



KfK 2696  
Januar 1979

---

# **Der chemische Zustand von LWR- Hochleistungsbrennstäben unter Bestrahlung**

H. Kleykamp  
Institut für Material- und Festkörperforschung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**

---

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH  
ISSN 0303-4003

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 2696

Der chemische Zustand von LWR-Hochleistungsbrennstäben  
unter Bestrahlung

H. Kleykamp

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

### Zusammenfassung

Ein Querschliff aus einem KWO - Hochleistungsbrennstab, der bei einer mittleren Stableistung von 43 kW/m bis zu einem Abbrand von 4,3% bestrahlt worden war, wurde mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde untersucht. Die Konzentration des konvertierten Plutoniums sowie der wichtigsten im Brennstoff gelösten und ausgeschiedenen Spaltprodukte wird in Abhängigkeit vom Brennstoffradius angegeben. Die radiale Xenon-Freisetzung wird ermittelt. Das Sauerstoff-Konzentrationsprofil in der Zircaloy-Hülle wird bestimmt. Die Reaktionszonen an der Hüllinnenseite werden als  $\alpha$ -Zr(O) und eine Cs-Zr-O-Phase identifiziert. Eine thermische Analyse wird für den Brennstabquerschliff durchgeführt. Mit Hilfe der Zusammensetzung einiger Spaltproduktausscheidungen, des Oxidationsgrads metallischer Verunreinigungen und der Sauerstoff-Konzentration im  $\alpha$ -Zr(O) wird die radiale Abhängigkeit der Brennstoffstöchiometrie berechnet: Sie beträgt bei Bestrahlungsende  $O/U = 2,00$  über dem Brennstoffradius.

### The Chemical State of LWR High Power Rods Under Irradiation

#### Summary

One cross section of a high power fuel rod irradiated up to 4.3% burnup at a mean linear rating of 43 kW/m in the KWO reactor has been investigated by electronprobe microanalysis. The concentration of the converted plutonium and the most important fission products dissolved and precipitated in the fuel is given as a function of the fuel radius. The radial xenon release is evaluated. The oxygen concentration profile in the zircaloy cladding is determined. The reaction layers at the inner clad surface are identified to be  $\alpha$ -Zr(O) and a Cs-Zr-O phase. A thermal analysis of the cross section is carried out. The radial dependence of the EOL fuel stoichiometry is calculated using the composition of some fission product precipitates, the oxidation state of metallic impurities and the oxygen content in the  $\alpha$ -Zr(O) phase, which results in  $O/M = 2.00$  throughout the fuel radius.

Als Manuskript eingereicht am 2.1.1979

## Inhaltsverzeichnis

## Seite

1. Einleitung	1
2. Herstellungs- und Bestrahlungsdaten der Probe	1
3. Plutonium-Verteilung	3
4. Verteilung und Ausscheidungsverhalten kondensierter Spaltprodukte	3
5. Verteilung des gebundenen Spaltgases	5
6. Verunreinigungen im Brennstoff	5
7. Reaktionen der Spaltprodukte mit der Zircaloy-Hülle	6
8. Sauerstoff in der Zircaloy-Hülle	7
9. Thermische Analyse	8
10. Radialer Verlauf der Stöchiometrie des Brennstoffs bei Bestrahlungsende	8
11. Folgerungen	11

Abbildungen

## 1. Einleitung

Während langjährige Untersuchungen bestrahlter SNR-Mischoxidbrennstäbe bereits zu einem einheitlichen Bild über deren chemischen Zustand geführt haben, sind die Vorstellungen über das chemische Verhalten von LWR-Brennstäben noch sehr unvollkommen, weil eingehendere Arbeiten zum Reaktionsverhalten zwischen dem Brennstoff, den Spaltprodukten und der Hülle an bestrahltem Material erst in jüngster Zeit eingesetzt haben. Das Hauptaugenmerk richtete sich dabei bisher auf Fragen der Stöchiometrieverschiebung des bestrahlten Brennstoffs und des radialen Stöchiometrieprofiles /1/ sowie auf das Reaktionsverhalten der Zircaloy-Hülle unter dem Einfluss flüchtiger Spaltprodukte /2,3/.

Die bekannte Problematik des Reaktionsverhaltens und der Thermodynamik in Schnellbrüterbrennstäben ist der in LWR-Brennstäben prinzipiell ähnlich, wenn auch graduelle Unterschiede im Hinblick darauf bestehen, dass der bestrahlte LWR-Brennstoff niemals als abgeschlossenes System, sondern insbesondere bei höherem Abbrand nur unter Einbeziehung der Hülle angesehen werden darf. Unter diesem Aspekt und aufgrund der Tatsache, dass die Fragestellungen sich im wesentlichen aus den Erfahrungen bei der Analyse bestrahlter SNR-Mischoxidbrennstäbe ergeben haben, sind die Untersuchungen an der ausgewählten LWR-Brennstabprobe zu sehen. Um dem thermodynamischen Gleichgewicht im Brennstoff nahe zu kommen und den Einfluss der Spaltprodukte möglichst quantitativ nachweisen zu können, wurde eine Probe aus einem Hochleistungsbrennstab (HLB) eines Sonderbündels des Kernkraftwerks Obrigheim (KWO) ausgewählt, der bei einer Stableistung von mehr als 40 kW/m und hoher Zentraltemperatur einen Abbrand von über 4% erreicht hatte.

Die Untersuchungen wurden mit den abgeschirmten Elektronenstrahl-Mikrosonden MS 46 der Firma Cameca und JRXA-50 der Firma Jeol durchgeführt.

## 2. Herstellungs- und Bestrahlungsdaten der Probe

Die ausgewählte Probe wurde bei der KWU Erlangen metallographisch präpariert und photographiert (Abb.1 oben), jedoch zur Verringerung der Dosisleistung so weit abgeschliffen, dass im Endzustand ein schmaler

Randbereich der Probe fehlte (Abb.1 unten). Die in Karlsruhe bestimmte  $\beta$ - $\gamma$ -Dosisleistung der Probe betrug zur Zeit der Untersuchung etwa 80 mrem/h in 30 cm Abstand. Die Herstellungs- und Bestrahlungsdaten sind aus /4/ entnommen und in Tab.1 zusammengestellt.

Tab.1: Herstellungs- und Bestrahlungsdaten der Probe  
41.247.45.MK03-1

Brennstoffdaten

Brennstoff	UO <sub>2</sub> mit 6% U-235/U-gesamt
Stöchiometrie	O/U $\approx$ 2,00
Tablettendurchmesser	9,08 mm
Brennstoffdichte	92%

Brennstabdaten

Radialer Spalt	110 $\mu$ m
Brennstabdurchmesser	10,75 mm
Hüllrohrwanddicke	0,70 mm
Hüllmaterial	Zircaloy-4
Vorinnendruck	28 bar He

Bestrahlungsdaten

Mittlere Hüllaussentemperatur	342 <sup>o</sup> C
Mittlere lokale Stabileistung	43 kW/m
Lokaler Abbrand	41 MWd/kgU = 4,3%
Bestrahlungszeit	Oktober 1972 - August 1974 (4. und 5. Zyklus), 607 Tage Vollast
Fluss 4.Zyklus:	1,4 $\cdot$ 10 <sup>14</sup> n/cm <sup>2</sup> s (1,2 eV - 10 MeV) 0,4 $\cdot$ 10 <sup>14</sup> n/cm <sup>2</sup> s (0,001 eV - 1,2 eV)
5.Zyklus:	2,6 $\cdot$ 10 <sup>14</sup> n/cm <sup>2</sup> s (1,2 eV - 10 MeV) 0,8 $\cdot$ 10 <sup>14</sup> n/cm <sup>2</sup> s (0,001 eV - 1,2 eV)

Der fehlende Bereich des Querschliffs und die Positionen der wichtigsten Analysen sind in Abb.1 unten angegeben. Punktanalysen einiger Spaltprodukte wurden in zwei zueinander senkrechten Richtungen gewonnen, um eine evtl. radiale Unsymmetrie der Tablettenlage im Stab oder des Flusses nachweisen zu können.

### 3. Plutonium-Verteilung

Die Plutonium-Verteilung wurde über dem Brennstabdurchmesser als Konzentrationsprofil in der "I.Profilrichtung" (Abb. 1) gemessen. Der Verlauf (Abb. 2) mit einem Maximalwert von 1,3% PuO<sub>2</sub> an der Brennstoffoberfläche spiegelt die Flussabsenkung wieder, die im LWR allerdings wesentlich geringer als in einem thermischen Forschungsreaktor (z.B. FR 2) ist. Der Mittelwert beträgt 0,8% PuO<sub>2</sub> und stellt die Differenz zwischen dem konvertierten und dem teilweise wieder abgebrannten Plutonium im <sup>238</sup>U<sub>0,94</sub> <sup>235</sup>U<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub>-Brennstoff nach 4,3% Abbrand dar. Die UO<sub>2</sub>-Verteilung (Abb.2) ist im brennstoffoberflächennahen Bereich stärker erniedrigt als der radialen Spaltungsdichteverteilung entspricht. Der Grund hierfür liegt in der erhöhten Konzentration einiger Spaltprodukte in diesem Bereich (s. Kap. 4), die die Differenz von UO<sub>2</sub> und PuO<sub>2</sub> zu 100% bilden. Aus dem Profil des Hüllmaterial-Zirconiums in Abb.2 ergibt sich eine konzentrische Lage der Brennstofftablette im Brennstab.

### 4. Verteilung und Ausscheidungsverhalten kondensierter Spaltprodukte

Die Verteilung des Cäsiums, Molybdäns und Spaltprodukt-Zirconiums sowie des Xenons (s. Kap. 5) wurde in Abhängigkeit vom Brennstoffdurchmesser z.T. in zwei Profilrichtungen durch Punktanalyse gemessen (Abb. 3 und 4). Diese Analyse gibt jedoch keine Auskunft über den chemischen Zustand der Spaltprodukte.

