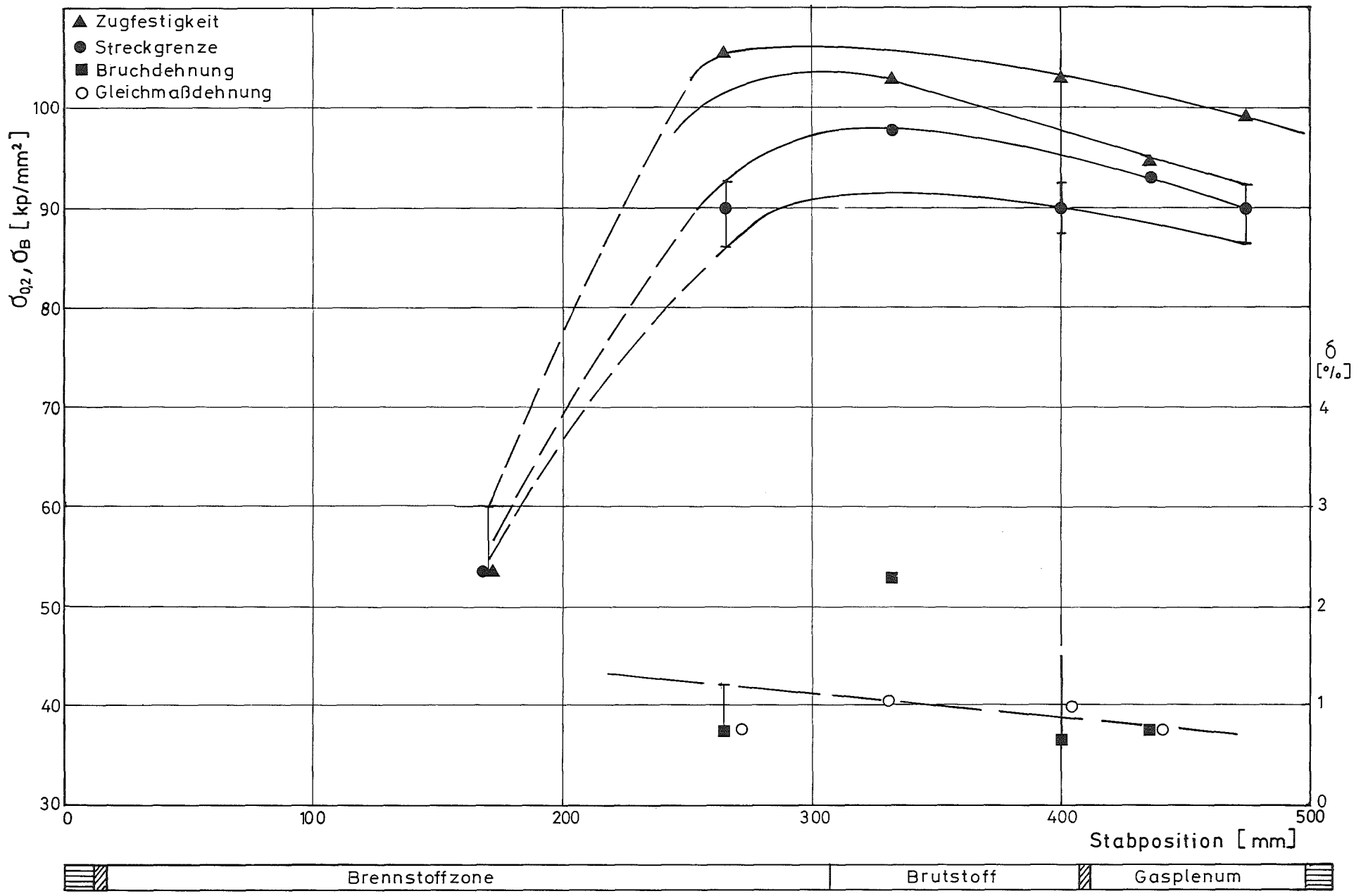
