

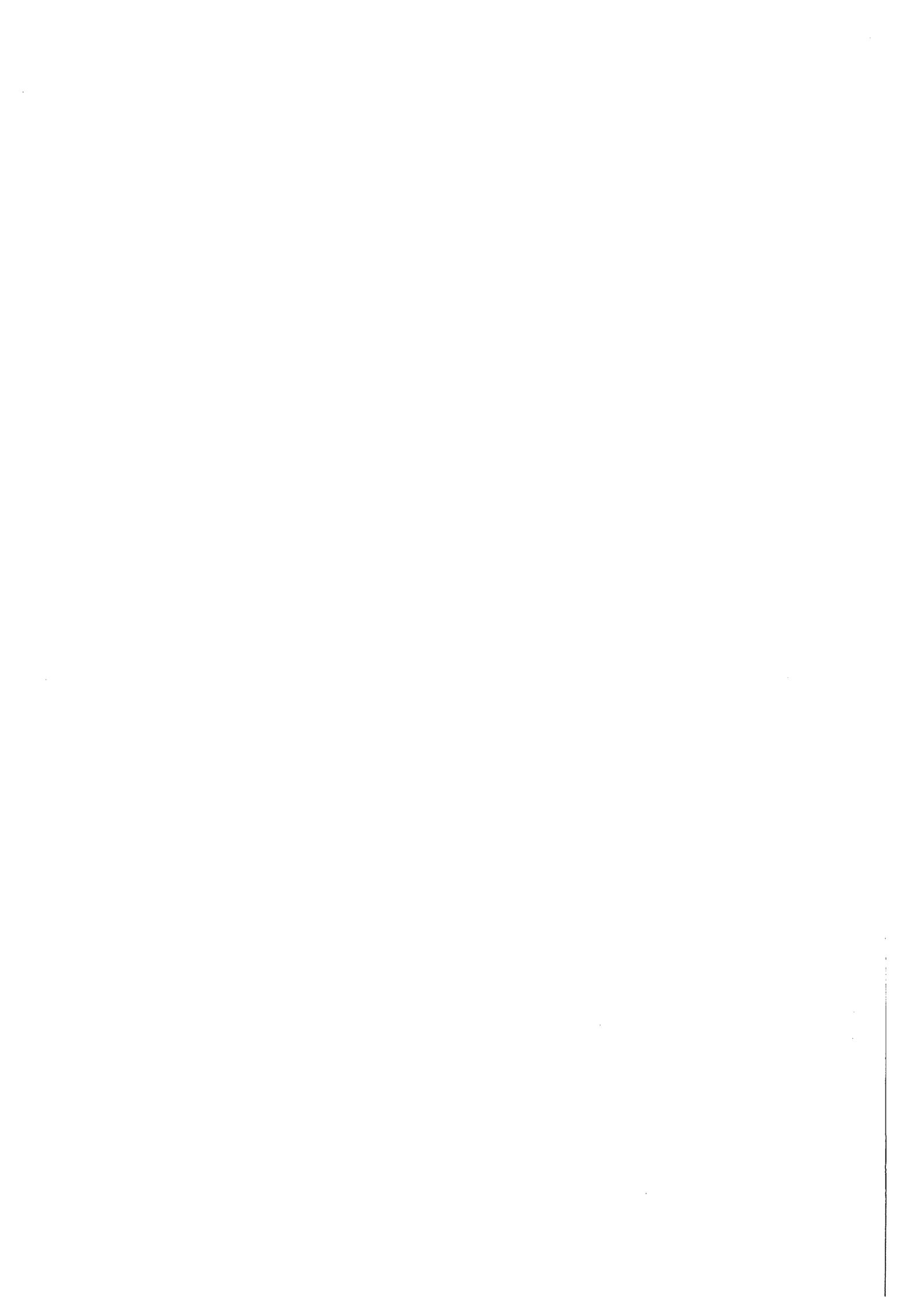
KfK 3394  
April 1983

# **Brennstoff- und Spaltproduktverhalten in Mischoxid-Brennstäben unter transienten Bedingungen**

**Nachuntersuchung des  
Sandia-Bestrahlungsexperiments FD-1**

H. Kleykamp  
Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

KfK 3394

Brennstoff- und Spaltproduktverhalten in Mischoxid-Brennstäben  
unter transienten Bedingungen.

Nachuntersuchung des Sandia-Bestrahlungsexperiments FD-1

H. Kleykamp

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

### Zusammenfassung

Aus den amerikanischen Bündelbestrahlungsexperimenten PNL-10 und PNL-11 wurden Stababschnitte mit etwa 5% Abbrand im ACPR unter transienten Bedingungen unterschiedlicher Stärke kurzzeitbestrahlt. Der hochdichte Mischoxidbrennstoff mit einer Tablettendichte von 91% th.D. hat eine Ausgangszusammensetzung  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{1,97}$  bei 65% U-235/U-gesamt. Die Plutonium-Konzentration am Zentralkanal der stationär bestrahlten Probe beträgt 28%  $PuO_2$  im Bereich der maximalen Stableistung von 33 kW/m. Die mittlere Xenon-Freisetzungsrates liegt bei 76% des erzeugten Xenons. Dieses und die anderen flüchtigen Spaltprodukte befinden sich in nennenswerter Konzentration nur im Bereich der Brennstoffoberfläche. Der Rückstand des in Salpetersäure aufgelösten Mischoxids liegt im Zehntelprozentbereich, bezogen auf die Masse des Brennstoffs. Drei Probenabschnitte wurden Leistungstransienten unterworfen, deren Stärke durch unterschiedliche Pulsfolgen geregelt wurde. Es trat partielles Brennstoffschmelzen auf. Die kurze Zeit der Temperaturexkursion reichte jedoch für eine Uran-Plutonium-Entmischung nicht aus. Die Xenon-Freisetzung steigt von 76% bis auf 87% des erzeugten Xenons, obwohl das Volumenschwellen Werte bis zu 68% erreicht hatte. Die Jod-Freisetzung reagiert am empfindlichsten auf die Leistungstransienten, gefolgt vom Xenon und dem oxidisch vorliegenden Molybdän und in geringerem Maße dem Barium und Cäsium. Die Abhängigkeit der Konzentration dieser gelösten oder submikroskopisch ausgeschiedenen Spaltprodukte vom Brennstoffradius zeigt, daß Xenon aus geschmolzenem Brennstoff vollständig freigesetzt wird, während geringe Konzentrationen an gelöstem Barium und Cäsium in der Brennstoffschmelze verbleiben. Diese Werte werden quantitativ angegeben.

Fuel and Fission Product Behaviour in Mixed Oxide Pins under Transient Conditions. PIE of the Sandia Irradiation Experiment FD-1

Summary

Pin sections of the subassemblies PNL-10 and PNL-11 irradiated in the EBR-II up to 5% burnup were exposed in the ACPR to transient irradiations of different severities. The initial composition of the high dense (91% th.d.) mixed oxide fuel was  $U_{0.75}Pu_{0.25}O_{1.97}$  with 65% U-235 of total uranium. The plutonium concentration at the central void of the pre-transient sample was 28%  $PuO_2$  in the position of 33 kW/m maximum linear heat rating. The fuel radius averaged xenon release gave fractions of 76% of the created xenon. This and further volatile fission products were located in worth mentioning concentrations only in the fuel surface near regions. The residues of the fuel dissolved in nitric acid were in the tenth percent range of the total fuel. Three pin sections have been submitted to power transients of which the severities have been controlled by different time intervals between the pulses. Partial fuel melting occurred. The short-time temperature excursion was not sufficient for uranium-plutonium redistributions. The xenon release increased from 76% up to 87% of the created xenon, though the volume swelling attained values up to 68%. The iodine release was the most sensitive one during the power transients, followed by xenon and oxidized molybdenum, and in lower proportions by barium and cesium. The concentration dependence on the fuel radius of these dissolved or submicroscopically precipitated fission products revealed complete release of xenon from the molten fuel whereas low concentrations of barium and cesium remained in the melt.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Die Bestrahlungsexperimente PNL-10 und PNL-11	1
2. Das Transientenexperiment FD-1	2
3. Brennstoffgefüge	4
4. Uran-Plutonium-Umverteilung	4
5. O/M-Verhältnis des Brennstoffs	5
6. Freisetzung der Spaltedelgase	6
7. Verhalten der im Brennstoff gelösten oder submikroskopisch ausgeschiedenen Spaltprodukte	7
8. Zusammensetzung der Phasen im Spalt	9
9. Lösungsrückstände	9
10. Folgerungen	10
Abbildungen	13

Im amerikanischen Transientenexperiment FD-1 der Sandia Laboratories wurden Brennstababschnitte aus stationär vorbestrahlten Mischoxidbrennstäben im Annular Core Pulse Reactor (ACPR) unter sehr schnellen Leistungsänderungen kurzzeitbestrahlt. Das Ziel dieser "fuel disruption" Experimente (FD) ist es, das chemische, mechanische und thermische Verhalten von SBR-Mischoxidbrennstäben unter transienten Bedingungen zu verstehen und die Bedeutung verschiedener Versagensphänomene, wie Schwellen und Dispersion des Brennstoffs sowie Spaltproduktfreisetzung, bei einem Kühlmittelverlust zu erkennen und die Folgen abzuschätzen.

Die Nachuntersuchungen dieses Experiments wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Um den chemischen Zustand der unter transienten Bedingungen bestrahlten Brennstababschnitte jedoch beurteilen zu können, war es notwendig, zunächst einen ähnlichen, stationär bestrahlten Vergleichsabschnitt zu analysieren. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden die chemischen Eigenschaften des stationär bestrahlten Brennstoffs untersucht. Der Vergleichsabschnitt wurde dem Stab 12 des Bestrahlungsexperiments PNL-10, die Abschnitte für die Transientenversuche wurden demselben Stab sowie dem Stab 18 des sehr ähnlichen Bestrahlungsexperiments PNL-11 entnommen.

#### 1. Die Bestrahlungsexperimente PNL-10 /1/ und PNL-11 /2/

Das Brennstabbündel des Bestrahlungsexperiments PNL-10 wurde im schnellen Reaktor EBR-II nach mehreren Zwischeninspektionen bis zu einem maximalen Abbrand von 11,4% bestrahlt. Die Bestrahlung des Stabes 12 war bereits im Oktober 1972 mit einem maximalen Abbrand von 5,4% beendet. Aus diesem Stab wurde eine Probe für das Transientenexperiment FD-1 und eine Vergleichsprobe geschnitten. Aus dem Stab 18 des Bestrahlungsexperiments PNL-11 wurden zwei Proben für die Transientenversuche entnommen. Die Brennstoff-, Brennstab- und Bestrahlungsdaten des stationär bestrahlten Stabes 12 aus dem Bestrahlungsexperiment PNL-10 sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Brennstoff-, Brennstab- und Bestrahlungsdaten für den Stab 12 aus dem Bestrahlungsexperiment PNL-10 /1/.

<u>Brennstoffdaten</u>	
Zusammensetzung	25% Pu und 75% U im Metallanteil
Uran-Anreicherung	65% U-235/U-gesamt
Ausgangs-O/M-Verhältnis	1,97
Tablettendurchmesser	4,93 mm
Tablettendichte	(91±1)%
<u>Brennstabdaten</u>	
Diametraler Spalt	150 µm
Schmierdichte	(85±1)%
Hüllmaterial	SS 316, 20% kv
Hüllwanddicke	380 µm
Stabdurchmesser	5,84 mm
<u>Bestrahlungsdaten</u>	
Bestrahlungszeit	Oktober 1970 - Oktober 1972
max. Abbrand	5,4%
max. Stableistung	33 kW/m

## 2. Das Transientenexperiment FD-1

Der ACPR ist ein U-Zr-Hydrid-moderierter Reaktor vom TRIGA-Typ, in dessen Zentrum sich eine trockene Bestrahlungsposition mit 23 cm Durchmesser befindet. Diese kann durch ein vertikales Rohr, das bis zur Wasseroberfläche 7 m oberhalb des Reaktorkerns geführt ist, während des Transientenexperiments unmittelbar beobachtet werden. Im Pulsbetrieb wird eine maximale Leistung von 15 GW bei  $8 \cdot 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>·s erreicht. Die Halbwertsbreite eines Pulses beträgt 4,7 ms. Die Pulse werden durch zusätzliche Polyäthylen-Neutronenmoderatoren unterschiedlicher Dicke und eine spezielle Mechanik der Regelstäbe erzeugt /3/.

Die 6 mm langen Stababschnitte des Transientenexperiments FD-1 (s.Tab.2) wurden an ihren Stirnflächen zwischen UO<sub>2</sub>- und Graphitplatten in der

Tabelle 2: Brennstoff- und Bestrahlungsdaten für die Vergleichsprobe und die Proben des Transientenexperiments FD-1 /4/.

Probenbezeichnung	10-12	9-9	7-7	10-10
Brennstabbündel	PNL-10	PNL-11	PNL-10	PNL-11
Brennstab-Nummer	12	18	12	18
Tabletten-Nummer	30	14	30	30
Brennstoffdichte	92%	91%	92%	91%
Probenlage	Stabmitte	Stabende	Stabmitte	Stabmitte
lokaler Abbrand	5,4%	4,5%	5,4%	4,7%
lokale Stableistung	29 kW/m	34 kW/m	29 kW/m	36 kW/m
Transiente	nein	ja	ja	ja
Transientenexperiment	—	FD-1.4	FD-1.7	FD-1.8
Energieaufnahme	—	1500 J/g	1500 J/g	1500 J/g
Pulsfolge (s)	—	0,91/0,99	0,77/1,01	0,75/0,74
Max. Volumenschwellen	—	37%	55%	68%
Brennstoffzentraltemp.*	—	2890 K	3000 K	3000 K
Brennstoffoberflächen-temp. *	—	2600 K	2600 K	2720 K

\* Berechnete Maximalwerte nach dem 3. Puls

Stapelfolge C -  $UO_2$  -  $(U,Pu)O_2$  -  $UO_2$  - C eingespannt. Die Stärke der Transiente wurde bei gleicher Energieaufnahme von 1500 J/g und je drei gleichen Leistungsimpulsen in jedem Experiment nur durch eine entsprechende Zeitfolge der Pulse geregelt (s. Tabelle 3). Durch diese Maßnahme konnte insbesondere eine Überhitzung der Brennstoffaußenzone infolge Temperaturinversion beherrscht werden. Das Maximum der Schwellgeschwindigkeit lag zwischen dem zweiten und dritten Puls. Bei zu kurzer Pulsfolge dispergierte der Brennstoff (Experiment FD-1.5).