Aufgrund thermodynamischer Abschätzungen des Sauerstoff-Potentials des Brennstoffs, der Thermodynamik im System Cs-O /5/ und des Phasendiagramms des Systems Cs-U-O /6/ kann man annehmen, dass Cäsium im Brennstoffinneren während der Bestrahlung als Cs-O-Schmelze und als Cs<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> vorliegt. Eine halbquantitative Analyse gelang nur an einer genügend grossen Ausscheidung (Phase C in Abb.9). In den meisten Fällen wurde dieses Spaltprodukt in fein verteilter Form in Poren und Rissen des Brennstoffs beobachtet.

Molybdän wird aufgrund des niedrigen Sauerstoff-Potentials des Brennstoffs (s. Kap. 10) fast ausschliesslich in metallischer Form als



Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Legierung ausgeschieden. Der Kurvenverlauf in Abb.3 und 4 gibt die über die Flächeneinheit gemittelte Konzentration des lichtmikroskopisch nicht sichtbar ausgeschiedenen Molybdäns wieder. Der grössere Anteil befindet sich in den sichtbaren Ausscheidungen (Abb.7). Sie sind zweiphasig, Molybdän und Ruthenium verhalten sich komplementär (Phase D und E in Abb.7), während die Konzentration von Technetium, Rhodium und Palladium in den beiden Phasen einer Ausscheidung nahezu konstant ist. Die Zusammensetzung der molybdänreicheren Phase dieser Ausscheidungen ist in Abhängigkeit vom Brennstoffdurchmesser in Abb.8 angegeben. Aus der Höhe der Molybdän-Konzentration in den metallischen Ausscheidungen lassen sich Angaben zur Endstöchiometrie des Brennstoffs machen (s.Kap.10 und /7/).

Zirconium liegt im Brennstoff vorwiegend in gelöster Form vor; die Analyse berücksichtigt jedoch nicht den als Zirconate ausgeschiedenen Anteil.

Die radialsymmetrische Verteilung der Spaltprodukte ergibt keinen Hinweis auf eine exzentrische Tablettenlage oder eine Schiefkast. Der Vergleich der berechneten /8/ und durch Mikrobereichsanalyse bestimmten radiusgemittelten Spaltproduktkonzentration im Brennstoff ergibt sich aus Tab. 2.

Tab. 2: Vergleich der berechneten und durch Mikrobereichsanalyse bestimmten Spaltproduktkonzentration

Spaltprodukt	berechnet /8/	gemessen
Cs	0,32%	0,30%
Mo	0,41%	≈ 0,2 % <sup>b</sup>
Zr	0,45%	0,27% <sup>c</sup>
Xe	0,35% <sup>a</sup>	0,35%

<sup>a</sup> gebundener Anteil (50%) des gesamten Xe /4/

<sup>b</sup> zuzüglich der Mo-Anteil in den sichtbaren metallischen Ausscheidungen

<sup>c</sup> zuzügl. der Zr-Anteil in den Zirconat-Ausscheidungen

### 5. Verteilung des gebundenen Spaltgases

In früheren Arbeiten konnte bereits gezeigt werden /9,10/, dass die radiale Verteilung des gebundenen Xenons (Summe des Gitter- und Poren-Xenons) in relativen Einheiten, z.B. durch die Zählrate cps, bestimmt werden kann, die bei Kenntnis des freien Spaltgases in der Schnittebene durch gaschromatographische Messungen und des gesamten Spaltgases durch Abbrandanalyse kalibrierbar ist.

Die Spaltgasfreisetzung wird für den HLB-Stab mit 50,0% angegeben /4/. Da der axiale Stabileistungs- und Abbrandverlauf konstant sind und erst an den Brennstoffenden steil abfallen, kann angenommen werden, dass der Spaltgasfreisetzungswert auch für die untersuchte Probe aus der Stabmitte Gültigkeit besitzt. Aus der Menge des gesamten Spaltgases, dem Xe/Kr-Verhältnis, der relativen Xe-Freisetzung und der ursprünglichen Brennstoffmenge lässt sich somit das über dem Brennstoffradius gemittelte relative gebundene Xenon berechnen: Es beträgt  $6,1 \cdot 10^{-3}$  Xe-Atome pro ursprüngliches U-Atom. Dieser Wert entspricht der Fläche unter der Kurve, die man bei Auftragung von cps gegen  $(r/r_0)^2$  erhält.

Die relative Xe-Verteilung ist gegen den Brennstoffdurchmesser in Abb.4 aufgetragen. Die Xe-Konzentration konnte wegen fehlenden Materials am rechten Tablettenrand (Abb.1 unten) nicht gemessen werden. Die relative Xe-Freisetzung in Abhängigkeit vom Brennstoffradius wurde aus dem linken Teil der Abb.4 unten mit der Normierungsbedingung  $12,2 \cdot 10^{-3} \text{ Xe/U} \hat{=} 0\% \text{ Freisetzung}$  umgerechnet und ist in Abb.5 dargestellt. Im Brennstoffbereich  $>0,9 r_0$  liegt das gesamte Xenon in gebundener Form vor. In Richtung zum Brennstoffzentrum nimmt die Xe-Freisetzung stark zu und erreicht Werte bis zu 96%. Ein geringer Anteil von 4% bleibt auch im Brennstoffzentrum bei Temperaturen von  $1800^\circ\text{C}$  (s. Kap. 9) gebunden.

### 6. Verunreinigungen im Brennstoff

Im Brennstoff wurden wenige Stahl-Ausscheidungen beobachtet, die während der Bestrahlung teilweise oxidiert wurden. Die grösste mit einer Länge von  $100 \mu\text{m}$  ist in Abb.6 dargestellt. Es handelt sich um einen

hochlegierten Cr-Ni-Stahl, aus dem das Chrom als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zum Teil herausoxidiert worden ist. Die Zusammensetzung des nichtoxidierten Restes beträgt 77% Fe, 11% Ni, 6% Cr mit geringen Anteilen Mn und Mo. Aus dem Oxidationsgrad dieser Ausscheidungen lässt sich unter der Voraussetzung des thermodynamischen Gleichgewichts mit dem umgebenden Brennstoff das lokale Sauerstoff-Potential berechnen, mit dem die lokale Stöchiometrie des Brennstoffs bei Bestrahlungsende angegeben werden kann (s. Kap. 10).

### 7. Reaktionen der Spaltprodukte mit der Zircaloy-Hülle

Die Reaktionen flüchtiger Spaltprodukte mit dem Hüllmaterial stehen im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen in unveröffentlichten Berichten und in der zugänglichen Literatur /2,3/. Bereits die orientierenden Analysen (Abb.10 und 11) durch relative Konzentrationsprofile und Elementverteilungsbilder zeigten, dass die Elemente U,Zr und Cs im Spalt zwischen dem Brennstoff und der Hülle nebeneinander vorliegen, aber keine vollständige Kongruenz besteht. Insbesondere aus den Konzentrationsprofilen des Cäsiums und Zirconiums in Abb.11 ergaben sich Hinweise auf eine Zweiphasigkeit der Ausscheidungen, aber wegen noch fehlender Sauerstoff-Analysen keine Aussagen über die Zusammensetzung der Phasen. Diese Fragen werden durch Abb.12 eindeutig beantwortet. Die Ausscheidungen zwischen dem Brennstoff und der Hülle sind meistens zweiphasig und bestehen aus einer oxidischen Cäsium-Zirconium-Ausscheidung (evtl.eine Cs-Zr-Oxid-Bronze, Phase A) und aus  $\alpha\text{-Zr(O)}$  oder  $\text{ZrO}_2$  (Phase B), dessen quantitative Bestimmung aber unbefriedigend geblieben ist, weil diese Phase unterhalb der Schliffoberfläche lag. Die Zusammensetzung ist in Tab.3 angegeben.

Tab.3: Zusammensetzung der Ausscheidungen an der Hüllinnenseite (Korrigierte, nicht normierte Konzentration in Gew.%)

Phase	Zr	O	Cs	Sn
A	70	14	13	1
B	45	23	0	0

Bei den Nachuntersuchungen bestrahlter LWR-Brennstäbe wurde verschiedentlich die Bildung der Phasen  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$  oder  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_4$  vermutet. Diese Verbindungen sind aber bisher in der Literatur noch nicht beschrieben

worden. Hoppe und Seeger /11/ geben die Struktureigenschaften von  $\text{Rb}_2\text{ZrO}_3$  an, das jedoch an Luft leicht zerfließt. Es ist somit nicht auszuschließen, dass in bestrahlten LWR-Brennstäben ein isotypes  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$  gebildet wird, das wegen seiner Unbeständigkeit nur nicht nachgewiesen werden kann. Andererseits stimmt die gemessene Zusammensetzung der Cs-Zr-O-Phase (Tab. 3) in keiner Weise mit der vermuteten Verbindung  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$  (66% Cs, 23% Zr, 12% O) überein, so dass im Augenblick anzunehmen ist, dass Cäsium als oxidische Cs-Zr-O-Phase (evtl. als Bronze) existiert. Daneben liegt auf der Hüllseite  $\text{ZrO}_2$  oder reines  $\alpha\text{-Zr(O)}$  mit einer höheren Sauerstoff-Konzentration vor, aus dem unter der Voraussetzung des thermodynamischen Gleichgewichts mit dem umgebenden Brennstoff das lokale Sauerstoff-Potential und die Stöchiometrie des Brennstoffs an der Tablettenoberfläche bei Bestrahlungsende berechnet werden können (s.Kap. 10).