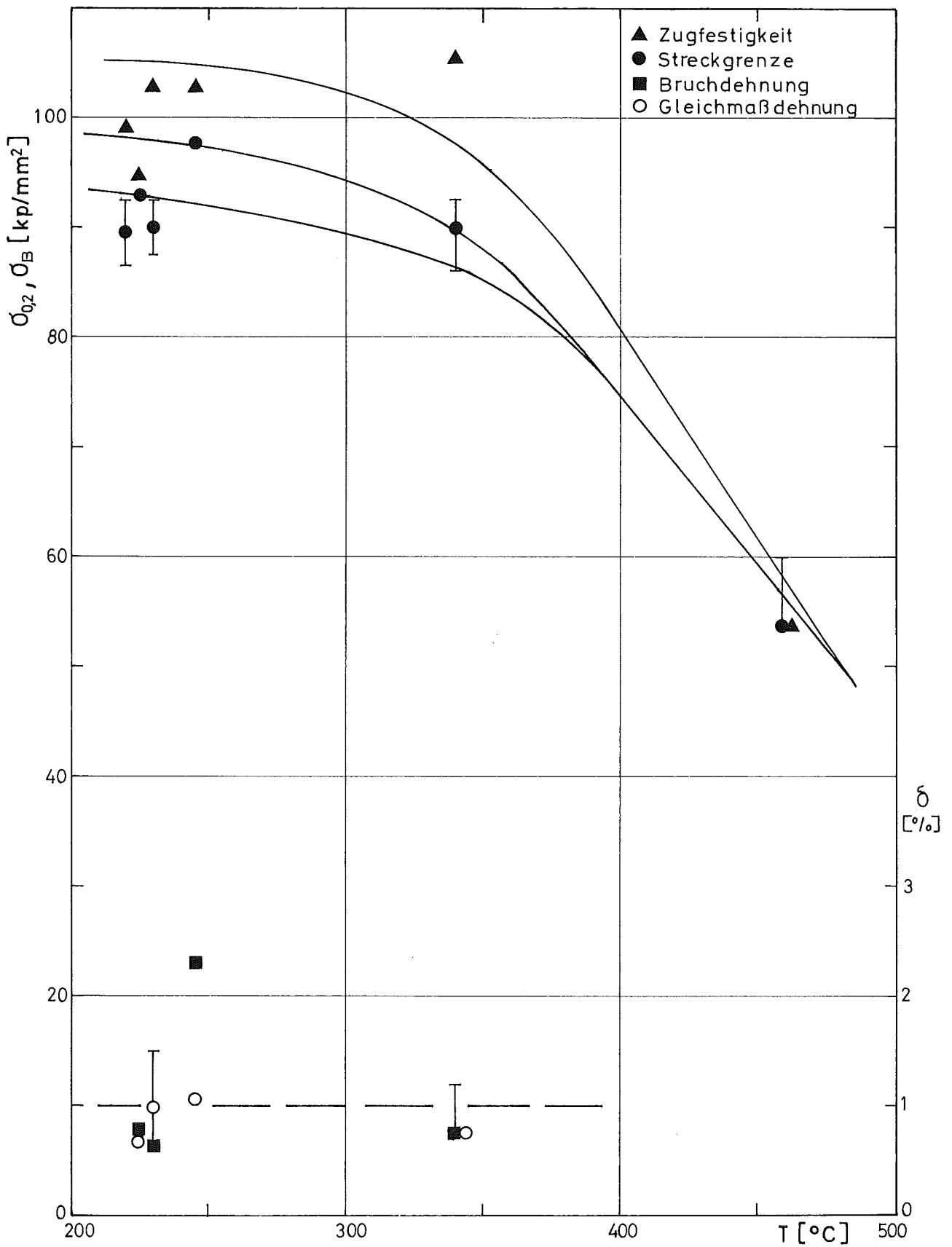