Tabelle 3: Zeit zwischen dem ersten und dritten Leistungsimpuls.

Transientenexperiment	Probenbezeichnung	Zeit $\Delta t$ (s)	Brennstoffverhalten
FD-1.4	9-9	1,90	geschwollen
FD-1.7	7-7	1,78	geschwollen
FD-1.8	10-10	1,49	geschwollen
FD-1.5	—	0,93	dispergiert

Die visuelle Verfolgung des Transientenexperiments FD-1 sowie die thermische Analyse und die des Schwellverhaltens wurden in den Sandia-Laboratories durchgeführt (/4/,s.Tab. 2). Über die Auswertung der detaillierten keramographischen Nachuntersuchung in Karlsruhe wird ein separater Bericht erscheinen. In dieser Arbeit wird über die mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde gewonnenen Ergebnisse sowie über die Bestimmung des gebundenen Spaltgases und die Untersuchungen zur Auflösbarkeit des Brennstoffs berichtet.

### 3. Brennstoffgefüge

Die mittlere Ausgangskorngröße des Brennstoffs in der stationär bestrahlten Probe liegt bei etwa 10  $\mu\text{m}$ . Aus dem Vergleich des Brennstoffgefüges der transient bestrahlten Probenabschnitte (Abb.7, 13 und 19) mit dem des stationär bestrahlten Abschnitts (Abb.1) ergibt sich, daß Brennstoffschmelze während der Transiente entstanden ist, die aus einem höher liegenden Bereich des Brennstoffzentrums in den Zentralkanal des tiefer liegenden Teils des Stababschnitts gelaufen ist (Abb.8), und daß bei der stärksten Transiente der Zentralkanal völlig zugeschwollen ist oder sich durch Brennstoffschmelze zugesetzt hat. Die Brennstoffstruktur im äußeren Bereich erscheint schwammig (Abb.12); dieses Aussehen wird mit einer weitgehenden mechanischen Zerstörung der Brennstoffstruktur erklärt. Die Säulenkristallstruktur im Brennstoffinneren ist in der Probe mit der stärksten Transiente (Abb.19) vollständig verschwunden; diese Erscheinung kann mit einem Brennstoffschmelzen in diesem Bereich gedeutet werden. Die Brennstoffzentraltemperatur in dieser Probe wird mit 3000 K angegeben, sie liegt somit geringfügig über der Solidustemperatur von 2990 K für  $\text{U}_{0,75}\text{Pu}_{0,25}\text{O}_2$  /4/.

### 4. Uran-Plutonium-Umverteilung

Die Plutonium-Konzentration am Zentralkanal der stationär bestrahlten Probe liegt bei 28%  $\text{PuO}_2$  (Abb.2); sie ist aufgrund der höheren Brennstoffdichte und der geringeren Stableistung niedriger als in den Brennstäben des bisherigen PSB-Bestrahlungsprogramms bei gleichem Ausgangs-O/M-Verhältnis des Brennstoffs. Der Wert von 28%  $\text{PuO}_2$  wird in den transienten Proben nicht überschritten (Abb.9, 14 und 20). Daraus ist zu schließen, daß die kurze Zeit der erhöhten Brennstofftemperatur während der Transiente nicht ausreicht, eine Uran/Plutonium-Entmischung durch

bevorzugte Verdampfung einer Brennstoffkomponente oder durch Brennstoffschmelzen zu bewirken.

### 5. O/M-Verhältnis des Brennstoffs

Das lokale O/M-Verhältnis des Brennstoffs bei Abbrandende kann aus der Molybdän-Konzentration in den metallischen und in den keramischen Ausscheidungen berechnet werden. Auch bei alleiniger Kenntnis der Molybdän-Konzentration in den metallischen Ausscheidungen lassen sich durch Vergleich mit den Ergebnissen anderer ausgewerteter Bestrahlungsexperimente Aussagen über das O/M-Verhältnis machen /5/. Der Konzentrationsbereich des

Tabelle 4: Molybdän-Konzentration in den metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen.

Transientenexperiment	Probenbezeichnung	Molybdän-Konzentration	Radiusabhängigkeit des Konz.-Verlaufs	Abb.
(Vergleichsprobe)	10-12	36-42%	fallend	4
FD-1.4	9-9	22-40%	steigend	10
FD-1.7	7-7	25-34%	steigend	16
FD-1.8	10-10	18-37%	steigend	21

Molybdäns in den metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen der untersuchten Proben ist in Tabelle 4 zusammengestellt. Aus dem Werteintervall und der fallenden Konzentration des Molybdäns mit zunehmendem Brennstoffradius in der Vergleichsprobe kann man entnehmen, daß das Ausgangs-O/M-Verhältnis geringfügig unterhalb von 1,97 lag. Die mittlere Konzentration des Molybdäns ist niedriger in den transienten Proben und steigt mit zunehmendem Brennstoffradius an; der Mittelwert sinkt mit der Stärke der Transiente ab. Da eine äußere Sauerstoffquelle für die partielle Oxidation des Molybdäns in den metallischen Ausscheidungen nicht besteht, läßt sich diese Erscheinung nur so erklären, daß bei den sehr hohen Brennstofftemperaturen um 3000 K die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs über dem Mischoxid höher ist als die des  $\text{MoO}_2$  im Gleichgewicht mit der Legierung und somit ohne nennenswerte Änderung des O/M-Verhältnisses des Brennstoffs während der Transiente eine Herausoxidation des Molybdäns aus der Legierung erfolgt ist.

## 6. Freisetzung der Spaltedelgase

Nach Abschluß der rasterelektronenmikroskopischen und mikrobereichsanalytischen Untersuchungen wurden die stationäre und die transienten Proben in 15 ml 14-molarer siedender Salpetersäure aufgelöst (Lösezeit etwa 45 min). Die Menge der entweichenden Spaltedelgase wurde gaschromatographisch bestimmt. Mit Hilfe der Werte für den lokalen Abbrand und die Spaltproduktausbeuten ( $Y_{Xe} = 22$ ,  $Y_{Kr} = 3$ ) läßt sich die Freisetzung der gebundenen Spaltgase berechnen. Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Zur Berechnung der Spaltgasfreisetzung.

Probenbezeichnung	10-12	9-9	7-7	10-10
Transientenexperiment	(Vergleichsprobe)	FD-1.4	FD-1.7	FD-1.8
Brennstoffmasse (g)	0,847	0,235	0,403	0,621
Freiges. Krypton (mm <sup>3</sup> )	29	8	9	11
Freiges. Xenon (mm <sup>3</sup> )	212	43	50	82
Kr-Freisetzungsrate	76%	73%	84%	86%
Xe-Freisetzungsrate	76%	80%	88%	86%
Mittl. Freisetzungsrate <sup>a</sup>	76%	79%	87%	86%
Konz. d. gebundenen Xenons <sup>b</sup>	0,14%	0,10%	0,07%	0,07%

<sup>a</sup> Unter Zugrundelegung eines gewogenen Mittels Xe:Kr = 6:1

<sup>b</sup> Gew.-%, bezogen auf den Brennstoff

Die Ergebnisse zeigen, daß die mittlere Spaltgasfreisetzungsrate im stationär bestrahlten Brennstab unter den gegebenen Bestrahlungsbedingungen (Abbrand, Brennstofftemperatur) 76% der insgesamt erzeugten Spaltgase beträgt. Unter transienten Bedingungen erhöht sich die Spaltgasfreisetzung des vorbestrahlten Brennstoffs auf 79 bzw. 87 bzw. 86%, je nach Stärke der Transiente. Es ist ein qualitativer Zusammenhang zwischen zunehmendem Brennstoffschwellen und steigender Spaltgasfreisetzung erkennbar. Es ist jedoch überraschend, daß trotz der hohen Volumenzunahme von 68% und eines partiellen Schmelzens des Brennstoffs bei der stärksten Transiente noch etwa 14% des erzeugten Spaltgases zurückgehalten werden. Das Spaltgas hat durch einen Druckaufbau während der Transiente zwar zum Brennstoffschwellen beigetragen, es haben sich jedoch nicht ge-

nügend freie Korngrenzen gebildet, die zum Entweichen des Spaltgases hätten führen können.

### 7. Verhalten der im Brennstoff gelösten oder submikroskopisch ausgeschiedenen Spaltprodukte

Das Verhalten der im Brennstoff gelösten oder als Phase im Brennstoffbereich oder im Spalt ausgeschiedenen Spaltprodukte ist während der Leistungstransiente von hoher Bedeutung. Die Spaltprodukte werden je nach ihrem chemischen Zustand und der Höhe der Transiente unterschiedlich stark freigesetzt. Die Konzentration einiger im Brennstoff gelöster oder submikroskopisch ausgeschiedener Spaltprodukte wurde in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius  $r/r_0$  in der stationär bestrahlten Vergleichsprobe und in den Transienten unterworfenen Proben mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde durch Punktanalyse bestimmt und ist in Abb.3, 11, 17, 18 und 22 dargestellt. Die Normierung  $r/r_0$  bezieht sich auf die jeweilige Brennstoffoberfläche mit dem Abstand  $r_0$  vom Brennstoffzentrum, die Richtung der Konzentrationsprofile ist in Abb.1, 7, 13 und 19 angegeben. Aus dem Kurvenverlauf wurde die flächengemittelte Konzentration dieser Spaltprodukte im Brennstoff berechnet. Diese Konzentrationen sind zusammen mit den durch die Spaltproduktausbeute zu erwartenden maximalen (theoretischen) Konzentrationen in Tabelle 6 zusammengestellt.

Aus Tabelle 6 ist erkennbar, daß im Vergleich zur stationär bestrahlten Probe und mit zunehmender Stärke der Transiente die Konzentration aller gemessenen Spaltprodukte abnimmt.

Der überwiegende Anteil des Molybdäns befindet sich zusammen mit Technetium, Ruthenium, Rhodium und Palladium in metallischen Ausscheidungen, deren Menge und Zusammensetzung sich bis auf geringe Anteile Molybdän (s. Abschnitt 5) während der Transiente nicht ändern. Der metallische Anteil des Molybdäns ist in den in Tabelle 6 angegebenen Werten nicht enthalten. Das oxidisch vorliegende Molybdän wird bevorzugt als  $\text{MoO}_3$  freigesetzt. Ein Teil des Zirkoniums, Tellurs, Cäsiums, Bariums, Cers und Neodyms ist im Brennstoff nicht

Tabelle 6: Die nach der Spaltproduktausbeute zu erwartende maximale theoretische Konzentration und die tatsächliche gemessene mittlere Konzentration (in Gew.-%) einiger im Brennstoff gelöster oder submikroskopisch ausgeschiedener Spaltprodukte.

Transientenexperiment	Vergleichsprobe		FD-1.4		FD-1.7		FD-1.8	
Probenbezeichnung lokaler Abbrand	10-12 5,4%		9-9 4,5%		7-7 5,4%		10-10 4,7%	
Spaltprodukt	theor. Konz.	gem. Konz.	theor. Konz.	gem. Konz.	theor. Konz.	gem. Konz.	theor. Konz.	gem. Konz.
Zr	0,44	-	0,36	-	0,44	-	0,38	0,29
Mo	0,44	0,16 <sup>a</sup>	0,37	0,14 <sup>a</sup>	0,44	0,08 <sup>a</sup>	0,39	0,06 <sup>a</sup>
Te	0,08	c	0,06	-	0,08	-	0,07	-
J	0,04	c	0,03	0	0,04	0	0,03	0
Xe	0,58	0,14 <sup>b</sup>	0,48	0,10 <sup>b</sup>	0,58	0,07 <sup>b</sup>	0,50	0,07 <sup>b</sup>
Cs	0,48	c	0,40	c	0,48	0,37	0,42	0,13
Ba	0,19	c	0,16	-	0,19	0,16	0,17	0,23
Ce	0,37	0,37	0,31	-	0,37	0,13	0,32	0,13
Nd	0,52	0,54	0,43	-	0,52	0,34	0,45	0,17

<sup>a</sup> Nur der oxidisch vorliegende Anteil des Molybdäns.

<sup>b</sup> Gaschromatographisch bestimmter Mittelwert.

<sup>c</sup> Der Mittelwert ist höher als der theoretische, was auf größere Ausscheidungen bevorzugt in der Brennstoffaußenzone und im Spalt hinweist, somit ist eine Flächenintegration zu ungenau.

gelöst, sondern liegt als  $Ba_{1-x}(Sr,Cs)_xO$ ,  $Ba_{1-x}(Sr,Cs)_x \cdot (U,Pu,Zr,Mo,Ce,Nd)O_3$  sowie als Tellurid vor; diese Phasen haben einen hohen Dampfdruck. Der in ihnen befindliche Anteil der Spaltprodukte wurde, soweit er lichtoptisch sichtbar war, in der Analyse (Tabelle 6) nicht erfaßt. Aus diesen Gründen ist es nicht angezeigt, außer für das Xenon (s. Abschnitt 6) eine Freisetzungsrates anzugeben.