#### 8. Sauerstoff in der Zircaloy-Hülle

Das Konzentrationsprofil des aus dem Brennstoff in die Hülle diffundierenden Sauerstoffs wurde durch Punktanalyse in zwei Positionen bestimmt (Abb.13). Die quantitative Analyse wurde mit einem Zircaloy-Standard mit 0,13% Sauerstoff durchgeführt. Die Sauerstoff-Konzentration beträgt an der Phasengrenze 2,2% O und fällt im Inneren auf einen konstanten Wert von 0,26% O ab. Der Sauerstoff entstammt zum Teil aus dem leicht überstöchiometrischen Brennstoff zu Bestrahlungsbeginn, zum Teil aus dem Anteil, der während der Spaltung nicht von den Spaltprodukten gebunden werden konnte. Das gemessene Profil sollte mit dem berechneten verglichen werden. Die Rechnung wird aber dadurch erschwert, dass die Diffusionsstrecke keine Isotherme ist und die Sauerstoff-Konzentration an der Phasengrenze nichtlinear mit dem Abbrand ansteigt. Diese Rechnung wird an anderer Stelle durchgeführt werden.

Die Zircaloy-Hülle wurde von aussen sichelförmig oxidiert (Abb.1). Die maximale Dicke der gebildeten  $\text{ZrO}_2$ -Schicht beträgt 80  $\mu\text{m}$ , sie ist durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Abb.14 dargestellt. Die Morphologie der  $\text{ZrO}_2$ -Schicht ist wegen des höheren spezifischen Volumens schuppenförmig und mit kleinen Tangentialrissen durchsetzt.

An einer anderen Stelle, die eine dünnere, etwa 15  $\mu\text{m}$  starke  $\text{ZrO}_2$ -Schicht aufweist (Abb. 1), wurden Konzentrationsprofile des Zirkoniums und Sauerstoffs durch Punktanalysen als Funktion des Abstands von der Hüllaußenkante gewonnen (Abb. 14 unten). Die mittlere Sauerstoffkonzentration von 26% O entspricht dem theoretischen Wert in  $\text{ZrO}_2$ . Sie fällt in dem sich anschließenden  $\alpha\text{-Zr(O)}$ -Bereich rasch auf 0,26% O ab. Dieser Wert ergibt sich mit dem verfügbaren Zircaloy-Standard und muss durch Analysen an weiteren Proben abgesichert werden.

### 9. Thermische Analyse

Die thermische Analyse des Brennstabquerschliffs wurde mit dem Rechenprogramm SATURN 3 /12/ unter Berücksichtigung der radialen Flussabsenkung in LWR-Brennstäben /13/ durchgeführt. Neben den in Tab. 1 zusammengestellten Daten wurden folgende weitere Werte verwendet: Wärmedurchgangszahl durch den Spalt:  $1,2 \text{ W/cm}^2\text{K}$ ; radialer Kaltspalt (EOL):  $30 \mu\text{m}$ ; Wärmeleitfähigkeit der Hülle:  $0,17 \text{ W/cmK}$ . Die Brennstoffporosität wurde in zwei Zonen unterteilt:  $r < 0,6 r_o$  : 89% th.D.;  $r \geq 0,6 r_o$  : 96 th.D. Eine konzentrische Lage der Tablette während des Betriebs wurde angenommen. Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Abb. 15 dargestellt. Ohne Flussabsenkung ergibt sich eine Zentraltemperatur von  $1850^\circ\text{C}$ ; unter Berücksichtigung der Flussabsenkung /13/ ergibt sich  $1790^\circ\text{C}$ . In der Gefügestruktur des zentralen Brennstoffbereichs ist gerichtetes Kornwachstum erkennbar. Nach der thermischen Analyse sollten sich Säulenkristalle also erst oberhalb  $1800^\circ\text{C}$  bilden.

### 10. Radialer Verlauf der Stöchiometrie des Brennstoffs bei Bestrahlungsende

Zur Bestimmung des radialen Verlaufs der Stöchiometrie sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden; die erfolgreichste in bestrahltem SNR-Mischoxid beruht auf der Berechnung des Sauerstoff-Potentials aus der Molybdän-Konzentration in den metallischen und der Molybdänoxid-Konzentration in den oxidischen Ausscheidungen /7/. In LWR-Brennstäben mit niedrigeren Brennstofftemperaturen sind die  $\text{MoO}_2$ -

haltigen keramischen Ausscheidungen für eine quantitative Analyse aber zu klein. Die Konzentration des Molybdäns in den metallischen Ausscheidungen erlaubt jedoch eine halbquantitative Aussage über das lokale Sauerstoff-Potential.

Die hohe Molybdän-Konzentration und die Zweiphasigkeit der Ausscheidungen in der untersuchten Probe lassen bereits auf ein sehr niedriges Sauerstoff-Potential im Brennstoff schliessen. An der Stelle  $r = 0,15 r_0$  des relativen Brennstoffradius ( $r_0 =$  Tablettenradius) mit einer sich aus der thermischen Analyse ergebenden Brennstofftemperatur von 2000 K wurden in der molybdänreicheren Phase 52% Mo und in der molybdänärmeren Phase 27% Mo gemessen (Abb. 7). Die Konzentrationen liegen im Brennstoffbereich  $\leq 0,5 r_0$  ähnlich (Abb. 8). Nach /7/ ergibt sich daraus ein Sauerstoff-Potential zwischen -90 und -95 kcal/mol  $O_2$ . Bei  $r = 0,90 r_0$  ( $T = 1000$  K) wurde eine teilweise oxidierte Stahlauscheidung beobachtet (Abb. 6), von der angenommen wird, dass die Oxidation während der Bestrahlung erfolgt ist (s. Kap. 6). Chrom ist als  $Cr_2O_3$  zum grössten Teil aus dem Stahl mit der Endzusammensetzung 77% Fe, 11% Ni, 6% Cr und anderen Elementen herausoxidiert worden. Thermodynamisch liegt ein Zweiphasenfeld in einem Vierstoffsystem vor, in dem das Sauerstoff-Potential variabel ist; es liegt bei Betrachtung der entsprechenden Randsysteme Fe-O, Cr-O und Fe-Cr-O zwischen -95 und -137 kcal/mol  $O_2$ . An der Brennstoffoberfläche  $r = r_0$  ( $T = 800$  K) wurde eine Zirconium-Sauerstoff-Phase mit Werten bis zu 23 Gew.% Sauerstoff beobachtet (Abb. 12). Das Sauerstoff-Potential beträgt in dieser Phase nach /14/ etwa -230 kcal/mol  $O_2$  (extrapolierter Wert).

Das aus dem Oxidationszustand von Spaltprodukten, Verunreinigungen und der Hülle berechnete chemische Potential des Sauerstoffs im Brennstoff bei Bestrahlungsende sowie die daraus und mit Hilfe thermodynamischer Daten des  $UO_2$  (z.B. /15/) ermittelte Stöchiometrie des Brennstoffs sind in Tab. 4 angegeben und in Abb. 16 in Abhängigkeit vom Brennstoffradius graphisch dargestellt. Der Brennstoff besitzt bei Bestrahlungsende eine über dem Radius konstante Stöchiometrie  $O/U = 2,000 + 0,001 - 0,005$ .

Tab. 4: Chemisches Potential des Sauerstoffs und Stöchiometrie des Brennstoffs bei Bestrahlungsende

$r/r_0$	T (K)	$\Delta\bar{G}_{O_2}$ (kcal/mol)	O/U
0,15	2000	-100 bis - 90	$2,000 \pm 0,001$
0,90	1000	-137 bis -110	$\leq 2,00$
1	800	$\approx -230$	$\leq 2,00$

Eine Stöchiometrieverschiebung des Brennstoffs tritt während der Bestrahlung zu höheren Werten in jedem Brennstoff auf, weil die Spaltprodukte nicht den gesamten während der Spaltung frei werdenden Sauerstoff abbinden können. Die rechnerische Ermittlung wird für einen LWR-Brennstoff jedoch durch das breite Neutronenenergiespektrum (Unsicherheit in der Spaltproduktausbeute), durch die nichtlinear zunehmende Plutonium-Spaltung während des Abbrandes und durch die unzureichende Kenntnis des Oxidationszustands einiger Spaltprodukte erschwert. Für Abschätzungen kann man aber bis zu 5% Abbrand eine mittlere Stöchiometrieverschiebung von  $\Delta(O/M) = 0,0013$  pro % Abbrand zugrunde legen /16/. Bei einem Abbrand von 4,3% ergibt sich dann eine Stöchiometriezunahme von 2,000 auf 2,006. Dieser Überschuss-Sauerstoff wird jedoch vollständig von der Zircaloy-Hülle gegettert, so dass die Stöchiometrie des Brennstoffs den Wert  $O/U = 2,00$  bzw. denjenigen der  $U-UO_2$ -Phasengrenze im Verlauf der Bestrahlung annimmt.

Aus Abb.13 ergibt sich, dass ein beträchtlicher Anteil des Sauerstoffs aus dem Brennstoff in die Zircaloy-Hülle hineindiffundiert ist. Unter Zugrundelegung eines aus den beiden dargestellten Kurven gemittelten Konzentrationsprofils und unter der Annahme, dass die nicht bekannte Anfangskonzentration des Sauerstoffs im Zircaloy 0,13% beträgt, errechnet sich die Sauerstoff-Aufnahme in einem 1 mm hohen Hüllring zu  $9 \cdot 10^{18}$  Atomen. In einem 1 mm hohen  $UO_2$ -Brennstoffzylinder ( $O/U = 2,00$ ) befinden sich  $2,9 \cdot 10^{21}$  Sauerstoff-Atome. Aus den beiden Werten folgt, dass der Brennstoff ohne die Getterwirkung des Zircaloy von  $O/U = 2,00$  auf die Endstöchiometrie 2,006 aufoxidiert wäre. Beide Abschätzungen zur Stöchiometrieverschiebung stimmen gut überein.