Abb.6.12 Stabprofile der mechanischen Kurzzeiteigenschaften des Stahles 1.4988.



**Abb.6.13** Mechanische Kurzzeiteigenschaften des Stahles 1.4988 in Abhängigkeit von der Bestrahlungs- bzw. Prüftemperatur.

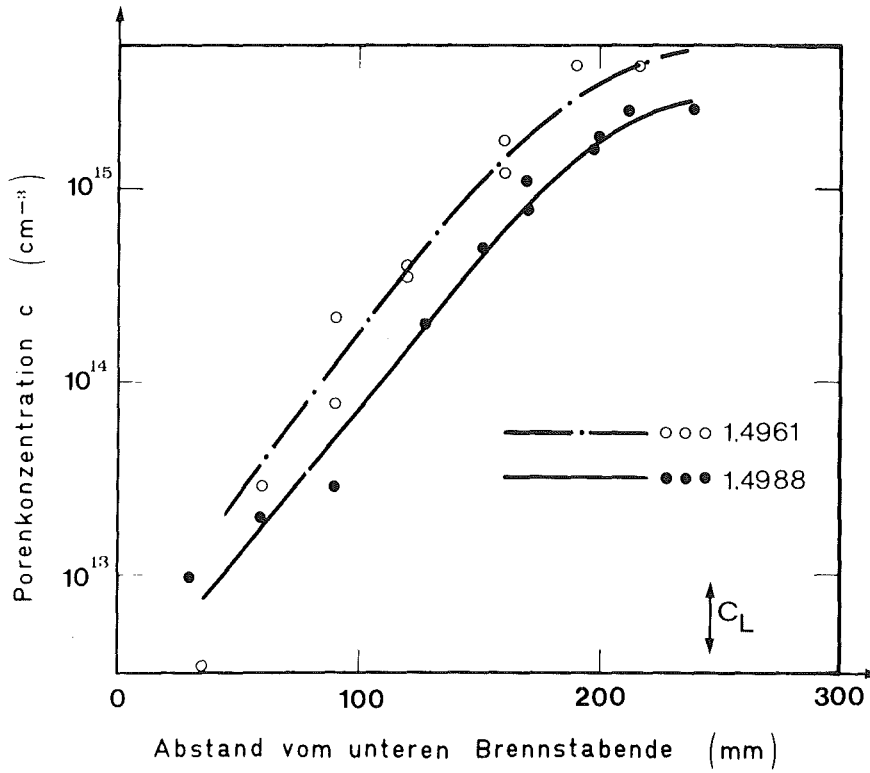


Abb. 6.14: Porenkonzentration als Funktion der Probenposition für die Stähle 1.4988 und 1.49 1