#### 8. Zusammensetzung der Phasen im Spalt

Bei zahlreichen Nachuntersuchungen bestrahlter Mischoxidbrennstäbe werden im Spalt zwischen dem Brennstoff und der Hülle Reaktionsprodukte beobachtet, deren Analyse auf mehrphasige Ausscheidungen mit einer großen Zahl von Komponenten hinweist. In der Literatur wird berichtet, daß es sich um Cäsiumuranat handelt, was aber nur in seltenen, besonderen Fällen richtig sein kann. In der stationär bestrahlten Vergleichsprobe wurden im Spalt im wesentlichen zwei Phasen beobachtet, die hauptsächlich aus Cäsium-Barium-Oxidtellurid und aus Silberjodid bestehen. Im lichtoptischen Gefügebild (Abb.5) können diese Phasen jedoch nicht unterschieden werden. Die Konzentrationsprofile der Hauptkomponenten der Phasen sind in Abb.6 dargestellt. Die hohe Konzentration des Xenons bis zu 8% ist auffällig, es kann aber nicht als Primärspaltprodukt im  $(U,Pu)O_2$ -Gitter betrachtet werden, sondern muß im Tellurid als Produkt der Zerfallskette  $Te \rightarrow J \rightarrow Xe$  entstanden sein, wie der kongruente Konzentrationsverlauf des Xenons und des Tellurs mit Werten bis zu 54% Te in der Reaktionszone zeigt.

Die hohe Xenon-Konzentration im Spalt kann dafür verantwortlich sein, daß die Hülle vom Brennstoff schon bei der ersten Transiente infolge des starken Druckaufbaus durch das Xenon und die anderen flüchtigen Spaltprodukte abplatzt. In allen drei Transientenversuchen hatte das Brennstoffgerüst die geschmolzene Hülle verloren.

#### 9. Lösungsrückstände

Die aus der Bestimmung der Spaltgasfreisetzung angefallene salpetersaure Brennstofflösung (s. Abschnitt 6) wurde zur Vermeidung von Nachfällungen unmittelbar nach der Abkühlung mit einem Sintermetallfilter mit einer

Porenweite von 1  $\mu\text{m}$  abfiltriert. Der Lösungsrückstand lag im Milligrammbereich, bzw. im Zehntelprozentbereich, bezogen auf den aufgelösten Brennstoff; die Menge war für eine chemische Analyse zu gering.

#### 10. Folgerungen

Mit den vorstehend beschriebenen Ergebnissen liegt zum ersten Mal eine eingehendere Untersuchung über den chemischen Zustand eines amerikanischen Mischoxidbrennstabs mittleren Abbrands einschließlich ergänzender Aussagen zur Auflösbarkeit des Brennstoffs vor. Es liegt daher nahe, diese Ergebnisse mit denen zu vergleichen, die im Rahmen der Brennelemententwicklung für das deutsche Schnellbrüterprogramm gewonnen wurden.

Der amerikanische, durch mechanisches Mischen hergestellte Brennstoff besitzt nach der Bestrahlung eine gute Uran-Plutonium-Homogenität. Die mittlere Korngröße in der unrestrukturierten Brennstoffaußenzone liegt bei etwa 10  $\mu\text{m}$ . In diesem Bereich werden lokale  $\text{PuO}_2$ -Maxima bis zu 32%  $\text{PuO}_2$  beobachtet. Die Plutonium-Anreicherung ist wegen der hohen Brennstoffdichte und niedrigen Stabileistung gering. Aus diesen Gründen ist auch die Spaltgasfreisetzung niedriger als in den Brennstoffen der bisherigen PSB-Bestrahlungsexperimente. Beachtenswert ist - wie auch bei den französischen Brennstoffen - die geringe Menge des Rückstands bei der Auflösung des bestrahlten Brennstoffs in Salpetersäure. Die Menge des Rückstands liegt im Zehntelprozentbereich, bezogen auf die Menge des aufgelösten Brennstoffs.

In den unter transienten Bedingungen bestrahlten Probenabschnitten konnte Brennstoffschmelze eindeutig nachgewiesen werden; an der Brennstoffoberfläche trat jedoch keine Schmelze auf. Die kurze Zeit der Temperaturexkursion reichte für eine Uran-Plutonium-Entmischung nicht aus. Die Xenon-Freisetzung steigt von 76% im stationären Fall bis auf Werte von 87% des erzeugten Xenons an, obwohl das Volumenschwellen des Brennstoffs Werte bis zu 68% erreicht hatte. Das restliche gebundene Xenon stellt somit ein Potential für weiteres Brennstoffschwellen bei noch stärkeren Transienten dar. Die Jod-Freisetzung reagiert am empfindlichsten auf die Leistungstransienten, gefolgt vom Xenon und dem oxidisch vorliegenden Molybdän ( $\text{MoO}_3$ -Verdampfung) und in

geringerem Maße dem Barium und Cäsium. Die relative radiusgemittelte Freisetzung der analysierten Spaltprodukte aus dem Mischoxid-Brennstoff im Sandia-Bestrahlungsexperiment FD-1 ist in Abhängigkeit von der Stärke der Transiente in Abb.23 dargestellt. Dabei ist wegen der Übersichtlichkeit für die Normierung eine Freisetzung  $R = 0\%$  bei der stationären Bestrahlung zugrunde gelegt worden, wenn auch in diesem Fall eine Freisetzung flüchtiger Spaltprodukte aus dem Brennstoff in den Spalt erfolgt ist. Es hat sich ferner gezeigt, daß der radiale Verlauf der Xenon-Konzentration im Mischoxid ein Kriterium für einen geschmolzenen Bereich im Brennstoff darstellt.

#### Dank

Herrn Späte, IMF, wird für die Elektronenstrahl-Mikroanalyse und den Herren Bossert, Fischer, Hellriegel, Schweigel, Wacker, Weih und Weiser, KTB-HZ, für die Probenvorbereitung und die Spaltgasmessungen gedankt.

Literatur

- /1/ J.H.Scott, S.A.Chastain, T.T.Arey, E.D.Jenson, Hanford Engineering Development Laboratory, Report HEDL-TME 74-23 (1974)
- /2/ R.E.Cowley, Hanford Engineering Development Laboratory, Report HEDL-TME 80-21 (1980)
- /3/ L.L.Bonzon, F.M.Morris, F.V.Thome, Sandia Laboratories, Report SLA-73-1017 (1974)
- /4/ G.L.Cano, R.W.Ostensen, M.F.Young, Sandia Laboratories, Report SAND 79-0940 (1979)
- /5/ H.Kleykamp, J.Nucl.Mater. 66 (1977) 292

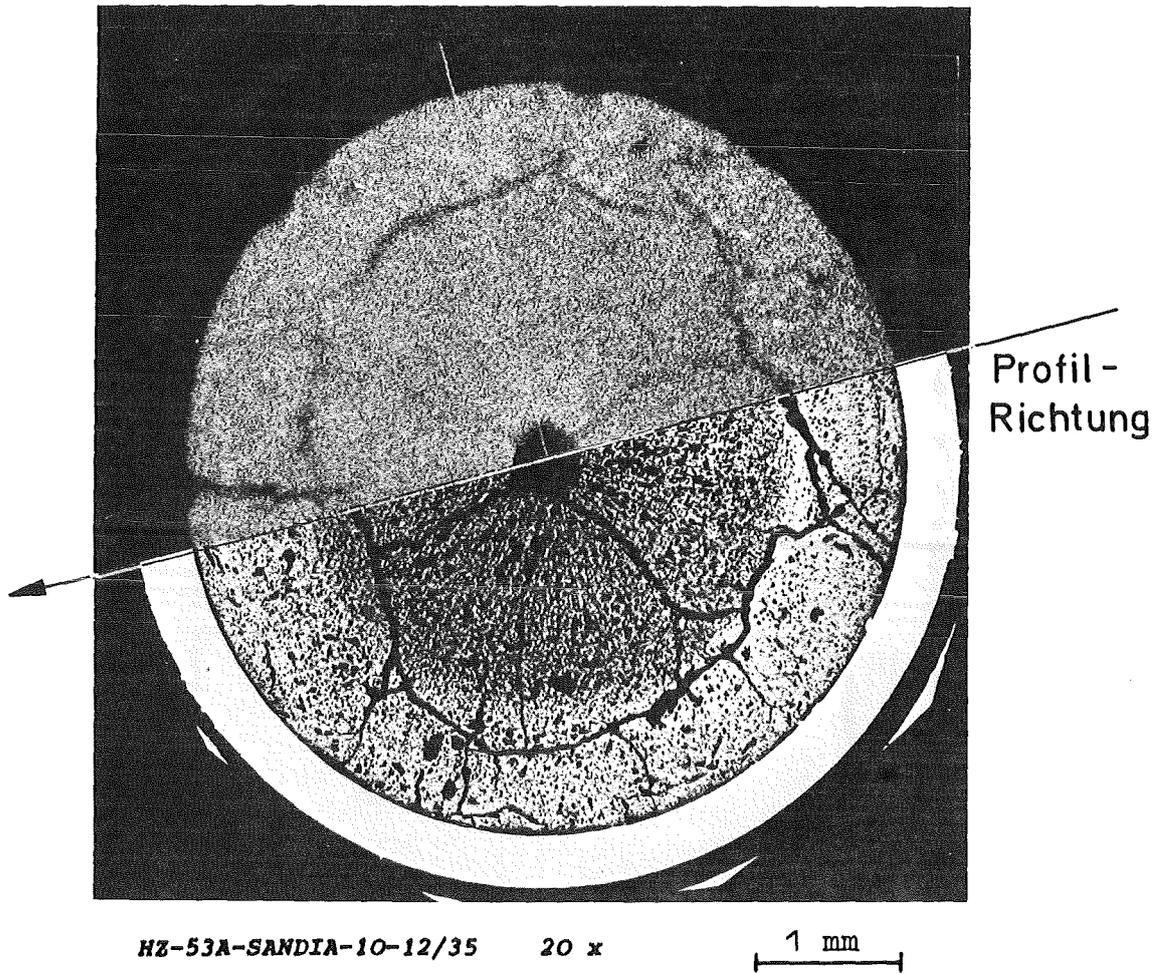


Abb.1: Gefüge und sich ergänzende  $\alpha$ -Autoradiographie eines Querschnitts aus dem stationär bestrahlten Brennstab PNL-10-12.

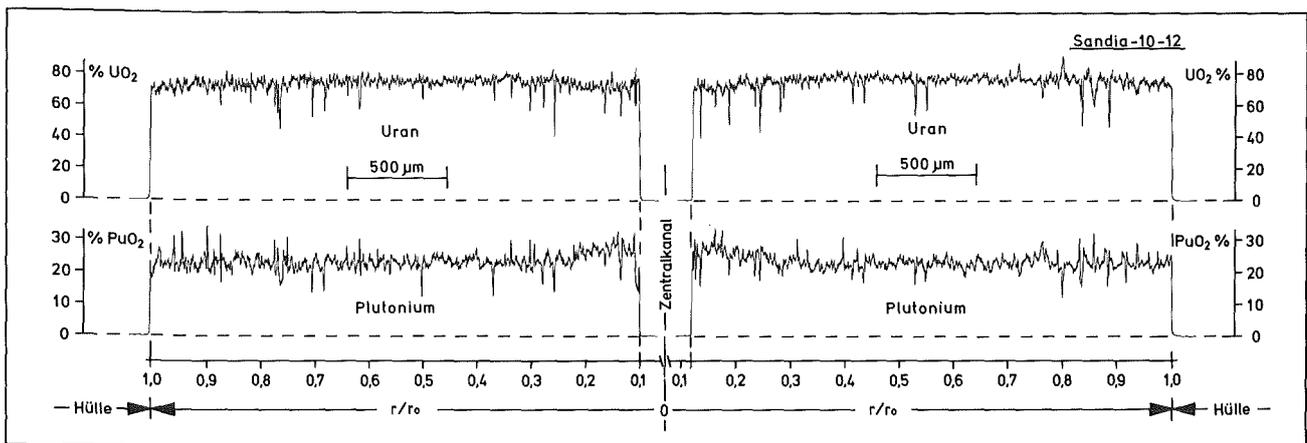
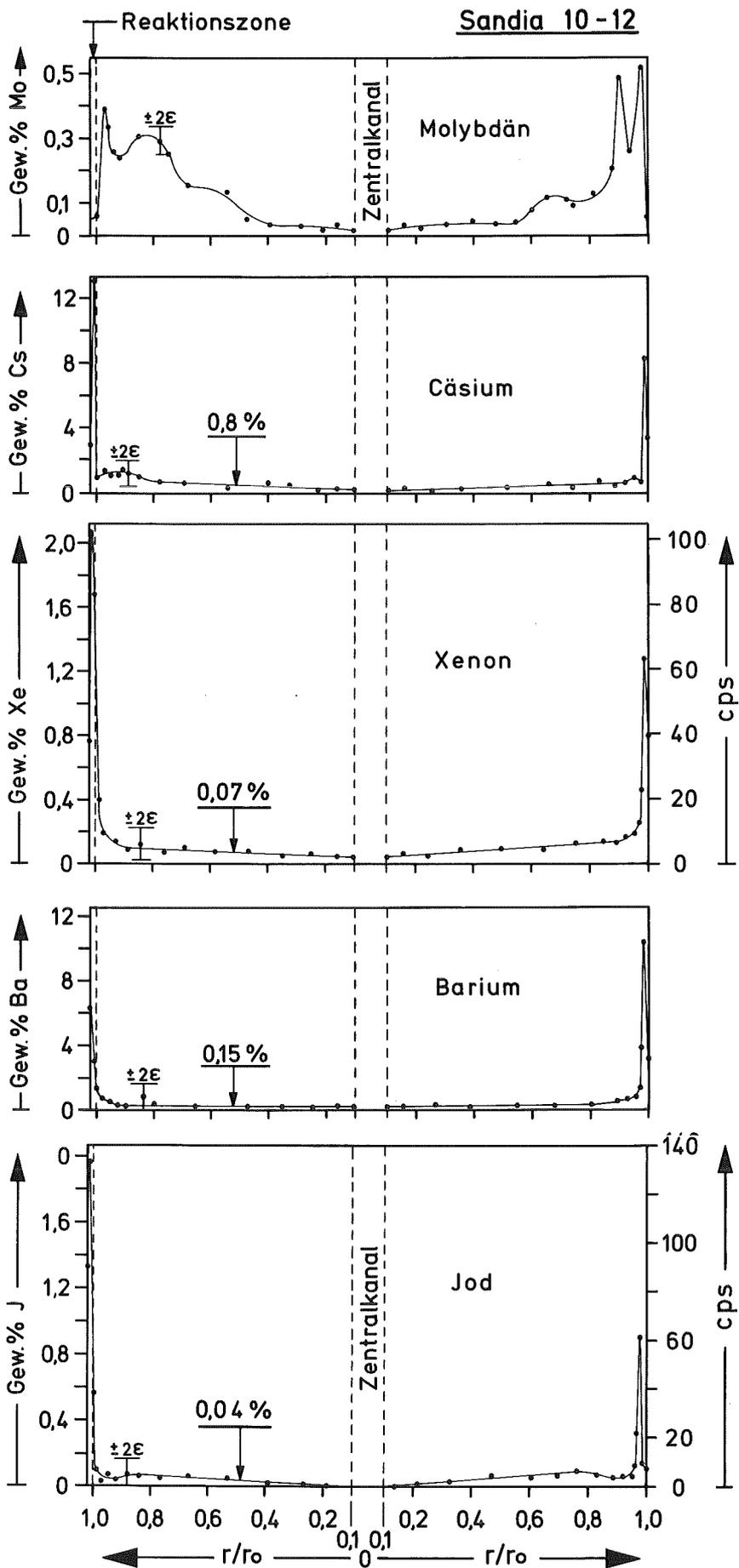


Abb.2: Diametrales Uran- und Plutonium-Profil über dem Brennstab PNL-10-12; die Profilrichtung ist in Abb.1 angegeben.