## 11. Folgerungen

In LWR-Hochleistungsbrennstäben wird das O/U-Verhältnis des Brennstoffs im wesentlichen durch die Gettereinwirkung der Zry-Hülle bestimmt. Dabei diffundieren der zu Bestrahlungsbeginn über dem  $\text{UO}_2$ -Zry(O)-Gleichgewicht liegende Anteil des Sauerstoffs und derjenige, der während des Abbrands von den Spaltprodukten nicht gebunden werden kann, in die Hülle hinein. Der langsame Abbau wird durch die Sauerstoff-Diffusion in der Hülle kontrolliert, die Stöchiometrie stellt sich bei einem O/U-Verhältnis von  $\leq 2,00$  ein. Die Reaktionszonen zwischen Brennstoff und Hülle bestehen im wesentlichen aus einer Cs-Zr-O-Phase und einer  $\alpha$ -Zr(O)- oder  $\text{ZrO}_2$ -Schicht; Cs-Zirkonate wurden nicht nachgewiesen. Ob der erhaltene Stöchiometrieverlauf mit dem in LWR-Standardbrennstäben übereinstimmt, muss experimentell überprüft werden.

### Dank

Der Autor dankt der KWU Erlangen für die Überlassung der Probe, Herrn Dr. M.Peehs, KWU, für die Bereitstellung einiger unveröffentlichter Bestrahlungsdaten, Frau Dr.H.Schneider, KfK, für die Herstellung und die chemische Analyse der Zircaloy-Standards, Herrn Dipl.-Ing.H.Keller, KfK, für die Durchführung der thermischen Analyse sowie den Herrn H.D.Gottschalg und H.Späte, KfK, für die Untersuchungen mit den abgeschirmten Elektronenstrahl-Mikrosonden.

Das Manuskript wurde abgeschlossen am 21.8.1978.

### Literatur

- /1/ M.G.Adamson, E.A.Aitken, S.K.Evans, J.H.Davies,  
Thermodyn. Nucl. Mat., 1974, Proc.Symp., IAEA Wien, Bd.1, S.59
- /2/ J.Bazin, J.Jouan, N.Vignesoult,  
Trans. ANS 20 (1975) 235
- /3/ D.Cubicciotti, J.E.Sanecki,  
J.Nucl.Mat. 78 (1978) 96
- /4/ R.Manzel, J.Hartmann,  
KWU-Bericht RE 23/018/77 (1977)
- /5/ C.F.Knights, B.A.Phillips,  
5th Int. Conf.Chem.Thermodyn., Ronneby, Schweden, 1977



- /6/ D.C.Fee, C.E.Johnson,  
J.Nucl.Inorg.Chem. 40 (1978) 1375
- /7/ H.Kleykamp,  
J.Nucl.Mat. 66 (1977) 292
- /8/ M.Peehs,  
persönl. Mitteilung
- /9/ H.Kleykamp,  
in Advanced LMFBR Fuels, Tucson/Arizona/USA, 1977,  
Proc. Symp., S. 166
- /10/ H.Kleykamp,  
Reaktortagung Hannover, 1978, Tagungsber. S.660
- /11/ R.Hoppe, K.Seeger,  
Z.anorg.allg.Chemie 375 (1970) 264
- /12/ H.Keller,  
persönl. Mitteilung
- /13/ J.A.L. Robertson,  
CRFD - 835 (1959)
- /14/ K.L.Komarek, M.Silver,  
Thermodyn.Nucl.Mat., 1962, Proc.Symp., IAEA Wien, S. 749
- /15/ H.Holleck, H.Kleykamp,  
KfK 1181 (1970)
- /16/ H.Kleykamp,  
unveröffentlicht

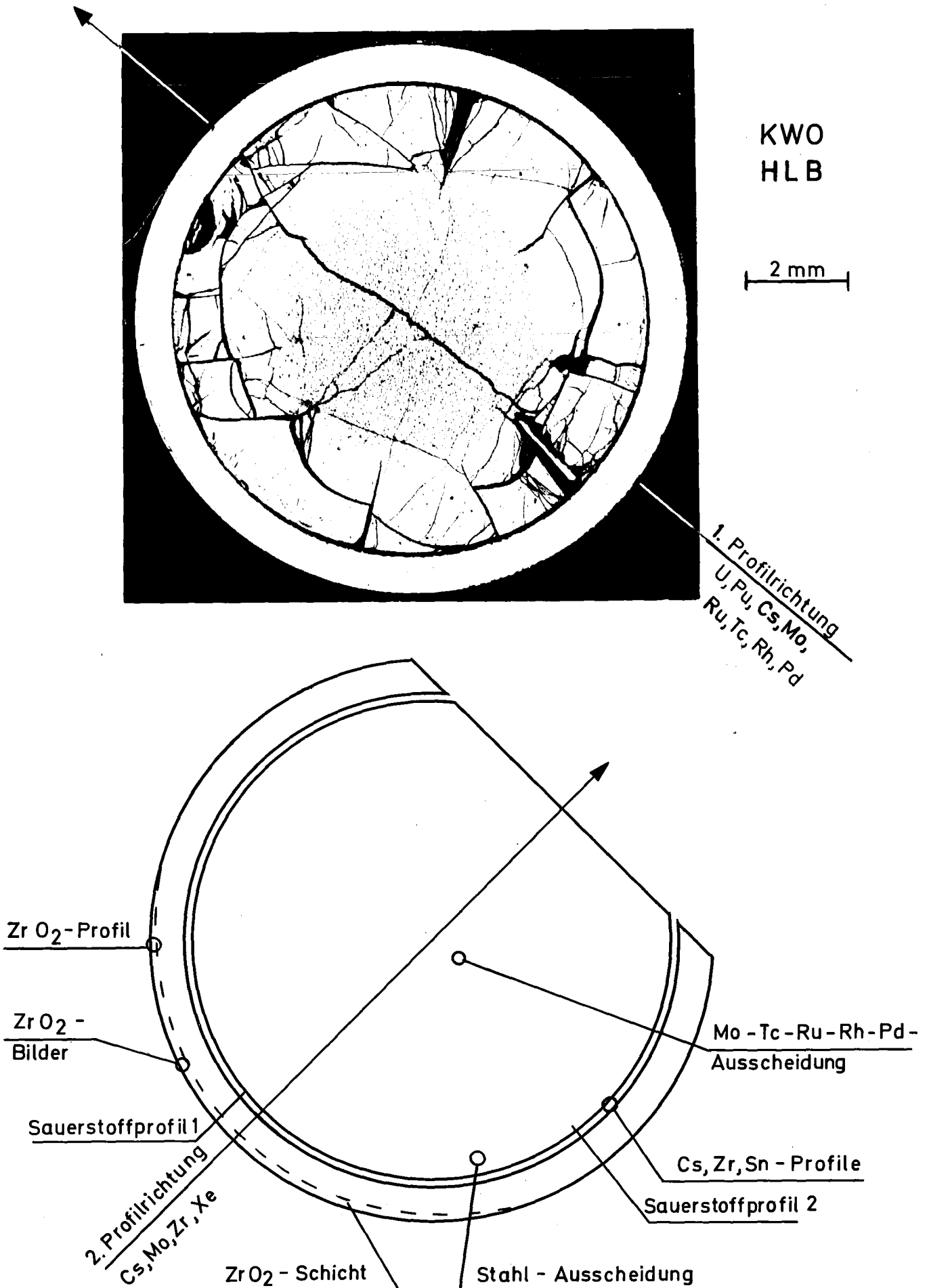


Abb. 1. Gefüge des Brennstabquerschliffs vor der Präparation für die Mikrobereichsanalyse (oben) und Positionen der wichtigsten Einzeluntersuchungen (unten); der obere Teil des Schliffs fehlt

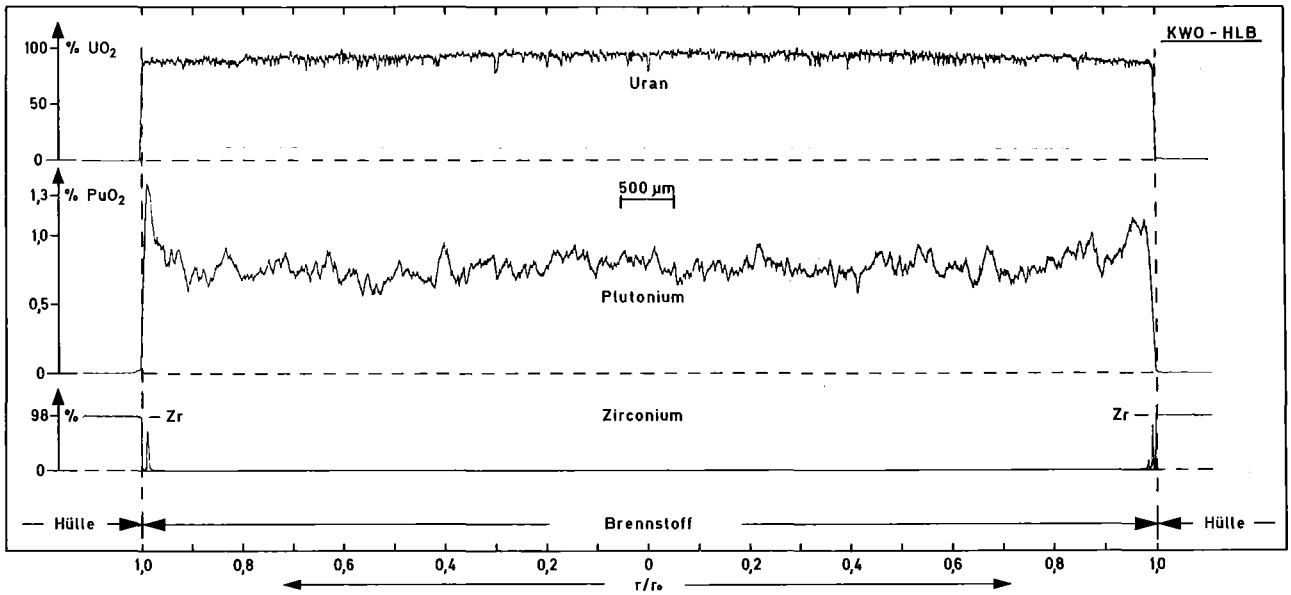


Abb. 2. Diametrale Konzentrationsprofile des Urans, Plutoniums und Zirconiums über dem Brennstab (1. Profilrichtung in Abb. 1)