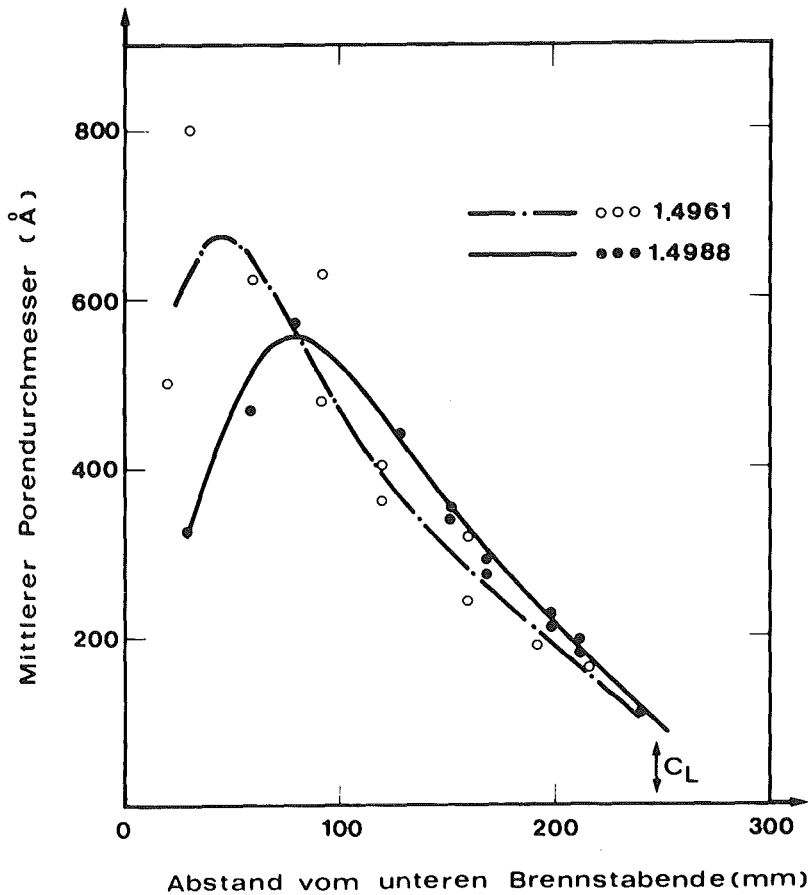


Abb. 6.15: Porendurchmesser über die Stablänge

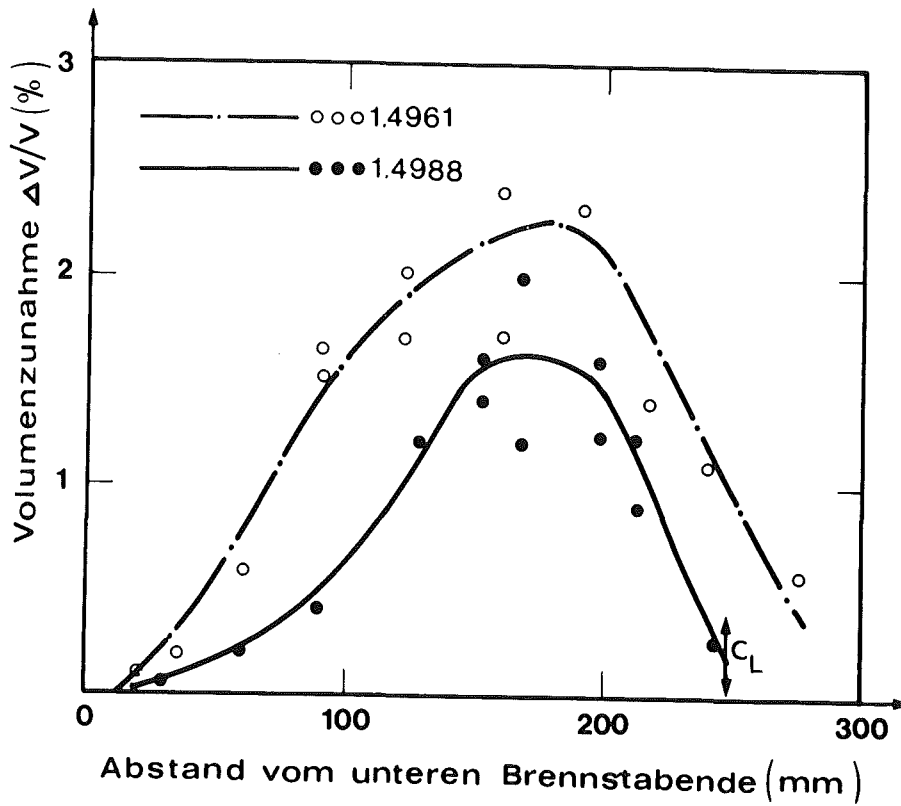


Abb. 6.16: Volumenzunahmen in den Stählen 1.4988 und 1.4961, bestimmt aus TEM-Untersuchungen