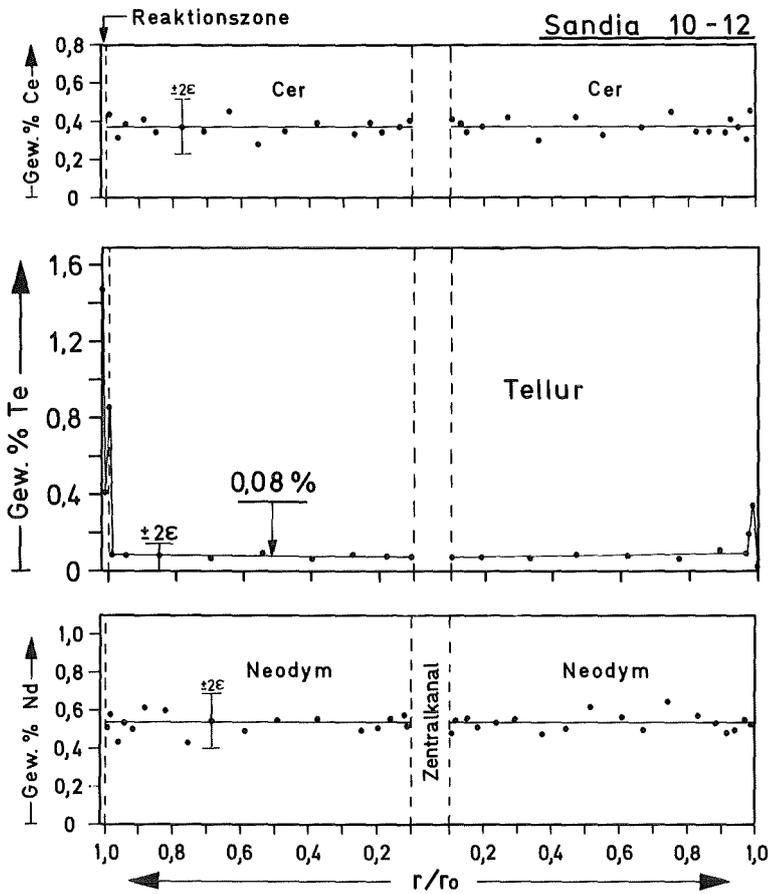


Abb.3: Diametrale Verteilung der im Brennstoff gelösten oder submikroskopisch ausgeschiedenen Spaltprodukte Mo, Cs, Xe, Te, Ba, J, Ce und Nd; man beachte die hohe Spaltproduktkonzentration in der Reaktionszone (PNL-10-12). Die im jeweiligen Cs-, Xe-, Ba-, J- und Te-Profil angegebenen Konzentrationen sind Mittelwerte bei  $r/r_0 = 0,5$ .

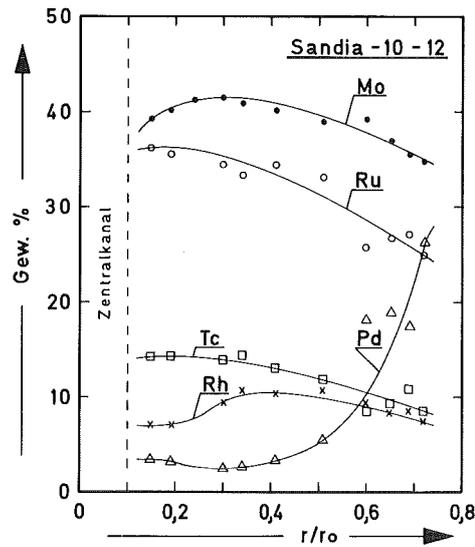
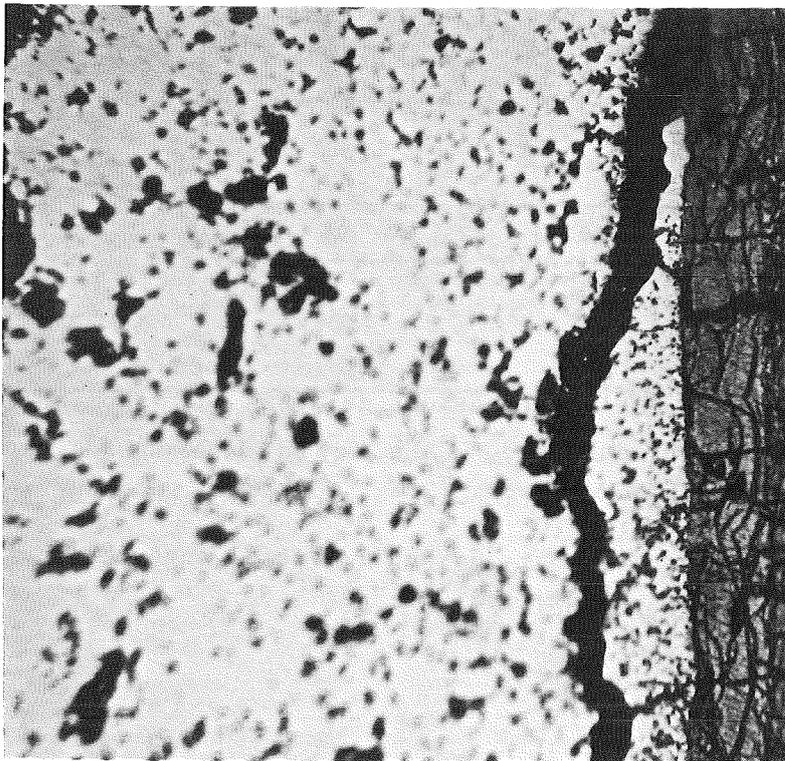


Abb. 4: Zusammensetzung der metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen im Brennstoff in Abhängigkeit vom relativen Radius;  $r_0$  = Brennstoffoberfläche (PNL-10-12).



HZ-53A-SANDIA-10-12/37 500 x

40 μm

Abb. 5: Gefüge der Brennstoffoberfläche mit dunkler Reaktionszone im Spalt über einem Drittel des Tablettenumfangs; Zusammensetzung s. Abb. 6 (PNL-10-12).

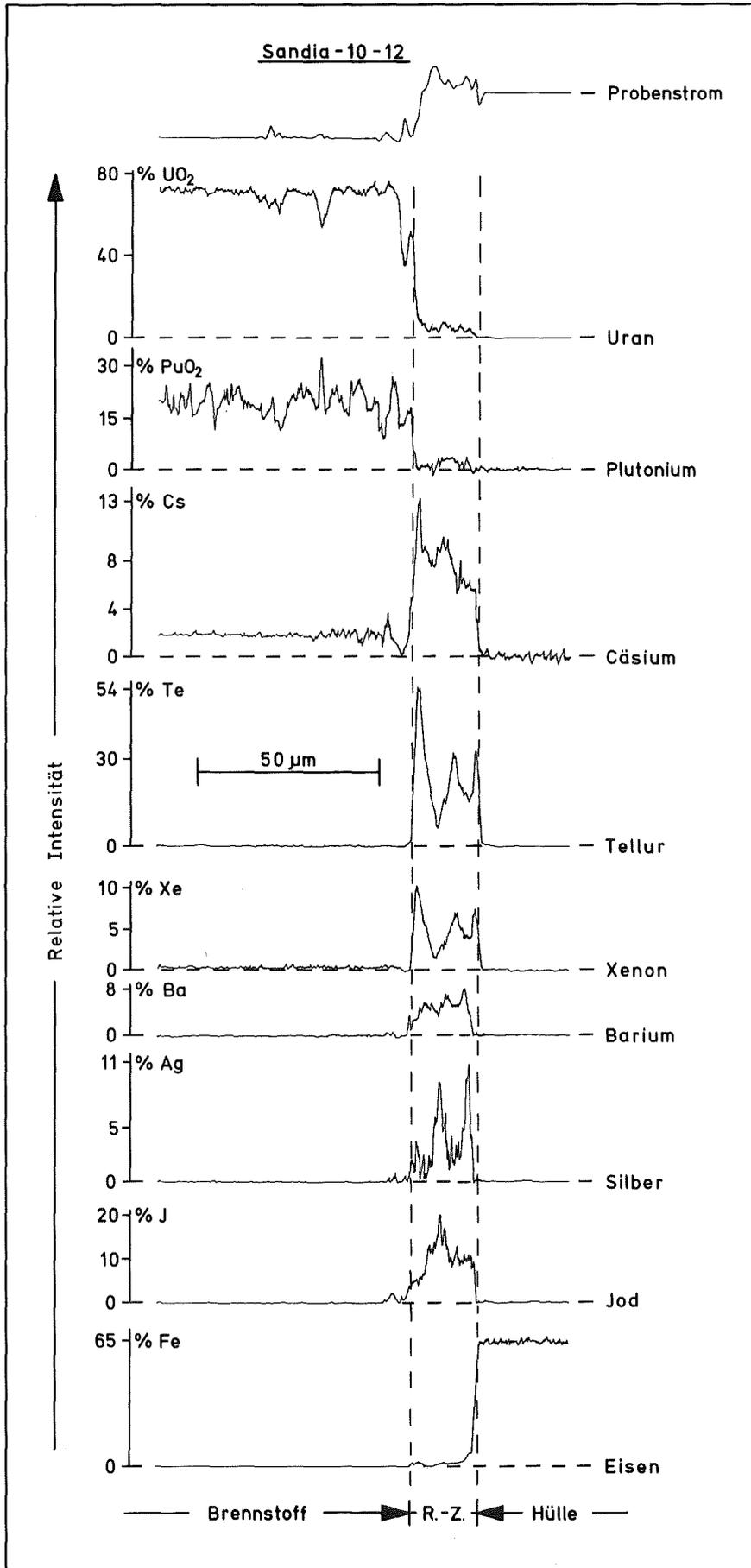
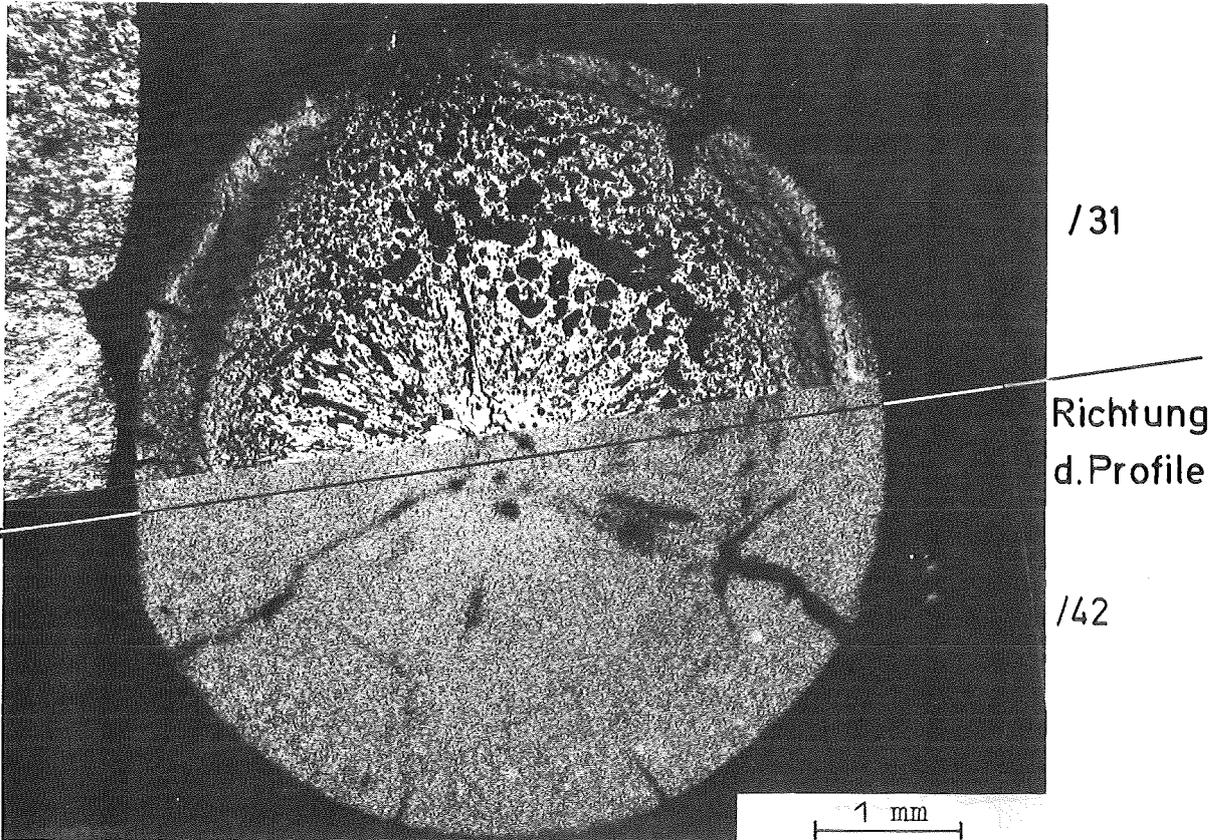
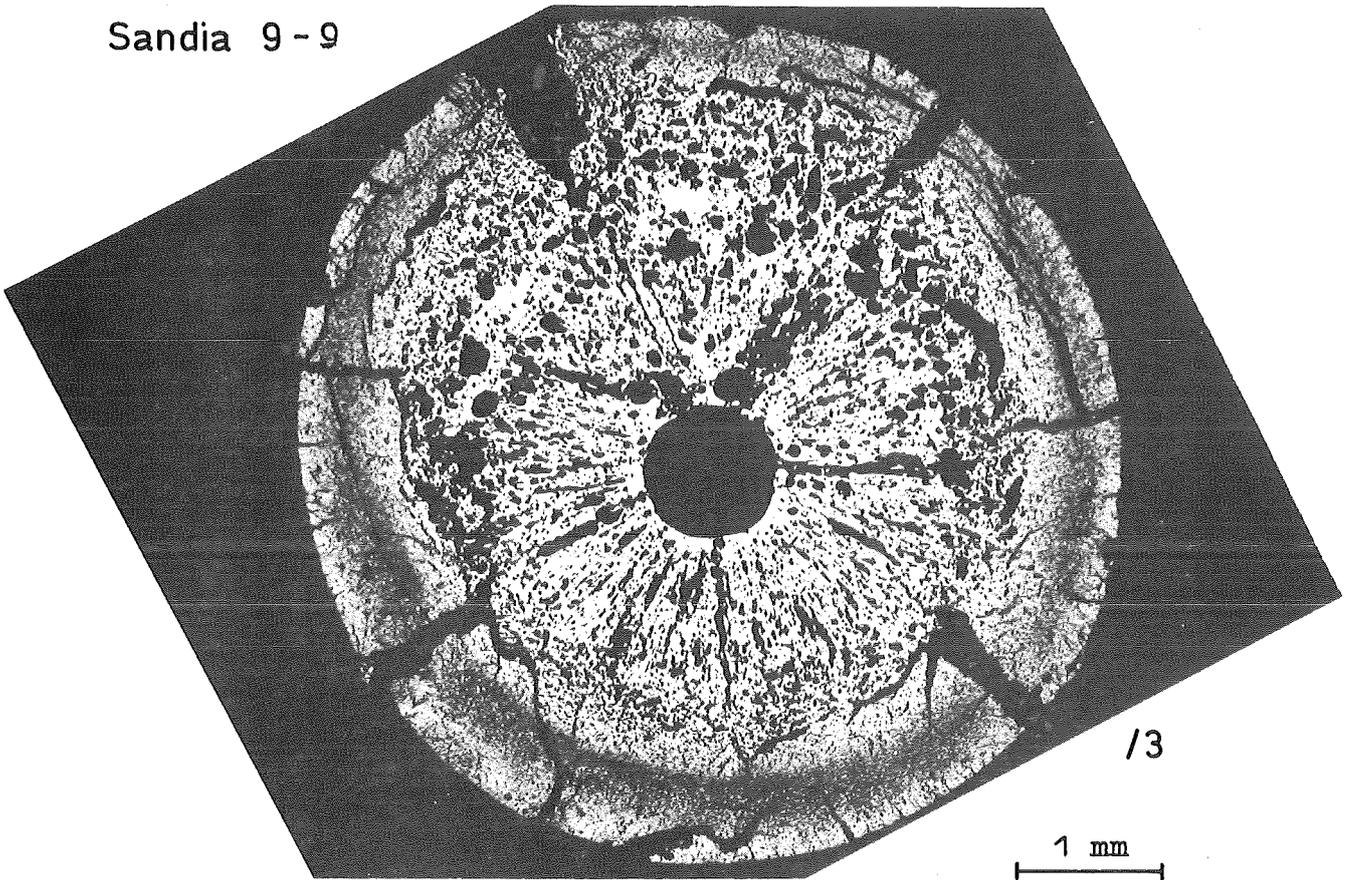