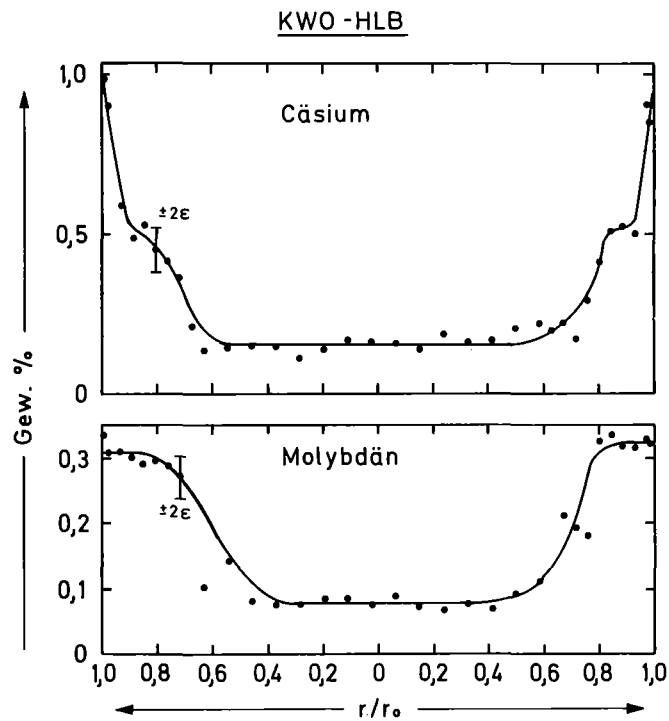


Abb. 3. Diametrale Konzentrationsprofile des im Brennstoff submikroskopisch ausgeschiedenen Cäsiums und Molybdäns durch Punktanalyse;  $\pm 2\epsilon = \pm 95\%$ -Vertrauensgrenze (1. Profilrichtung in Abb. 1)

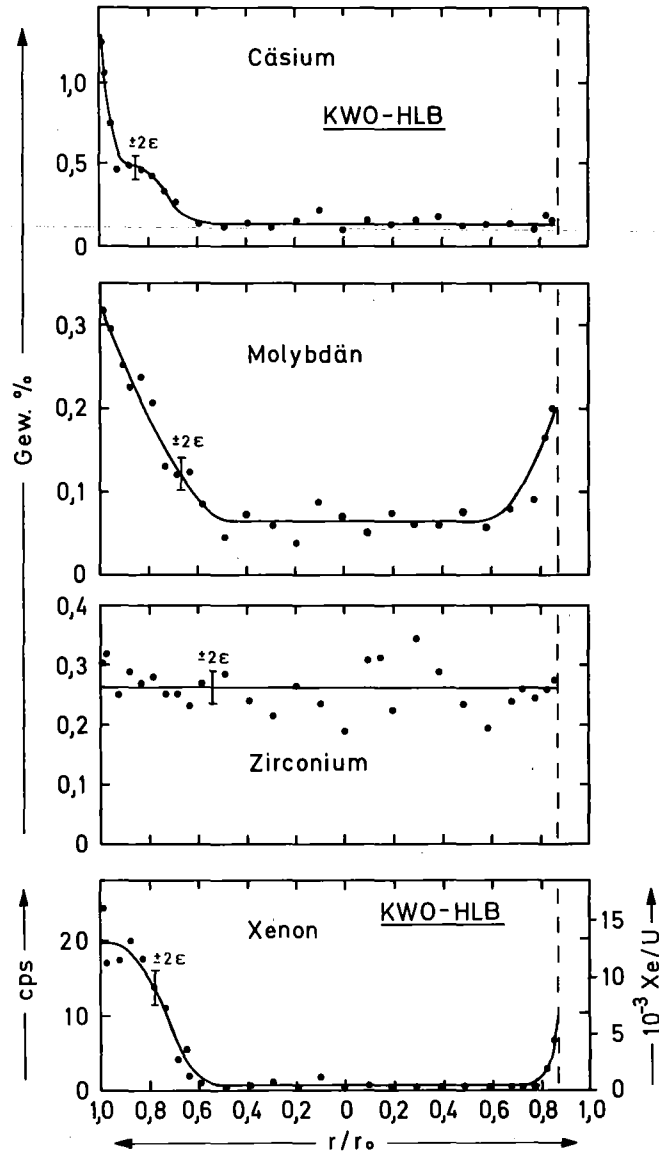


Abb. 4. Diametrale Konzentrationsprofile des im Brennstoff submikroskopisch ausgeschiedenen Cäsiums und Molybdäns sowie des gelösten Zirkoniums und des gebundenen Xenons (in  $10^{-3}$  Xe-Atomen pro U-Atom) durch Punktanalyse,  $\pm 2\epsilon = 95\%$ -Vertrauensgrenze (2. Profilrichtung in Abb. 1)

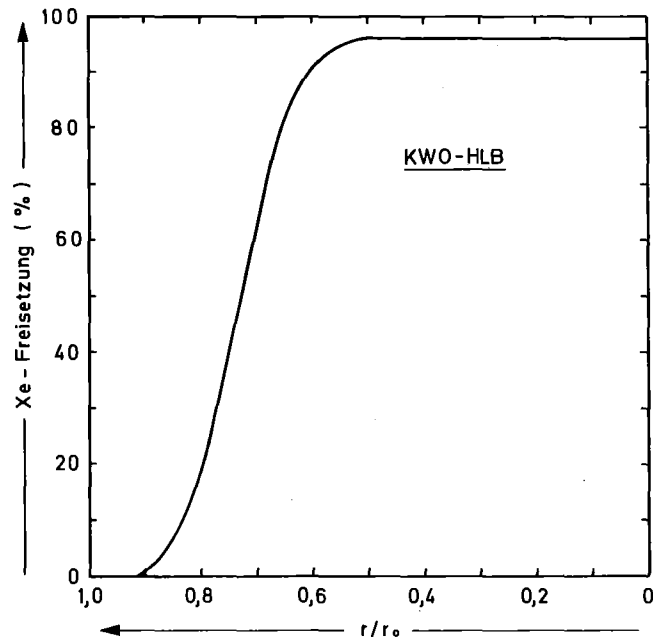


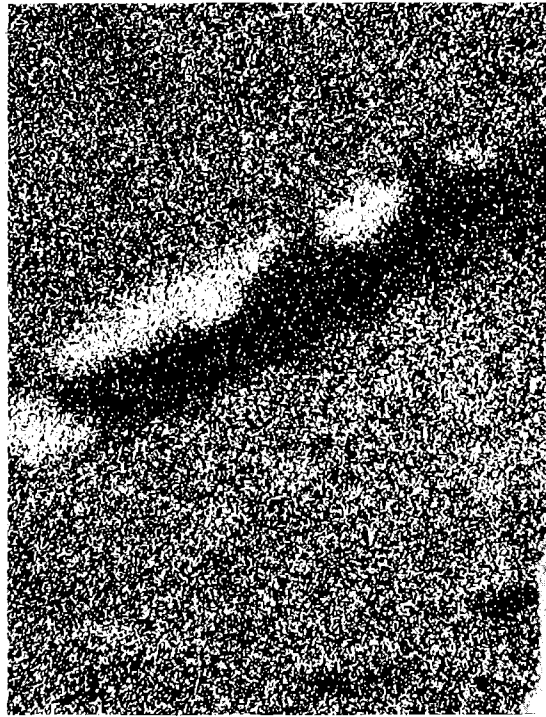
Abb. 5. Relative Xenon-Freisetzung in Abhängigkeit vom Brennstoffradius (2. Profilrichtung in Abb. 1)

# KWO - HLB

UO<sub>2</sub> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Stahl (77%Fe, 11%Ni, 6%Cr) 20 μm



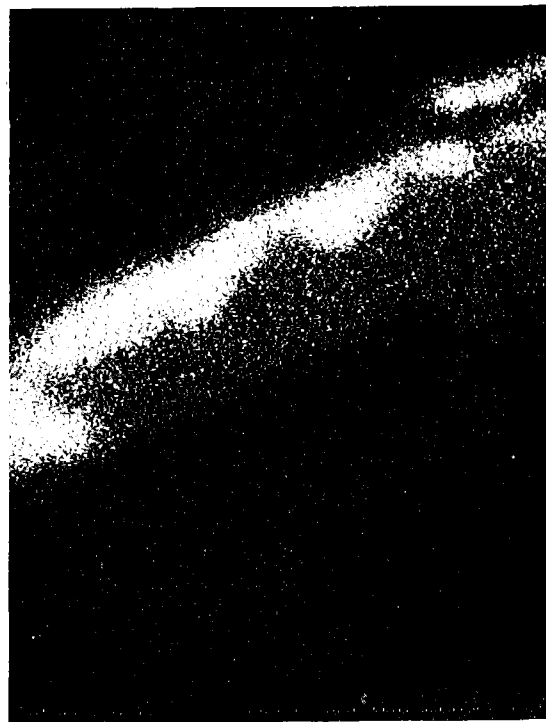
Sekundärelektronenbild



Sauerstoff



Eisen, Nickel



Chrom

Abb. 6. Brennstoffgefüge mit einer teilweise oxidierten Stahlausscheidung;  
Position s. Abb. 1

