

KfK 4430
August 1988

Der chemische Zustand von AUPuC- und OCOM-Mischoxid in verschiedenen Stadien des Brennstoffkreislaufs

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

KfK 4430

DER CHEMISCHE ZUSTAND VON AUPuC- UND OCOM-
MISCHOXID IN VERSCHIEDENEN STADIEN DES
BRENNSTOFFKREISLAUFS

H. Kleykamp

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

An fortgeschrittenen, hoch dichten Uran-Plutonium-Oxidbrennstoffen, die nach dem AUPuC- und dem OCOM-Verfahren in industrieller Fertigung für den Einsatz im SBR und im LWR hergestellt worden sind, werden die Uran/Plutonium-Homogenität und die Sauerstoff/Metall-Verteilung sowie die Brennstoffverunreinigungen durch Röntgenmikroanalyse und Röntgenbeugung untersucht. Die SBR-Brennstoffe sind zunächst im FR2 innerhalb der Versuchsgruppe 7 bei hohen Stableistungen um 50 kW/m bis zu einem Abbrand von 3,8 % bestrahlt worden. Die Fragen zur Brennstoffentmischung (U/Pu- und O/M-Gradientenbildung), zum Spaltproduktverhalten und zur Verträglichkeit des Mischoxids mit der Hülle werden im Rahmen der Brennstabnachuntersuchungen behandelt. Die Uran/Plutonium-Entmischung ist wegen der hohen Brennstoffdichte und des niedrigen O/M-Ausgangsverhältnisses gering. Die Sauerstoff/Metall-Entmischung ist jedoch ausgeprägt und führt zur Bildung einer zweiten sauerstoffärmeren Brennstoffphase am Zentralkanal. Der spaltproduktinduzierte Hüllangriff ist unbedeutend. Die Brennstoffe aus diesem Bestrahlungsexperiment sind in Salpetersäure aufgelöst worden. Die Auflösbarkeit mit einem Rückstand von 0,2 % des Brennstoffs nach 1 % Abbrand ist sehr gut. Der AUPuC-Brennstoff verhält sich gegenüber dem OCOM-Brennstoff wegen des geringeren Mischoxid-Anteils im Rückstand noch günstiger. Der Rückstand besteht zum überwiegenden Teil aus nachgefällten Spaltproduktoxidhydraten.

THE CHEMICAL STATE OF AUPUC AND OCOM MIXED OXIDE AT DIFFERENT STAGES OF THE NUCLEAR FUEL CYCLE

Abstract

Advanced uranium-plutonium oxide fuels of high density that have been manufactured by the ammoniumuranylplutonylcarbonate (AUPuC) and optimized cogrinding (OCOM) processes in industrial scale for irradiations in fast breeder and light water reactors were examined. The uranium-plutonium homogeneity and the oxygen-to-metal distribution as well as the impurities in the fuel pellets were investigated by X-ray microanalysis and X-ray diffraction. The FBR fuels were first irradiated within the experiment series No. 7 of the FR2 reactor at high linear heat ratings about 50 kW/m up to 3.8 % burnup. The problems of the fuel component redistributions (formation of U/Pu and O/M gradients), the fission product behaviour and the fuel-cladding compatibility are clarified within the post-irradiation studies. The uranium-to-plutonium redistribution is small due to the high fuel density and the low initial O/M ratio. There is a strong O/M redistribution yielding a second oxygen poor oxide phase at the central void. The fission product induced cladding attack is insignificant. The fuels of this irradiation experiment were dissolved in nitric acid. The rate of dissolution is excellent; the residues amount to 0.2 % of the fuel after 1 % burnup. The AUPuC oxide is superior to the OCOM oxide due to the lesser amount of the undissolved fuel in the residues. The main fractions of the residues are reprecipitated fission product oxide hydrates.

Vorbemerkung

In dieser Arbeit werden die Untersuchungen zum chemischen Zustand von AUPuC- und OCOM-Mischoxidbrennstoffen für den Einsatz im SBR und LWR zusammenfassend dargestellt, die im Rahmen der Brennstoffherstellung, der Nachbestrahlungsuntersuchungen und der Arbeiten zum Brennstoffkreislauf in den Jahren 1975 bis 1985 im IMF des KfK durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind zum größten Teil bereits in internen Berichten, Beiträgen zu Brennelement- und Brennstoffkreislaufseminaren und in PSB-Halbjahresberichten mitgeteilt worden. Die Arbeiten wurden zeitweilig von der Firma Alkem GmbH durch die Delegation von Herrn W. Beck an das IMF unmittelbar unterstützt. Mein Dank gilt den Herren Bossert, Fischer, Ing. Hellriegel, Weih und Weiser, HVT/HZ, für die Probenpräparation, insbesondere für die Entwicklung von Methoden für die Schliffherstellung von Lösungsrückständen, den Herren Fritzen, Ing. Gottschalg und Späte, IMF, für die Arbeiten an den Röntgenmikrosonden und den Herren Kohnert und Dr. Pejša, HVT/HZ, für die Untersuchungen am Röntgen-diffraktometer.

Inhalt

Zusammenfassung	III
Abstract	III
Vorbemerkung	IV
1. Einleitung	1
2. Uran/Plutonium-Homogenität und Sauerstoff/Metall Verhältnis unbestrahlter AUPuC- und OCOM-Mischoxidtabletten aus der industriellen Fertigung	3
2.1. Untersuchungen an SBR-Brennstoffen für das Bestrahlungsexperiment FR2 - Vg. 7/II	3
2.2. Untersuchungen am SBR-Brennstoff für das Bestrahlungsexperiment Saphir	11
2.3. Spezielle Untersuchungen am SBR-Brennstoff	11
2.4. Untersuchungen an LWR-Brennstoffen für die Kernkraftwerke Obrigheim und Unterweser	16
3. Nachuntersuchungen an Prüflingsquerschnitten aus dem Bestrahlungsexperiment FR2-Vg. 7/II	26
4. Rückstände nach der Auflösung des AUPuC- und OCOM-Brennstoffs aus dem Bestrahlungsexperiment FR2-Vg. 7/II in Salpetersäure	43
5. Schlußfolgerungen	49
Literatur	51

1. Einleitung

Die Auflösbarkeit von unbestrahltem SBR- und LWR-Mischoxidbrennstoff in reiner Salpetersäure ist im wesentlichen von den Herstellungsverfahren des Brennstoffs abhängig. Entscheidende Kriterien für die Auflösbarkeit mechanisch gemischten Brennstoffs sind die Sekundärpartikelgröße des Plutonium-Oxids und der Uran-Oxid/Plutonium-Oxid-Mischkristallanteil. Analysen mit der Röntgenmikrosonde in der Frühphase der SBR-Brennstoffherstellung nach den Standardverfahren durch Sintern von mechanisch gemischtem UO_2 , PuO_2 und Fertigungsrückläufen haben ergeben, daß durch den Sinterprozeß keine Mischkristallbildung erzielt wird [1,2]. Die Ergebnisse der ersten Wiederaufarbeitungsversuche von bestrahlten SBR- und LWR-Mischoxidbrennstoffen haben inzwischen gezeigt, daß der nach den früheren Standardverfahren hergestellte Brennstoff auch bei höherem Abbrand unter Ausschluß von Flußsäure in reiner Salpetersäure nicht zufriedenstellend wiederaufgearbeitet werden kann, da sich das enthaltene Plutonium-Oxid nicht vollständig in dieser Säure löst [3,4,5]. Die Gründe liegen zum einen darin, daß sich nach den Ergebnissen von Untersuchungen an bestrahlten Brennstäben insbesondere im äußeren kalten Brennstoffbereich der Tabletten durch die Bestrahlung kein vollständiger Mischkristall ausbildet, zum anderen darin, daß durch die Uran-Plutonium-Entmischung im radialen Temperaturgradienten insbesondere bei niedrig dichten SBR-Brennstofftabletten am Zentralkanal eine Plutonium-Konzentration aufgebaut wird, die bis zu 50 % relativ über dem Mittelwert liegt. Diese Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal kann man jedoch durch geeignete Wahl des Ausgangs-O/M-Verhältnisses des Brennstoffs minimieren [6,7]. Es ist bekannt, daß Mischoxid mit einer Plutonium-Konzentration größer als 35 %, bezogen auf den Metallanteil, in Salpetersäure nach der Definition, die bei der Wiederaufarbeitung verwendet wird, nicht auflösbar ist.

Die Beobachtung der unvollständigen Mischkristallbildung unter Bestrahlung hatte im Jahre 1977 als Forderung zur Folge, daß der Mischoxidbrennstoff in Zukunft schon vor dem Reaktoreinsatz in Salpetersäure vollständig auflösbar sein muß. Das kurzfristige Ziel einer verbesserten Auflösbarkeit des Brennstoffs konnte aber nur durch ein aufwendiges, vielstufiges Herstellungsverfahren erreicht werden [8,9].

Bei den langfristig zu realisierenden Fertigungsverfahren ist als Randbedingung der chemische Zustand des rezyklierten Plutoniums bei Anlieferung zu beachten.

Wenn dieses als festes Oxid vorliegt, so hat das Überdenken der alten Standard-Verfahren ergeben, daß eine optimierte Co-Mahlung der eingesetzten Oxide (OCOM-Verfahren) zu einer wesentlichen Verbesserung der Uran-Plutonium-Homogenität des Brennstoffs führen müßte. Das vereinfachte Verfahrensschema ist durch die Schritte trockenes Co-Mahlen von UO_2 , PuO_2 und eventuell Ferti-gungsrückläufen mit Mahlhilfsmittel, Aufbaugranulieren, Pressen und Sintern charakterisiert [9,10]. Liegen die Ausgangsmaterialien jedoch als Nitrate vor, so kann das Mischoxid nach einem nassen Verfahren durch Co-Fällung hergestellt werden. Zunächst wird das Plutonium in der Lösung in den sechswertigen Zu-stand übergeführt. Durch Fällung mit Kohlendioxid und Ammoniak wird ein Ammoniumuranylplutonylcarbonat-Mischkristall gebildet. Der Niederschlag wird dann durch Calcinieren zu einem rieselfähigen Mischoxid-Pulver umge-wandelt, das in weiteren Teilschritten verpreßt und gesintert wird. Dieses Ver-fahren wird AUPuC-Verfahren genannt [9,10].

2. Uran/Plutonium-Homogenität und Sauerstoff/Metall-Verhältnis unbestrahlter AUPuC- und OCOM-Mischoxid-tabletten aus der industriellen Fertigung

2.1. Untersuchungen an SBR-Brennstoffen für das Bestrahlungsexperiment FR2 - Vg. 7/II

An die SBR-Mischoxidbrennstoffe werden seit 1977 erhöhte Anforderungen gestellt, die sich auf eine höhere Dichte, eine gleichmäßigere Homogenität und auf eine bessere Auflösbarkeit in Salpetersäure beziehen. Hierzu wurden von der Firma Alkem neue Herstellungsmethoden entwickelt, die als AUPuC-Verfahren - aus dem AUC-Verfahren für LWR-UO₂-Brennstoff hervorgegangen - und als OCOM-Verfahren in der industriellen Fertigung etabliert worden sind. Diese Brennstoffe wurden zusammen mit älteren Brennstoffvarianten im Karlsruher Reaktor FR2 in der Versuchsgruppe 7 bestrahlt. Dabei wurden zwei Ziele verfolgt [11]:

- Experimentelle Absicherung eines Brennstabkonzepts mit hoch dichtem Mischoxidbrennstoff von etwa 95 % th.D.;
- Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Herstellungsverfahren und Betriebsbedingungen auf das Auflösbarkeitsverhalten von Mischoxidbrennstoff.

In der Versuchsgruppe 7/I kamen Brennstoffe zum Einsatz, die nach dem Mischgranulat-Einsint- und dem Mischgranulat Zwiesint-Verfahren hergestellt worden waren [12,13]. Die Auflösbarkeit wurde gegenüber den Standard-Brennstoffen verbessert [13], genügte aber nicht den im Jahre 1977 formulierten Anforderungen. Die Ergebnisse der für die Versuchsgruppe 7/I hergestellten Brennstoffe werden hier nicht näher diskutiert.

Die Entwicklung eines spezifikationsgerechten AUPuC- und OCOM-Mischoxidbrennstoffs ist naturgemäß nur durch eine sehr enge Zusammenarbeit zwischen Herstellung und Analyse gewährleistet. Für das Bestrahlungsexperiment Vg. 7/II sollte ein Brennstoff mit einem Plutonium-Anteil von etwa 24 % PuO₂ zum Einsatz kommen. Da das ursprünglich spezifizierte O/M-Verhältnis von $1,97 \pm 0,01$ des Mischoxids [11] für die Bestrahlung jedoch nicht eingehalten werden konnte, wurden die in der Anfangsphase gefertigten, stark unterstöchiometrischen Tabletten im Rahmen einer Spezifikationsänderung zunächst an Luft für

zwei Stunden bei 150 °C einer Nachoxidation unterworfen. Aus dem Gefüge eines Längsschliffs der $U_{0,76}Pu_{0,24}O_{2-x}$ -AUPuC-Brennstofftablette in Abb. 1 erkennt man bereits, daß die Oxidation nicht vollständig verlaufen ist [14,15]. Analysen mit der Röntgenmikrosonde ergaben in der Tat eine Abnahme der relativen Konzentration des Sauerstoffs mit zunehmendem Abstand von der Brennstoffoberfläche nachoxidierter Tabletten (Abb. 2). Die Abnahme folgt einer liegenden Parabel bis zur Oxidationsfront, die etwa 0,5 mm von der Oberfläche entfernt ist. Die Konzentration des Sauerstoffs ist im Tabletteninneren konstant. Dieser Bereich wurde unter Abdeckung des äußeren durch Röntgenbeugung analysiert. Es ergab sich eine Gitterkonstante von $a = (548,1 \pm 0,2)$ pm für das kubisch flächenzentrierte CaF_2 -Gitter des Mischoxids, die einem O/M-Verhältnis von 1,905 in diesem Bereich entspricht [15,16]. Setzt man Proportionalität zwischen den mit der Röntgenmikrosonde gemessenen relativen Einheiten und der Gewichtskonzentration des Sauerstoffs im Mischoxid voraus, so ergibt sich an der Tablettenoberfläche eine Konzentration des Sauerstoffs, die einem O/M-Verhältnis des Brennstoffs von 2,03 entspricht. Die Integration des O/M-Verhältnisses über das gesamte Zylindervolumen der Tablette ist wegen der unterschiedlich dicken nachoxidierten Schicht unsicher; es ergibt sich ein Wert von $O/M = 1,97 \pm 0,02$. Das O/M-Verhältnis wurde an der Tablettenoberfläche nach Abschleifen von etwa 100 µm von der Zylindermantelfläche ebenfalls durch Röntgenbeugung bestimmt. Der erhaltene Wert für die Gitterkonstante $a = 545,4$ pm entspricht jedoch nur einem lokalen O/M-Verhältnis in dieser Schliffebene von 2,00. Das mittlere O/M-Verhältnis liegt mit 1,96 dann etwas niedriger. Die mittlere Zusammensetzung der untersuchten nachoxidierten Brennstofftablette 10 aus dem Reserveprüfling 51 für das Bestrahlungsexperiment Vg. 7/II kann mit $U_{0,763}Pu_{0,237}O_{1,96}$ angegeben werden.

In weiteren Analysen an dieser Brennstofftablette wurde geprüft, ob die Aufoxidation an der Oberfläche einen Einfluß auf eine Uran-Plutonium-Umverteilung im Mischoxid besitzt [14]. Hierzu wurden Uran- und Plutonium-Punktanalysen mit einer extrem langen Meßzeit von 300 Sekunden in Abhängigkeit vom Abstand von der Tablettenoberfläche bis zu 0,8 mm Tiefe durchgeführt. Hierdurch konnte der relative Fehler der Einzelmessung auf 0,14 % erniedrigt werden. In Abb. 3 sind die untergrundbereinigten Impulse, auf den Probenstrom normiert, in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche der Tablette dargestellt. Die Ordinaten wurden mit den chemisch bestimmten Konzentrationen von 76,3 % UO_2 und 23,7 % PuO_2 normiert. Aus dieser Darstellung folgt, daß keine signifikante Abhängigkeit der Uran- bzw. Plutonium-Konzentration vom

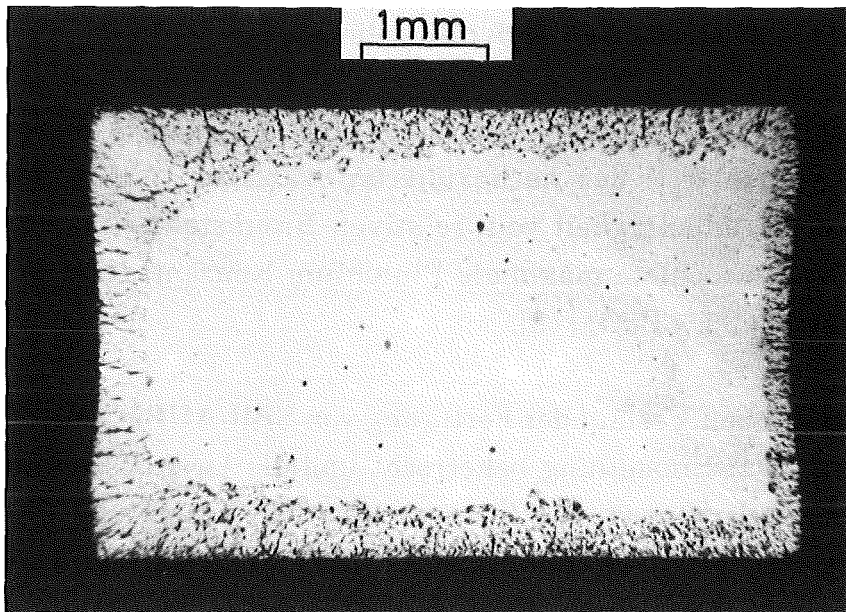


Abb. 1: Lichtoptisches Gefügebild im Längsschnitt einer für das Bestrahlungsexperiment FR2-Vg.7/II nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten, nachoxidierten Mischoxidtablette mit der Nennkonzentration $U_{0,76}Pu_{0,24}O_{1,96}$ (Fertigungsjahr etwa 1979).

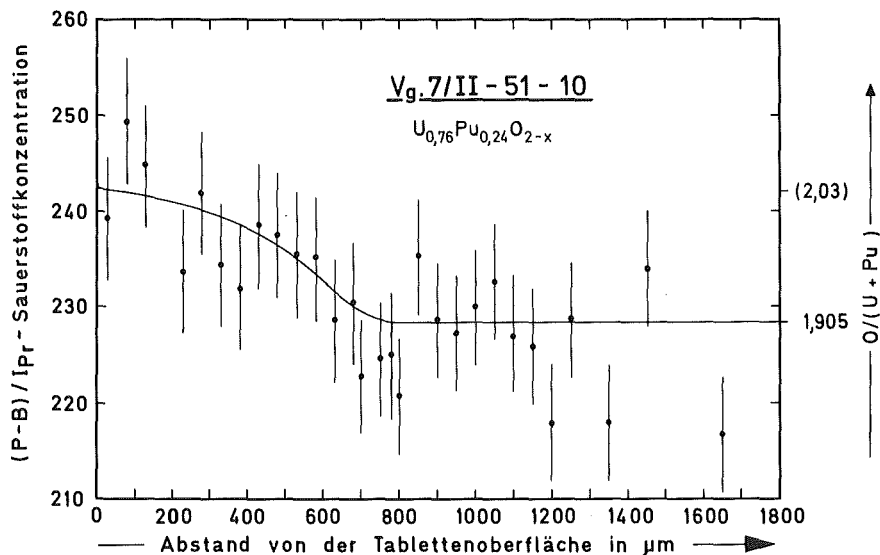


Abb. 2: Relative Konzentration des Sauerstoffs und O/M-Verhältnis in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche einer für das Bestrahlungsexperiment FR2-Vg.7/II nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten, nachoxidierten Mischoxidtablette mit der Nennkonzentration $U_{0,76}Pu_{0,24}O_{1,96}$ (Reserveprüfling 51, Tablette 10, Fertigungsjahr etwa 1979, s. auch

Abstand von der Oberfläche der Tablette auftritt, daß die Uran-Plutonium-Inhomogenität des Brennstoffs jedoch größer ist als der in Abb. 3 strichförmig angegebene zählstatistische Fehler der Einzelmessung.

Die Konzentration des Urans, Plutoniums und Sauerstoffs in einem als Querschliff eingebetteten Teil der nachoxidierten Tablette 10 aus dem Reserveprüfling 51 ist in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius r/r_0 in Abb. 4 dargestellt. Die beobachtete maximale Plutonium-Konzentration im Tablettenquerschnitt beträgt 35 % PuO_2 [13].

Im weiteren zeitlichen Verlauf der Fertigung von SBR-AUPuC-Mischoxidtabletten wurden die O/M-Einstellung beherrscht und die Uran-Plutonium-Homogenität noch weiter verbessert. Die Konzentration des Urans und Plutoniums in Abhängigkeit vom relativen Radius einer 1981 hergestellten Tablette ist in Abb. 5 dargestellt. Der durch Röntgenmikroanalyse bestimmte Plutonium-Mittelwert liegt bei $(24,3 \pm 0,7)$ % PuO_2 . Das Maximum wurde bei 29 % PuO_2 in Bereichen um 5 μm beobachtet. Aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt sich eine gleichmäßige Korngröße von 10 bis 15 μm . Die Dichte der Tablette liegt bei 97 % th.D. [13].

Das OCOM-Verfahren wurde entwickelt, wenn das Plutonium für die Mischoxidherstellung als PuO_2 vorliegt. Bei diesem optimierten Co-Mahlverfahren wird mit einem Mahlhilfsmittel trocken gemahlen und in einem einzigen weiteren Verfahrensschritt durch Aufbaugranulierung gleichzeitig homogenisiert. Im Gefügebild eines Querschliffs der Abb. 6 ist die Struktur des Granulats nur noch in Resten erkennbar. Die α -Autoradiographie zeigt eine Orangenstruktur, die auf eine wesentlich verbesserte Homogenität gegenüber der in den früheren Herstellungsverfahren, aber auch auf lokale Inhomogenitäten hinweist, die in der Aufnahme lateral nicht mehr aufgelöst werden können. Das Uran- und Plutonium-Konzentrationsprofil in der Achse eines Längsschliffs einer Tablette aus dem Mischlos HG-1/09 zeigt Abb. 7. Die Verteilung der Elemente ist nahezu homogen. Der Plutonium-Mittelwert liegt bei $(24,6 \pm 1,1)$ % PuO_2 . Aus der Analyse ergeben sich gelegentlich reine Uran-Oxid-Partikel bis zu 20 μm im Durchmesser und sehr vereinzelt plutoniumoxidreiche Partikel mit einer Konzentration bis zu 55 % PuO_2 bei einem Durchmesser zwischen 5 und 10 μm [13,17].

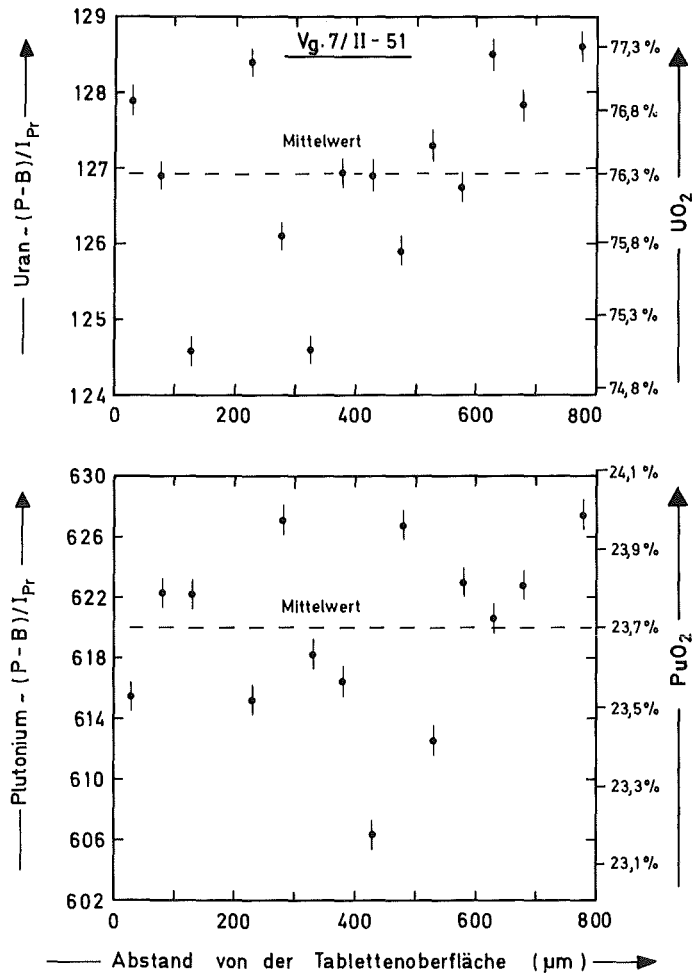


Abb. 3: Konzentration des Urans und Plutoniums in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche einer für das Bestrahlungsexperiment FR2-Vg.7/II nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten, nachoxidierten Mischoxid-tablette mit der Nennkonzentration $U_{0,76}Pu_{0,24}O_{1,96}$. Die Uran-Plutonium-Inhomogenität des Brennstoffs ist größer als der in der Abbildung strichförmig angegebene zählstatistische Fehler der Einzelmessung (Reserveprüfling 51, Tablette 10, Fertigungsjahr etwa 1979).