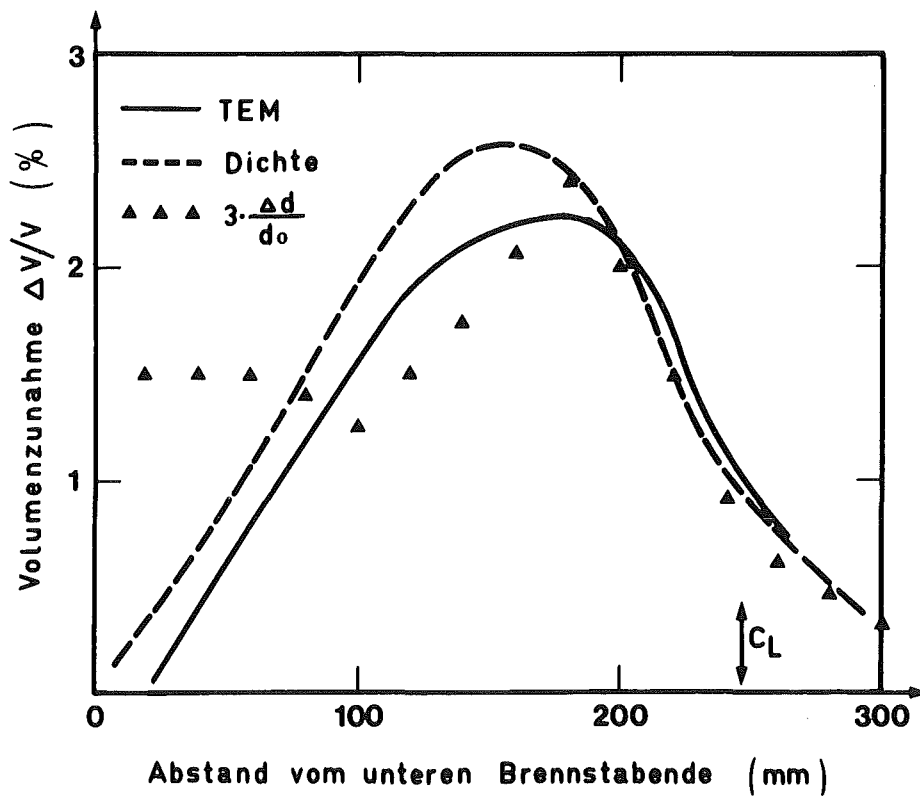


Abb. 6.17: Vergleich der Schwelldaten von Stab G 57 (1.4961) aus verschiedenen Untersuchungsmethoden