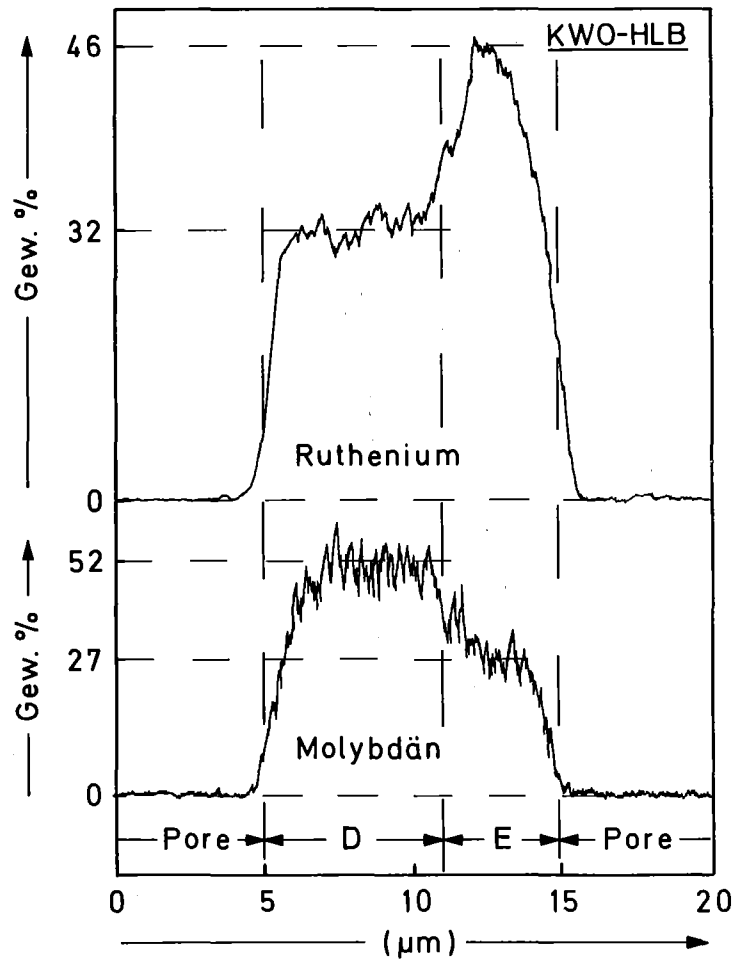


Abb. 7. Brennstoffgefüge mit einer Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidung zwischen zwei Poren (oben) und Konzentrationsprofile der Hauptkomponenten Mo und Ru über diese Ausscheidung (unten); sie ist zweiphasig (Phase D und E); Position s. Abb. 1

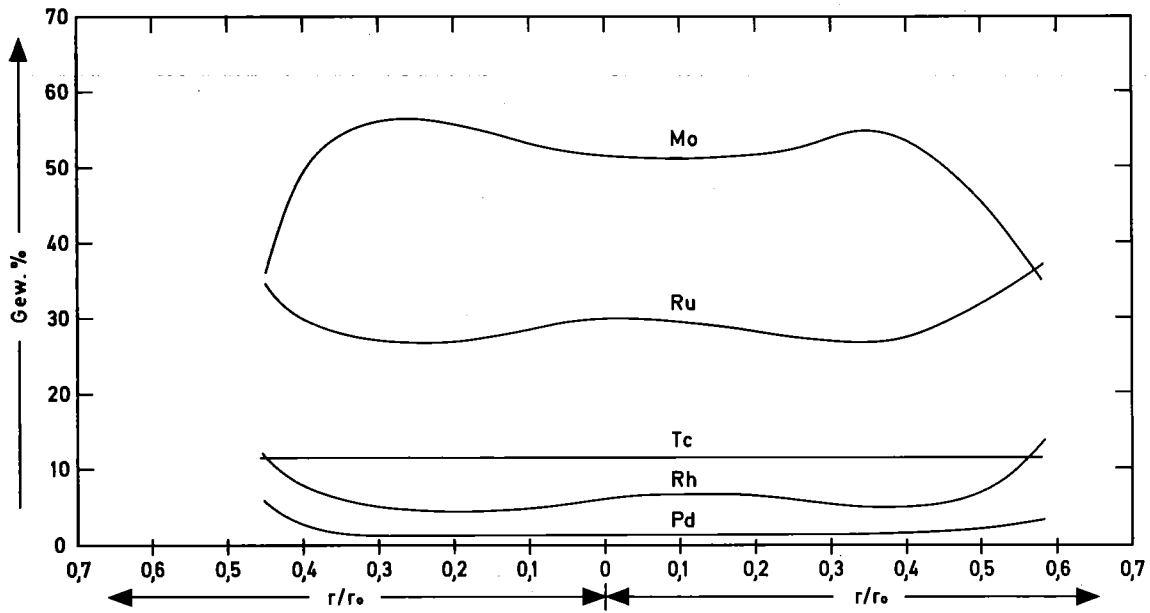


Abb. 8. Zusammensetzung der Mo-reicheren Phase der Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen (Phase D in Abb. 7) in Abhängigkeit vom Brennstoffdurchmesser (1. Profilrichtung in Abb. 1)

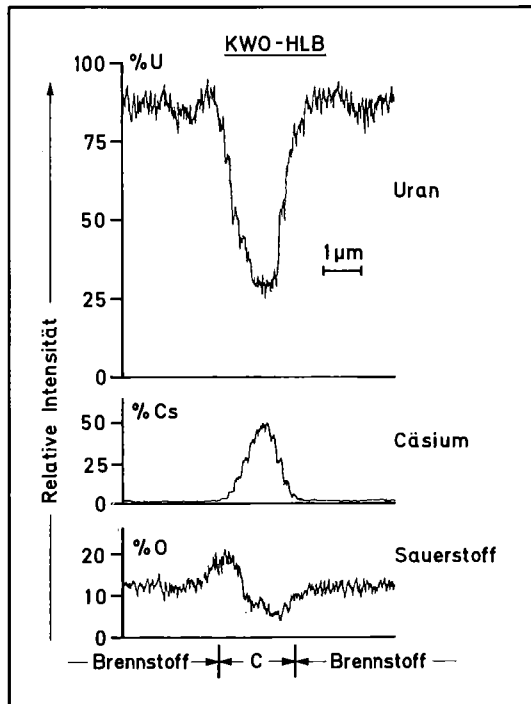


Abb. 9. Cäsiumuranat-Ausscheidung im Brennstoff. Die relative Intensität der Komponenten weist auf die Zusammensetzung Cs<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> (Phase C) hin

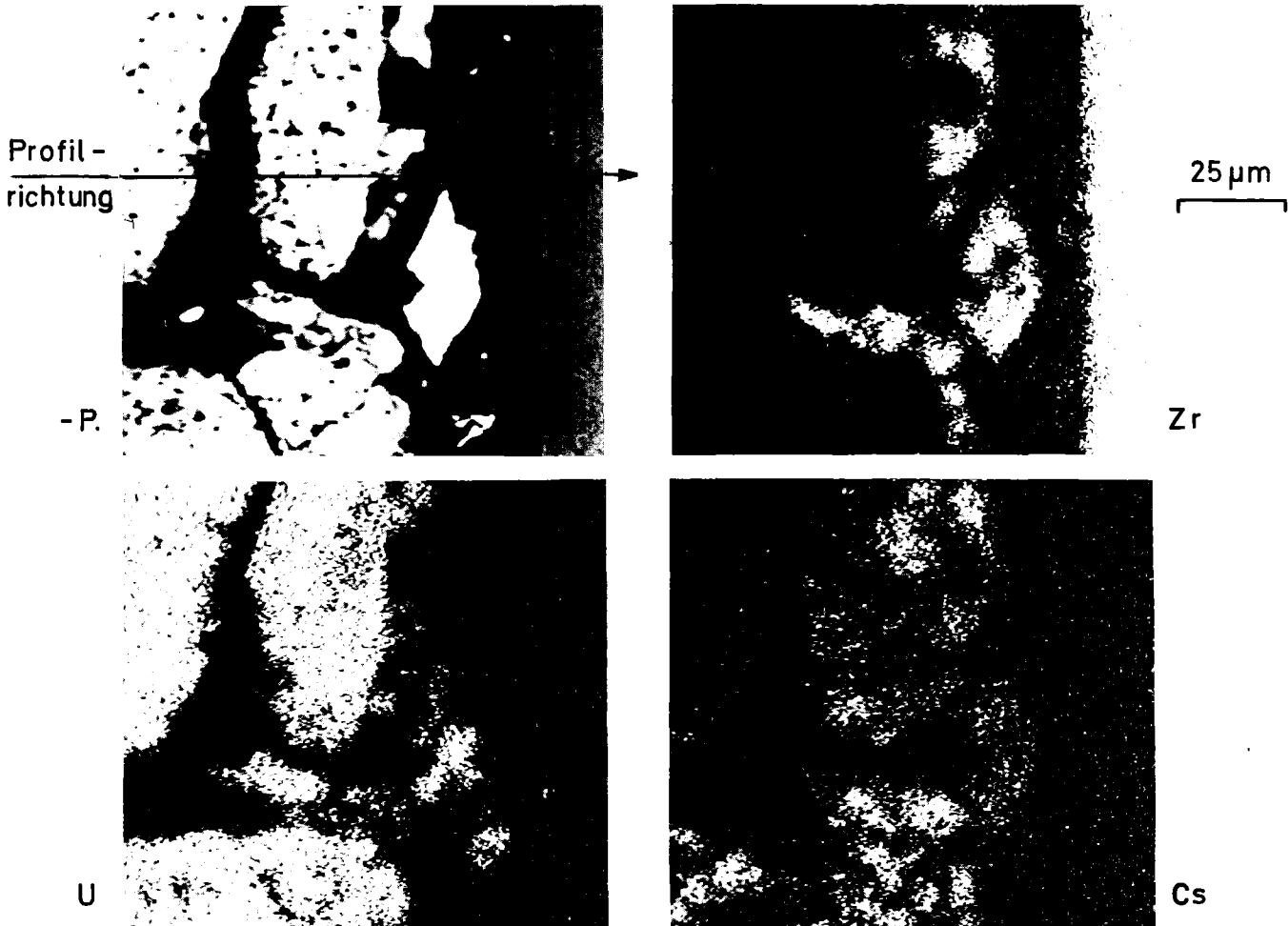
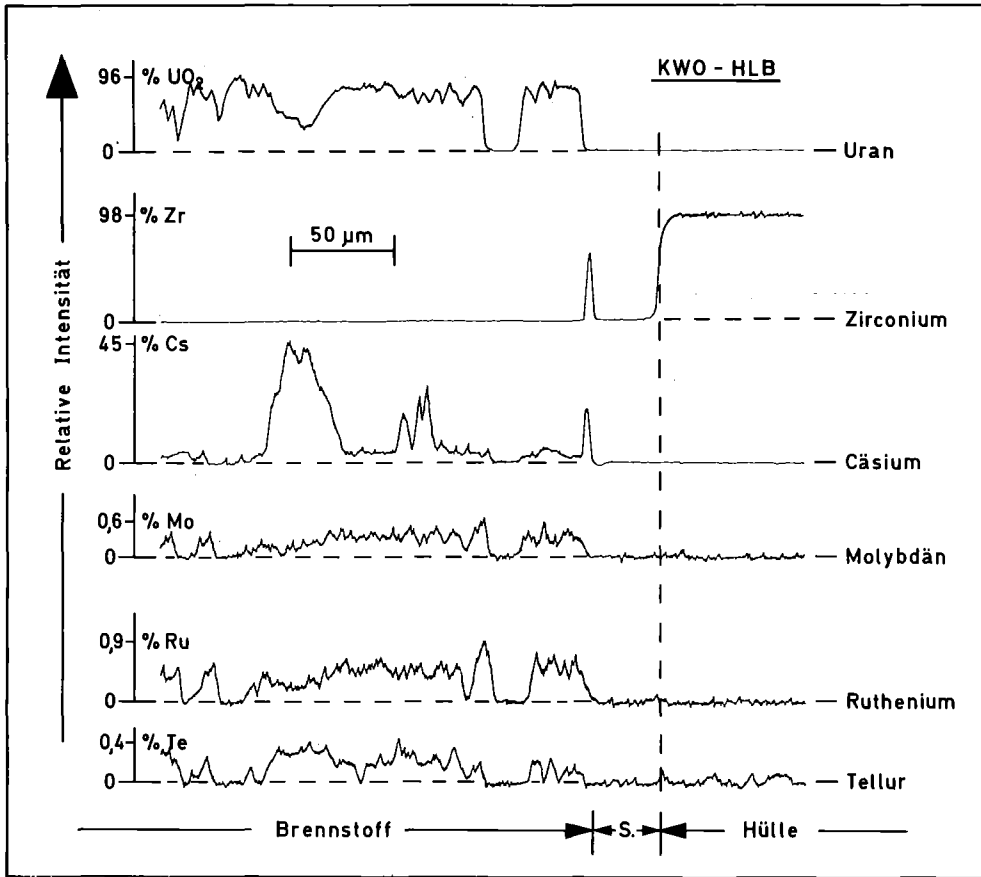