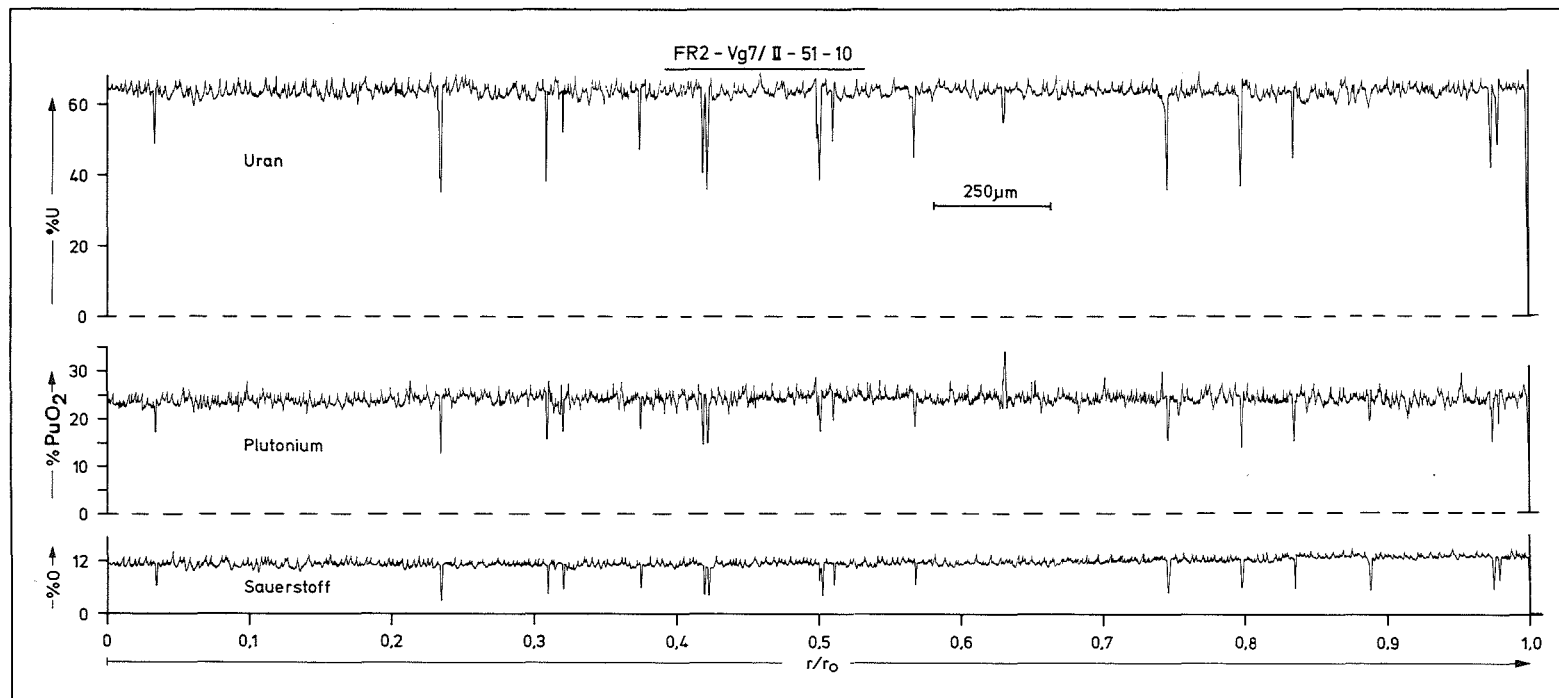


Abb. 4: Konzentration des Urans, Plutoniums und Sauerstoffs über dem relativen Radius einer für das Bestrahlungsexperiment FR2-Vg.7/II nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten, nachoxidierten Mischoxidtablette mit der Nennkonzentration $U_{0,76}Pu_{0,24}O_{1,96}$ (Reserveprüfling 51, Tablette 10, Fertigungsjahr etwa 1979).

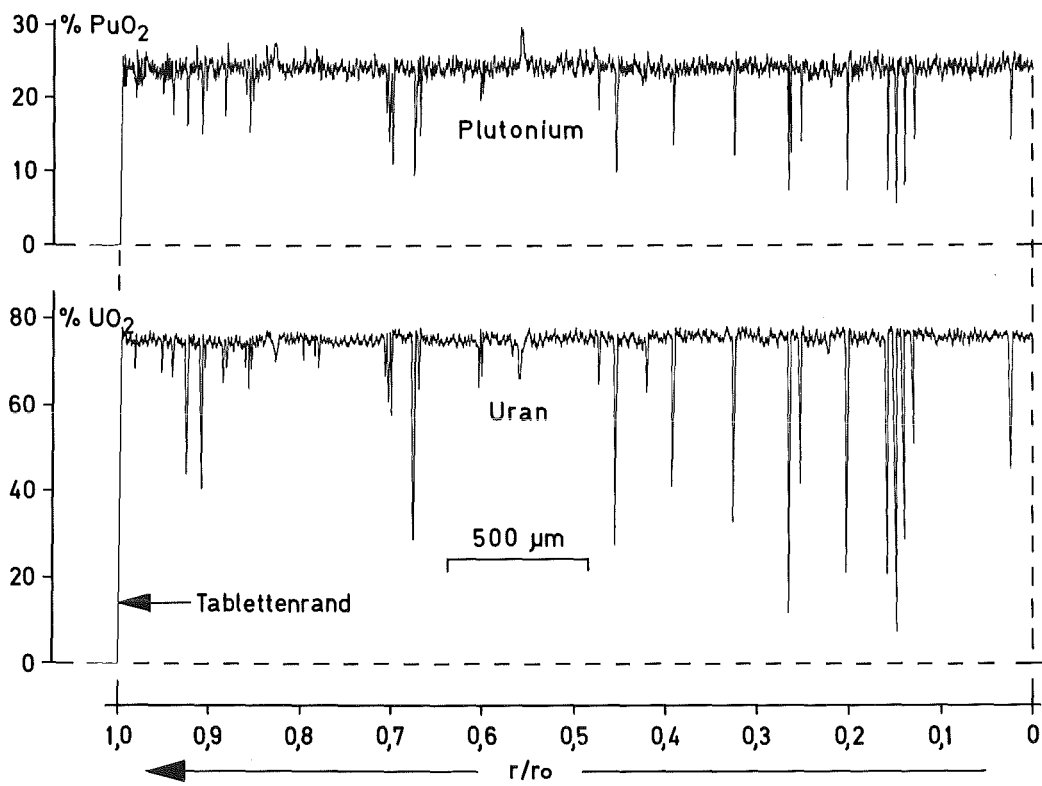


Abb. 5: Konzentration des Urans und Plutoniums in Abhängigkeit vom relativen Radius einer nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten Mischoxidtablette mit der Nennkonzentration $\text{U}_{0,76}\text{Pu}_{0,24}\text{O}_{1,96}$ (Fertigungsjahr 1981).

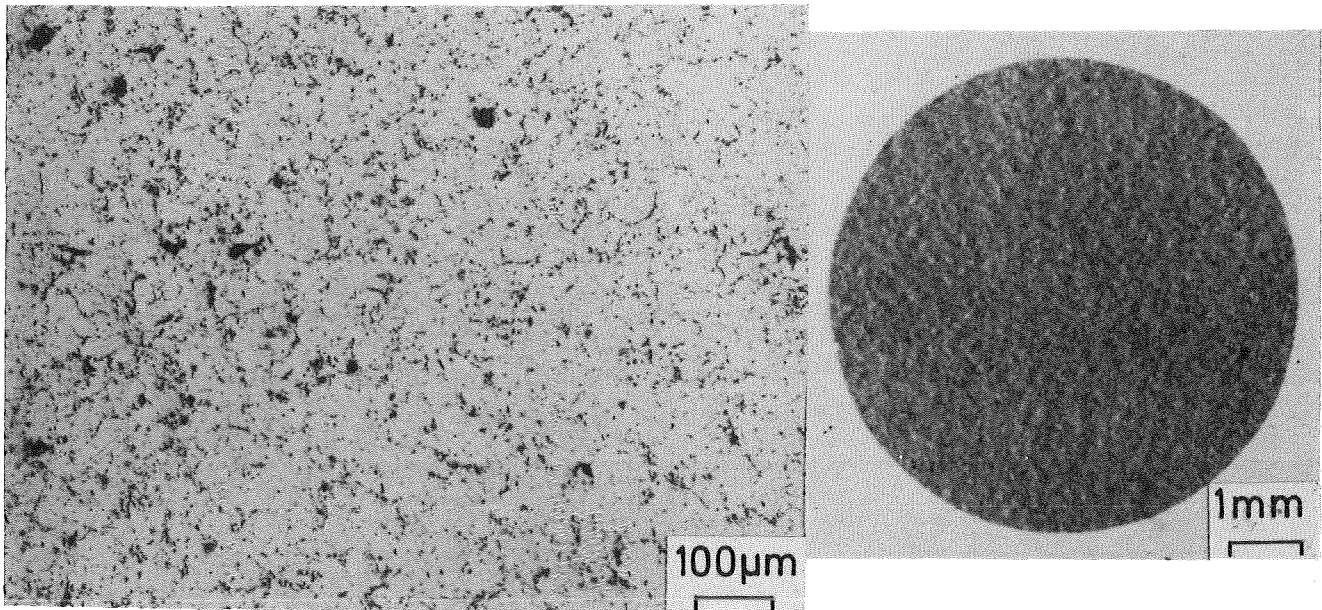


Abb. 6: Lichtoptisches Gefügedetail (KfK) und α -Autoradiographie (Alkem) einer nach dem optimierten Komahlverfahren (OCOM) hergestellten Mischoxid-tablette mit der Nennkonzentration $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{1,96}$ (Fertigungsjahr 1980).

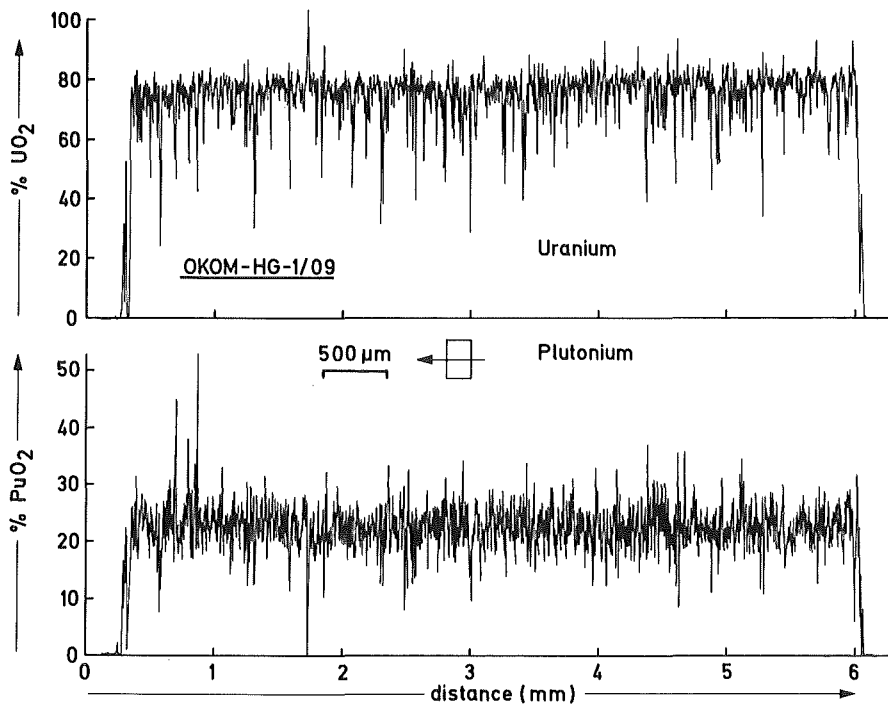


Abb. 7: Konzentration des Urans und Plutoniums in der Tablettenachse einer nach dem optimierten Komahlverfahren (OCOM) hergestellten Mischoxid-tablette mit der Nennkonzentration $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{1,96}$ (Fertigungsjahr 1980).

2.2. Untersuchungen am SBR-Brennstoff für das Bestrahlungsexperiment Saphir

In den DeBeNe-Bestrahlungsexperimenten SNR-Phenix 1 und Saphir, die als Bündelbestrahlung in Mk II-Geometrie im Phenix-Reaktor durchgeführt wurden, kamen vier Brennelemente zum Einsatz. Der Brennstoff wurde von den Firmen Alkem und Belgonucleaire hergestellt. Die Brennelemente Saphir 1 und Saphir 2 enthalten je 169 Stäbe, davon je 84 von der Alkem gefertigt. Etwa 40 dieser Stäbe bestehen aus AUPuC-Mischoxid, etwa 130 aus OCOM-Mischoxid, die gemischt mit den Belgonucleaire-Stäben die Brennstabpositionen der beiden Saphir-Brennelemente besetzen. Als erster Zielabbrand für das Experiment Saphir waren 6,5 % geplant, es wurde aber durch Weiterbestrahlung ein maximaler Abbrand von 9,5 % erreicht.

Die nach dem AUPuC-Verfahren gefertigten Tabletten mit der Nennkonzentration $U_{0,78}Pu_{0,22}O_{2-x}$ und 70 % spaltbarem Plutonium-Anteil haben einen Durchmesser von 6,35 mm bei einer Brennstoffdichte von etwa 95 % th.D. Im Rahmen der Qualitätskontrolle dieser Fertigung wurde die Uran/Plutonium-Homogenität der Tabletten mit Hilfe der Röntgenmikrosonde untersucht. Für die Analyse wurde eine Tablette aus dem Mischlos 13/00 ausgewählt [18].

Das lichtoptische Gefüge und die α -Autoradiographie sind in Abb. 8 dargestellt. Abb. 9 zeigt das Konzentrationsprofil des Urans (in % UO_2), des Plutoniums (in % PuO_2) und des Sauerstoffs (in relativen Einheiten) über dem Durchmesser der Tablette. Die durch graphische Integration bestimmte mittlere Plutonium-Konzentration beträgt $(22,5 \pm 0,5)$ % PuO_2 . Die Homogenität ist ausgezeichnet. An wenigen Stellen wurden Werte bis zu 25 % PuO_2 in 15 μm -Bereichen beobachtet. Das Gefüge enthält jedoch mehrere metallische Ausscheidungen; die größte mit einem Durchmesser von 50 μm ist in Abb. 10 und 11 wiedergegeben. Die Elementverteilungsbilder weisen auf Stahlausscheidungen hin. Die quantitative Analyse der in Abb. 11 dargestellten Ausscheidung ergibt 86 % Fe, 10 % Ni und 4 % Cr.

2.3. Spezielle Untersuchungen am SBR-Brennstoff

Im Rahmen der Weiterentwicklung von SBR-Brennstoffen wurden gesinterte AUPuC-Mischoxidtabletten in der Nennkonzentration $U_{0,70}Pu_{0,30}O_{2-x}$ aus der Fertigung 1984 mit Hinblick auf die Uran/Plutonium-Homogenität und ferti-

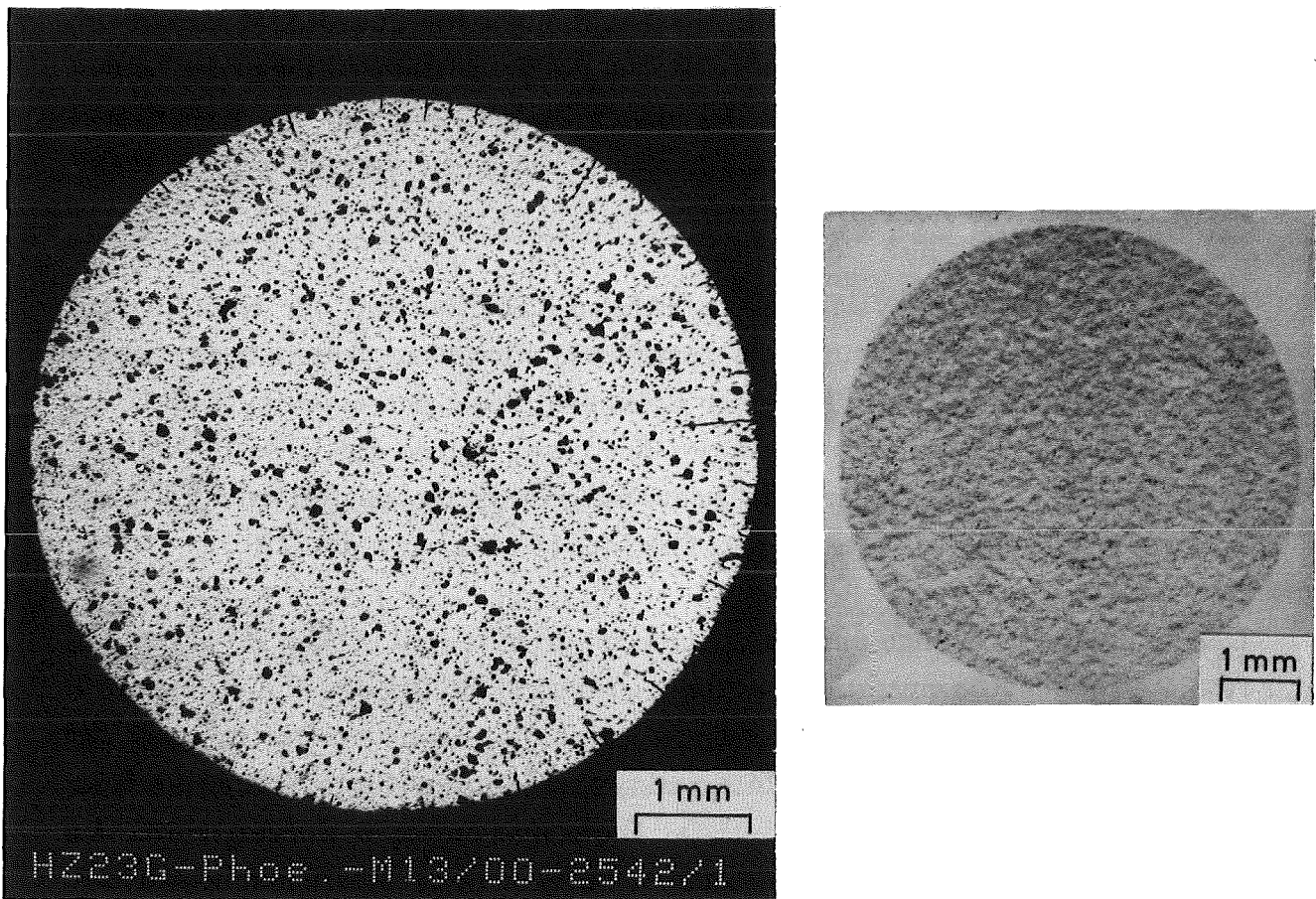


Abb. 8: Lichtoptisches Gefügebild (KfK) und α -Autoradiographie (Alkem) einer für das Bestrahlungsexperiment Saphir nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten Mischoxidtablette mit der Nennkonzentration $U_{0,78}Pu_{0,22}O_{2-x}$ (Tablette M13/00, Fertigungsjahr 1983, s. auch Abb. 9 bis 11).

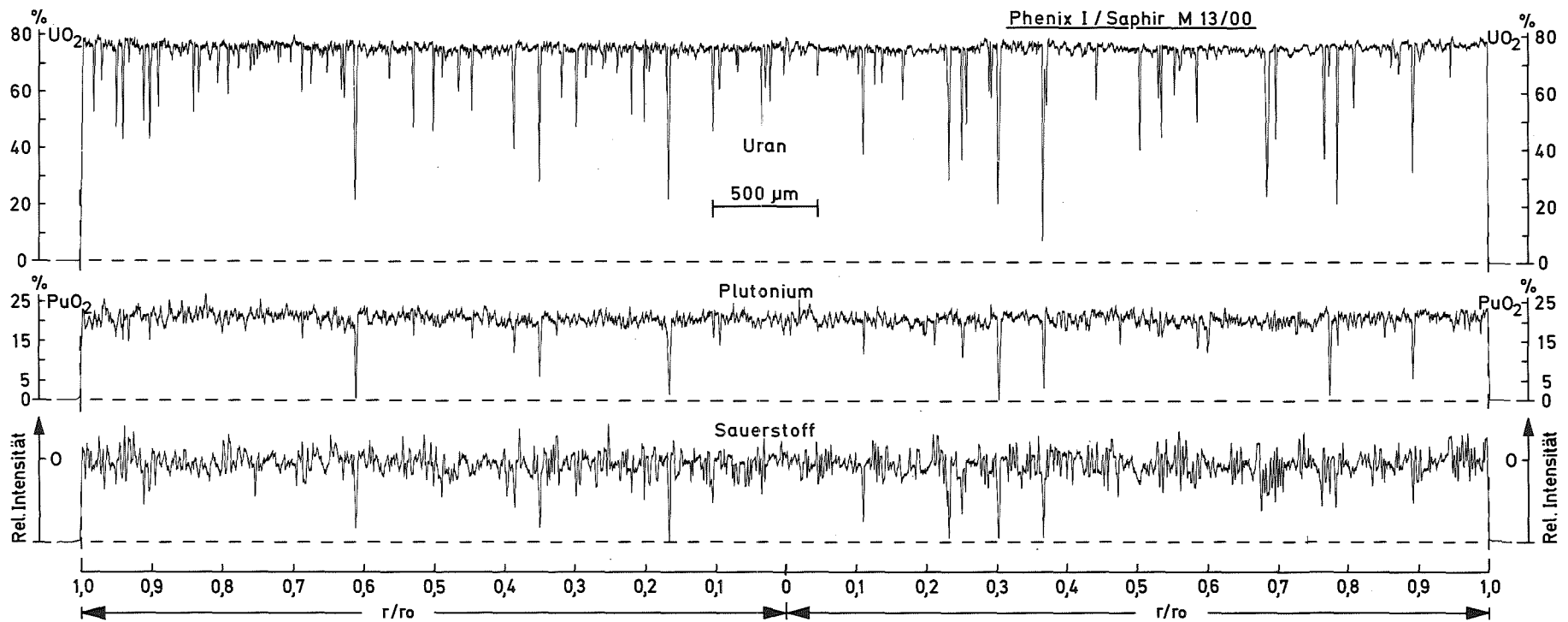


Abb. 9: Konzentration des Urans, Plutoniums und Sauerstoffs über dem Durchmesser einer für das Bestrahlungsexperiment Saphir nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten Mischoxidtablette mit der Nennkonzentration $U_{0,78}Pu_{0,22}O_{2-x}$ (Fertigungsjahr 1983).