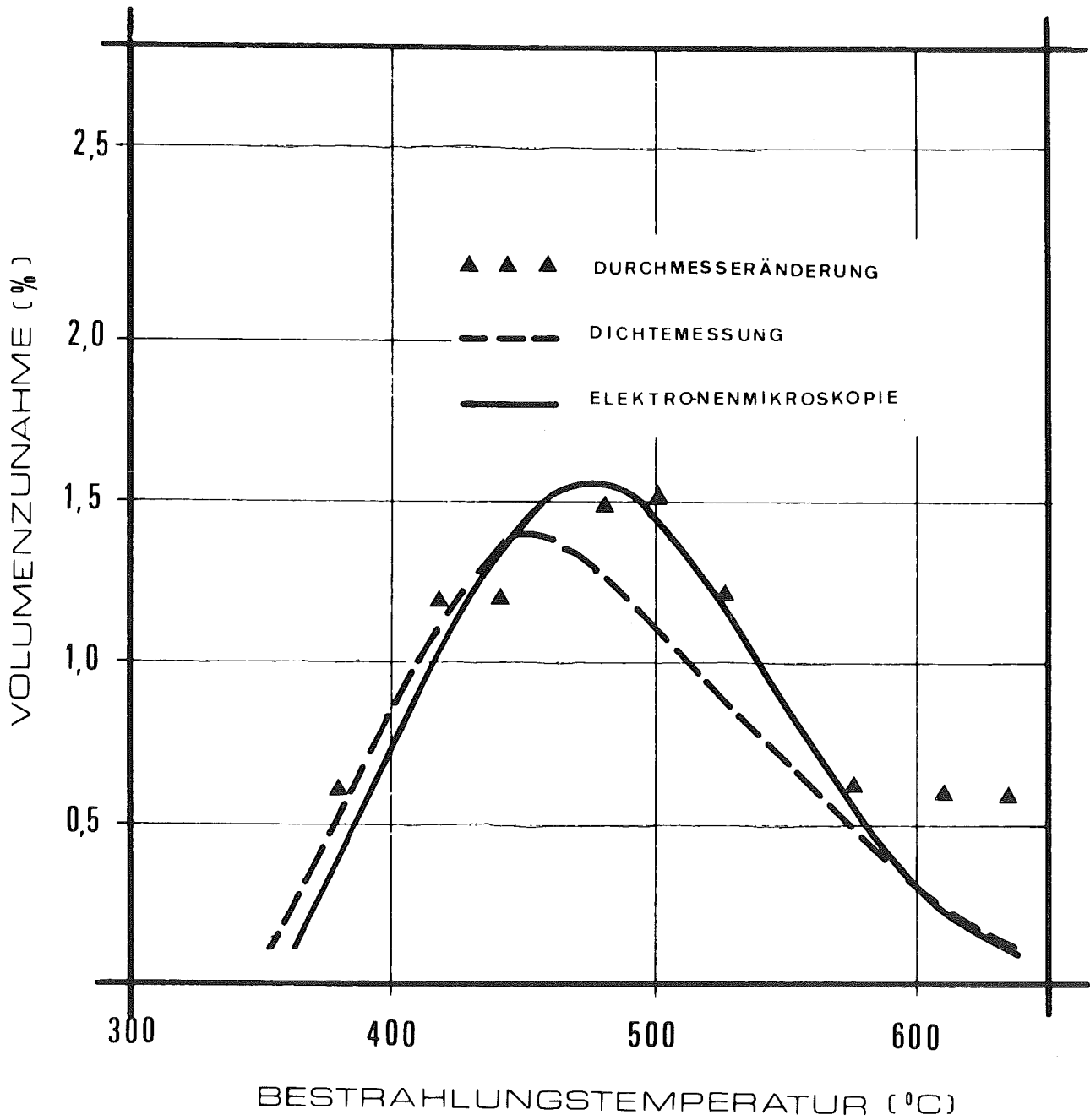


Abb. 6.18: Vergleich der Schwelldaten von Stab G 21 - DFR 350 aus