Abb. 10. Relative Konzentrationsprofile und Elementverteilungsbilder von U, Zr und einigen Spaltprodukten im Bereich des Spaltes (S.) zwischen Brennstoff und Hülle mit Hinweis auf eine Cs-Uranat-Ausscheidung und auf oxidische Cs-Zr-Phasen



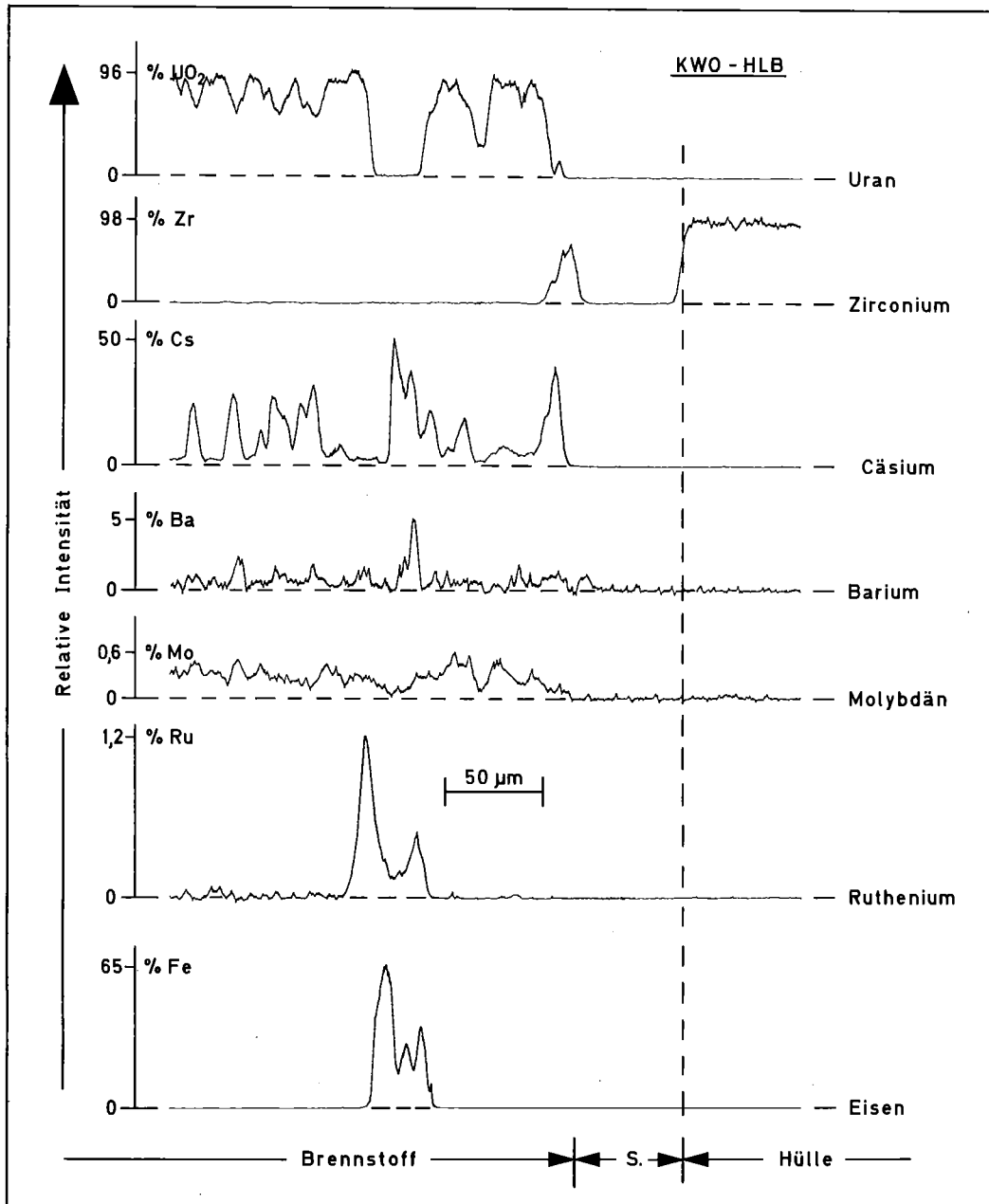


Abb. 11. Relative Konzentrationsprofile von U, Zr, Fe und einigen Spaltprodukten im Bereich des Spaltes (S.) zwischen Brennstoff und Hülle mit Hinweis auf Cs-Oxid, Stahl-Edelmetall-Ausscheidungen und oxidische Cs-Zr-Phasen

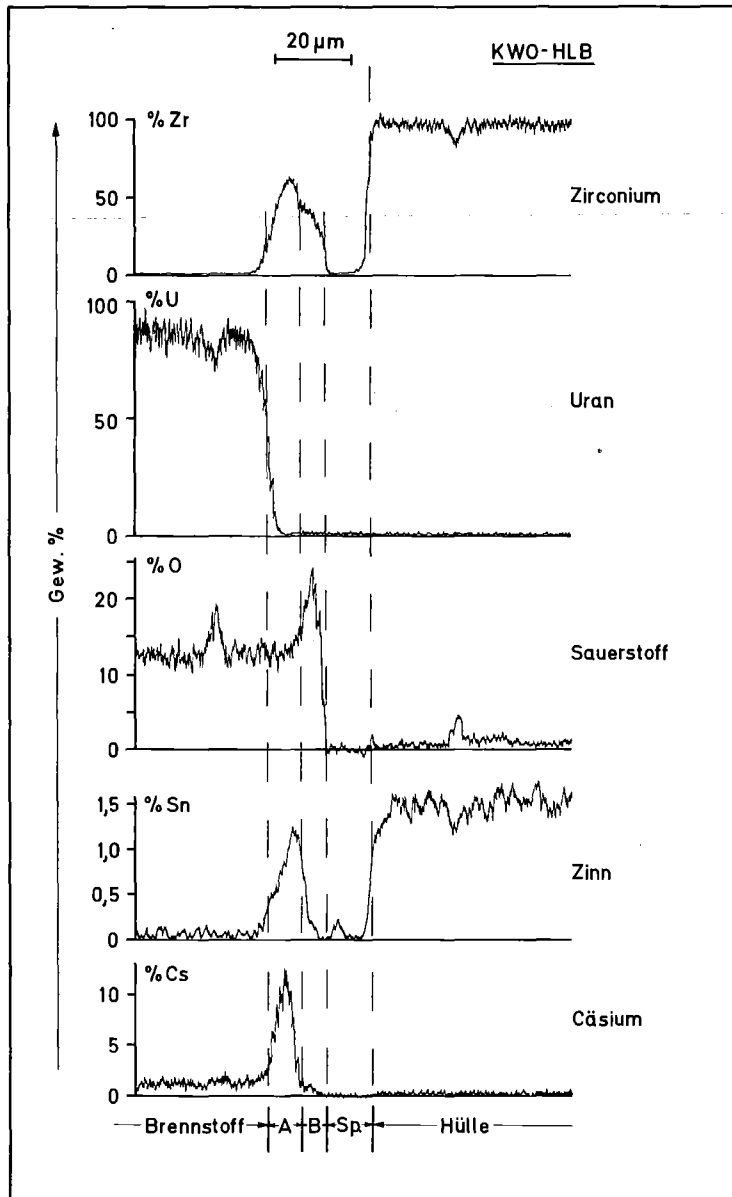


Abb. 12. Konzentrationsprofile über Cs-Zr-haltige Phasen im Spalt zwischen Brennstoff und Hülle, Position s. Abb. 1. Phase A: Cs-Zr-Sn-O-Schicht; Phase B:  $\alpha$ -Zr(O) oder  $ZrO_2$