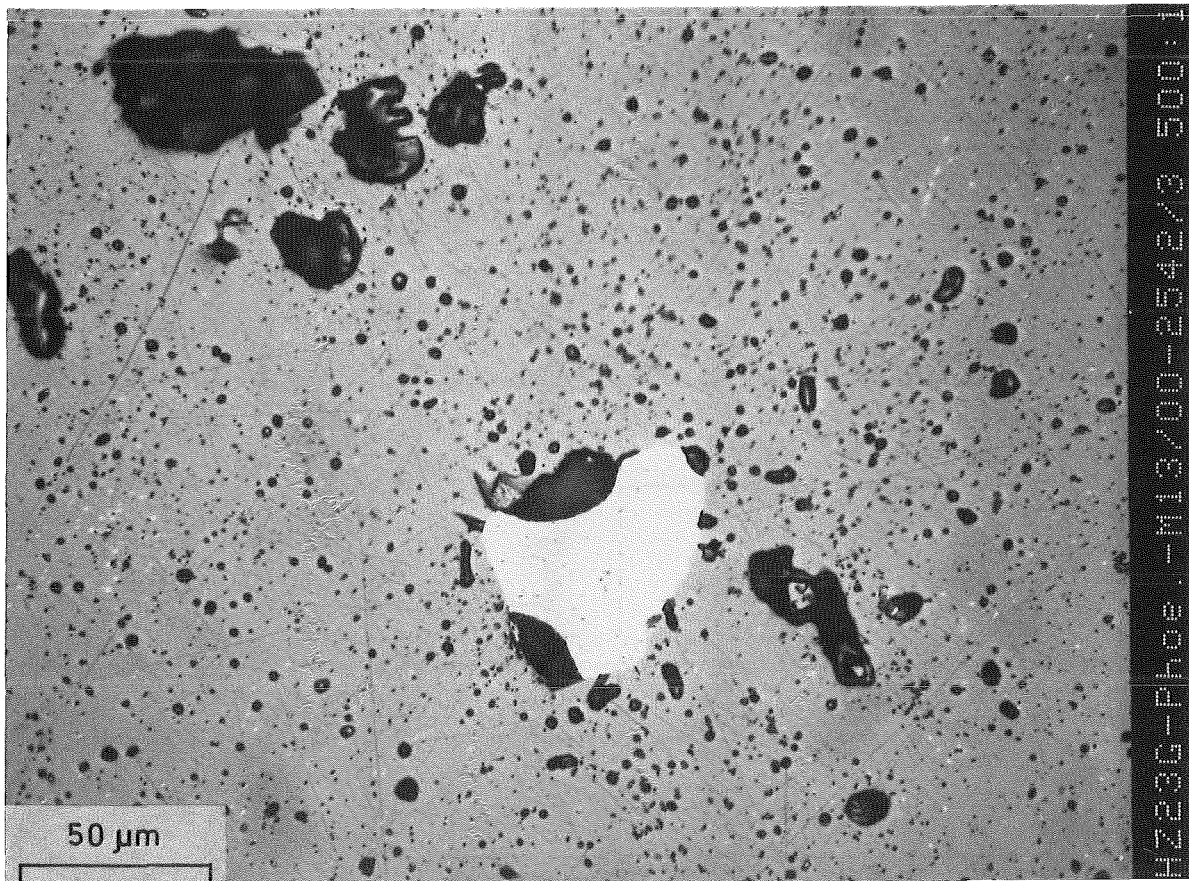
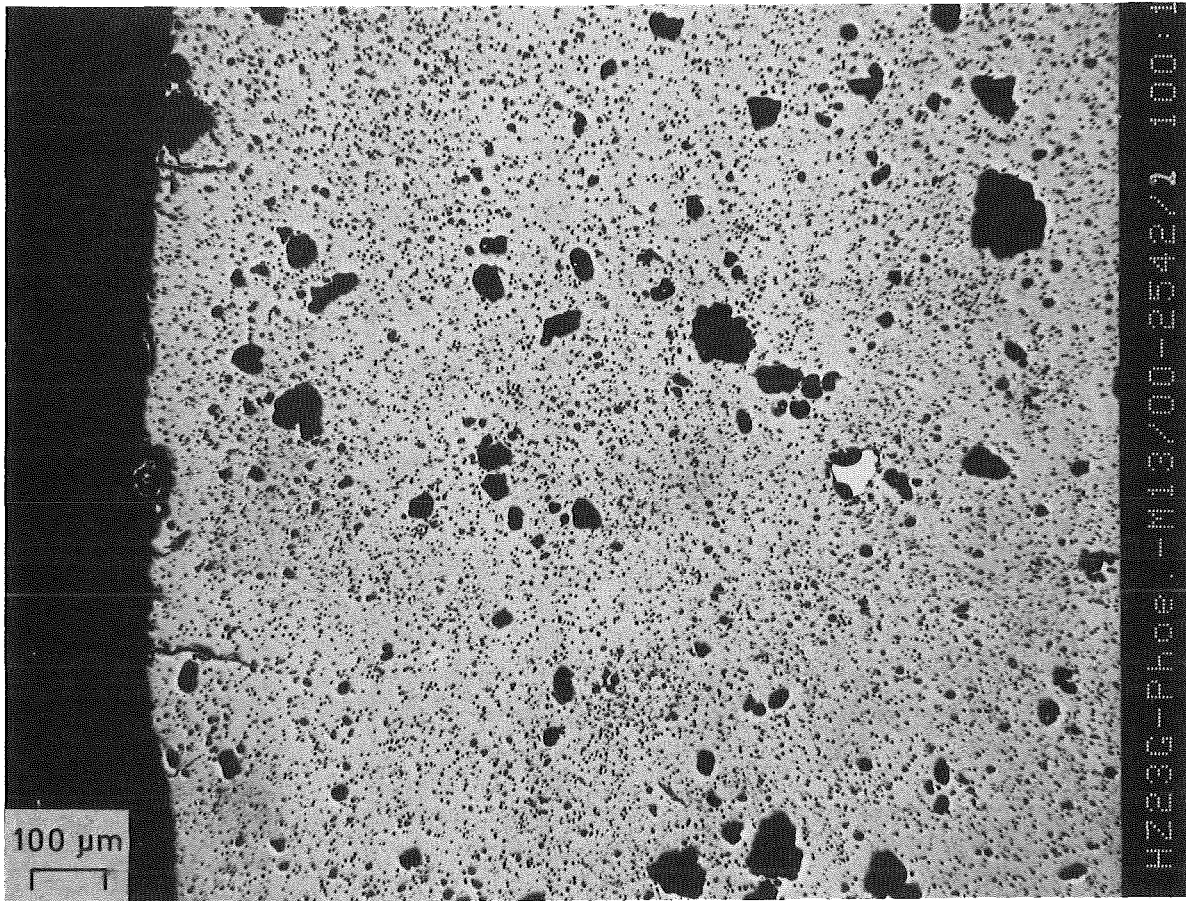
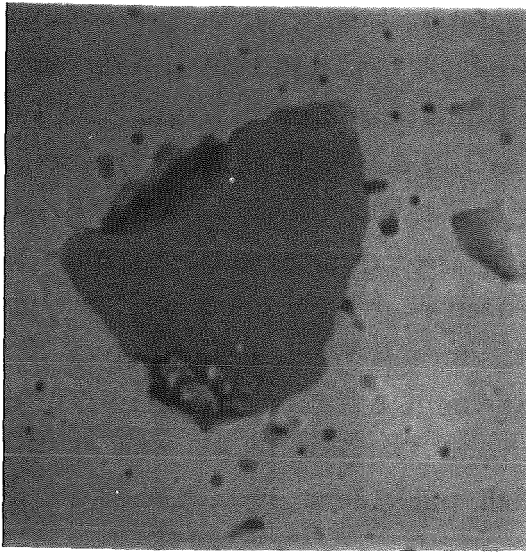
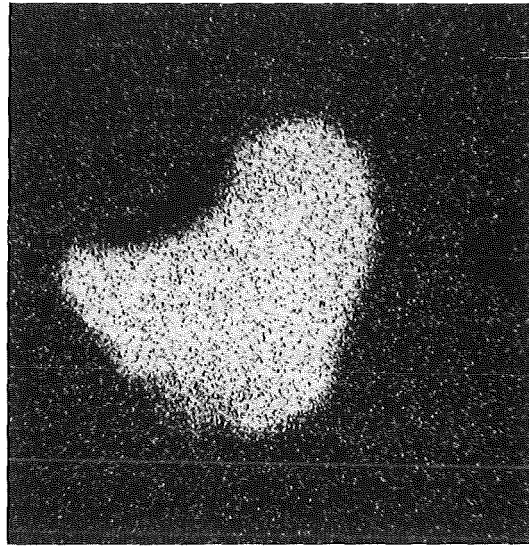


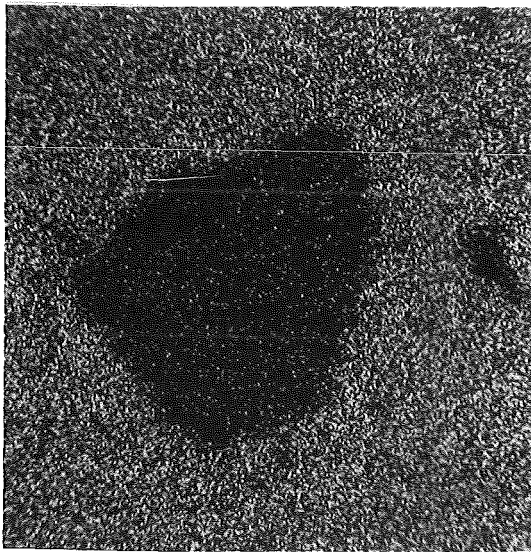
Abb. 10: Lichtoptische Gefügedetails mit metallischen Verunreinigungen im Brennstoff einer für das Bestrahlungsexperiment Saphir hergestellten Mischoxidtablette (Fertigungsjahr 1983).



el.-opt. Gefügebild

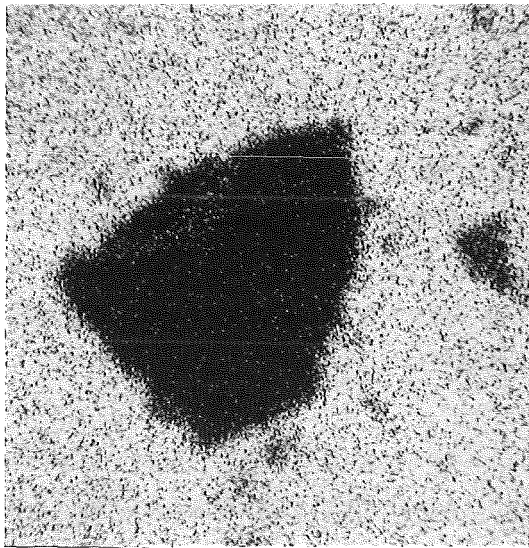


Ni(Fe,Cr)



Pu

50 μ m



U

Abb. 11: Elektronenoptisches Gefügebild und Elementverteilungsbilder im Bereich einer Stahlausscheidung im Brennstoff einer für das Bestrahlungsexperiment Saphir hergestellten Mischoxidtablette (s. Abb. 10).

gungsbedingte Verunreinigungen untersucht. Das Gefüge und die α -Autoradiographie der Tablette 74/35 sind in geringfügig unterschiedlicher Vergrößerung in Abb. 12 dargestellt. Das Konzentrationsprofil des Urans und Plutoniums wurde durch Punktanalyse in Abhängigkeit vom Tablettenradius in 2 μm -Schritten bestimmt; es ist im Oberflächenbereich bis zu 100 μm Tiefe in Abb. 13 wiedergegeben. Die flächengemittelte Plutonium-Konzentration liegt nach den Ergebnissen der Röntgenmikroanalyse bei 32 % PuO_2 . Die Primärkristalle haben einen Durchmesser bis zu 35 μm . In den Korngrenzen ist Plutonium zuweilen angereichert. Es treten ferner uranoxidreiche Partikel mit Werten bis zu etwa 90 % UO_2 auf (s. Abb. 13). In der Charge wurde eine höhere Konzentration an Verunreinigungen im Bereich der Tablettenoberfläche festgestellt, die aus metallischem Aluminium bestehen, das vermutlich nach dem Sinterprozeß in die Tabletten eingetragen wurde (Abb. 14).

2.4. Untersuchungen an LWR-Brennstoffen für die Kernkraftwerke Obrigheim und Unterweser

Die Herstellung von LWR-Mischoxidbrennstoffen nach dem AUPuC-Verfahren wird bereits seit mehreren Jahren industriell betrieben. Während bei SBR-Brennstoffen das geforderte Uran/Plutonium-Verhältnis i.a. bereits in der Uranylнитrat-Plutoniumnitrat-Lösung eingestellt wird, erfolgt die Einstellung des geforderten Uran/Plutonium-Verhältnisses bei LWR-Brennstoffen in der Regel durch Mischen entsprechender Anteil von AUPuC-Mischoxid (Mastermix) mit AUC- UO_2 .

Im Rahmen der KWO-Demo-Element-1981-Fertigung für den Einsatz im Kernkraftwerk Obrigheim wurde der LWR-Brennstoff nach dem AUPuC-Mastermix-Verfahren hergestellt. Co-gefälltes und bei 700 °C calciniertes Mischoxid mit 28,5 % PuO_2 wurde mit UO_2 , das nach dem AUC-Verfahren hergestellt worden war, gemischt, nochmals calciniert und gesintert. Die mittlere Plutonium-Konzentration beträgt nach Angaben des Herstellers 4,4 % PuO_2 und 95,6 % UO_2 . Das lichtoptische Gefügebild von Tabletten dieser Fertigung läßt eine dispergierte Phase in einer zusammenhängenden Phase erkennen, das bereits auf plutoniumoxidreiche Inseln in einer UO_2 -Matrix hinweist. Die inhomogene Verteilung wurde an Tablette 57 aus dem Mischlos AM 16/05 demonstriert. In Abb. 15 sind das rasterelektronenoptische Bild und die Uran- und Plutonium-Verteilungsbilder eines Ausschnitts wiedergegeben. Die plutoniumoxidreichen Inseln im Gefüge weisen eine höhere Brennstoffporosität auf. Die Konzentrationsprofile des Urans und Plutoniums über zwei derartige Inseln sind in Abb. 16 dargestellt.

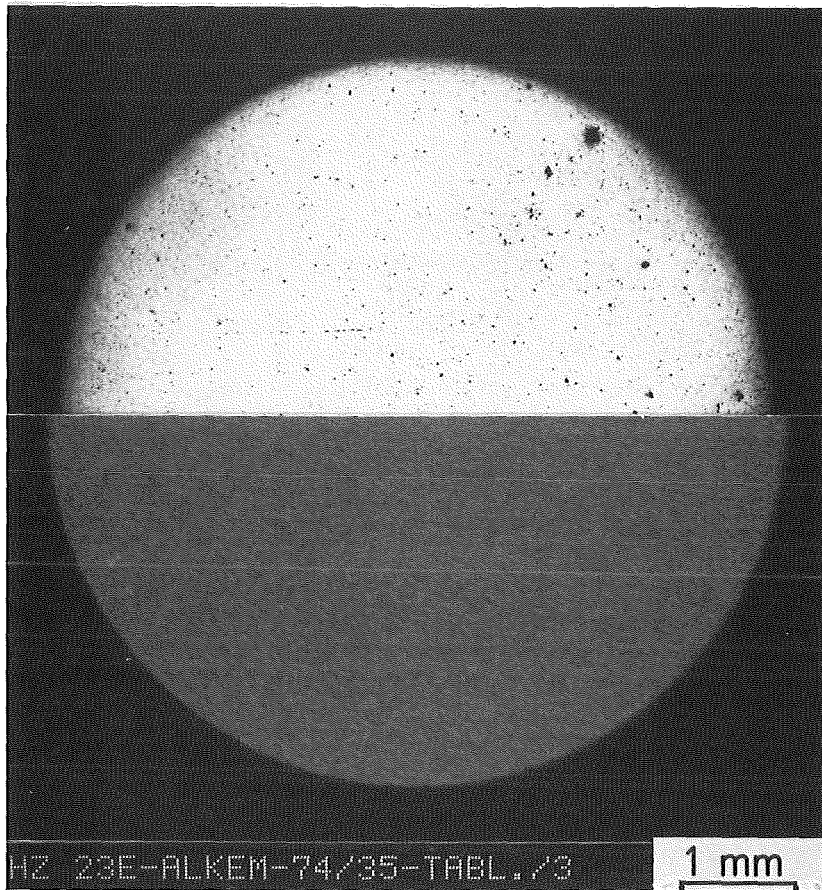


Abb. 12: Lichtoptisches Gefügebild und α -Autoradiographie einer nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten Mischoxidtablette mit der Nennkonzentration $U_{0,70}Pu_{0,30}O_{2-x}$ (Tablette Nr. 74/35, Fertigungsjahr 1984, s. auch Abb. 13 und 14).

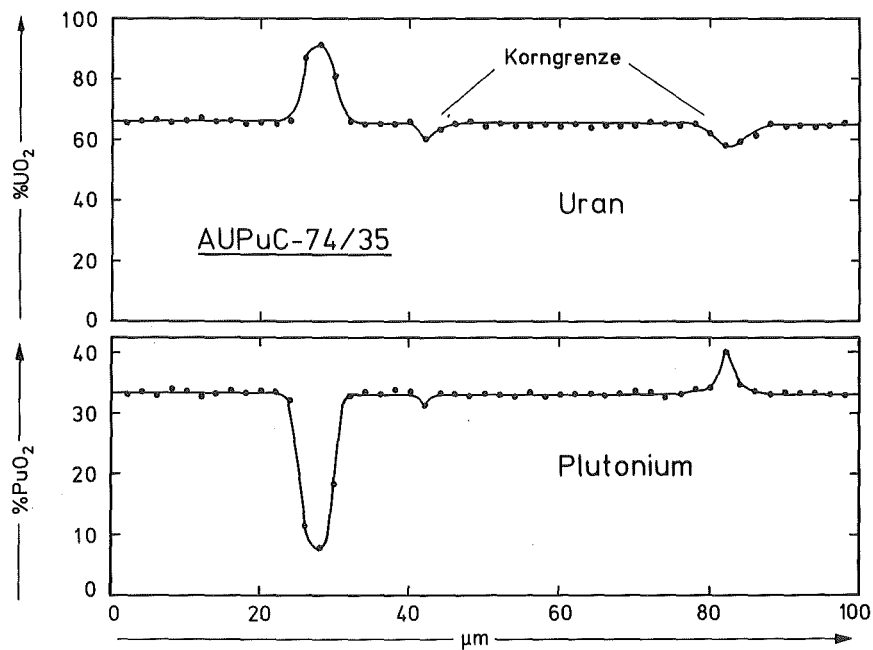


Abb. 13: Konzentration des Urans und Plutoniums im Bereich von drei Primärkörnern der nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten Mischoxidtablette mit der Nennkonzentration $U_{0,70}Pu_{0,30}O_{2-x}$ (s. Abb. 12).

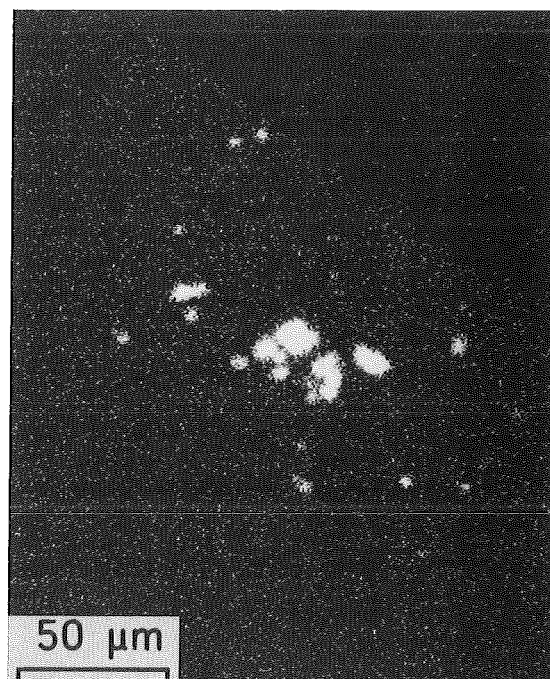
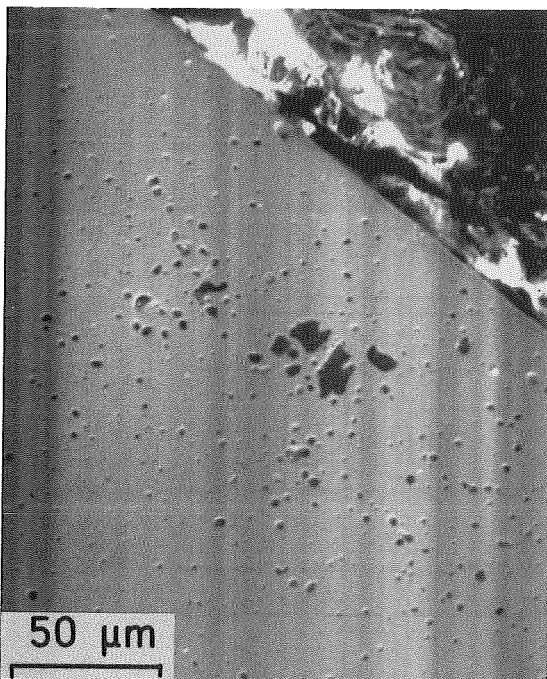
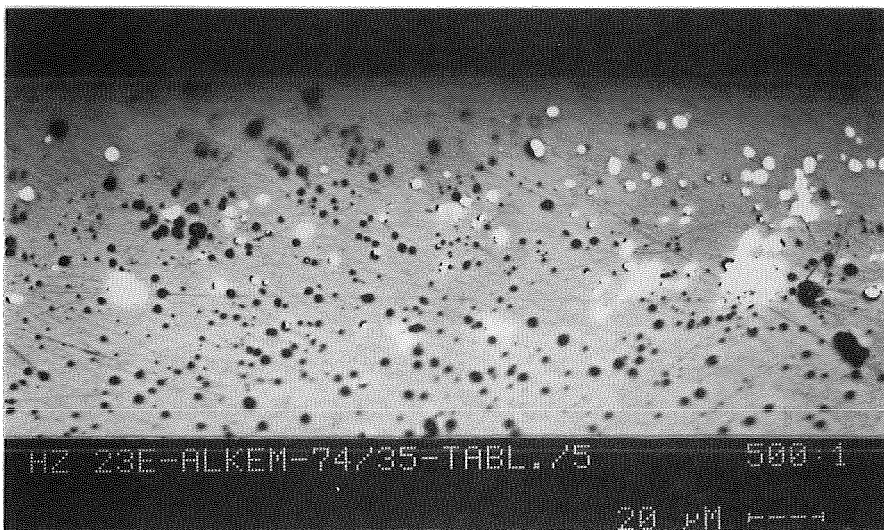
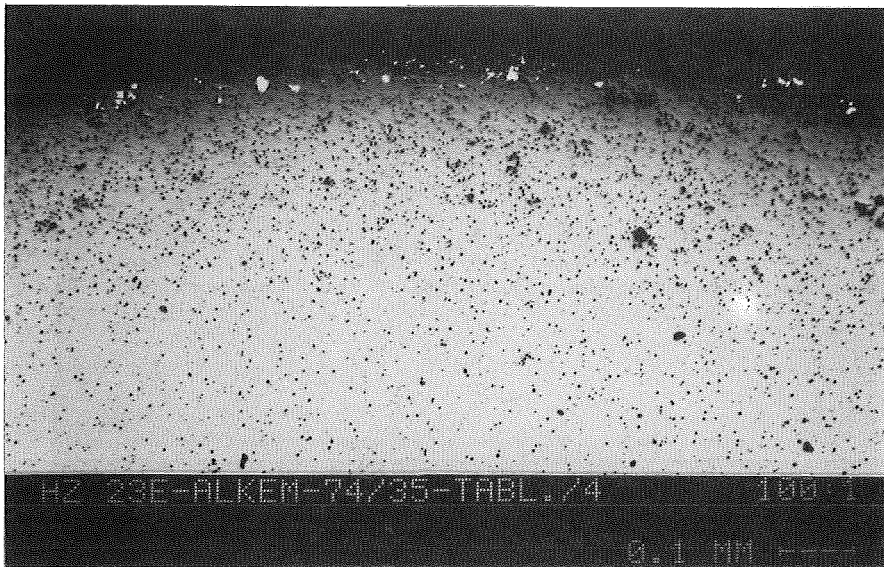


Abb. 14: Lichtoptische und elektronenoptische Gefügedetails sowie Aluminium-Verteilung in der Nähe der Oberfläche der nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten Mischoxidtablette mit der Nennkonzentration $\text{U}_{0,70}\text{Pu}_{0,30}\text{O}_{2-x}$ (s. Abb. 12).

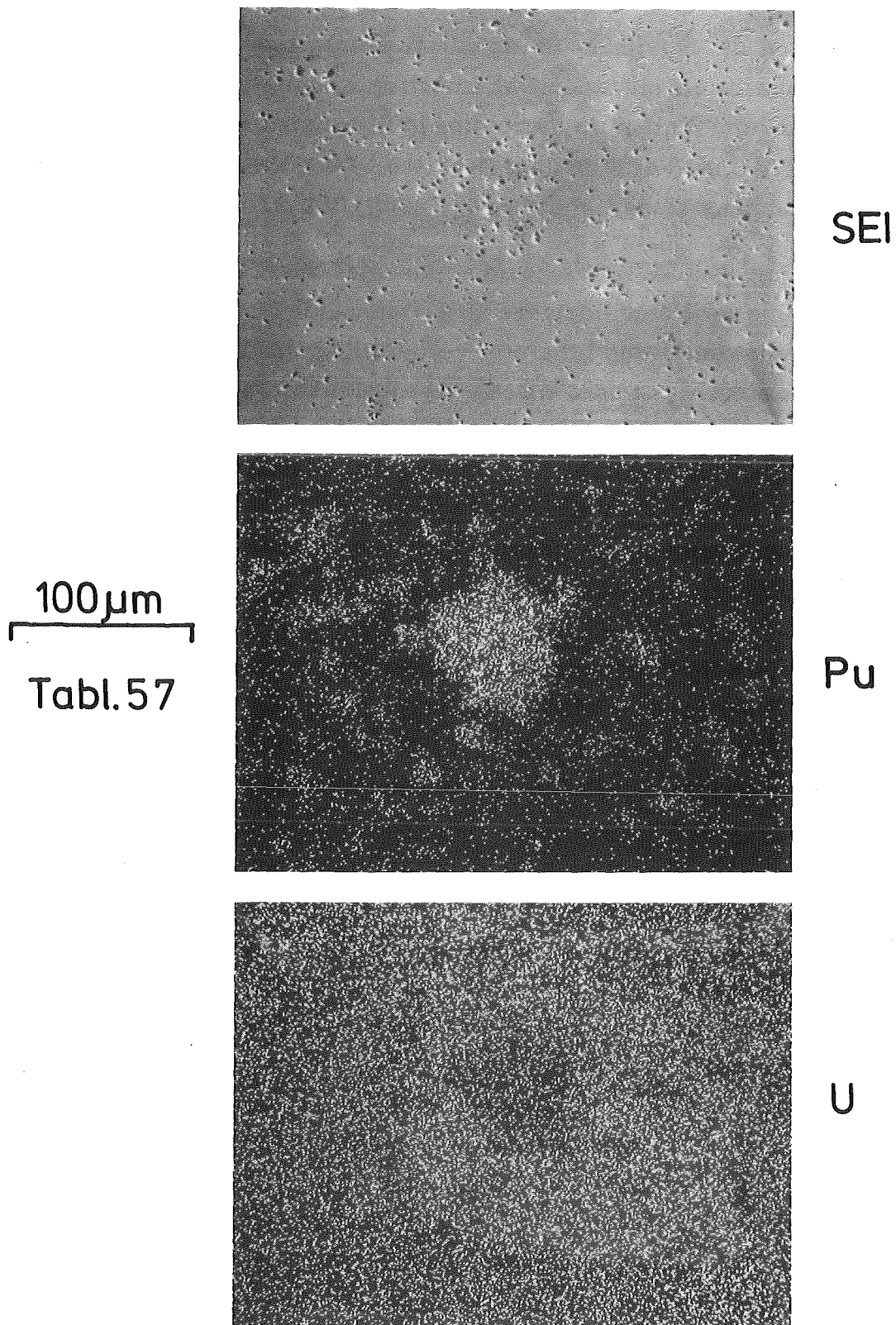


Abb. 15: Elektronenoptisches Gefügebild (SEI) sowie Plutonium- und Uran-Verteilung in einer für KWO nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten LWR-Mastermix-Mischoxidtablette mit der Nennkonzentration $U_{0,956}Pu_{0,044}O_2$ (KWO-DEMO 81, Tablette 57, Fertigungsjahr 1981, s. auch Abb. 16 und 17).