verschiedenen Untersuchungsmethoden



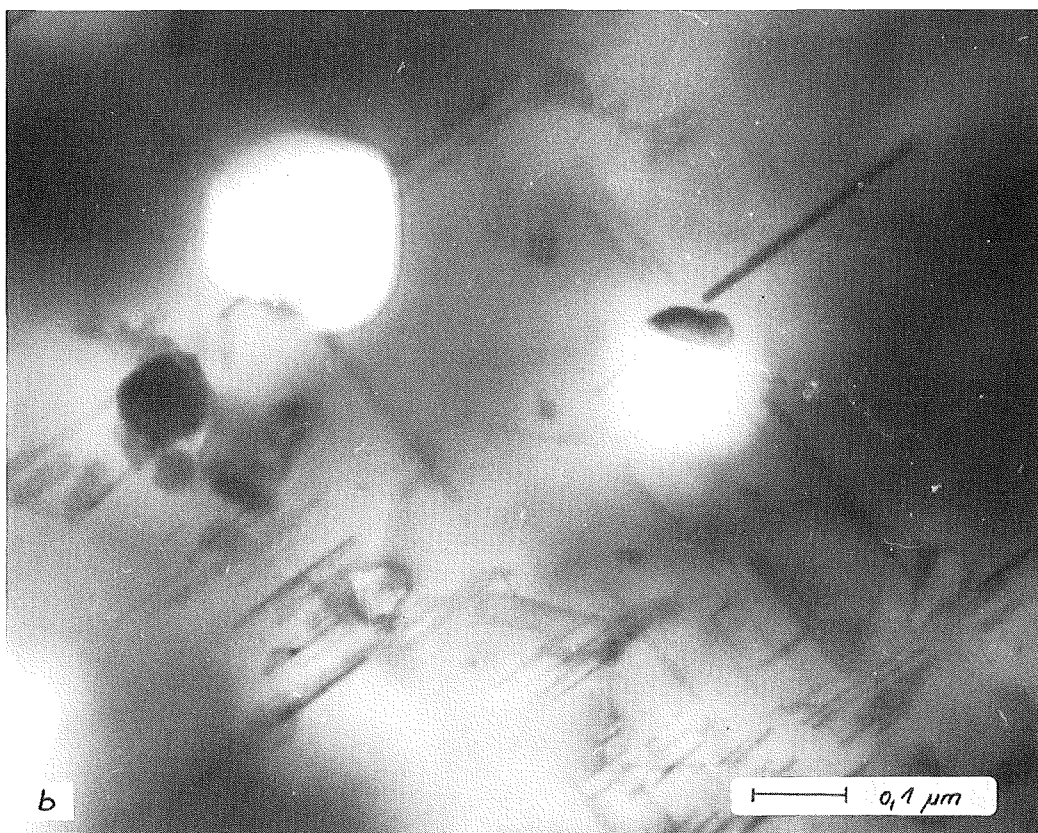
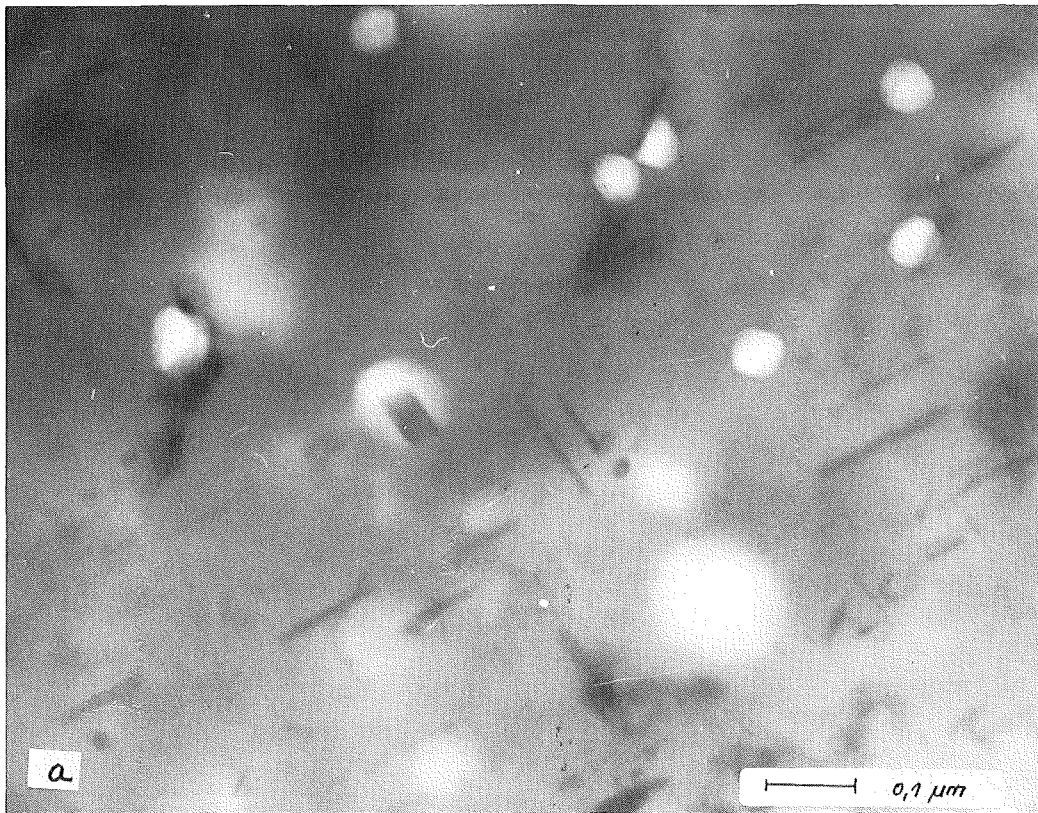