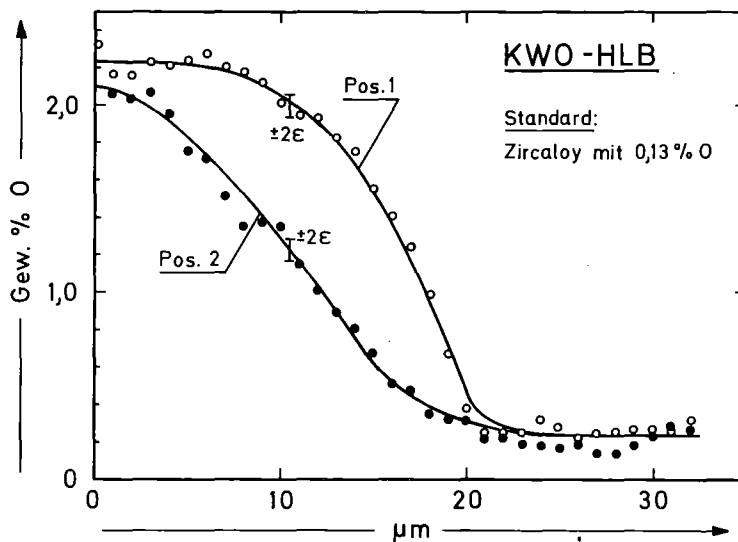


Abb. 13. Sauerstoffkonzentration im Zircaloy als Funktion des Abstands von der Hüllinnenkante; Position 1 und 2 s. Abb. 1;  $\pm 2 \epsilon = 95 \%$ -Vertrauensgrenze

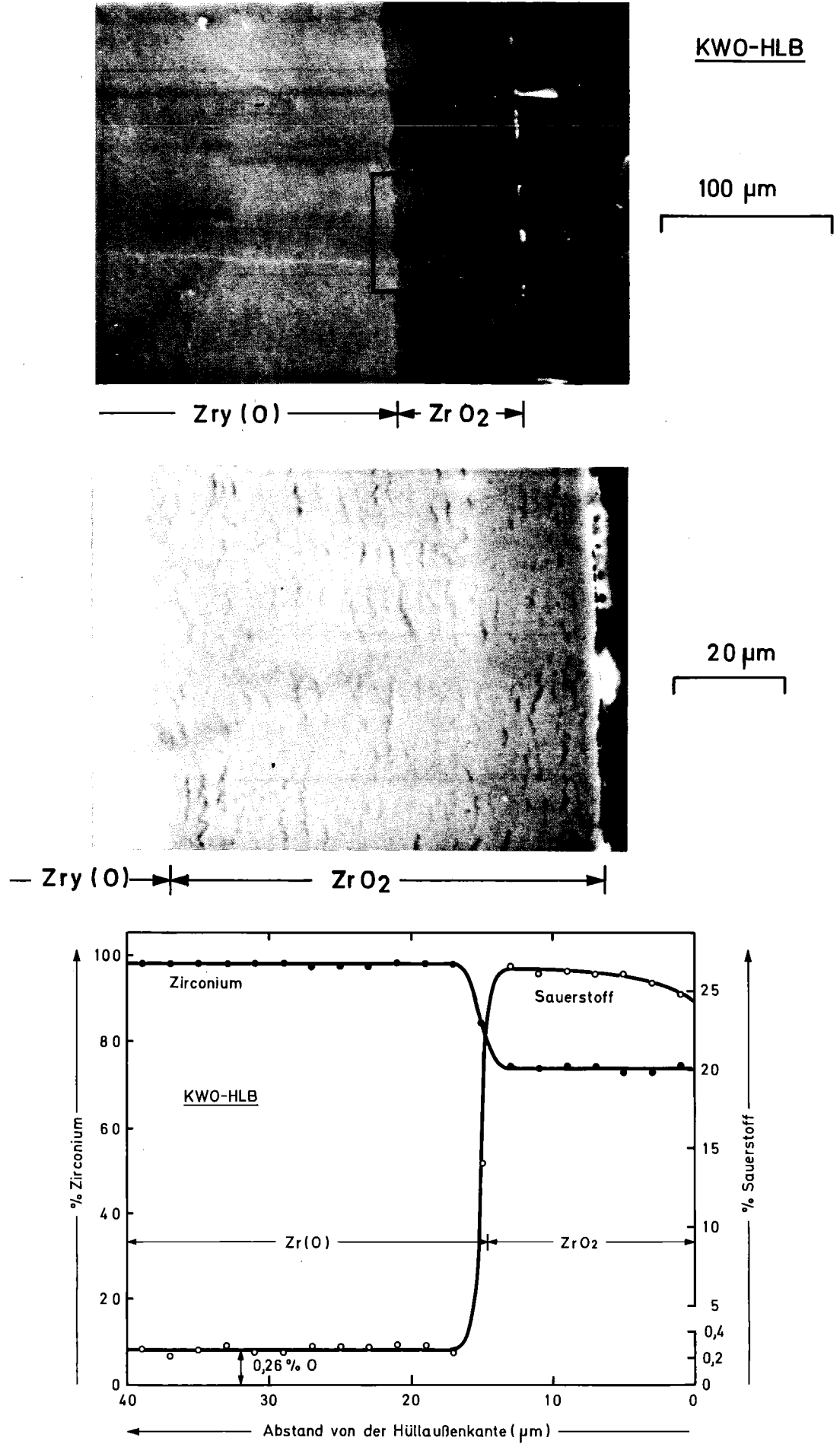


Abb. 14. Rasterelektronenmikroskopisches Gefügebild des oxidierten Hüllaußenbereichs (oben) und Ausschnitts (Mitte) sowie Konzentrationsprofile des Zirconiums und Sauerstoffs durch Punktanalyse als Funktion des Abstands von der Hüllaußenkante; Position s. Abb. 1

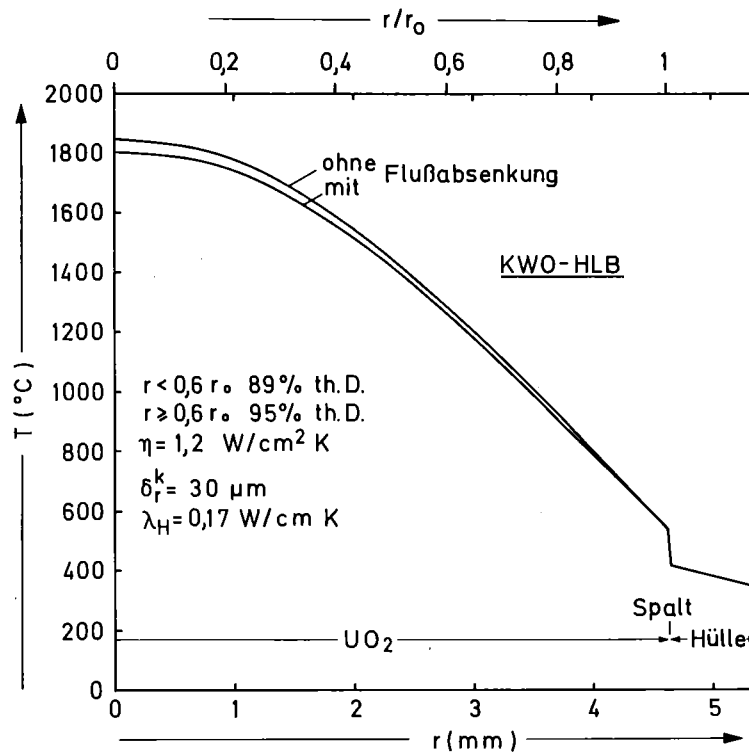


Abb. 15. Radialer Temperaturverlauf im Brennstab ohne und mit Berücksichtigung der Flußabsenkung

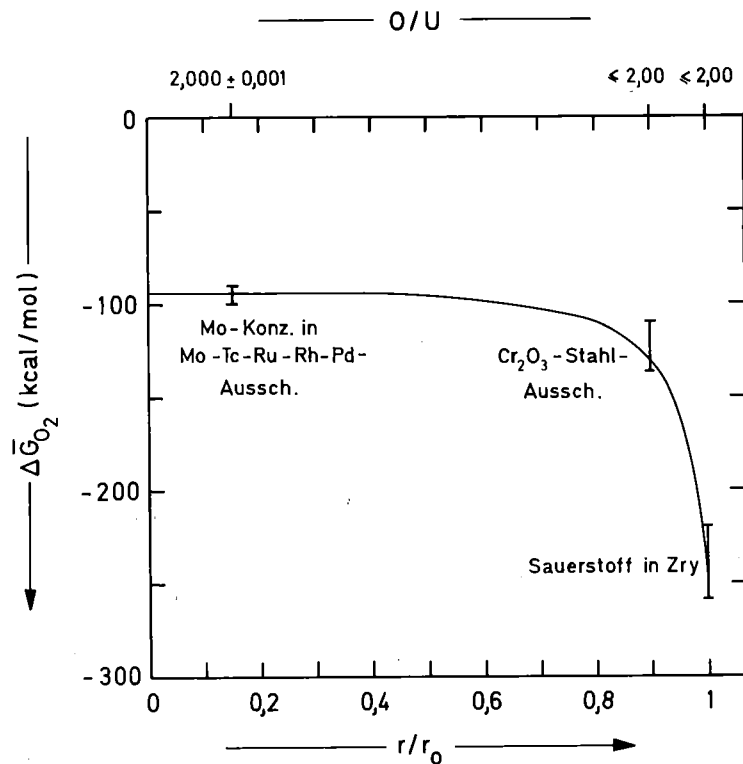


Abb. 16. Chemisches Potential des Sauerstoffs im Brennstoff bei Bestrahlungsende in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius, berechnet aus dem Oxidationszustand von Spaltprodukten, Verunreinigungen und der Hülle. Am oberen Bildrand ist die entsprechende Stöchiometrie in O/U-Werten angegeben.