Erkennbar sind die maximale Plutonium-Konzentration von 28,5 % PuO_2 des Mastermix und eine unvollständige Mischkristallbildung am Übergang $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ - UO_2 . Die Uran- und Plutonium-Verteilung in Abhängigkeit vom relativen Radius der nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten LWR-Mastermix-Mischoxidtablette in der Zusammensetzung $\text{U}_{0,956}\text{Pu}_{0,044}\text{O}_2$ zeigt Abb. 17.

Die Herstellung von LWR-Mischoxidbrennstoffen nach dem OCOM-Verfahren wird in Analogie zur Herstellung der SBR-Brennstoffe durchgeführt. Die Einstellung des geforderten Uran/Plutonium-Verhältnisses im LWR-Brennstoff erfolgt durch Mischen eines Mastermix-Mischoxids höherer Plutonium-Konzentration mit AUC- UO_2 . In einer Variante wurden 1983 für das Kernkraftwerk Unterweser LWR-Mastermix-Mischoxidtabletten hergestellt. Mastermix-Pulver mit 30 % PuO_2 , das aus UO_2 , PuO_2 und rückgeführtem reaktivierten Schrott (RSR, Alt-MOX) hergestellt worden war, wurde mit weiteren Fertigungsrückläufen (RSM) und reinem UO_2 vermischt und gesintert. Die mittlere Endzusammensetzung beträgt nach Angaben des Herstellers 4,7 % PuO_2 und 95,3 % UO_2 mit 68 % spaltbaren Plutoniums im Plutonium-Anteil. Das lichtoptische Gefüge und ein Detail der Tablette 08389 aus dem Mischlos M 32/07 sind in Abb. 18 dargestellt. Ein Beispiel für die Uran-Plutonium-Inhomogenitäten sowie die Eisen-Verunreinigungen in der Tablette ergibt sich aus Abb. 19. Die quantitative Analyse der lokalen Plutonium-Inhomogenitäten wurde durch Konzentrationsprofile in 200 μm -Bereichen gewonnen. Aus Abb. 20 ist erkennbar, daß die plutoniumoxidreichen Partikel einen Durchmesser zwischen 50 und 100 μm besitzen und etwa 30 % PuO_2 enthalten. Diese Partikel entstammen aus dem Mastermix-Anteil des Mischoxid-Pulvers. Die uranreiche Mischoxid-Matrix enthält Plutonium in einer Konzentration von 5 % PuO_2 und hat ihren Ursprung im rückgeführten reaktivierten Schrott und anderen Fertigungsrückläufen. Im Brennstoff liegen Eisen-Verunreinigungen mit Werten > 100 ppm vor. Die Ausscheidungen mit einem Durchmesser bis zu 1 μm sind frei von Chrom und Nickel. Die Analyse konnte nur halbquantitativ in Eisen-Impulsen pro Sekunde (cps) durchgeführt werden. Die Eisen-Partikel befinden sich bevorzugt in der plutoniumoxidarmen Brennstoffmatrix, in geringerer Konzentration in den plutoniumoxidreichen Partikeln. Das Konzentrationsprofil des Urans und Plutoniums (in % UO_2 bzw. % PuO_2) und des Eisens (in relativen Einheiten) in der Brennstofftablette 08389 aus dem Mischlos M 32/07 für die KKKU-Mischoxidfabrikation ist in Abhängigkeit vom Tablettendurchmesser in Abb. 21 dargestellt.

Elementaranalysen in Mikrobereichen der LWR-AUPuC- und LWR-OCOM-Brennstoffe aus den bestrahlten Brennstäben sowie an Rückständen aus den nach der Bestrahlung in Salpetersäure aufgelösten Brennstoffen sind bisher noch nicht durchgeführt worden.

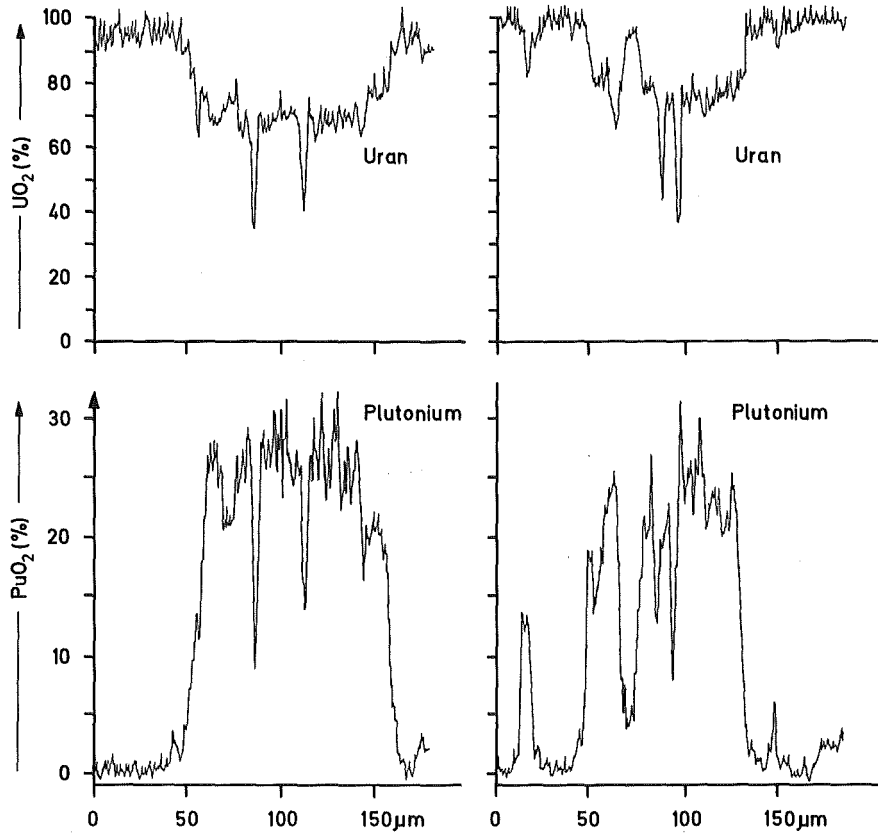


Abb. 16: Uran- und Plutonium-Verteilung in zwei Mastermix-Partikeln der nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten LWR-Mastermix-Mischoxid-tablette $U_{0,956}Pu_{0,044}O_2$.

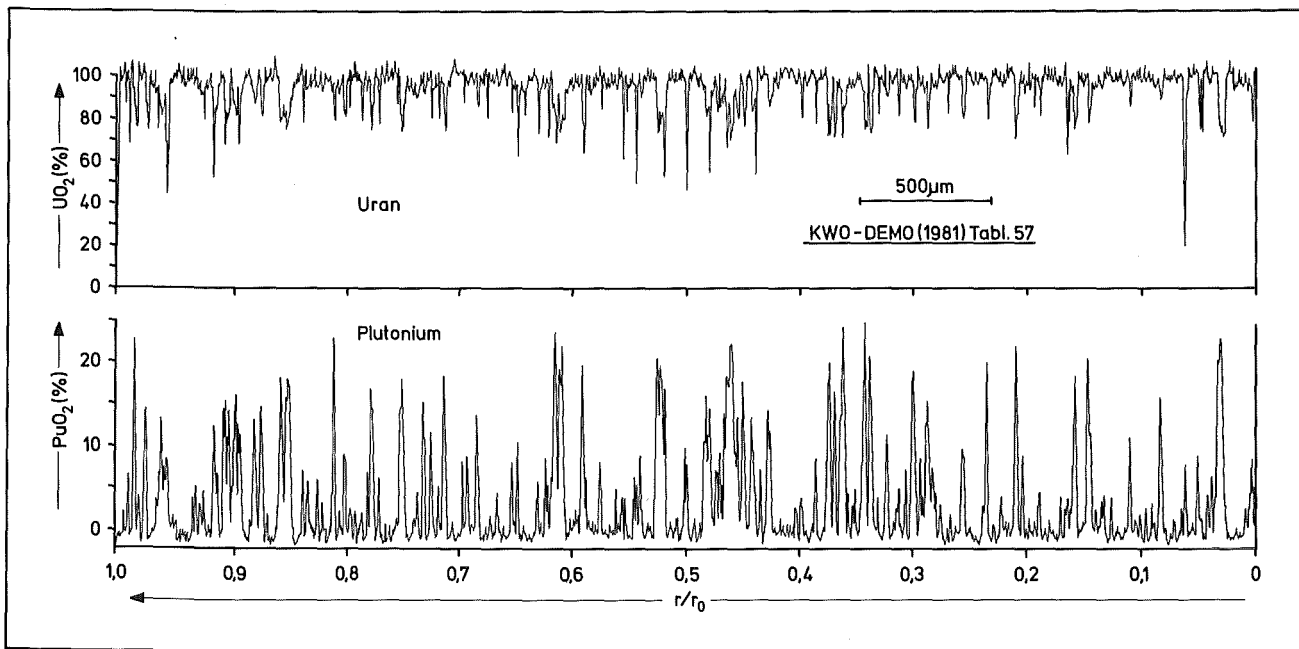


Abb. 17: Uran- und Plutonium-Verteilung in Abhängigkeit vom relativen Radius einer nach dem AUPuC-Verfahren hergestellten LWR-Mastermix-Mischoxidtablette $U_{0,956}Pu_{0,044}O_2$.

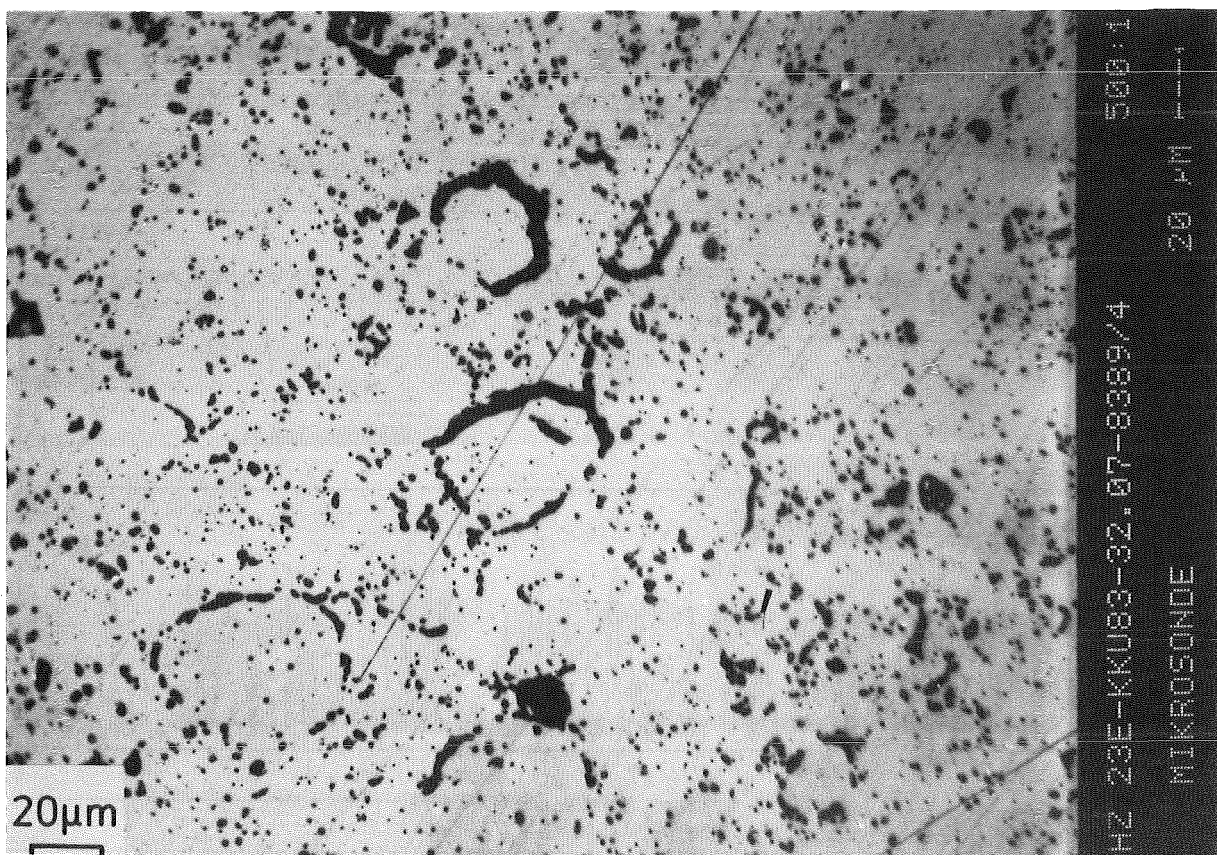
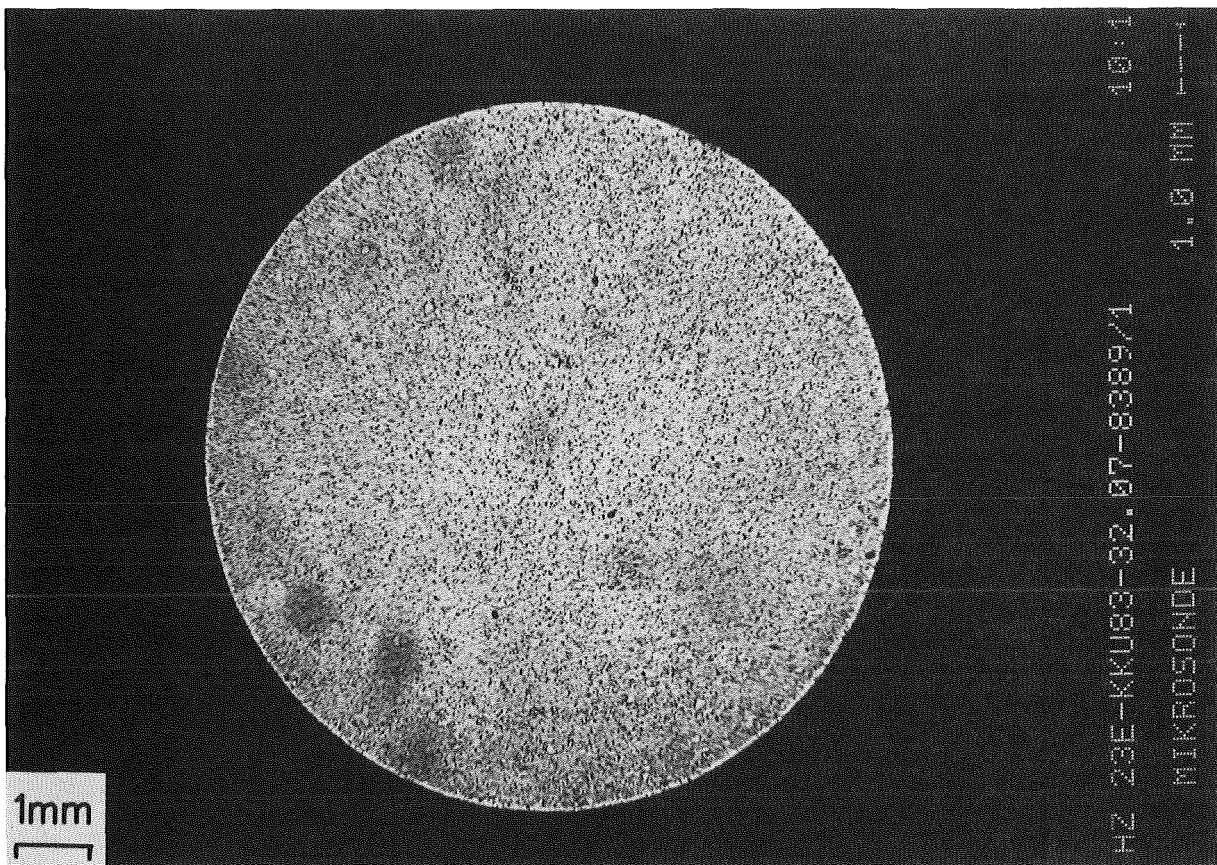
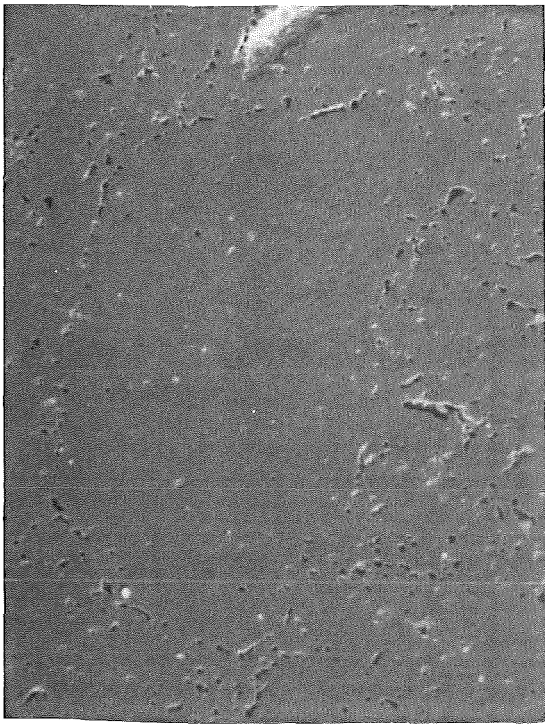
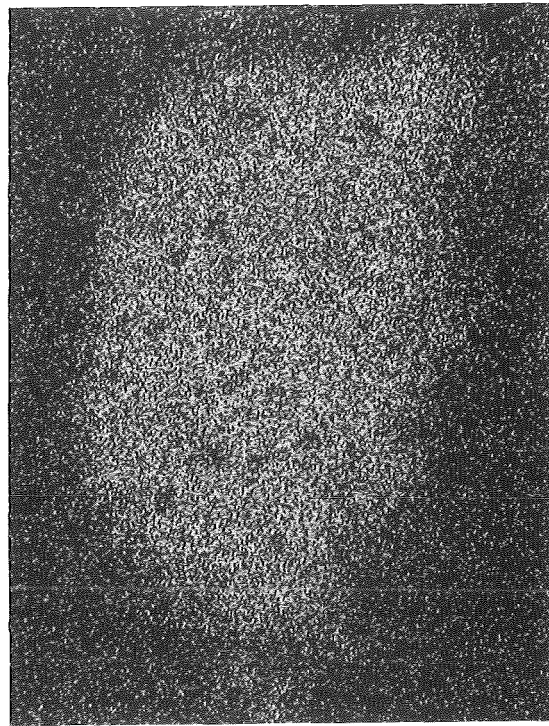


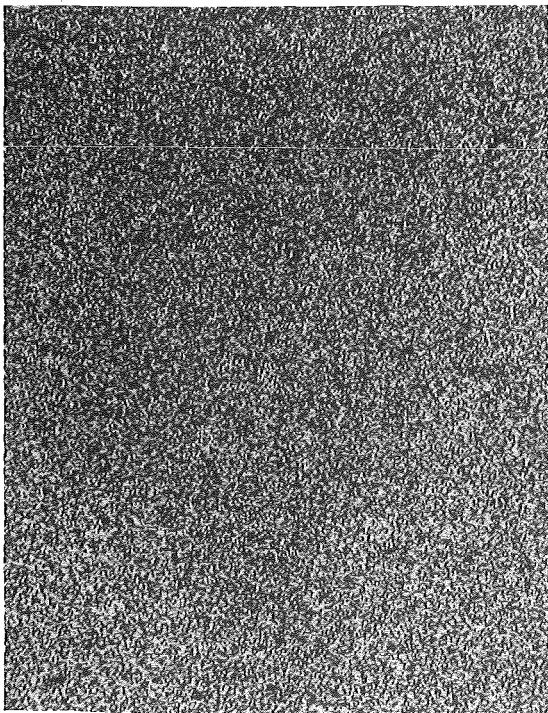
Abb. 18: Lichtoptisches Gefügebild und Detail einer für KKU nach dem OCOM-Verfahren hergestellten LWR-Mastermix-Mischoxidtablette mit der Nennkonzentration $U_{0,953}Pu_{0,047}O_2$ (KKU 83-M32/07-08389, Fertigungsjahr 1983, s. auch Abb. 19, 20 und 21).



SEI

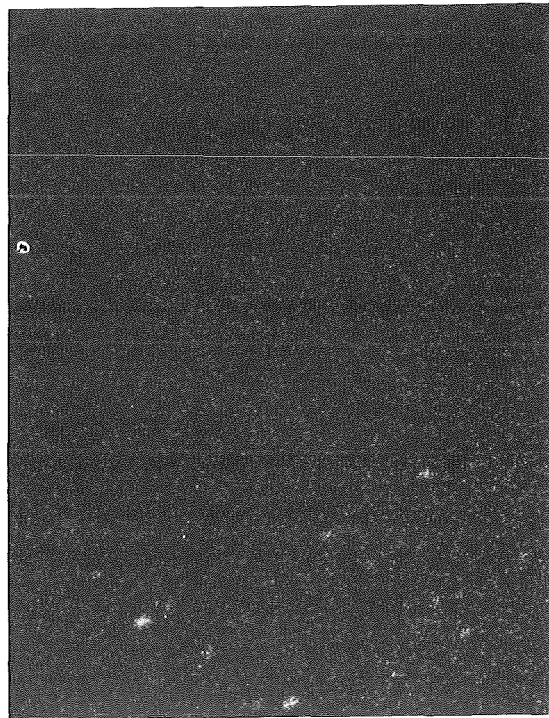


Pu



U

50µm



Fe

KKU 83-M32/07-08389

Abb. 19: Elektronenoptisches Gefügebild (SEI) sowie Pu-,U- und Fe-Verteilung in einem 150 µm großen Mastermix-Partikel mit etwa 30 % PuO₂ und Fe-Ausscheidungen \leq 1 µm an der Oberfläche des Partikels und in der Pu-armen Matrix der Tablette.

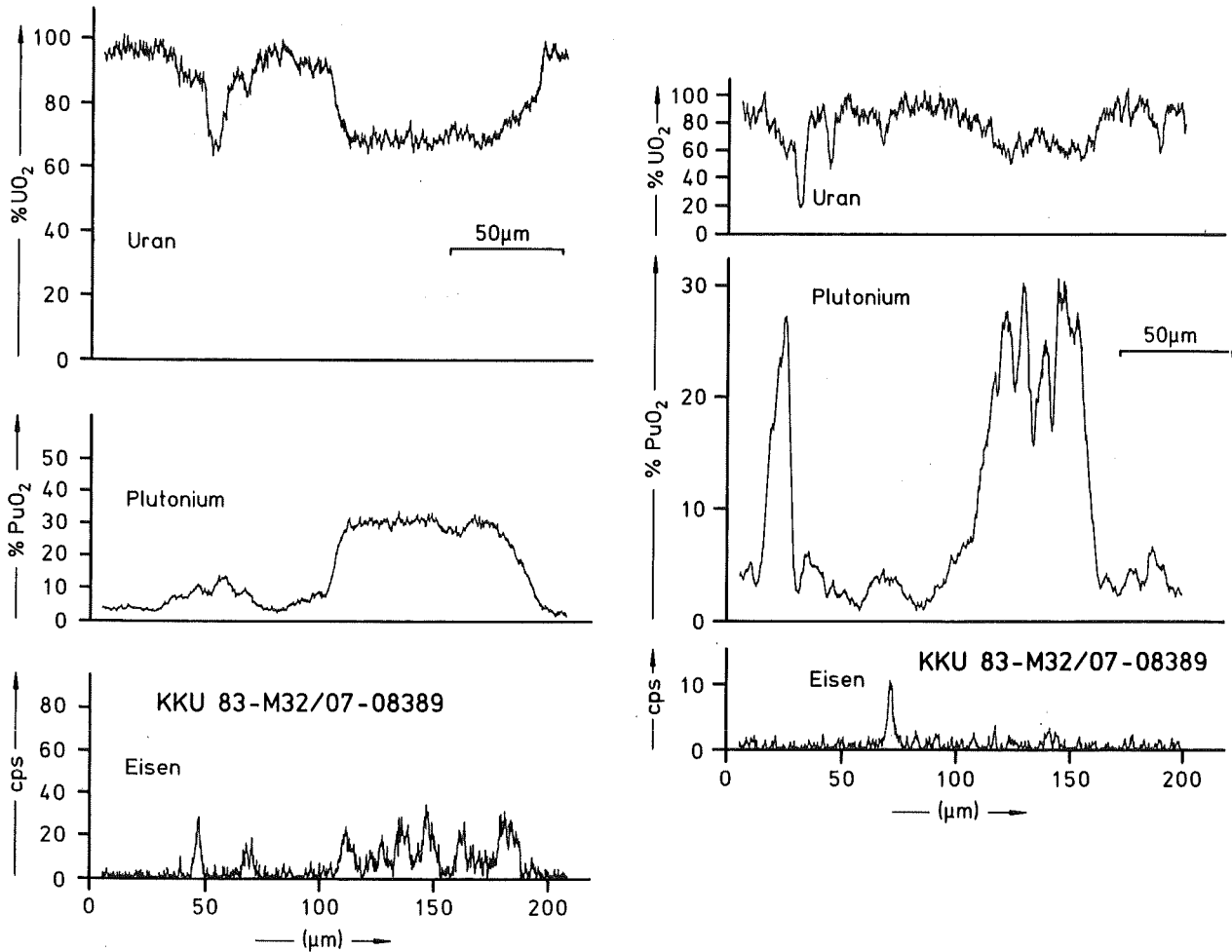


Abb. 20: Uran-, Plutonium- und Eisen-Verteilung in zwei Mastermix-Partikeln der Tablette. Die Fe-Ausscheidungen befinden sich an der Oberfläche der Partikel und in der Pu-armen Matrix der Tablette.