Abb.6: Profile des U, Pu und Fe sowie der hauptsächlich auftretenden Spaltprodukte in der Reaktionszone (R.-Z.) zwischen Brennstoff und Hülle; Phasen: Cs-Ba-Te-Oxid, Ag-Jodid (PNL-10-12).

Sandia 9-9



**Abb.7:** Gefüge und sich ergänzende  $\alpha$ -Autoradiographie (oben: erste Schliffebene; unten: zweite Schliffebene in etwa 5 mm Abstand für die Elektronenstrahl-Mikroanalyse) eines Querschnitts aus dem stationär bestrahlten Brennstab PNL-11-18 nach dem Transientenversuch FD 1.4.

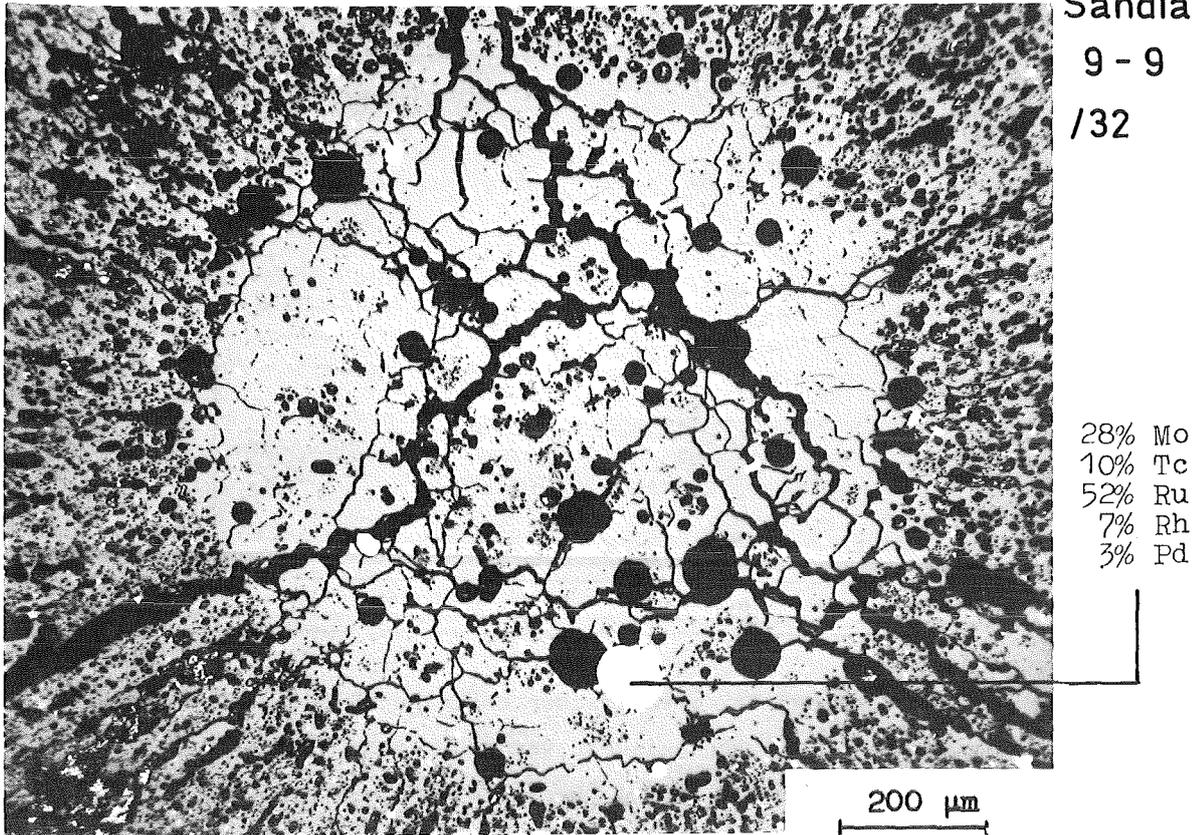


Abb.8: Gefügedetail des mit Brennstoff gefüllten Zentralkanals, PNL-11-18; FD 1.4.

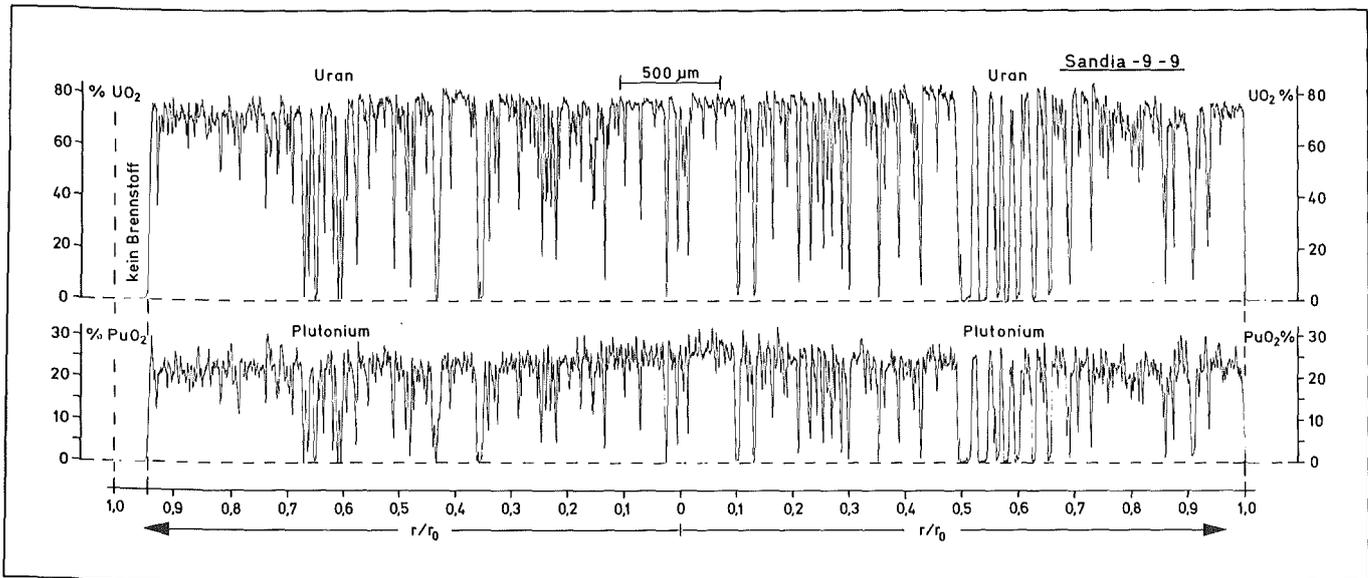


Abb.9: Diametrales Uran- und Plutonium-Profil über dem Brennstab PNL-11-18 nach dem Transientenversuch FD 1.4; die Profilrichtung ist in Abb.7 angegeben.

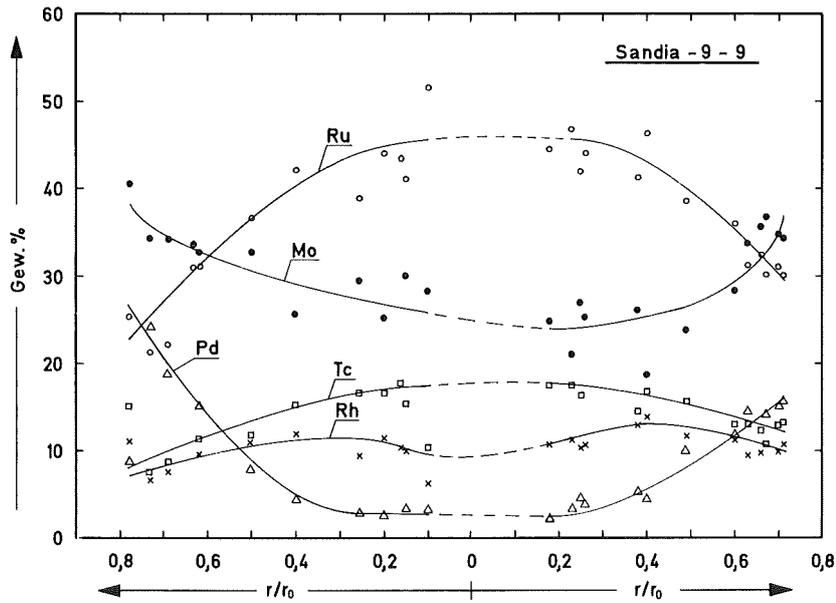


Abb.10: Zusammensetzung der metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen im Brennstoff in Abhängigkeit vom relativen Durchmesser;  $r_0$  = Brennstoffoberfläche; PNL-11-18, FD 1.4.