Abb. 6.19: Porenbildung und stäbchenförmige Ausscheidungen in den Materialien 1.4988 (a) [ Probe 5 ] und 1.4961 (b) [ Probe 2 ]

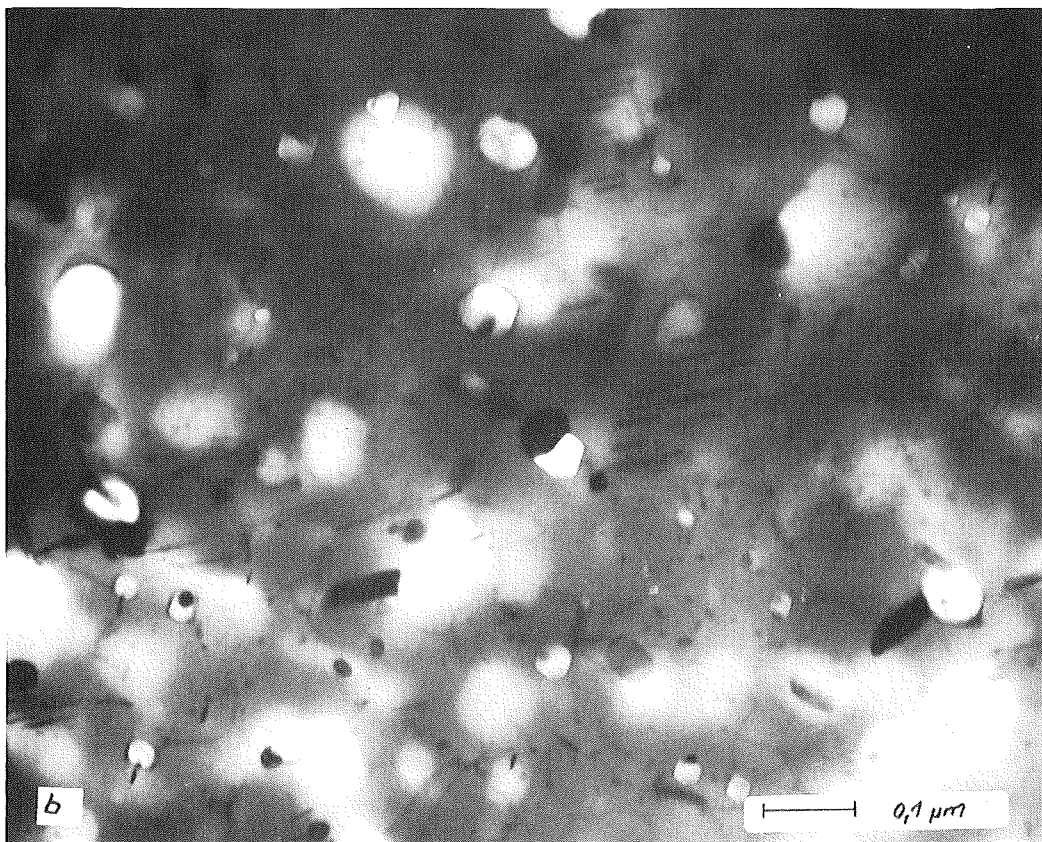
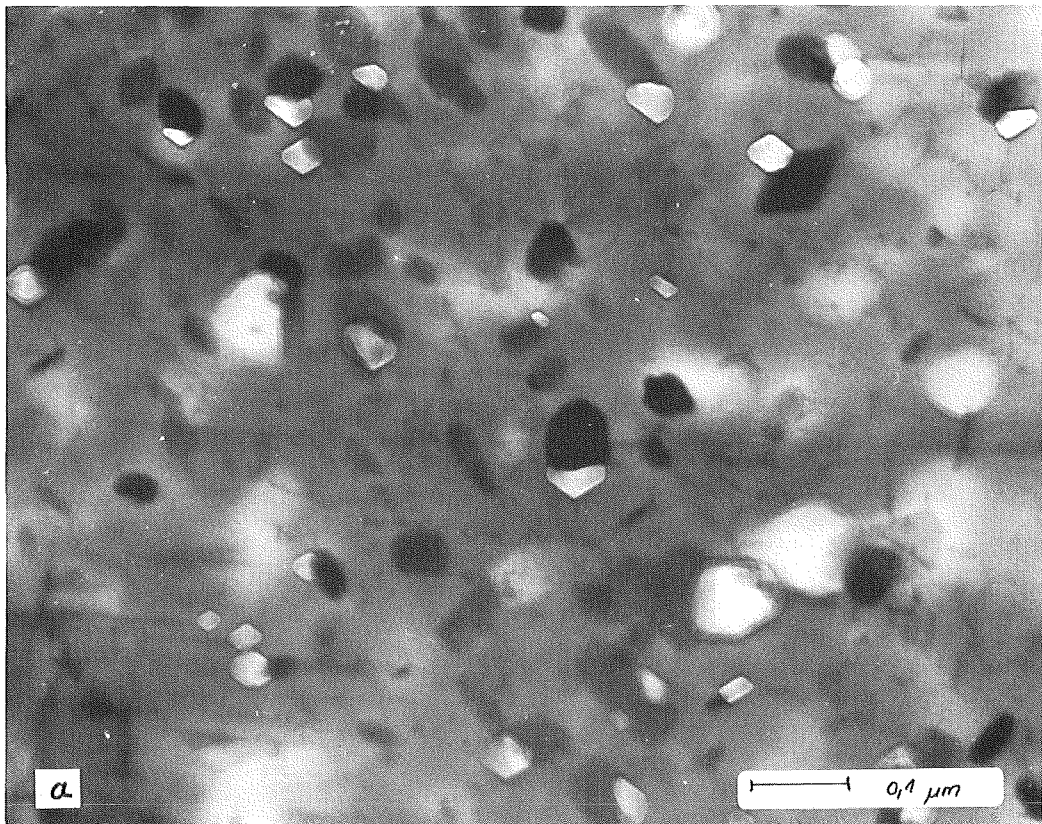


Abb. 6.20: Porenbildung und intragranulare  $M_{23}C_6$  Ausscheidungen in den Stählen 1.4988 (a) [ Probe 6 ] und 1.4961 (b) [ Probe 5 ]