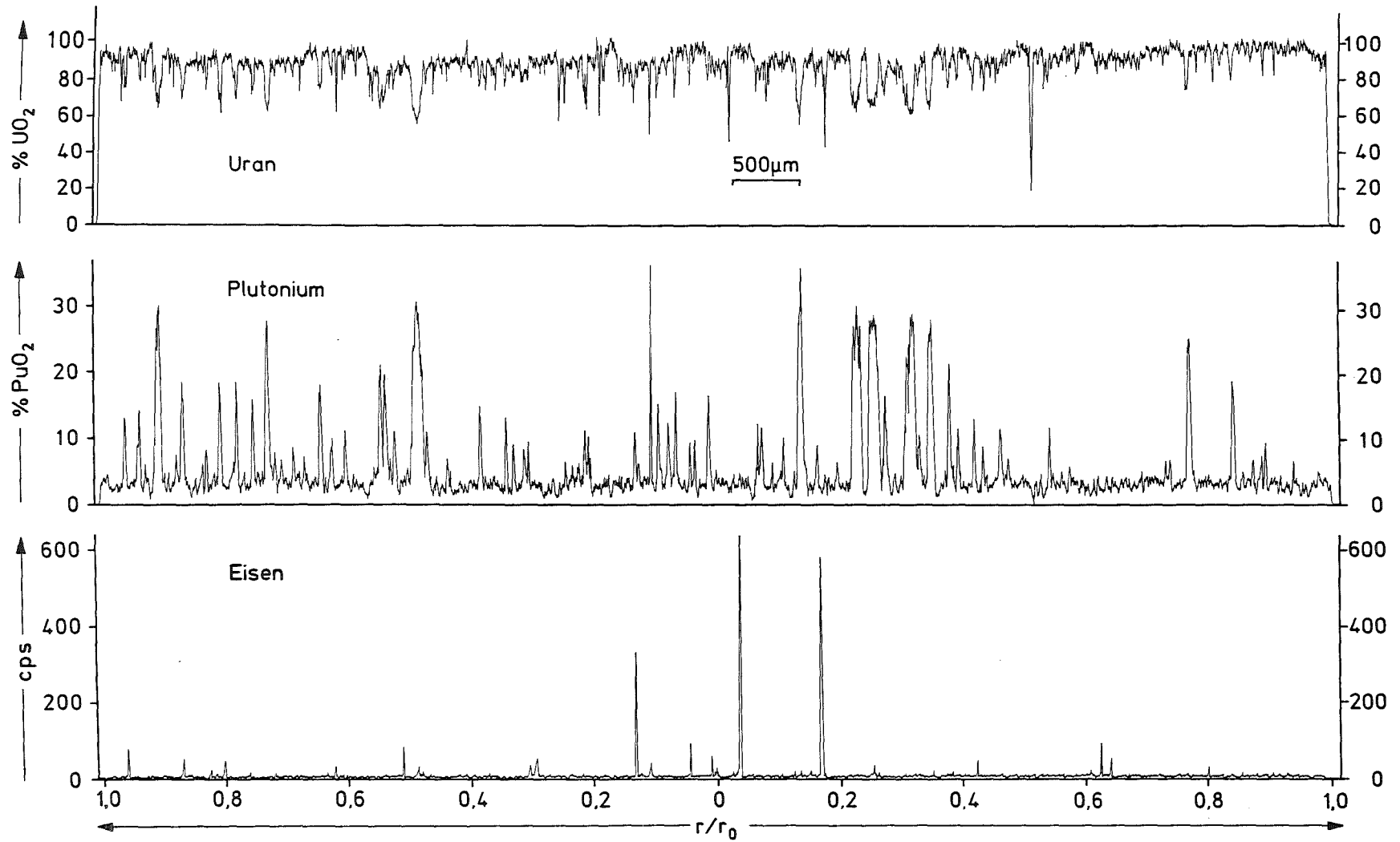


Abb. 21: Konzentrationsprofile des Urans (in % UO_2), Plutoniums (in % PuO_2) und des Eisens (in rel. Einh.) über dem Durchmesser der Tablette.

3. Nachuntersuchungen an Prüflingsquerschnitten aus dem Bestrahlungsexperiment FR2-Vg. 7/II

Die erhöhten Anforderungen an die SBR-Mischoxidbrennstoffe mit Hinblick auf eine höhere Dichte, eine gleichmäßigere Homogenität und eine bessere Auflösbarkeit in Salpetersäure haben zu neuen Fertigungsverfahren geführt, die in Kapitel 1 näher beschrieben wurden [8,9,10]. Zur Gewinnung eines Urteils über das Bestrahlungsverhalten dieser nach dem AUPuC- und dem OCOM-Verfahren hergestellten Brennstoffe wurden zunächst Bestrahlungen von Brennstabprüflingen als Kapselversuchseinsätze (KVE) in der Versuchsgruppe 7/II im thermischen Fluß des Karlsruher Reaktors FR2 durchgeführt [11]. Das Ziel der Experimente bestand in quantitativen Aussagen zu

- Strukturänderungen in den verschiedenen Brennstoffvarianten bei unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen,
- Umverteilungen der Brennstoffkomponenten und Spaltprodukte,
- Verträglichkeitsverhalten des hoch dichten Brennstoffs mit der Hülle,
- Auflösungsverhalten des Brennstoffs in Salpetersäure bei verschiedenen Abbrandzuständen.

In vier Kapselversuchseinsätzen (KVE 165 bis 168) wurden je drei 182 mm-Prüflinge eingesetzt, deren Brennstofflänge jeweils 80 mm beträgt. Das O/M-Verhältnis des Mischoxids war auf den Wert 1,97 spezifiziert worden. Wie in Kapitel 2 erörtert wurde, konnte dieser Wert ursprünglich jedoch nicht eingehalten werden. Der Brennstoff und die Brennstäbe sind durch folgende Daten charakterisiert:

- Brennstoff: $U_{0,76}Pu_{0,24}O_{2-x}$
- spaltbarer Anteil: $Pu_{fiss}/(U + Pu_{ges}) = 0,15$
- U-235-Anreicherung: U-nat
- O/M-Verhältnis: 1,94 und 1,96
- Tablettendichte: 95 % th.D., ohne Stirnflächeneinsenkung
- Tablettendurchmesser: 6,40 mm
- Radialer Spalt: 100 μ m
- Hüllmaterial: SS 1.4970, kv, a
- Hüllwanddicke: 0,50 mm
- Hüllaußendurchmesser: 7,60 mm

Die Bestrahlung erfolgte in der Zeit von November 1980 bis Dezember 1981 bei lokalen, zeitlich gemittelten Stabileistungen zwischen 41 und 54 kW/m bis zu einem Abbrand von 3,8 %, entsprechend 36,4 GWd/t Metall.

Zur Nachuntersuchung durch Röntgenmikroanalyse und Röntgenbeugung wurden insgesamt neun Proben ausgewählt, die als Querschliffe eingebettet wurden. Die Zuordnung zu den Prüflingen und den Kapselversuchseinsätzen, das Herstellungsverfahren des Brennstoffs, das mittlere Ausgangs-O/M-Verhältnis, das teilweise durch nachträgliche Aufoxidation der gesinterten Tabletten eingestellt wurde, und das Nachuntersuchungsprogramm sind in Tabelle 1 angegeben.

Tab. 1: Zusammenstellung der durch Röntgenmikroanalyse (XMA) und Röntgenbeugung (RB) untersuchten Proben aus dem Bestrahlungsexperiment FR2-VG. 7/II.

Nr.	Einsatz - Prüfling - Probe	Herstellung	(O/M) ₀ ^a	XMA	RB
1	KVE 165 - 7/74 - 4	OCOM	1,96 ^b	+	
2	KVE 165 - 7/79 - 2	OCOM	1,94	+	
3	KVE 165 - 7/83 - 2	AUPuC	1,96 ^b		+
4	KVE 165 - 7/83 - 4a	AUPuC	1,96 ^b	+	
5	KVE 165 - 7/83 - 4b	AUPuC	1,96 ^b		+
6	KVE 166 - 7/72 - 2	OCOM	1,96 ^b	+	+
7	KVE 167 - 7/53 - 2	OCOM	1,94	+	+
8	KVE 167 - 7/78 - 2	AUPuC	1,96 ^b	+	+
9	KVE 168 - 7/81 - 2	AUPuC	1,96 ^b	+	+

a O/M-Bestimmung des Mischoxids durch den Hersteller.

b Mittlerer O/M-Wert durch nachträgliche Aufoxidation der gesinterten Tablette eingestellt.

Ergebnisse

Das lichtoptische Gefüge, die α -Autoradiographie und die radialen Konzentrationsprofile des Urans und Plutoniums (in Gew.% UO₂ bzw. PuO₂) der in Tabelle 1 genannten Proben sind in den Abb. 22, 23, 25, 26, 27, 28 und 30 dargestellt. Die Plutonium-Konzentration wurde in Einzelfällen auch durch Punktanalysen bestimmt. Die Erhöhung der Plutonium-Konzentration am Zentralkanal ist ab-

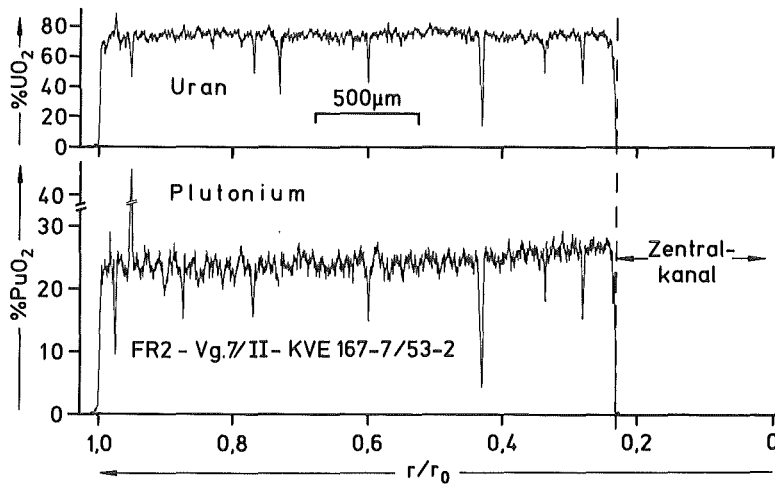
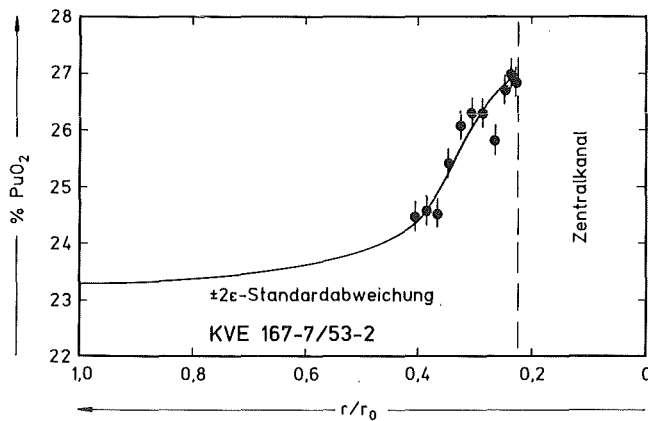
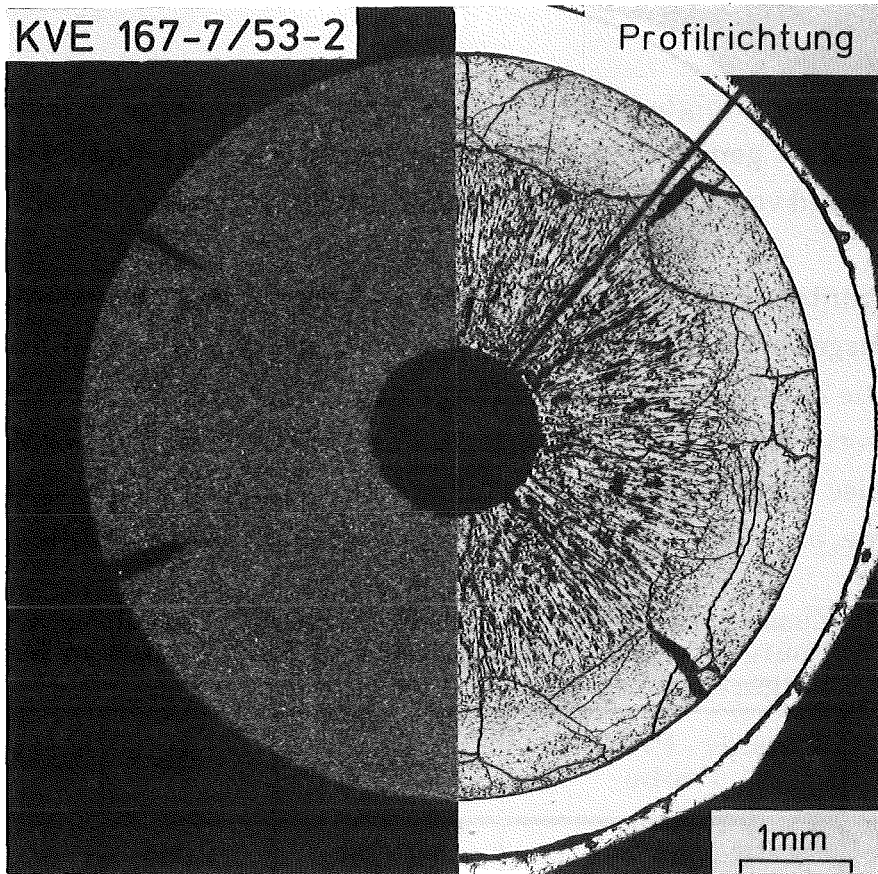


Abb. 22: Gefüge und α -Autoradiographie (links) sowie Uran- und Plutonium-Konzentration in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius und Punktanalysen des Plutoniums im zentralkanalnahen Bereich $r/r_0 \leq 0,4$ (KVE 167-7/53-2).

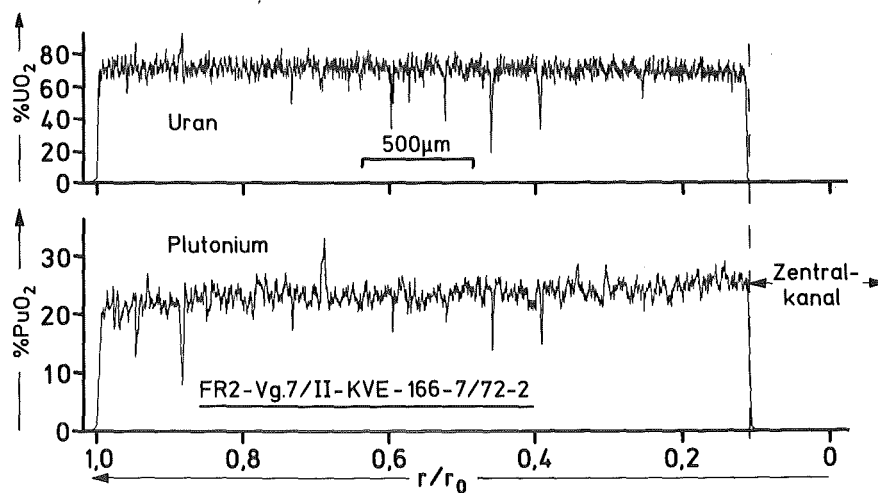
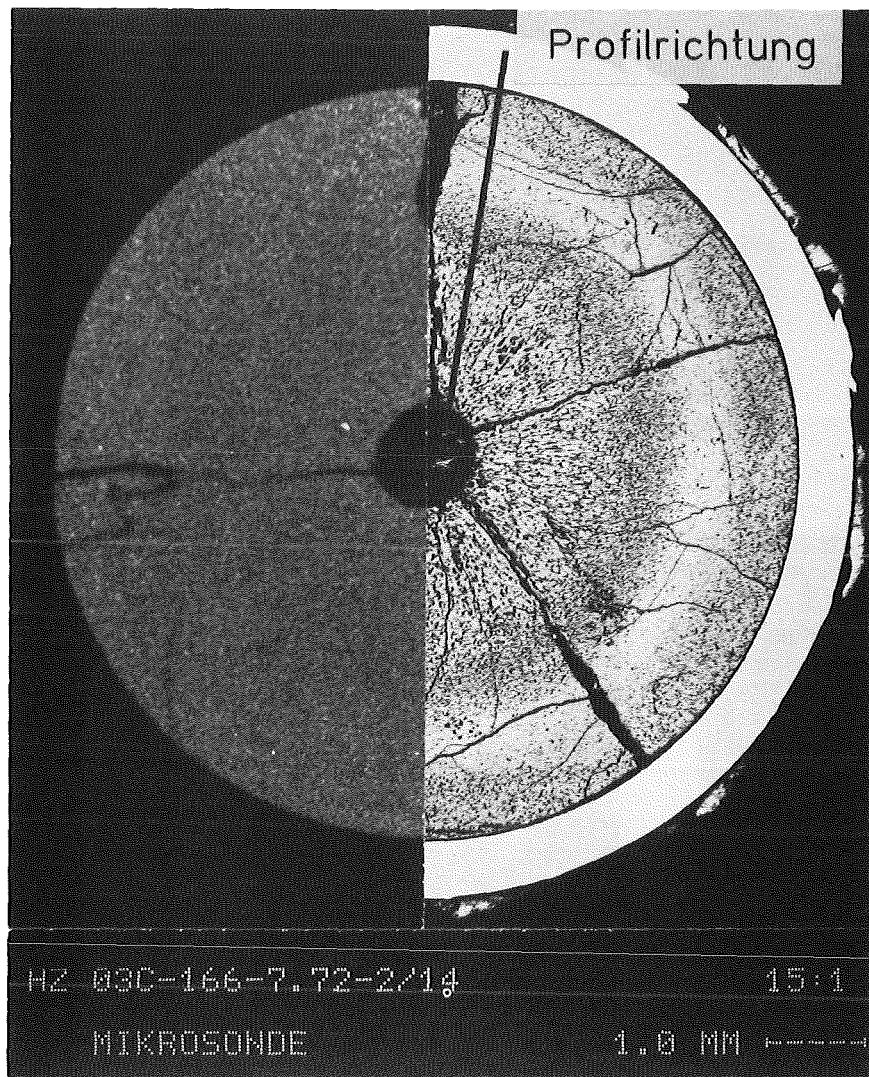
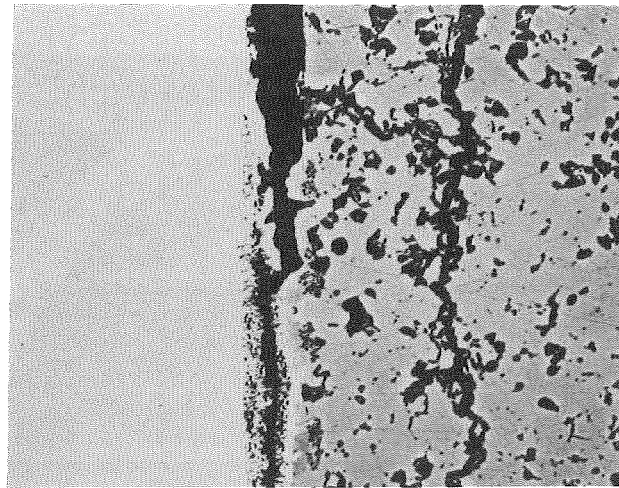
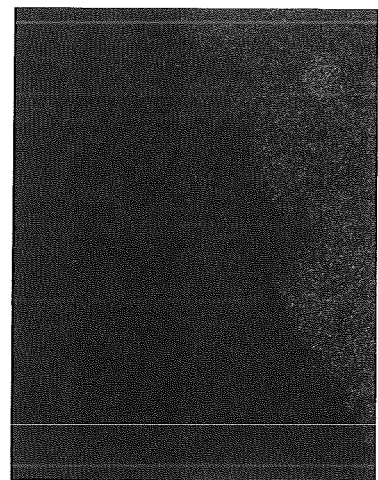
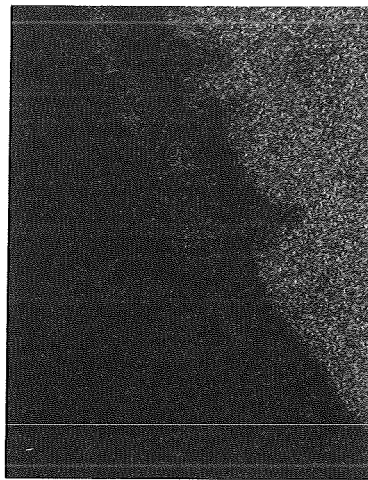
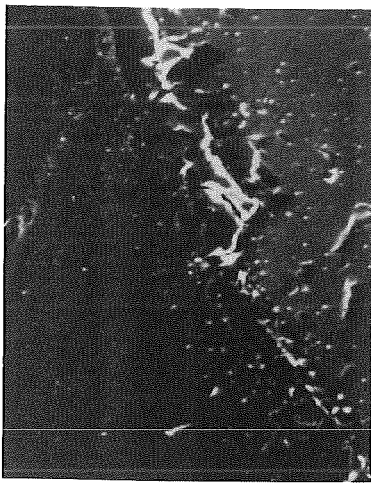


Abb. 23: Gefüge und α -Autoradiographie (links) sowie Uran- und Plutonium-Konzentration in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius (KVE 166-7/72-2).



20µm

lichtoptisch

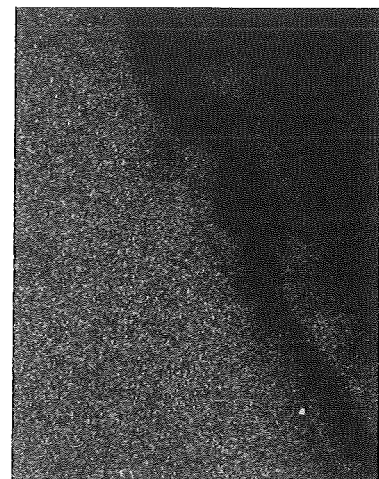
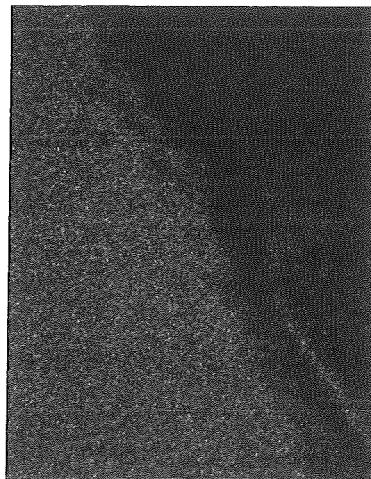
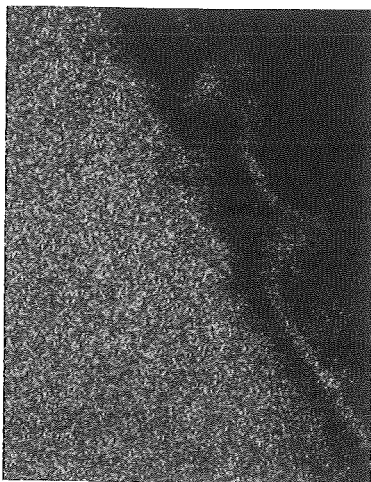


elektronenoptisch

U

10µm

Pu



Fe

10µm

Ni

Cr

Abb. 24: Gefüge und Elementverteilungsbilder mit Hinweis auf Cs-Te-induzierte Korrosion der Hülle am Übergang zum Brennstoff (KVE 166-7/72-2).