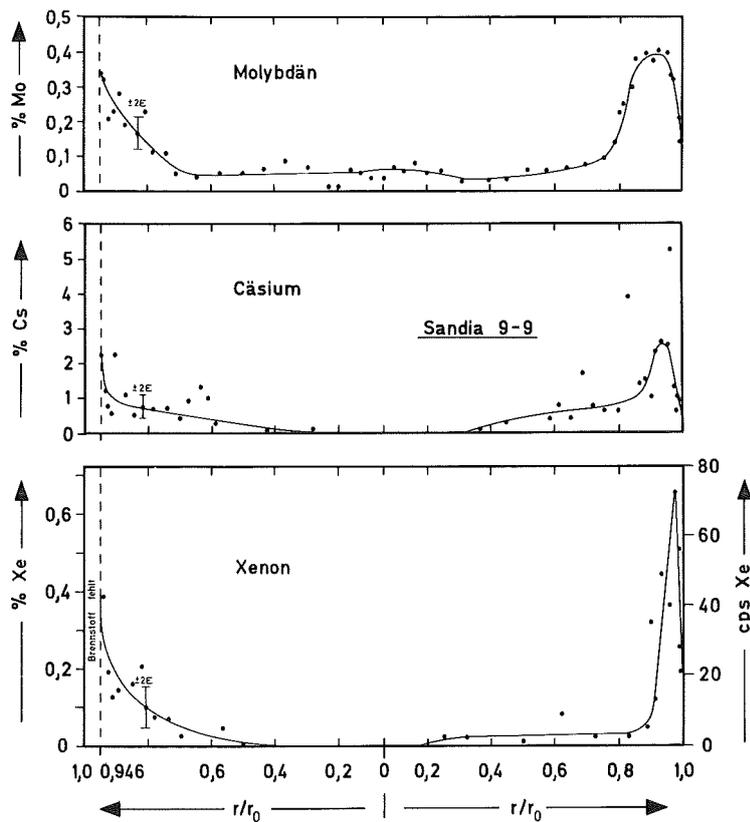


Abb.11: Diametrale Verteilung der im Brennstoff gelösten oder submikroskopisch ausgeschiedenen Spaltprodukte Mo, Cs (in Gew.%) und Xe (in rel. Einheiten cps und in Gew.-%); Jod konnte nicht nachgewiesen werden; PNL-11-18, FD 1.4; die Profilrichtung ist in Abb.7 angegeben.

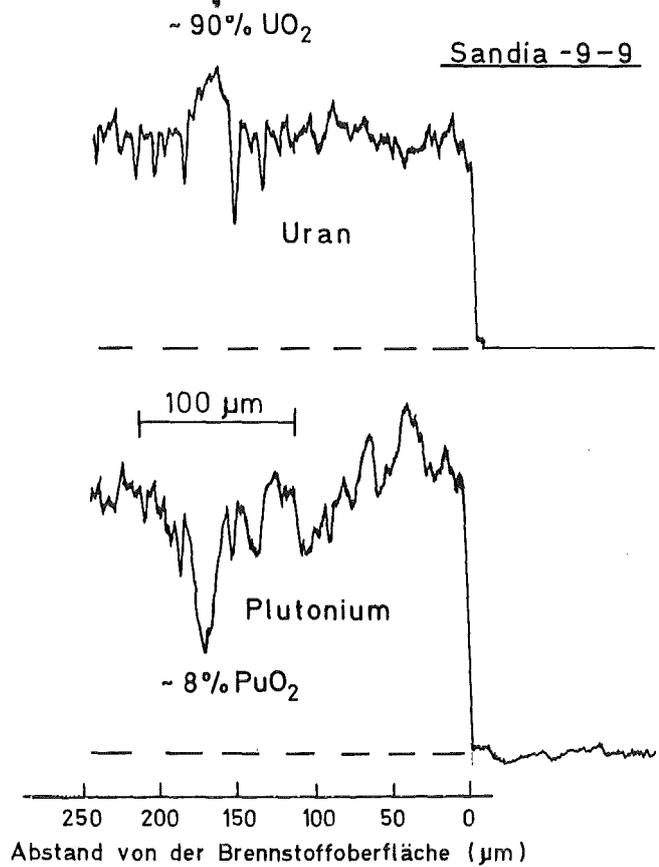
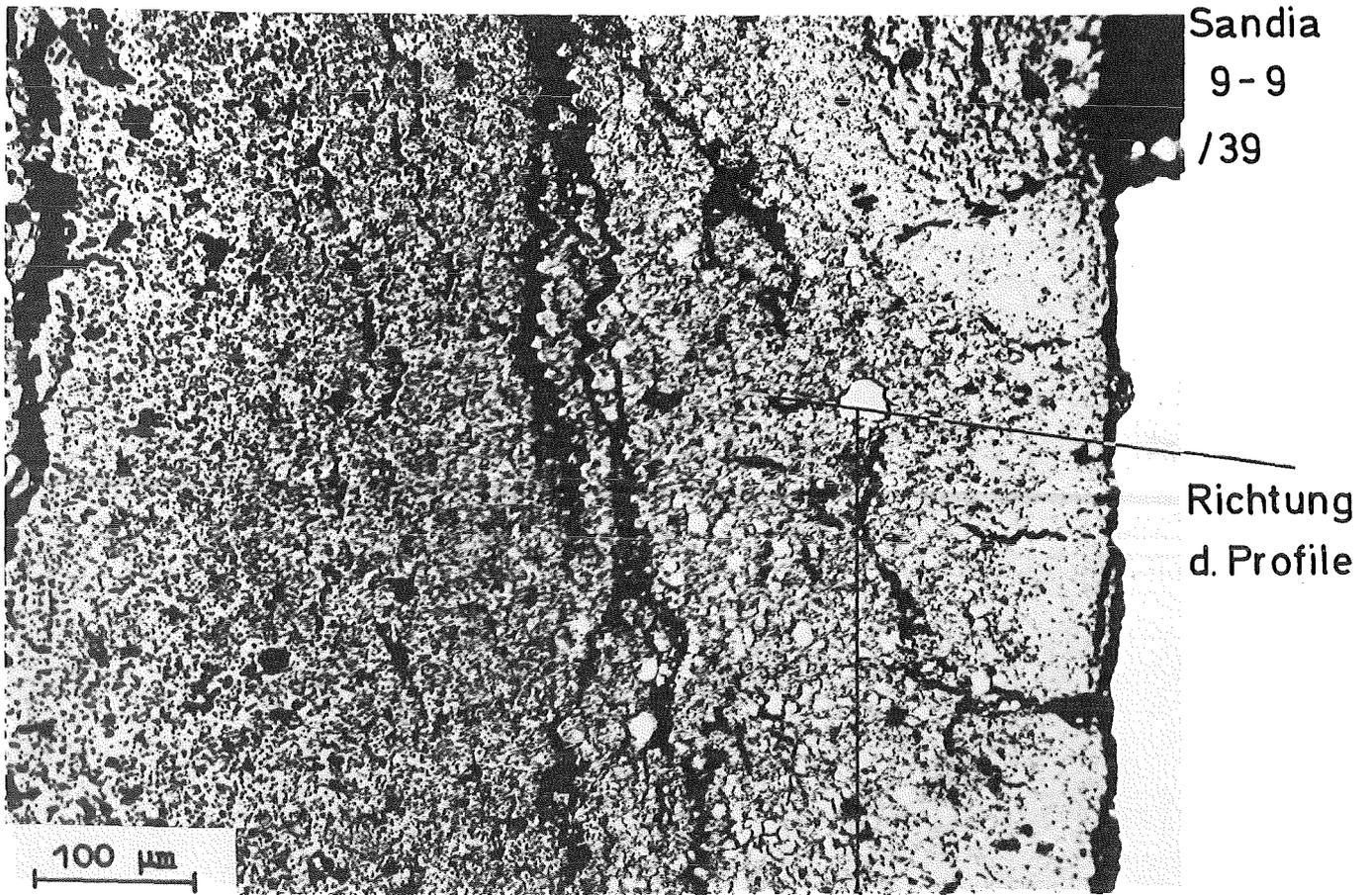


Abb.12: Gefügedetail und Konzentrationsprofile des Urans und Plutoniums im Bereich der Brennstoffoberfläche, rechts: Reste des Hüll- und Strukturmaterials; PNL-11-18, FD 1.4.

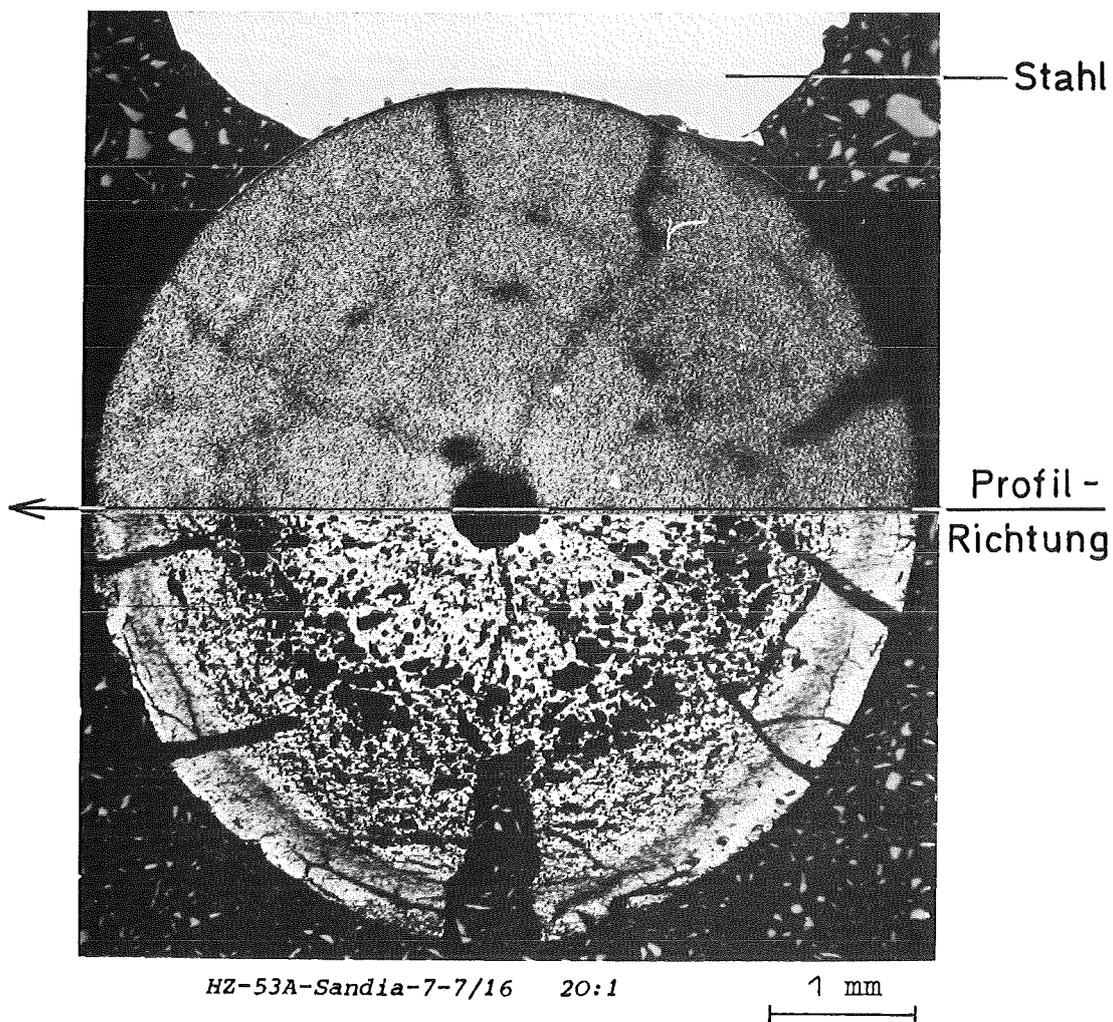


Abb.13: Gefüge und sich ergänzende  $\alpha$ -Autoradiographie eines Querschnitts aus dem stationär bestrahlten Brennstab PNL-10-12 nach dem Transientenversuch FD 1.7.