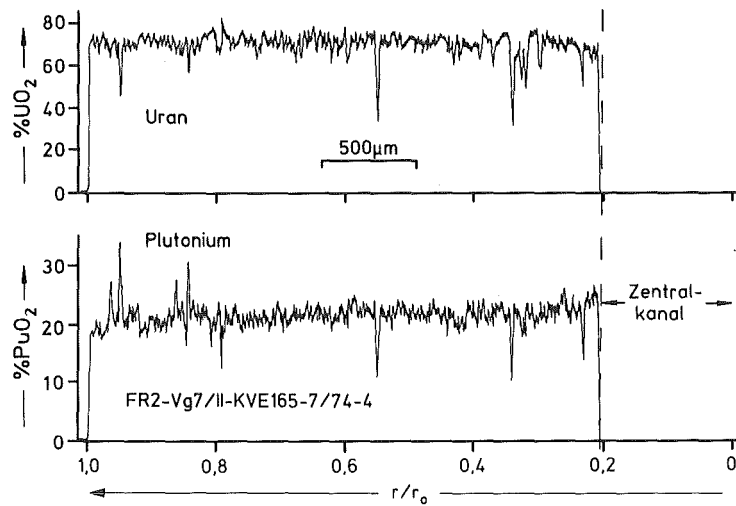
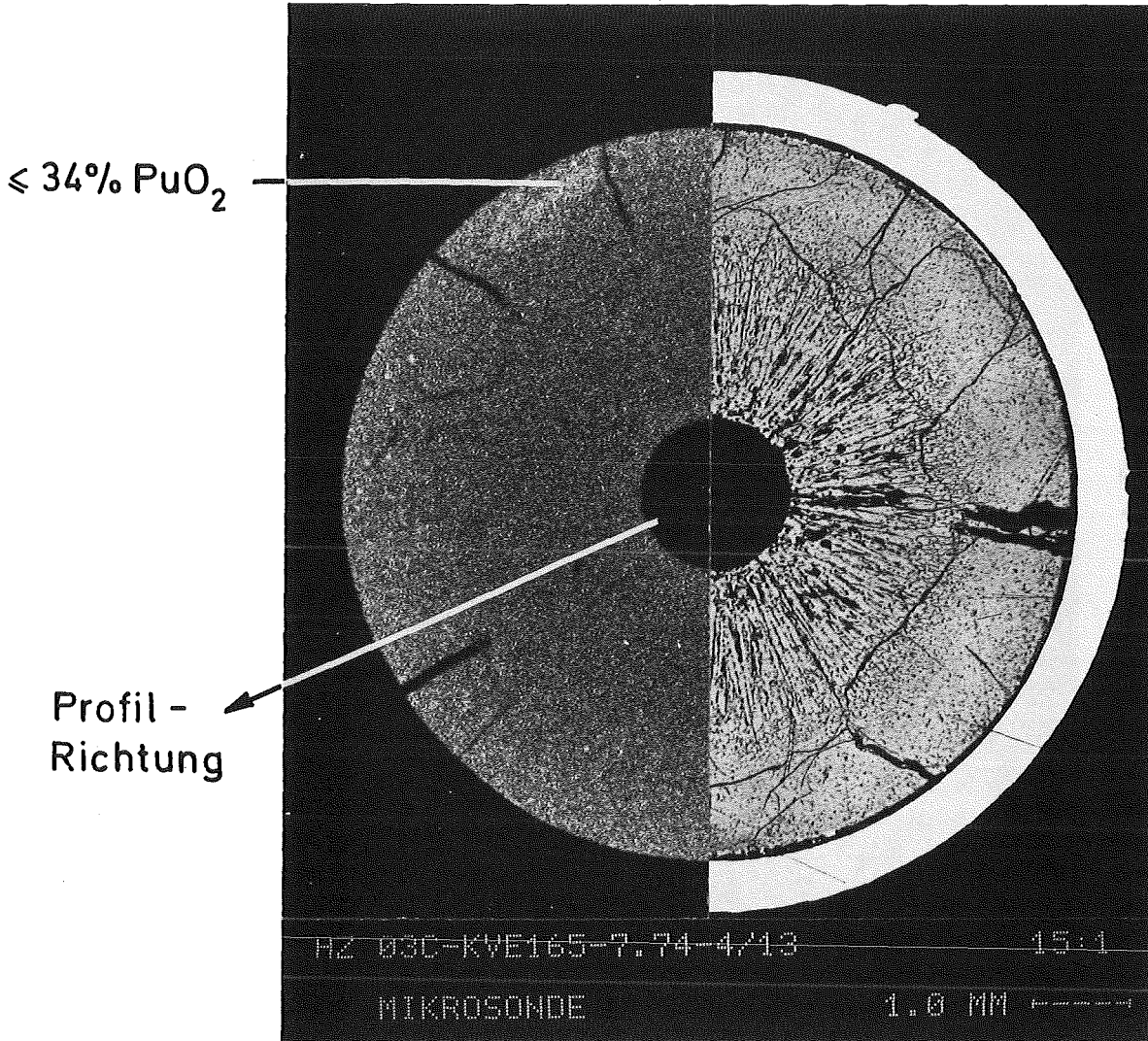


Abb. 25: Gefüge und α -Autoradiographie (links) sowie Uran- und Plutonium-Konzentration in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius (KVE 165-7/74-4).

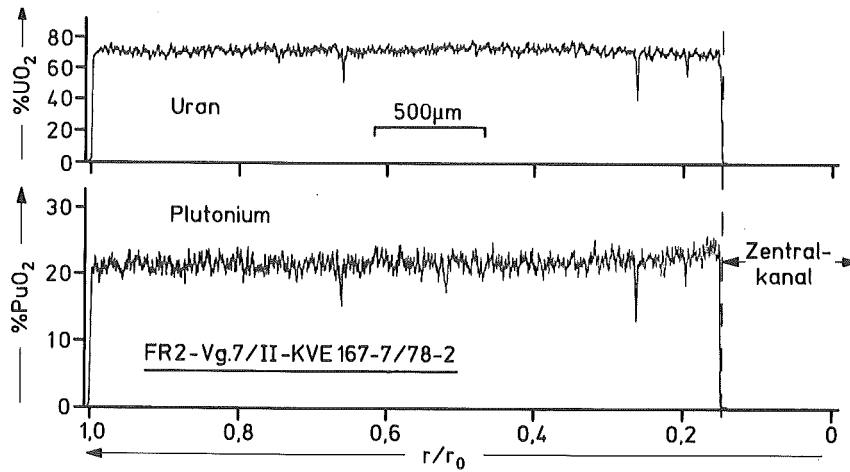
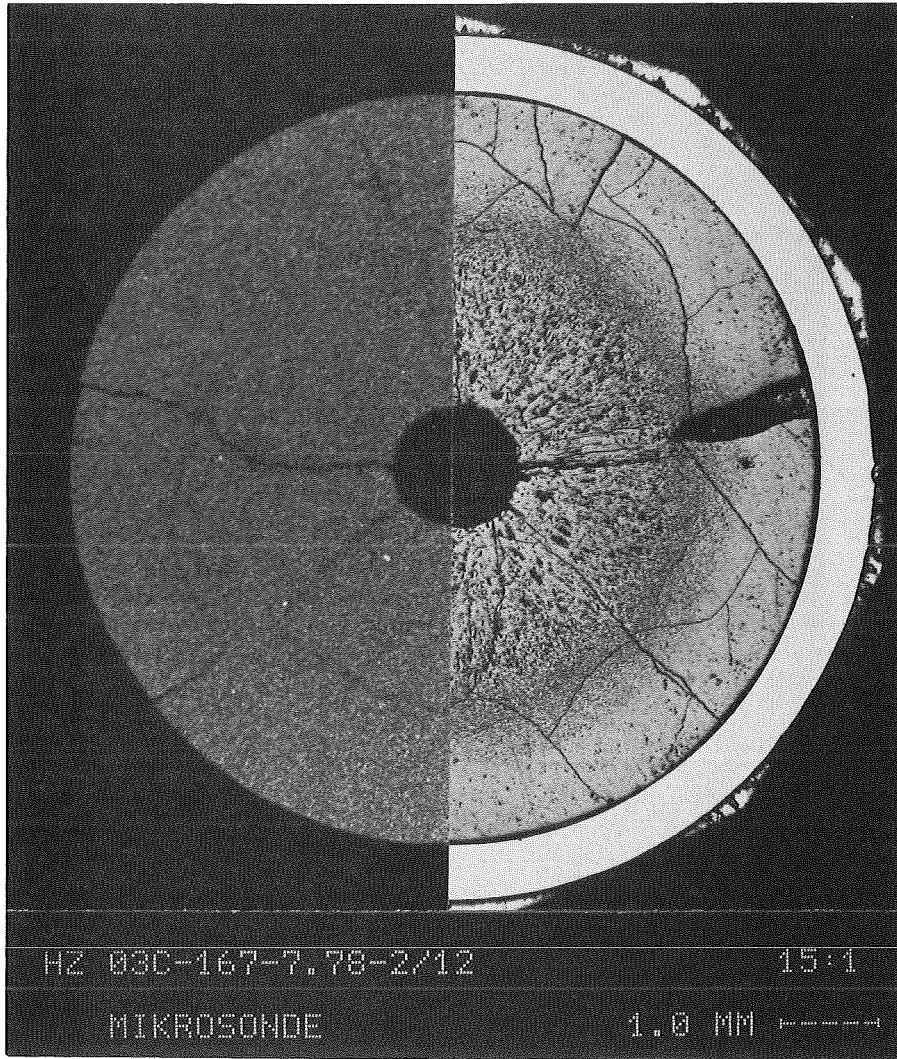


Abb. 26: Gefüge und α -Autoradiographie (links) sowie Uran- und Plutonium-Konzentration in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius (KVE 167-7/78-2).

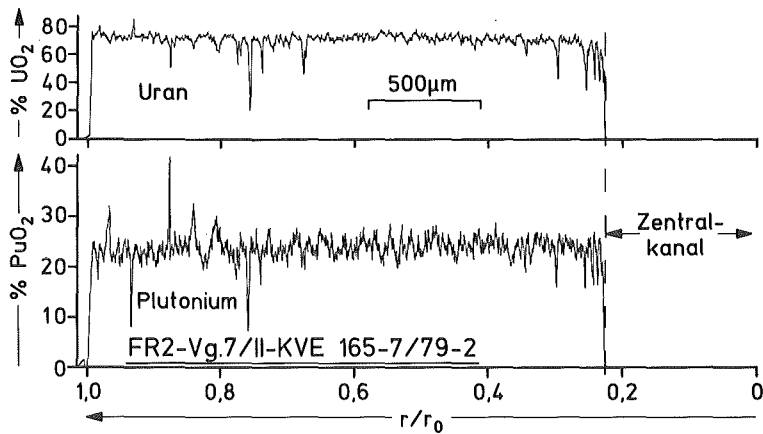
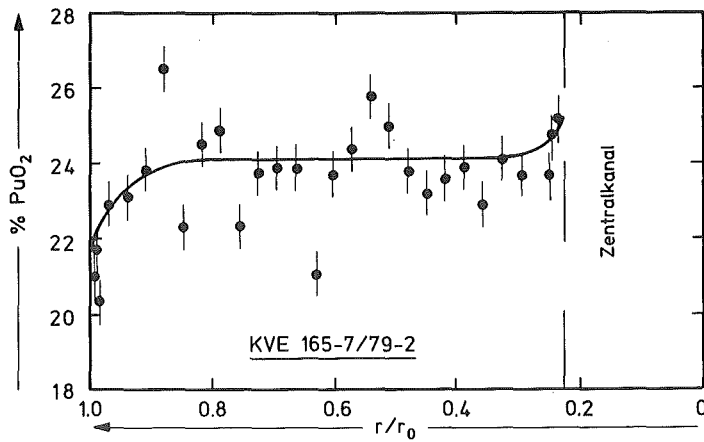
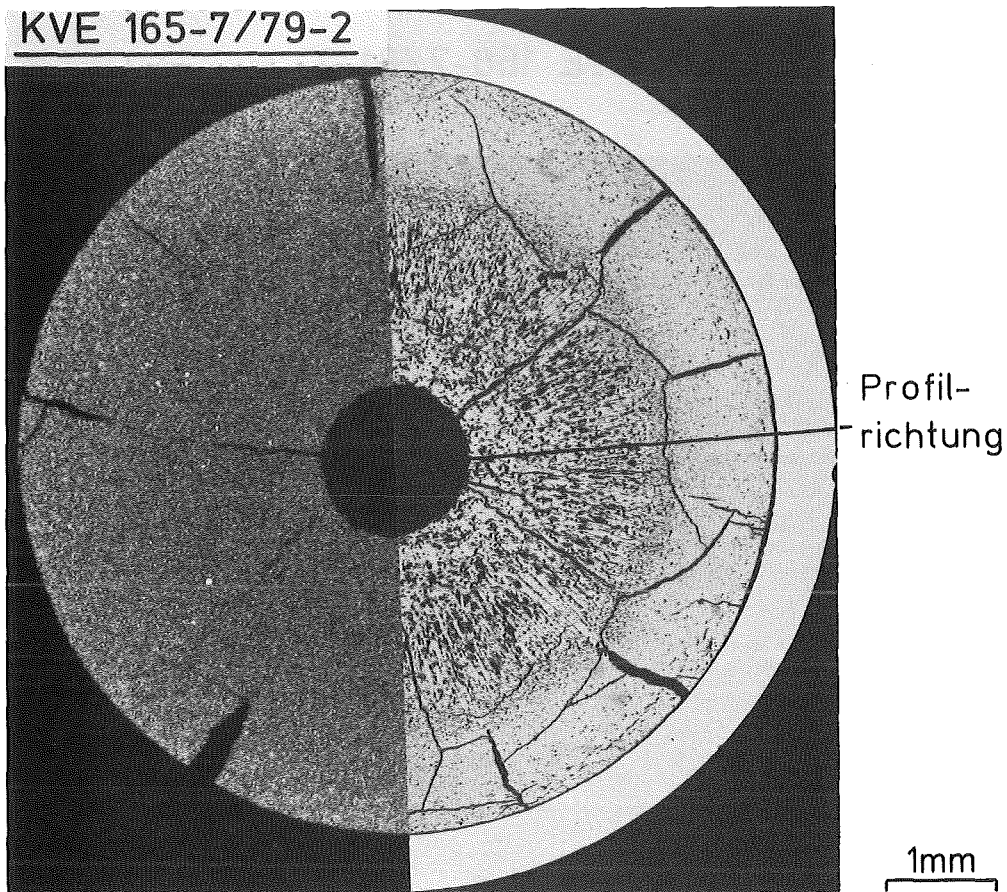


Abb. 27: Gefüge und α -Autoradiographie (links) sowie Uran- und Plutonium-Konzentration und Punktanalysen des Plutoniums in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius (KVE 165-7/79-2).

KVE 168-7/81-2

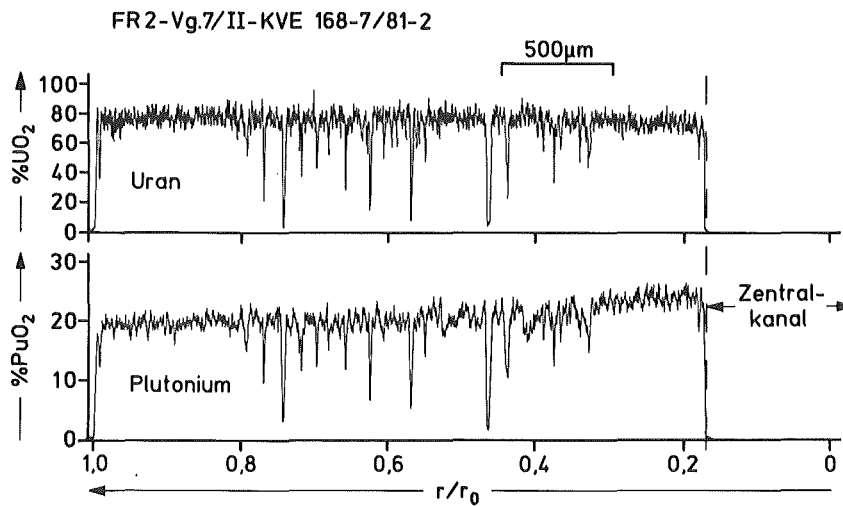
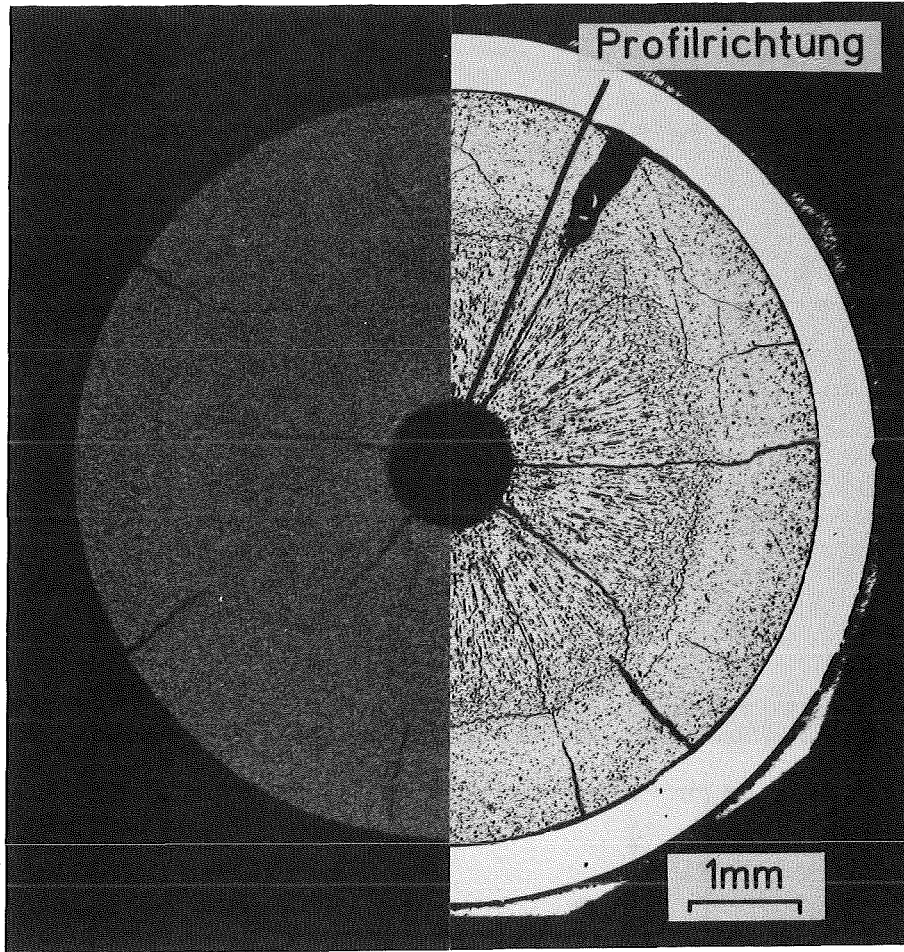
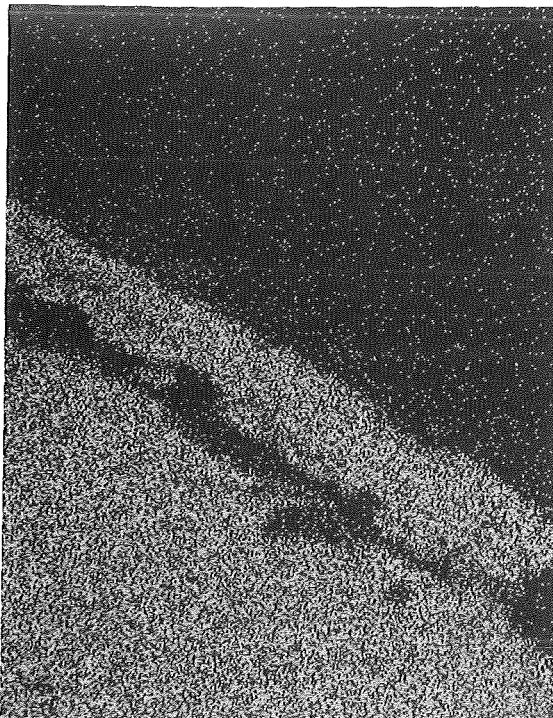
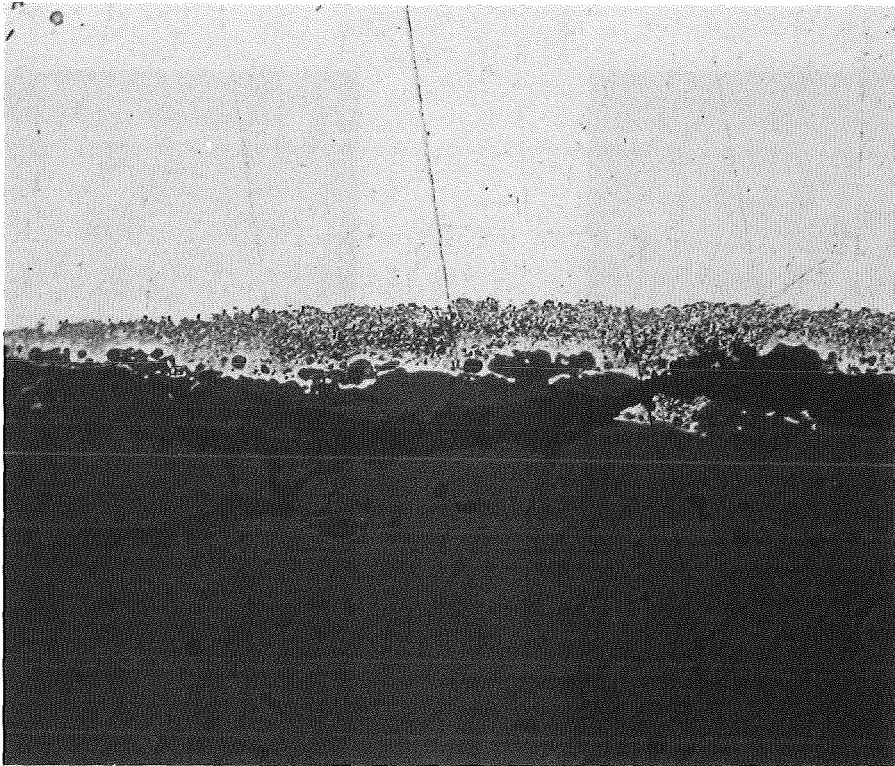


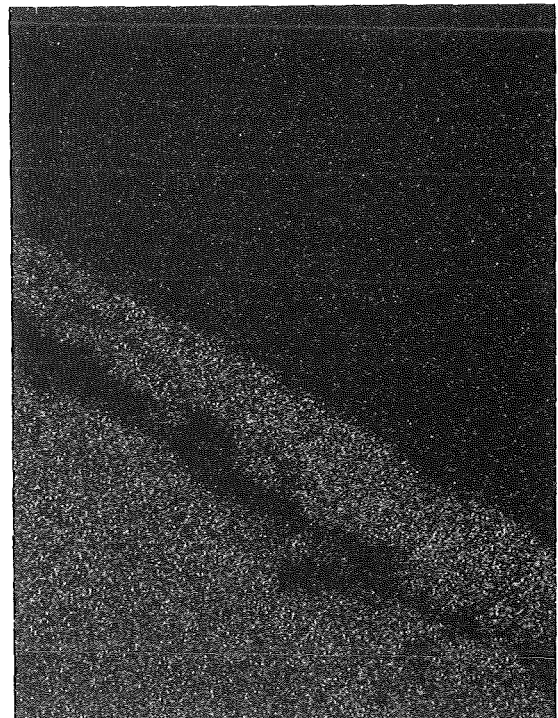
Abb. 28: Gefüge und α -Autoradiographie (links) sowie Uran- und Plutonium-Konzentration in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius (KVE 168-7/81-2).

KVE 168-7/81-2



U

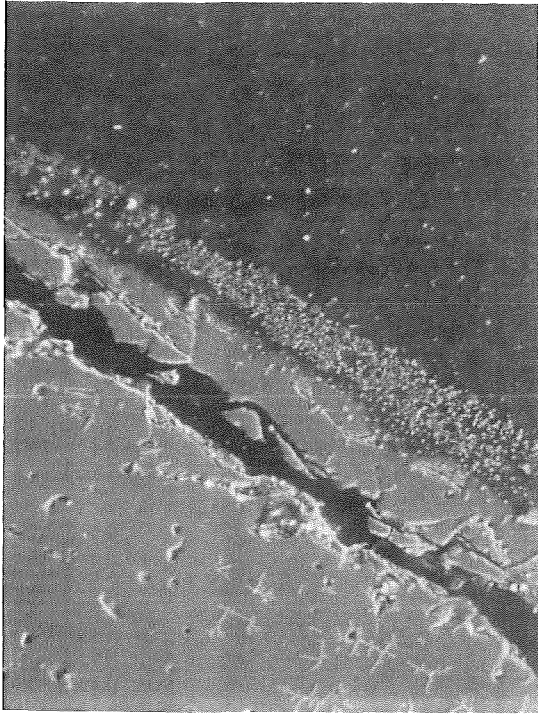
20µm



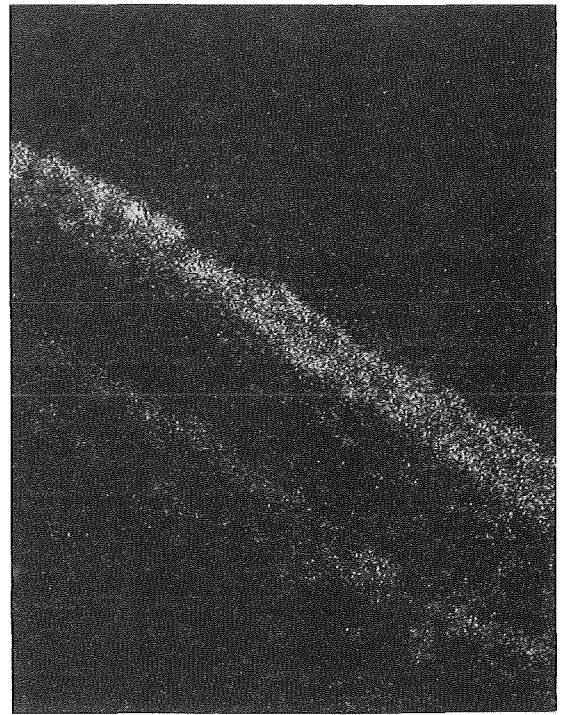
Pu

Abb. 29: Zum Reaktionsverhalten Brennstoff-Hülle: Gefüge und Elementverteilungsbilder von Brennstoff- und Hüllmaterialkomponenten sowie der Spaltprodukte Cs, Te und Xe (KVE 168-7/81-2).