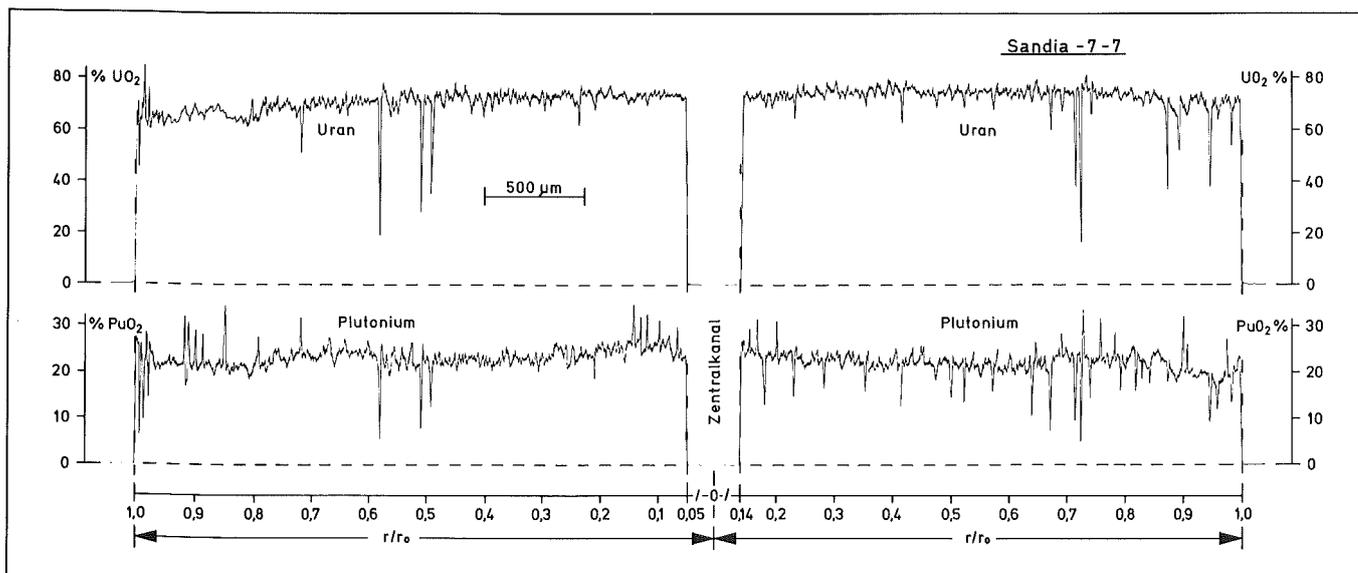
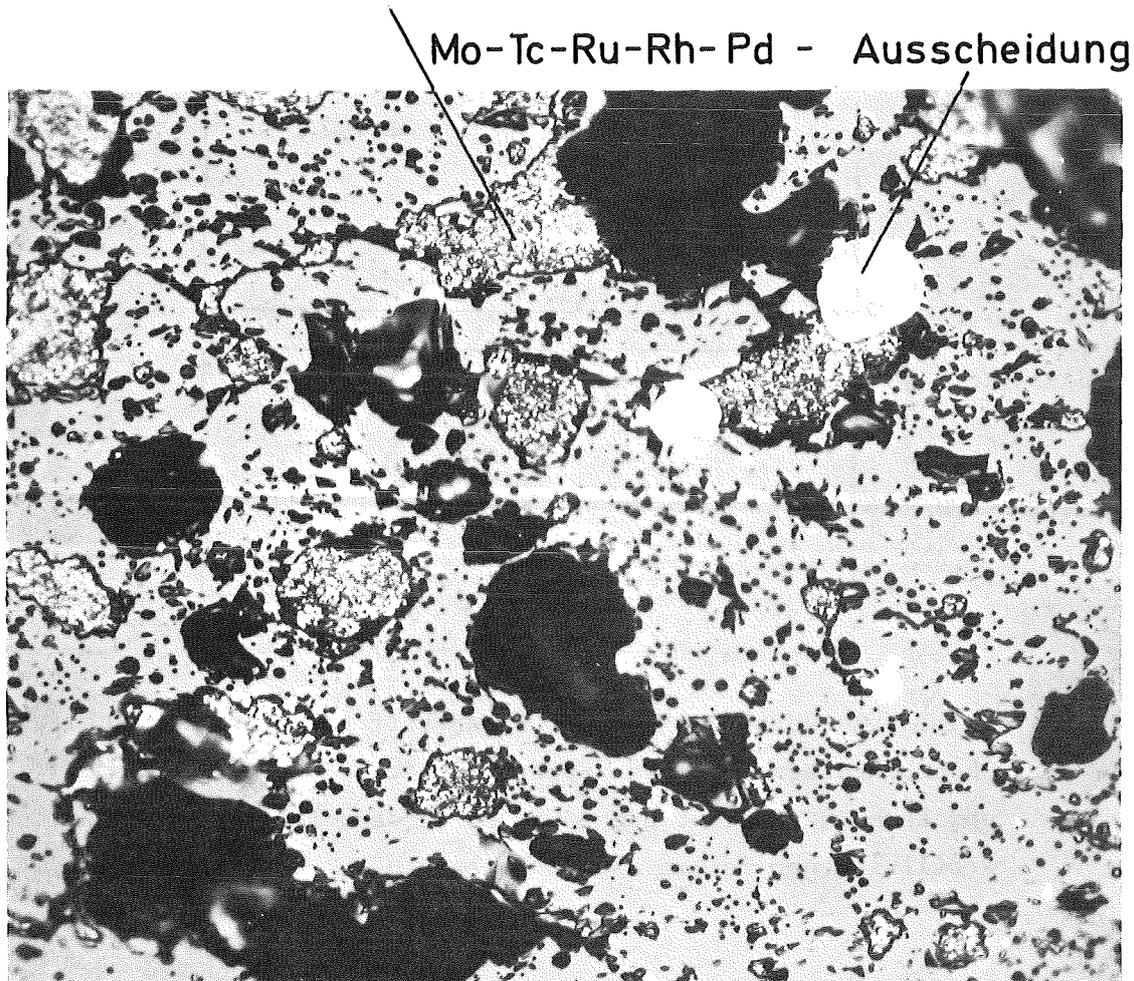


Abb.14: Diametrales Uran- und Plutonium-Profil über dem Brennstab PNL-10-12 nach dem Transientenversuch FD 1.7; die Profilrichtung ist in Abb.13 angegeben.

Einbettmasse: Wood'sches Metall



HZ-53A-Sandia-7-7/21 500:1

Abb.15: Gefügedetail aus der Brennstoffzone; PNL-10-12, FD 1.7.

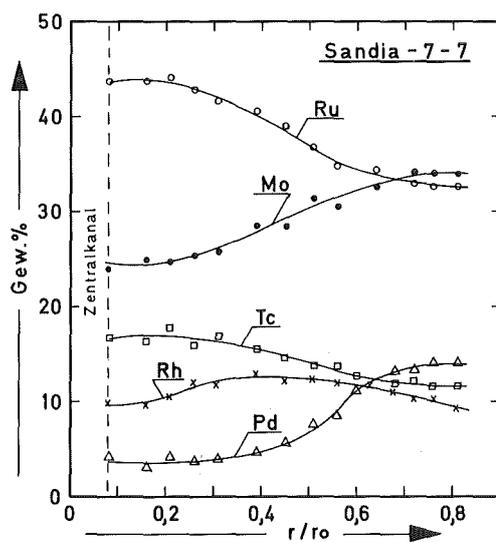


Abb.16: Zusammensetzung der metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen im Brennstoff in Abhängigkeit vom relativen Radius;  $r_0$  = Brennstoffoberfläche; PNL-10-12, FD 1.7.

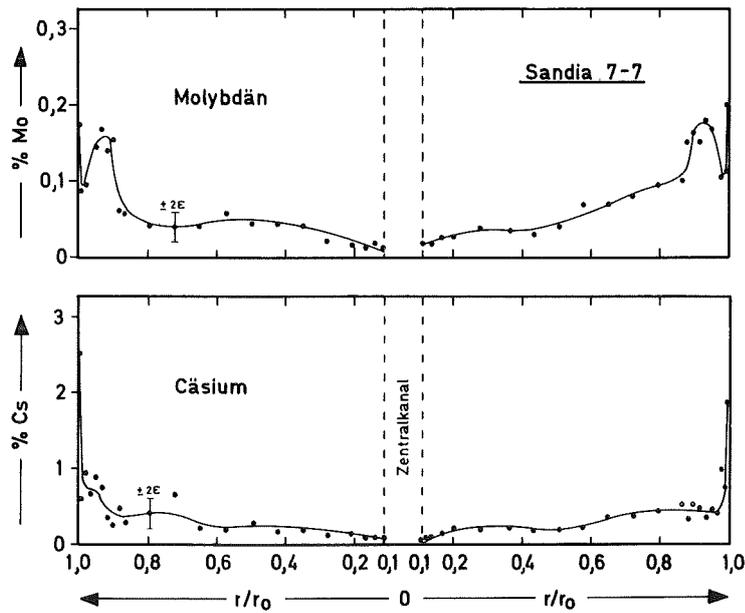


Abb.17: Diametrale Verteilung der im Brennstoff gelösten oder submikroskopisch ausgeschiedenen Spaltprodukte Mo und Cs (in Gew.%); J und Xe konnten nicht nachgewiesen werden; PNL-10-12, FD 1.7; die Profilrichtung ist in Abb.13 angegeben.

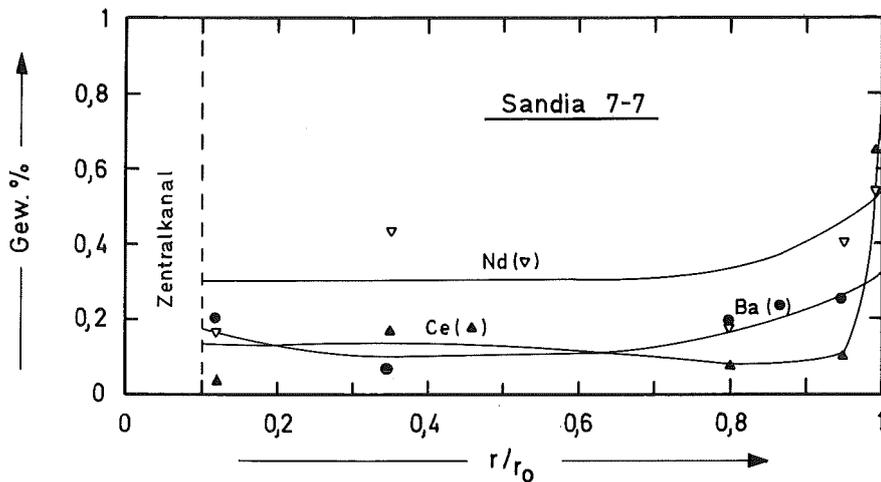


Abb.18: Radiale Verteilung der im Brennstoff gelösten Spaltprodukte Ba, Ce und Nd (in Gew.%); PNL-10-12, FD 1.7; die Profilrichtung ist in Abb.13 angegeben.

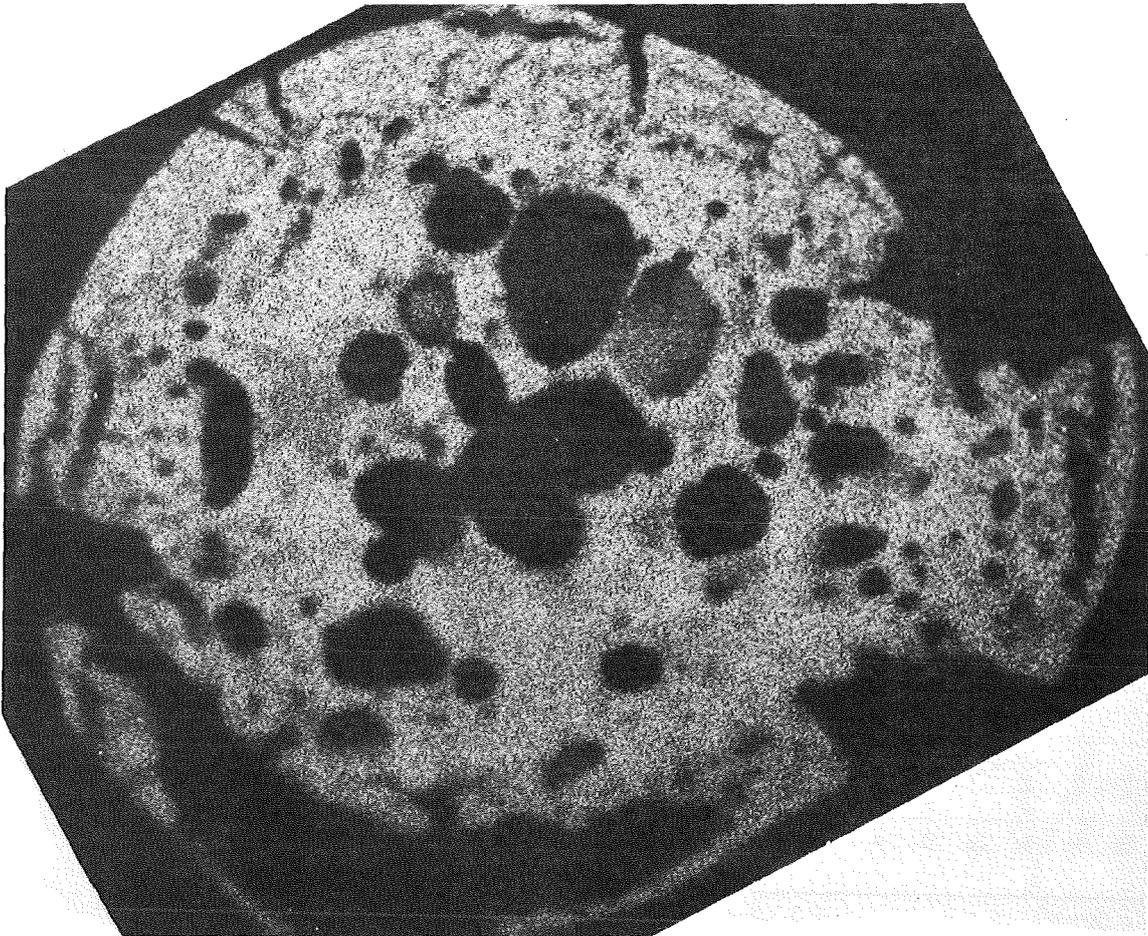
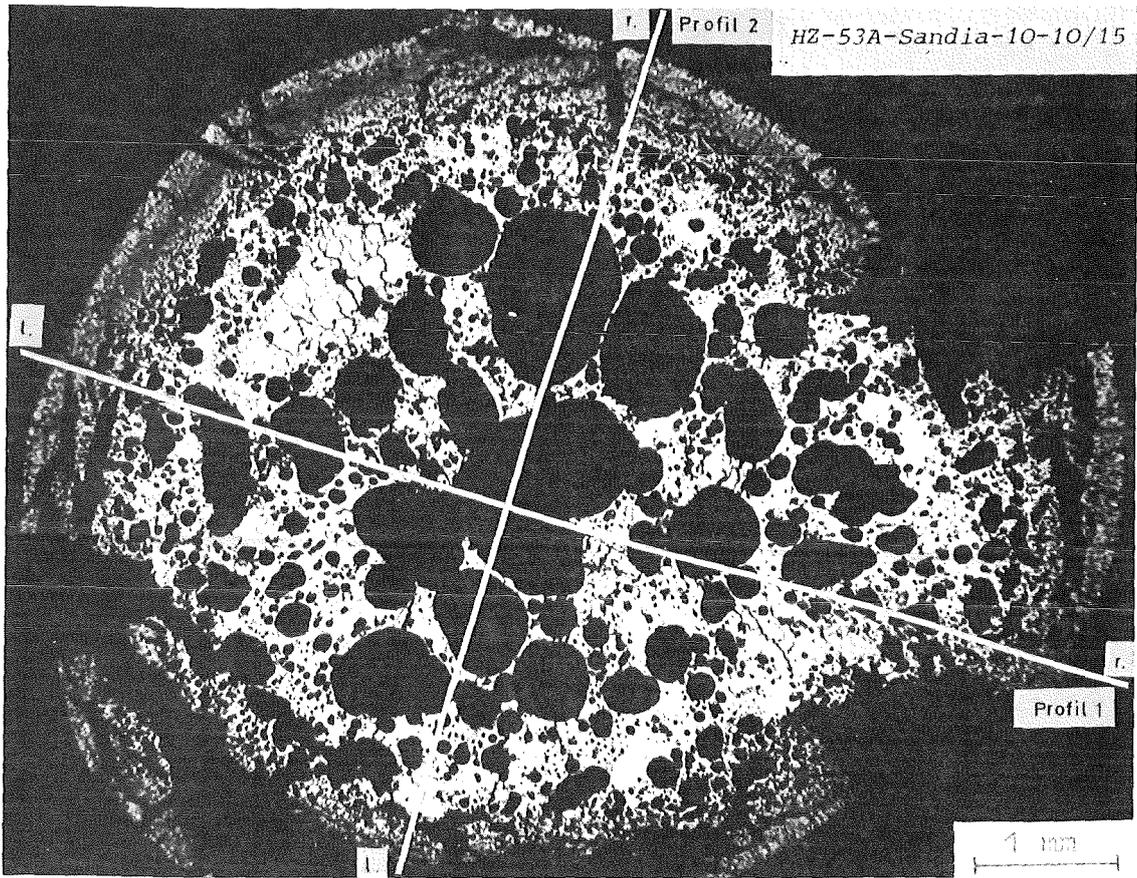


Abb.19: Gefüge (oben) und  $\alpha$ -Autoradiographie eines Querschnitts aus dem stationär bestrahlten Brennstab PNL-11-18 nach dem Transientenversuch FD 1.8.

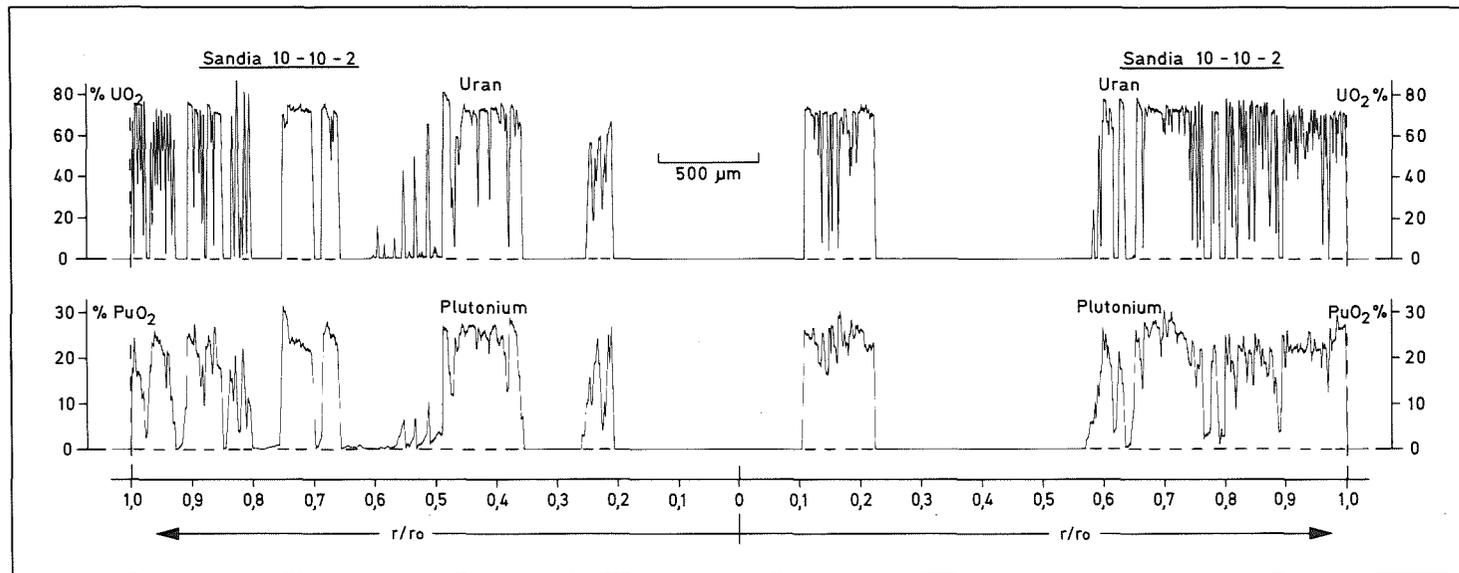
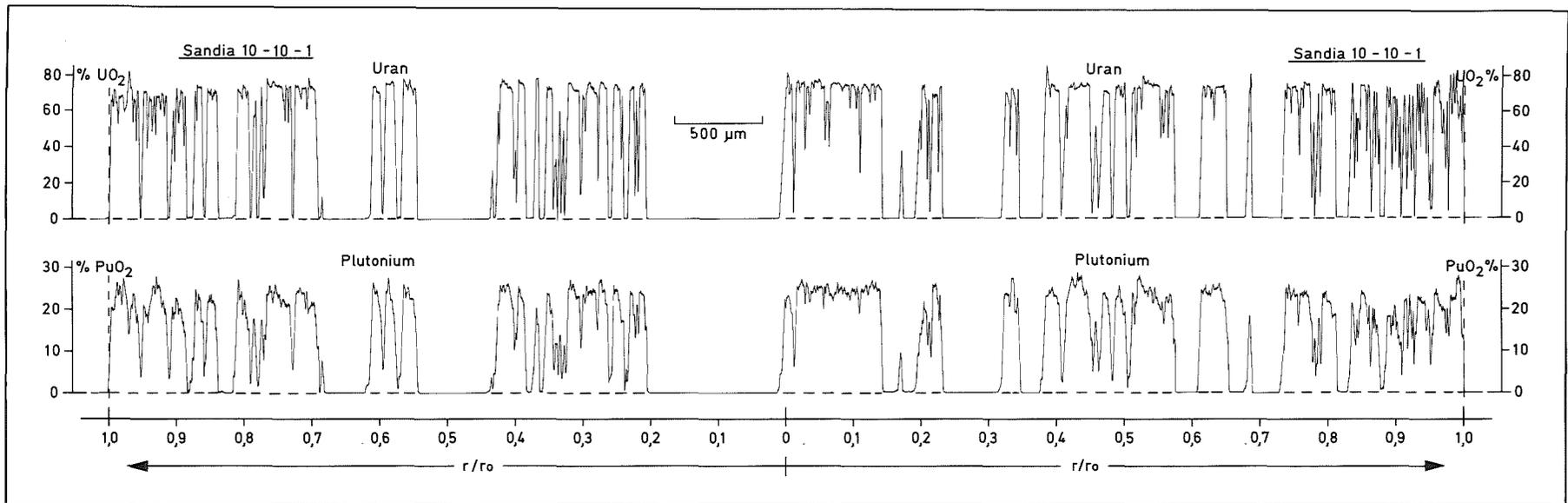


Abb.20: Diametrale Uran- und Plutonium-Profile über dem Brennstab PNL-11-18 nach dem Transientenversuch FD 1.8 in zwei Profilrichtungen 1 und 2; sie sind in Abb.19 angegeben; r. und l. sind die linke bzw. rechte Seite in Abb.20;  $r_0$  ist der relative Brennstoffradius in der jeweiligen Richtung.

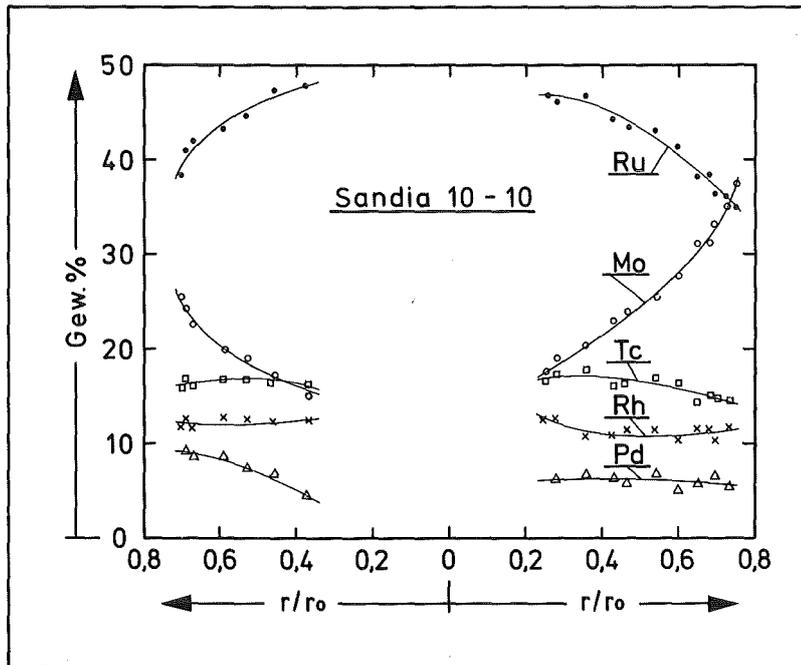


Abb.21: Zusammensetzung der metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen im Brennstoff in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffdurchmesser;  $r_o$  ist der maximale Brennstoffradius in der in Abb.19 mit "1" angegebenen Richtung; PNL-11-18, FD 1.8.

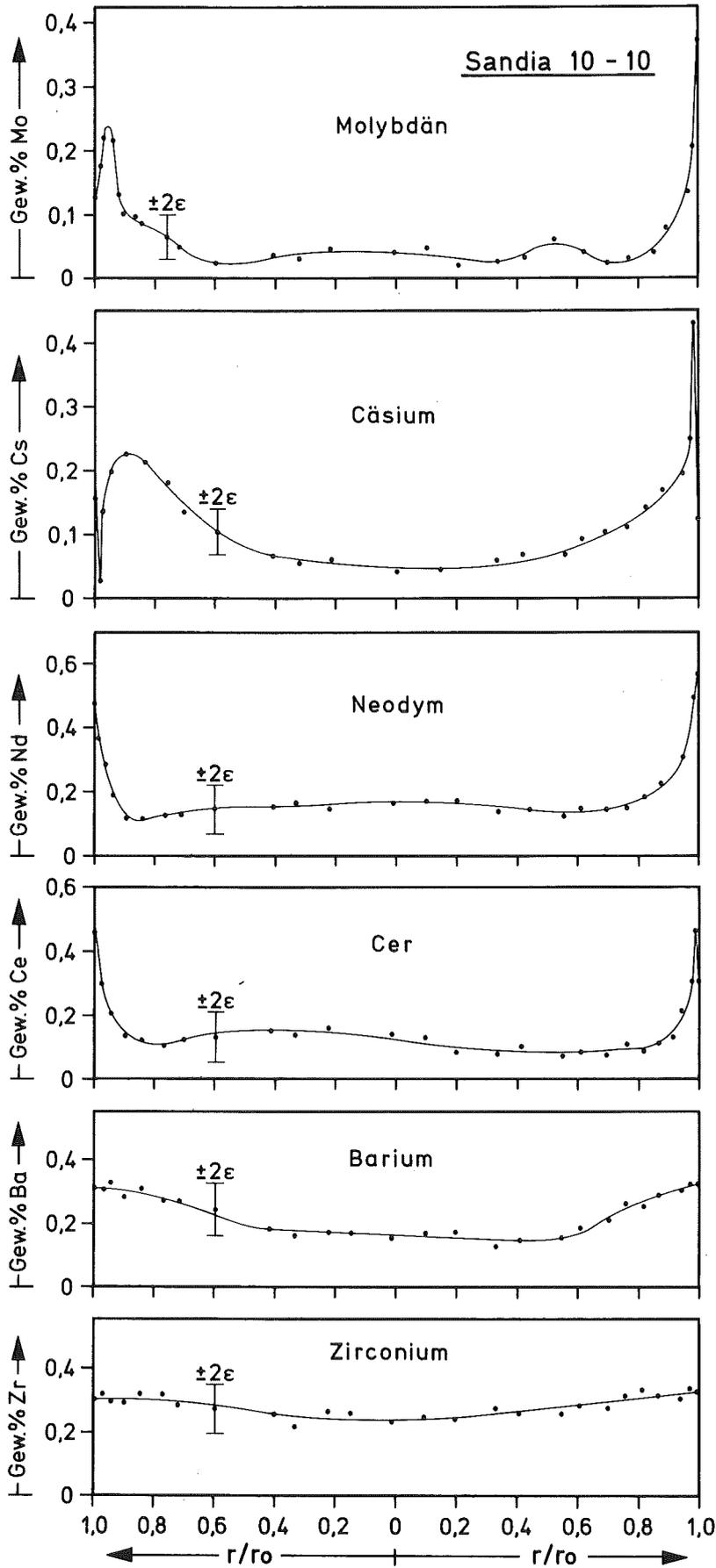


Abb.22: Diametrale Verteilung der im Brennstoff gelösten oder submikroskopisch ausgeschiedenen Spaltprodukte Mo, Cs, Nd, Ce, Ba und Zr; J und Xe konnten nicht nachgewiesen werden;  $r_o$  ist der maximale Brennstoffradius in der in Abb.19 mit "1" angegebenen Richtung; PNL-11-18, FD 1.8.

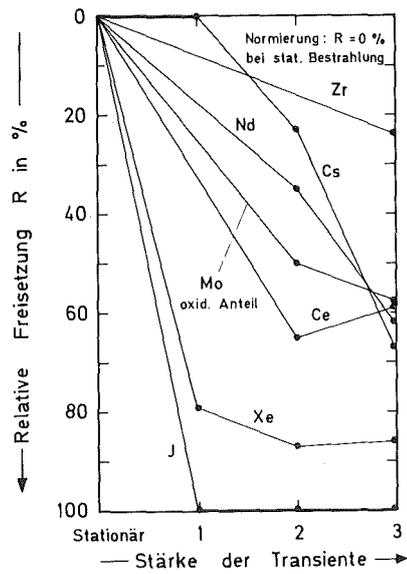


Abb.23: Relative Freisetzung von Spaltprodukten aus dem Mischoxid-Brennstoff im Sandia-Bestrahlungsexperiment FD-1 in Abhängigkeit von der Stärke der Transiente.