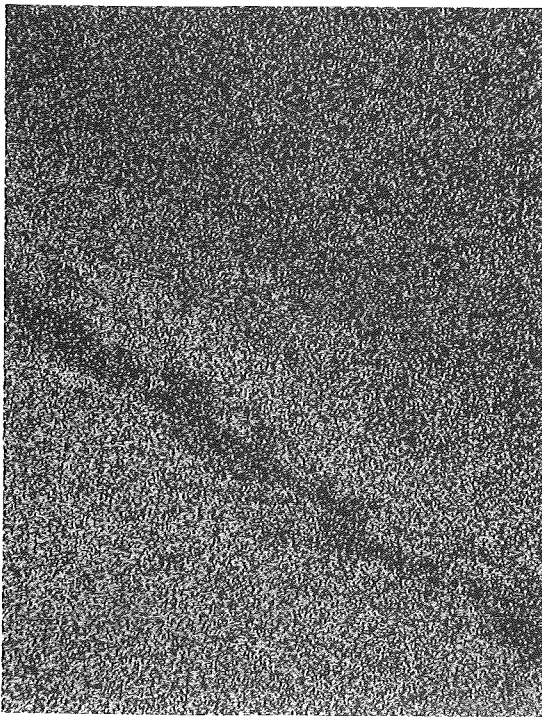
KVE 168-7/81-2



SEI

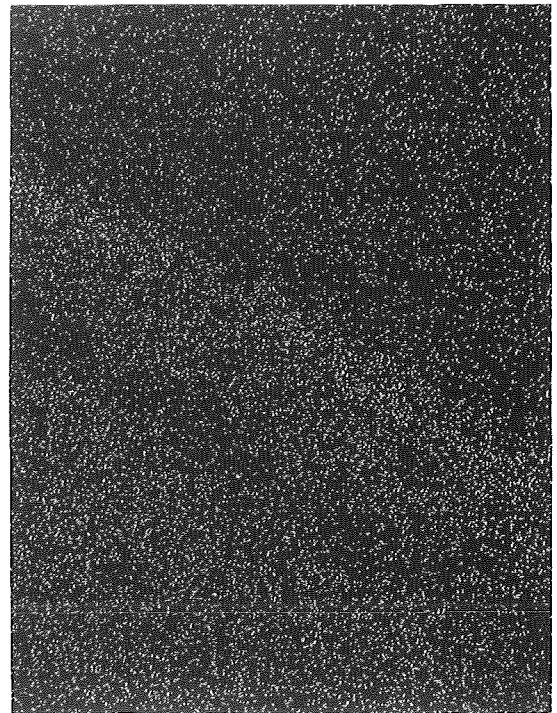


Cs



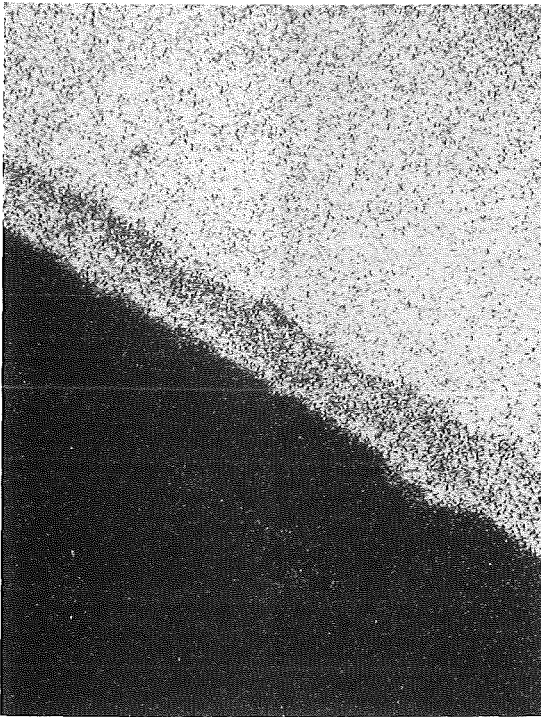
O

20µm
└───┘

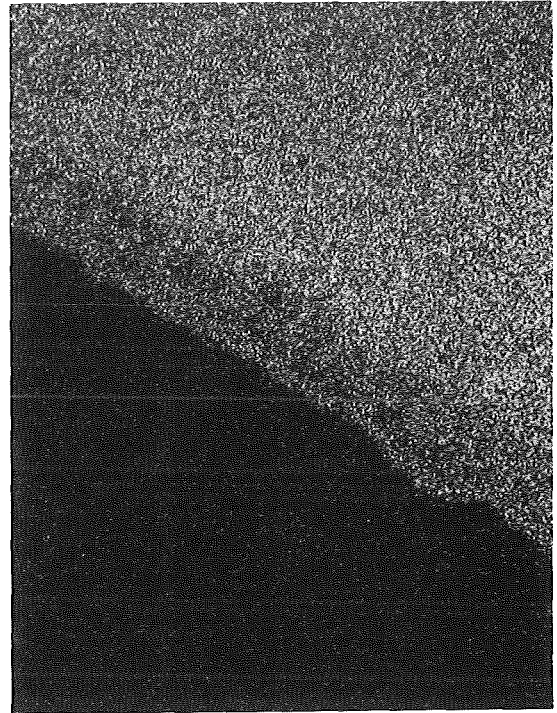


Te

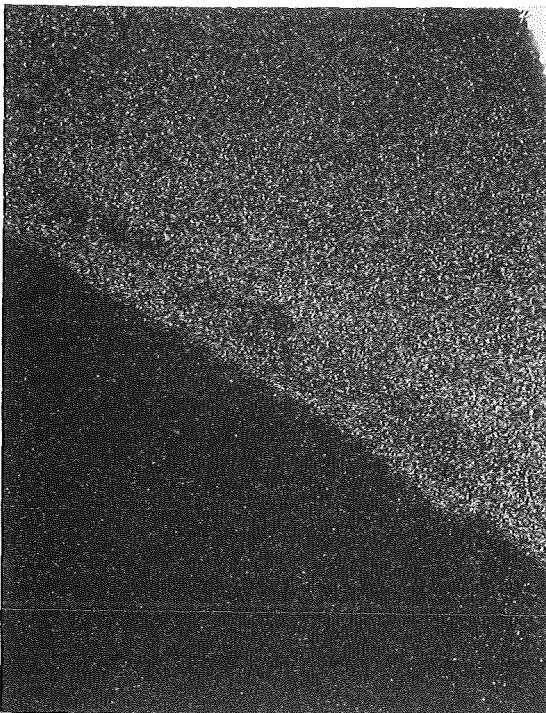
KVE 168-7/81-2



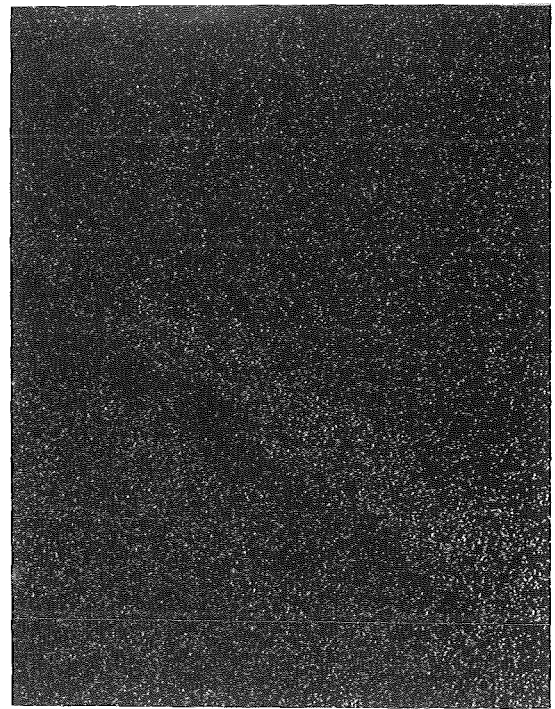
Fe



Cr



Ni



Xe

20µm

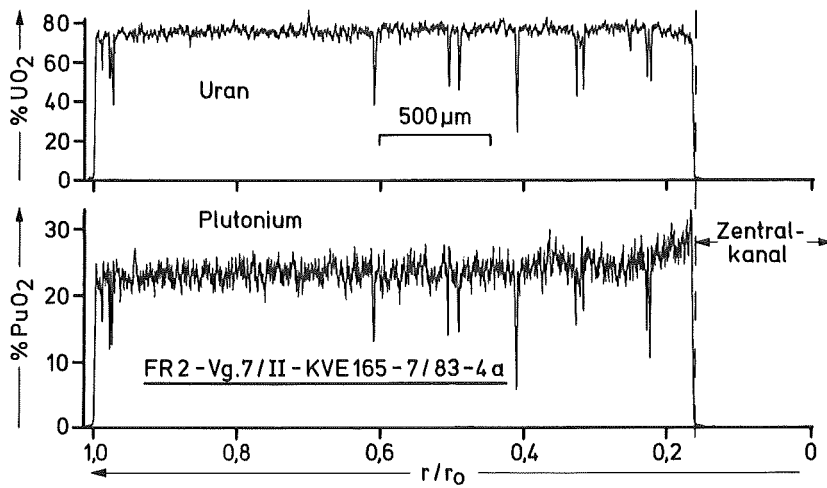
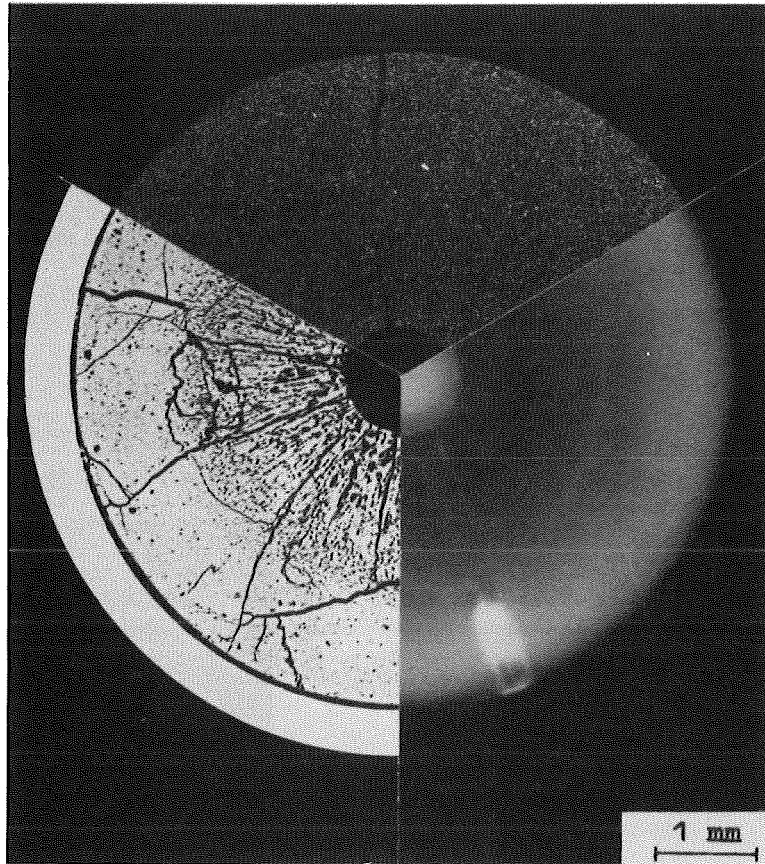


Abb. 30: Gefüge, α - und β -Autoradiographie (rechts unten) sowie Uran- und Plutonium-Konzentration in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius (KVE 165-7/83-4a).

brandabhängig, aber trotz der hohen Stableistung gering. Der Grund liegt im niedrigen O/M-Verhältnis und in der hohen Brennstoffdichte von 95 % th.D. Dadurch werden der Partialdruck der Plutonium enthaltenden Species in der Gasphase erniedrigt und der effektive Porenraum zur Entfaltung des für die Entmischung verantwortlichen Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus eingeschränkt. In früheren Nachuntersuchungen an Mischoxid niedriger Dichte mit Werten zwischen 85 und 88 % th.D. wurde eine relative Anreicherung am Zentralkanal bis zu 50 % beobachtet. Die Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal ist in Abhängigkeit vom Abbrand und vom Ausgangs-O/M-Verhältnis in Tabelle 2 und Abb. 31 dargestellt. Der maximale beobachtete Wert liegt bei 28,8 % PuO₂ gegenüber dem Ausgangswert von 24 % PuO₂, entsprechend einer relativ 20 %-igen Zunahme der Konzentration.

Tab. 2: Abhängigkeit der Plutonium-Anreicherung am Zentralkanal (ZK) ausgewählter Prüflinge des Bestrahlungsexperiments FR2 - Vg. 7/II vom Ausgangs-O/M-Verhältnis (O/M)₀ des Brennstoffs U_{0,76}Pu_{0,24}O_{2-x} vom Abbrand A und von der Stableistung χ .

Prüfling - Probe	PuO ₂ am ZK	(O/M) ₀	A in %	χ in kW/m
7/53 - 2	26,4 %	1,94	1,0	54
7/79 - 2	25,5 %	1,94	1,1	45
7/78 - 2	26,5 %	1,96	0,7	41
7/83 - 4a	27,5 %	1,96	1,2	49
7/74 - 4	27 %	1,96	1,3	52
7/81 - 2	26,8 %	1,96	2,0	49
7/72 - 2	28,8 %	1,96	3,8	43

Die Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle ist als gut zu bezeichnen. Reaktionen, die auf einer durch Cäsium und Tellur induzierten Hüllinnenkorrosion schließen lassen, wurden in den Prüflingen 7/72 und 7/81 beobachtet, die den höchsten Abbrand von 2,0 % bzw. 3,8 % aufweisen, s. Abb. 24 und 29. Die Dicke der korrodierten Hülle liegt bei 20 μ m. Der Brennstoff haftet teilweise an der Hülle an, der Kaltspalt liegt in diesen Fällen innerhalb des Brennstoffs. Eine geringfügig stärkere Korrosion wurde an den Prüflingen 7/74 und 7/83 festgestellt, die bis zu einem niedrigem Abbrand von 1,3 %, aber bei Stableistungen $\chi \geq 49$ kW/m bestrahlt worden waren [24].

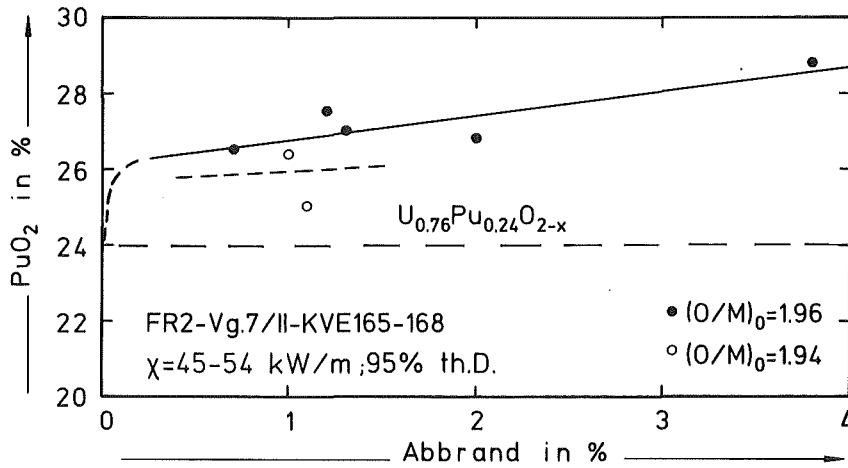


Abb. 31: Uran-Plutonium-Entmischung von hoch dichtem Mischoxidbrennstoff unter Bestrahlung. PuO_2 -Konzentration am Zentralkanal ausgewählter Prüflinge aus dem Bestrahlungsexperiment FR2-Vg.7/II in Abhängigkeit vom Abbrand und vom Ausgangs- $(O/M)_0$ -Verhältnis.

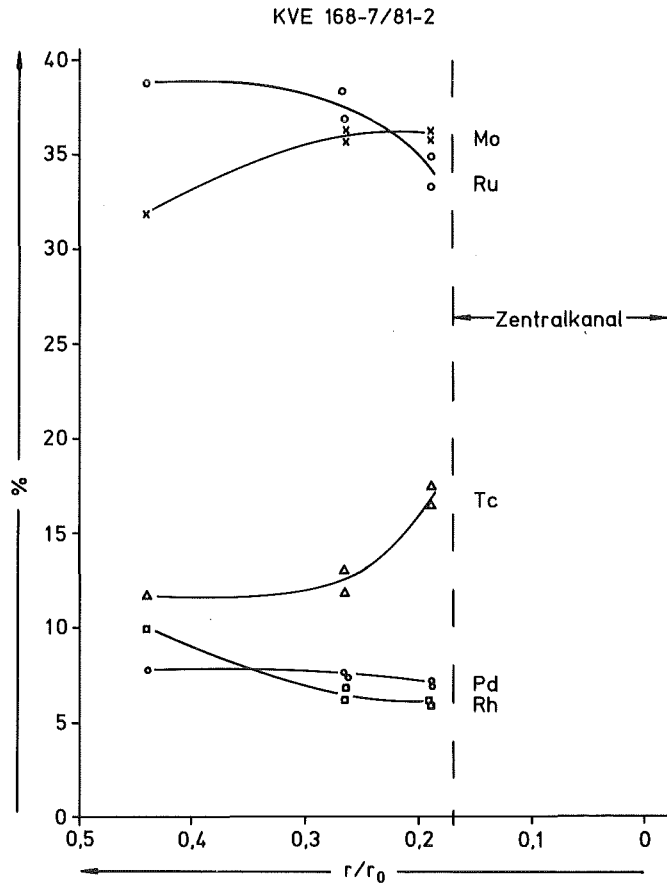


Abb. 32: Konzentration der metallischen Spaltproduktausscheidungen [ϵ -Ru(Mo, Tc, Rh, Pd)-Legierung] in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius (KVE 168-7/81-2).

Durch den Abbrand des Prüflings 7/81 mit 2,0 % waren genügend große metallische Ausscheidungen gebildet worden, deren Komponenten die Spaltprodukte Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium und Palladium sind und die eine quantitative Elementanalyse durch die Röntgenmikrosonde zulassen. Die Abhängigkeit der Konzentration der fünf Komponenten in diesen hexagonalen Phasen vom relativen Brennstoffradius ist in Abb. 32 angegeben. Die mittlere Molybdän-Konzentration liegt bei 35 Gew.% Mo und läßt auf ein Ausgangs-O/M-Verhältnis von $\leq 1,95$ schließen [19].

Zur Überprüfung der Herstellerwerte für das Ausgangs-O/M-Verhältnis der Brennstofftabletten nach ihrer Aufoxidation wurde an Proben ausgewählter Prüflinge nach der Bestrahlung die Gitterkonstante a des Mischoxids durch Röntgendiffraktometrie bestimmt. Aus diesen Werten wurde das querschnittsgemittelte End-O/M-Verhältnis des unterstöchiometrischen Mischoxids $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ mit $(O/M)_e = 2 - x$ nach der Beziehung [16]

$$a \text{ (pm)} = 547,0 - 7,4 \cdot y + 30 \cdot x - 0,083 \cdot b$$

bestimmt. Hierbei ist b der Abbrand in %, der die Gitterkonstante des Mischoxids durch die gelösten Oxide des Strontiums, Zirconiums und der Seltenen Erden (Lanthanidenkontraktion) unmittelbar beeinflusst. Meßverfahren und Berechnungsmethode sind in [16] beschrieben. Die Gitterkonstante und das End-O/M-Verhältnis des Brennstoffs ausgewählter Schiffe sind in Tabelle 3 angegeben. Es handelt sich um querschnittsgemittelte Werte der Prüflinge, die im Temperaturgradienten einen O/M-Gradienten aufgebaut haben. Der Brennstoff wird durch den während der Bestrahlung an die entstehenden Spaltprodukte nicht gebundenen Sauerstoff aufoxidiert. Nach Abschätzungen in [19] liegt das rückextrapolierte Ausgangs-O/M-Verhältnis nach 1 % Abbrand um $\Delta(O/M) = -0,006$, nach 2 % Abbrand um $\Delta(O/M) = -0,012$ und nach 4 % Abbrand um $\Delta(O/M) = -0,021$ niedriger als das über die Gitterkonstante bestimmte End-O/M-Verhältnis. Aus Tabelle 3 folgt, daß die Herstellerwerte für das Ausgangs-O/M-Verhältnis insbesondere der OCOM-Brennstoffe möglicherweise zu hoch liegen. Im inneren Viertel der Brennstofffläche des Prüflings 7/83 (Probe 2) mit einem Ausgangs-O/M-Verhältnis von 1,96 wurde nach dem Abbrand von 1,2 % die Gitterkonstante unter Abdeckung der äußeren drei Viertel des Brennstoffs zu $a = (547,4 \pm 0,3)$ pm bestimmt, die einem End-O/M-Verhältnis in diesem Brennstoffbereich von 1,91 entspricht. Durch Röntgenbeugung wurde im zentralkanalnahen Brennstoffbereich mindestens eine zweite, kubisch raumzentrierte Phase α -($Pu_{1-x}U_x$) $_2O_3$

(Mn₂O₃-I-Typ) mit der Gitterkonstante $a = (1101 \pm 3)$ pm beobachtet [16]. Dieser Brennstoffbereich liegt bereits im Zweiphasengebiet des Zustandsdiagramms, der sich dem unterstöchiometrischen Mischoxid $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ auf der metallreichen Seite des quasibinären Systems $U_{1-y}Pu_y - U_{1-y}Pu_yO_2$ anschließt. Die Brennstoffzentraltemperatur wird zu 2600 °C abgeschätzt.

Tab. 3: Vergleich zwischen dem gravimetrisch bestimmten Ausgangs-(O/M)₀-Verhältnis des Brennstoffs durch den Hersteller und dem durch Röntgenbeugung über die Gitterkonstante a berechneten, flächengemittelten (O/M)_e-Verhältnis nach Bestrahlungsende.

Prüfling - Probe	Herstellung	(O/M) ₀	A in %	Röntgenbeugung	
				a in pm	(O/M) _e
7/53 - 2	OCOM	1,94	1,0	547,04 ± 0,26	1,938
7/72 - 2	OCOM	1,96	3,8	546,48 ± 0,19	1,956
7/78 - 2	AUPuC	1,96	0,7	546,19 ± 0,14	1,968
7/81 - 2	AUPuC	1,96	2,0	546,30 ± 0,14	1,964
7/83 - 4b	AUPuC	1,96	1,2	546,8	1,950
7/83 - 2	AUPuC	1,96	1,2	a	a

^a Röntgenbeugungsuntersuchungen in Teilbereichen der Brennstofftablette; für $r/r_0 \leq 0,5$ gilt $a = (547,4 \pm 0,3)$ pm, aus dem $(O/M)_e = 1,91$ folgt [16].

4. Rückstände nach der Auflösung des AUPuC- und OCOM-Brennstoffs aus dem Bestrahlungsexperiment FR2-Vg. 7/II in Salpetersäure

Durch die Wiederaufarbeitung des bestrahlten Uran-Plutonium-Oxids und die Rückführung des gewonnenen Plutoniums in den Refabrikationsprozeß wird ein wesentlicher Teil des Schnellbrüterbrennstoffkreislauf geschlossen. Nach der Auflösung in Salpetersäure werden aber feste Rückstände beobachtet, die Plutonium enthalten, das dem Kreislauf verloren geht. Ferner treten im Rückstand Spaltprodukte auf, die sich in der vorgegebenen Zeit nicht vollständig aufgelöst haben oder durch radiolytische Einflüsse aus der salpetersauren Lösung wieder ausgefallen sind. Durch Variation der Herstellungs- und Auflösungsbedingungen des Mischoxids kann man jedoch Menge und chemischen Zustand der Lösungsrückstände verringern bzw. optimieren.

Die Forderung nach einer verbesserten Auflösbarkeit des Mischoxids bedingte die Entwicklung neuer Brennstoffe, die im Kapitel 2.1 näher charakterisiert wurden. Der durch Cofällung als Ammoniumuranylplutonylcarbonat (AUPuC) und anschließende Calcinierung hergestellte Brennstoff zeichnet sich bereits vor der Bestrahlung durch eine sehr gute Uran-Plutonium-Homogenität und Auflösbarkeit aus; diese beiden Eigenschaften sind denen des durch das optimierte Comahlverfahren (OCOM) hergestellten Brennstoffs sogar überlegen [13].

Ausgewählte Brennstababschnitte mit AUPuC- und OCOM-Mischoxid aus dem Bestrahlungsexperiment FR2-Vg. 7/II mit einer Stabileistung zwischen 41 und 54 kW/m und Abbränden bis zu 3,8 % wurden in 7n Salpetersäure aufgelöst [15,20,21,22,23].

Die Rückstände aus Brennstoffproben der Prüflinge 7/83 (AUPuC) und 7/53 (OCOM) mit nahezu gleichem Abbrand von etwa 1 % wurden im Filtrationsprozeß auf Sinterstahlfiltern isoliert, die für die Analyse mit der Röntgenmikrosonde als Schliffe präpariert wurden. Lichtoptische und elektronenoptische Gefügebilder der Rückstände sind in Abb. 33 und 34, Elementverteilungsbilder sind in Abb. 35 dargestellt. Die Rückstände liegen bei 0,22 % bzw. 0,20 % des Brennstoffs. Die absolute Masse beträgt 27 bzw. 20 mg. Ein Teil besteht aus den Spaltprodukten Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium und Palladium, die während der Bestrahlung eine hexagonale Legierung (ϵ -Phase) in Form von metallischen Ausscheidungen bilden, welche sich in der vorgegebenen Lösezeit nicht vollständig aufgelöst haben [25].

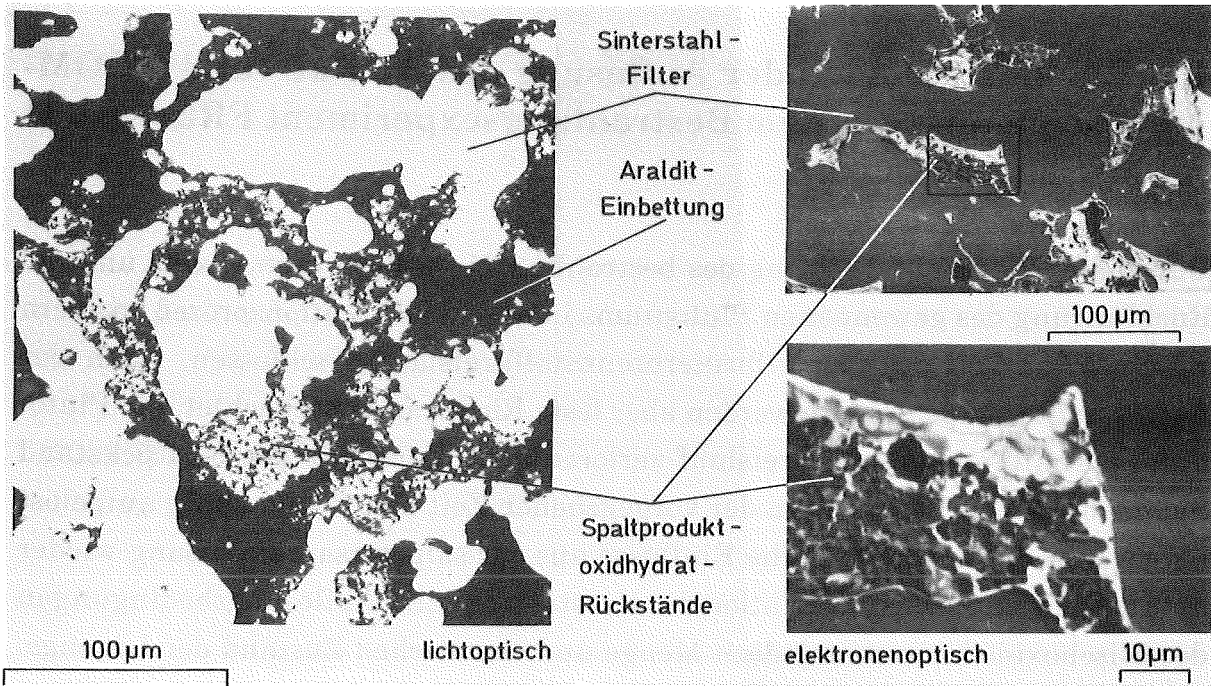


Abb. 33: Rückstände in einem Sinterstahlfilter nach der Auflösung von AUPuC-Mischoxid $U_{0,76}Pu_{0,24}O_{1,96}$ in 7n HNO_3 (KVE 165-7/83-1, 1,2 % Abbrand).

FR2 Vg. 7/II KVE 167-7.53-1

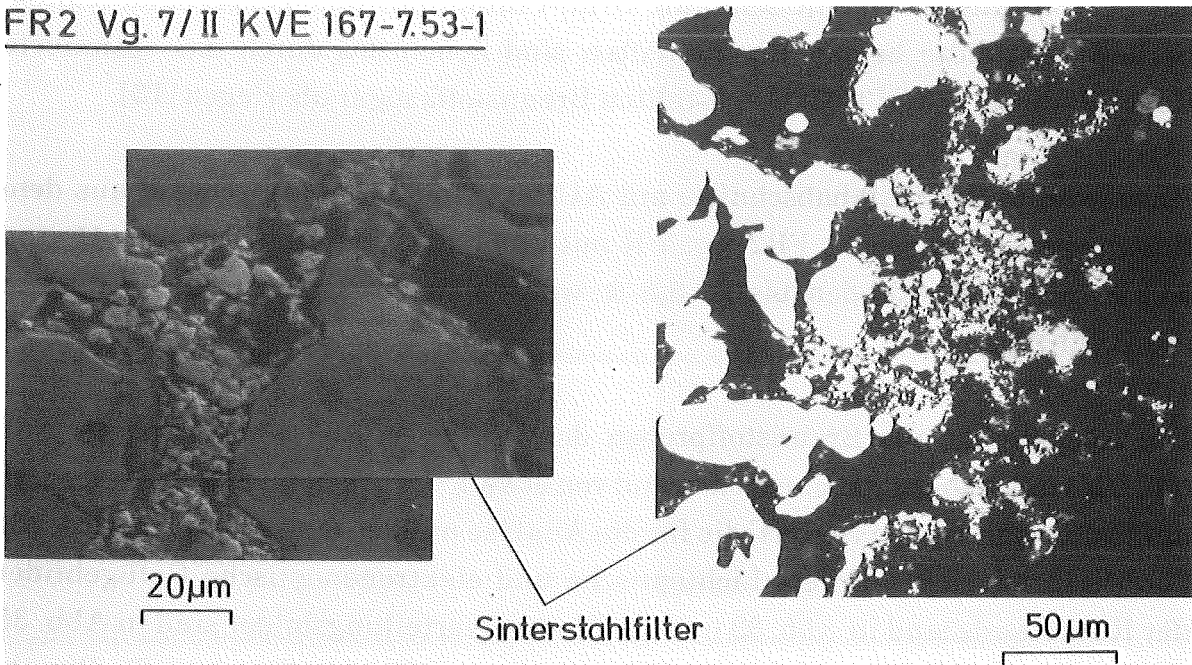


Abb. 34: Rückstände in einem Sinterstahlfilter nach der Auflösung von OCOM-Mischoxid $U_{0,76}Pu_{0,24}O_{1,94}$ in 7n HNO_3 (KVE 167-7/53-1, 1,0 % Abbrand).

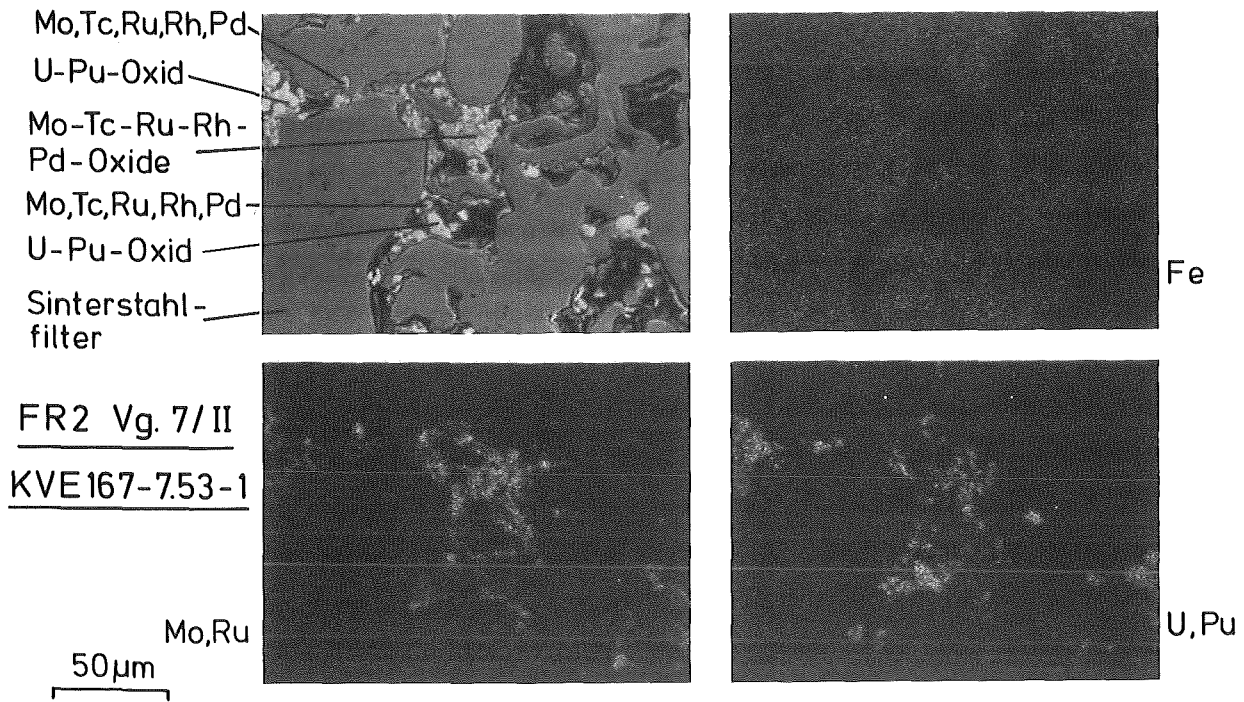


Abb. 35: Rückstände in einem Sinterstahlfilter nach der Auflösung von OCOM-Mischoxid $U_{0,76}Pu_{0,24}O_{1,94}$ in $7n HNO_3$: Brennstoffreste, Spaltproduktlegierungen, Spaltproduktoxide (KVE 167-7/53-1, 1,0 % Abbrand).

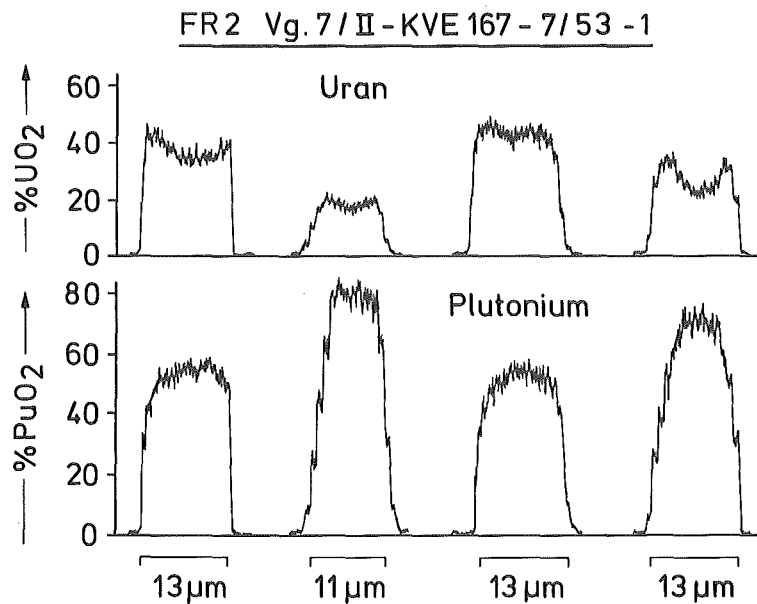


Abb. 36: Uran- und Plutonium-Konzentration in vier Brennstoffpartikeln aus dem Rückstand nach der Auflösung von OCOM-Brennstoff $U_{0,76}Pu_{0,24}O_{1,94}$ in $7n HNO_3$ (KVE 167-7/53-1, 1,0 % Abbrand).

Ein weiterer Teil dieser Spaltprodukte, der in Lösung gegangen ist, fällt als ein- oder mehrphasiges, möglicherweise hydratisiertes Oxid unter dem Einfluß der Radiolyse aus der salpetersauren Lösung wieder aus. Die Zusammensetzung des Rückstands ist in Tab. 4 angegeben. Die Spaltprodukte mit > 95 % des Rückstands des aufgelösten AUPuC-Brennstoffs bestehen ausschließlich aus vielkomponentigen, möglicherweise hydratisierten Oxiden. Im Rückstand des aufgelösten OCOM-Brennstoffs liegen etwa 70 % Spaltprodukte vor, die aus etwa 50 % wieder ausgefallter Oxide und 20 % nicht aufgelöster Legierungen bestehen. Die Zusammensetzung der Legierungen liegt bei 39 % Mo, 15 % Tc, 30 % Ru, 9 % Rh und 7 % Pd mit einer Schwankungsbreite der Zusammensetzung in den Einzelpartikeln von relativ ± 10 %. Diese Zusammensetzung entspricht etwa derjenigen, wie sie in bestrahlten Prüflingen aus derselben Versuchsgruppe 7/II beobachtet wurde und in Abhängigkeit vom relativen Brennstoffradius in Abb. 32 dargestellt ist. Die Primärpartikelgröße der Spaltproduktnachfällungen liegt unter dem rasterelektronenmikroskopischen Auflösungsvermögen des Gerätes mit Werten unter 100 nm. Der Ruthenium-Anteil in der oxidischen Phase liegt über dem in der metallischen Phase. Eine rohe Massenbilanz ergibt, daß etwa 80 % des bei der Spaltung des Brennstoffs erzeugten Rutheniums im Rückstand vorliegen.

Die Brennstoffpartikel im Rückstand nach der Auflösung des OCOM-Mischoxids sind plutoniumoxidreich mit Werten bis zu 80 % PuO₂. Konzentrationsprofile des Urans und Plutoniums über vier ausgewählten Partikeln mit einem Durchmesser bis zu 13 µm sind in Abb. 36 dargestellt. Diese Konzentrationen können nicht durch Entmischungsvorgänge des Urans und Plutoniums während der Bestrahlung erklärt werden, wie die Ergebnisse der Brennstabnachuntersuchungen in Kapitel 3 zeigen, sondern stellen Fertigungsinhomogenitäten dar, wie in Kapitel 2.1 diskutiert wurde. Allerdings wurde eine maximale Plutonium-Konzentration im unbestrahlten OCOM-Brennstoff nur bis zu 55 % PuO₂ beobachtet (Abb. 7). Die Plutonium-Konzentration im Rückstand, bezogen auf die Plutonium-Ausgangskonzentration im Brennstoff, liegt für den aufgelösten AUPuC-Brennstoff unter 0,05 % und für den aufgelösten OCOM-Brennstoff bei etwa 0,15 %. Die Auflösbarkeit dieser Brennstoffe ist nach gleichem Abbrand somit um etwa zwei Größenordnungen besser als die Auflösbarkeit der durch mechanisches Mischen hergestellten Standardbrennstoffe [13].

Die Masse des Rückstands bezogen auf den zur Auflösung eingesetzten Brennstoff ist in Abhängigkeit vom Abbrand in Abb. 37 graphisch dargestellt

Tab. 4: Zusammensetzung und chemischer Zustand des Rückstands nach der Auflösung des AUPuC- und OCOM-Brennstoffs in 7n Salpetersäure.

Einsatz-Prüfling-Probe	KVE 165 - 7/83 - 1	KVE 167 - 7/53 - 1
Brennstoff	$U_{0,76}Pu_{0,24}O_{1,96}$	$U_{0,76}Pu_{0,24}O_{1,94}$
Herstellungsverfahren	AUPuC	OCOM
Lokaler Abbrand	1,2 %	1,0 %
Lokale Stableistung	50 kW/m	55 kW/m
Rückstand/Brennstoff	0,22 %	0,20 %
UO ₂ *	} < 5 %	12 %
PuO ₂ + AmO ₂ *		18 %
Spaltprodukt-Legierungen*	0 %	20 %
Spaltprodukt-Oxidhydrate*	> 95 %	50 %
PuO ₂ +	< 0,05 %	0,15 %

* bezogen auf den Rückstand

+ bezogen auf die PuO₂-Ausgangskonzentration im Brennstoff

[24]. Die Regressionsanalyse führt zu einer linearen Abhängigkeit mit einer besseren Auflösbarkeit für den AUPuC- als für den OCOM-Brennstoff. Eine Rückextrapolation auf den Abbrand Null ergibt einen nicht aufgelösten Brennstoffrückstand von 0,09 % für den AUPuC-Brennstoff und 0,11 % für den OCOM-Brennstoff.

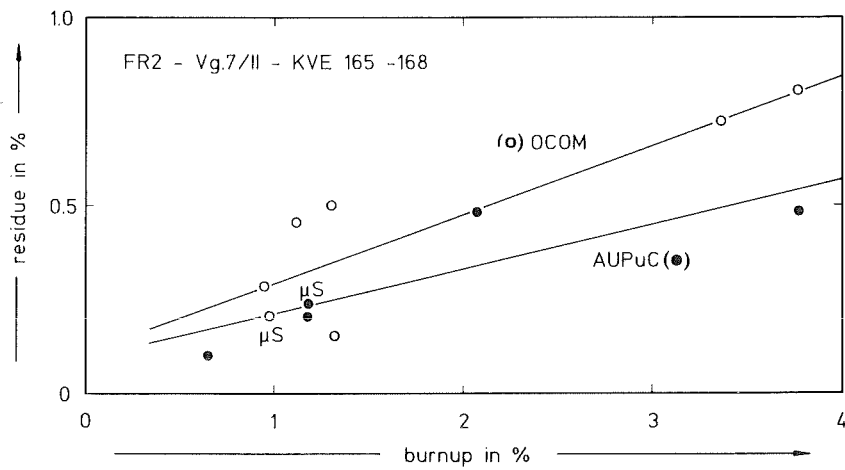


Abb. 37: Rückstände nach der Auflösung von AUPuC- und OCOM-Mischoxid $U_{0,76}Pu_{0,24}O_{2-x}$ in $7n HNO_3$ in % des Brennstoffs in Abhängigkeit vom Abbrand. Die mit μS bezeichneten Rückstände wurden mit der Röntgenmikrosonde analysiert.

5. Schlußfolgerungen

Die mikrobereichsanalytischen Untersuchungen zur Uran/Plutonium-Homogenität und zum Sauerstoff/Metall-Verhältnis in unbestrahlten SBR- und LWR-Mischoxidtabletten, die nach dem AUPuC- und dem OCOM-Verfahren hergestellt worden sind, ergeben:

- Die Uran/Plutonium-Homogenität des SBR-Mischoxids ist ausgezeichnet; die des AUPuC-Brennstoffs ist der des OCOM-Brennstoffs noch überlegen. Die einfache Standardabweichung σ der PuO_2 -Konzentration des für die Versuchsgruppe 7/II gefertigten AUPuC-Brennstoffs liegt bei $\sigma = 0,007$ mit einem Mittelwert des Massenbruchs $\bar{c}_{\text{PuO}_2} = 0,243$; für den OCOM-Brennstoff gilt $\sigma = 0,011$ mit $\bar{c}_{\text{PuO}_2} = 0,246$.
- Eine Nachoxidation eines stark unterstöchiometrischen AUPuC-Brennstoffs in Luft bei 150°C führt zwar zu dem höheren, spezifizierten Wert, jedoch nicht zu einem konstanten O/M-Verhältnis über dem Tablettenquerschnitt.

Die Nachuntersuchungen an diesen Brennstoffen innerhalb der Versuchsgruppe 7/II der FR2-Bestrahlung führen zu folgenden Ergebnissen:

- Die radiale Uran/Plutonium-Entmischung im Temperaturgradienten steigt mit zunehmendem Abbrand an; sie liegt wegen der hohen Brennstoffdichte und des niedrigen O/M-Verhältnisses unter relativ 20 % bezogen auf die Plutonium-Ausgangskonzentration.
- Der radiale Sauerstoff/Metall-Gradient ist sehr stark ausgeprägt; er führt am Zentralkanal zu einer zweiten Brennstoffphase, die als kubisch raumzentriertes $\alpha\text{-(Pu}_{1-x}\text{U}_x)_2\text{O}_3$ identifiziert wurde.
- Das mittlere O/M-Verhältnis des Brennstoffs bei Bestrahlungsende liegt i.a. geringfügig unter den vom Hersteller angegebenen Werten für das O/M-Ausgangsverhältnis; somit sind die tatsächlichen Werte für das O/M-Ausgangsverhältnis wahrscheinlich etwas niedriger.
- Die Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle ist als gut zu bezeichnen. Die maximale Tiefe der durch Cäsium und Tellur induzierten Hüllkorrosion beträgt $20\ \mu\text{m}$.

Die Auflösungsversuche des bestrahlten AUPuC- und OCOM-Brennstoffs in Salpetersäure zeigen:

- Der Rückstand nach Auflösung in Salpetersäure liegt bei etwa 0,2 % des Brennstoffs nach 1 % Abbrand, steigt aber mit zunehmendem Abbrand an.
- Der Anteil der ungelösten Mischoxidpartikel im Rückstand des AUPuC-Brennstoffs liegt unter 5 %, der Anteil im Rückstand des OCOM-Brennstoffs bei etwa 30 %. Der überwiegende Anteil sind mehrkomponentige Oxide der Spaltprodukte Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium und Palladium, die möglicherweise hydratisiert und durch radiolytische Einflüsse während des Auflösungsprozesses aus der Lösung wieder ausgefallen sind.

Literatur

- [1] H. Kleykamp, H. Späte, Plutonium-Verteilung in KNK II-Brennstoff-tabletten, IMF-Bericht Nr. 230 (1975)
- [2] H. Kleykamp, H. Späte, Untersuchungen zur Uran- und Plutonium-Verteilung in unbestrahlten LWR- und SNR-Mischoxidtabletten, PSB-Bericht Nr. IV 74 (1978)
- [3] H. Kleykamp, Die Zusammensetzung von Rückständen aus der Auflösung von bestrahltem LWR-Mischoxidbrennstoff mit rückgeführtem Plutonium, Atomwirtschaft 27 (1982) 385-386
- [4] H. Kleykamp, The Composition of Residues Arising from the Dissolution of Irradiated Fast Breeder Mixed Oxide Fuel, in F. Baumgärtner et al., Hrsg., Nuclear Fuel Cycle, Vol. 2, Weinheim 1983, S. 151-166
- [5] H. Kleykamp, Zusammensetzung des Rückstands von KNK II/1-Brennstoff nach Auflösung in HNO₃, Atomwirtschaft 32 (1987) 235-236
- [6] H. Kleykamp, The Chemical State of Irradiated Uranium-Plutonium Oxide Fuel Pins, in International Conference on Fast Breeder Reactor Fuel Performance, Monterey/Calif., 1979, Tagungsber. S. 393-404
- [7] F. Thümmeler, H. Kleykamp, P. Hofmann, Der Einfluß chemischer Faktoren auf das Bestrahlungsverhalten von Oxidbrennstoff, J. Nucl. Mater. 81 (1979) 215-230
- [8] H. Funke, P. Roepenack, W. Stoll, Weiterentwicklung des oxidischen Brennstoffs zum Schnellbrütereinsatz, Atomkernenergie-Kerntechnik 36 (1980) 253
- [9] H. Roepenack, Verbesserte Fertigungsverfahren zur Herstellung plutoniumhaltiger Brennstoffe, Vortrag Fachsitzung Brennelemente und Brennelementwerkstoffe, Jahrestagung Kerntechnik 81, Düsseldorf 1981
- [10] V. Schneider, F. Herrmann, W.G. Druckenbrodt, The AUPuC Process: A Coprecipitation Process with Good Product Homogeneity to the Full Scale of Plutonium Concentration, Trans. ANS 31 (1979) 176-177
- [11] D. Freund, M. Heck, O. Jacobi, F. Bauer, H.J. Ritzhaupt-Kleissl, D. Hanus, Auslegung, Spezifikation und Herstellung von Brennstabprüflingen der FR2-Kapselversuchsgruppe FR2-Vg. 7/II, PSB-Bericht Nr. IV 218 (1981)
- [12] H. Kleykamp, H. Späte, Untersuchungen zur Uran- und Plutonium-Verteilung in unbestrahlten Mischoxidtabletten für das FR2-Bestrahlungsexperiment Vg. 7, PSB-Bericht Nr. IV 97 (1979) und IMF-Notiz Nr. 95 (1979)
- [13] D. Hanus, H. Kleykamp, Uran- und Plutonium-Verteilung in unbestrahltem Mischoxid-Brennstoff aus der industriellen Fertigung, PSB-Bericht Nr. 1511 (1981) und J. Nucl. Mater. 106 (1982) 199-210
- [14] H. Kleykamp, R. Fritzen, H. Späte, Uran-, Plutonium- und Sauerstoff-Verteilung in unbestrahlten AUPuC-Mischoxid-Tabletten, PSB-Bericht Nr. IV 353 (1982)

- [15] H. Kleykamp, R. Pejsa, Untersuchungen zur Homogenität des Mischoxids in verschiedenen Stadien des Brennstoffkreislaufs, in KfK-Bericht Nr. 3505 (1983) S. 70-80
- [16] H. Kleykamp, R. Pejsa, X-Ray Diffraction Studies on Irradiated Nuclear Fuels, J. Nucl. Mater. 124 (1984) 56-63
- [17] H. Kleykamp, H. Späte, Untersuchungen zur Uran- und Plutonium-Verteilung in unbestrahlten Mischoxidtabletten für das FR2-Bestrahlungsexperiment Vg. 7/II und für die KNK II/2-Nachbeladung, PSB-Bericht Nr. IV 198 (1980)
- [18] H. Kleykamp, R. Fritzen, H.D. Gottschalg, W. Laumer, H. Späte, Mikroereichsanalyse an Mischoxidbrennstoffen in verschiedenen Stadien des Brennstoffkreislaufs: Uran-Plutonium-Homogenität im Brennstoff für das Bestrahlungsexperiment "Saphir"; Uran-Plutonium-Umverteilung des AUPuC-Mischoxids unter Bestrahlung; in PSB-Bericht Nr. 1983/II (1984) S. 6-7
- [19] H. Kleykamp, The Chemical State of the Fission Products in Oxide Fuels, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 221-246
- [20] H. Kleykamp, H.D. Gottschalg, Versuche zum Auflösbarkeitsverhalten bestrahlter und unbestrahlter Schnellbrüterbrennstoffe. Einfluß der Herstellungsverfahren auf die Zusammensetzung des Lösungsrückstands von bestrahltem Schnellbrüter-Mischoxidbrennstoff, in PSB-Bericht Nr. 1982/II (1983) S. 276-278
- [21] H. Kleykamp, R. Fritzen, H.D. Gottschalg, W. Laumer, Zusammensetzung und chemischer Zustand von Rückständen nach der Auflösung bestrahlter Mischoxidbrennstoffe in Salpersäure, in PSB-Bericht Nr. 1984/II (1985) S. 5-8
- [22] H. Kleykamp, Einfluß der Herstellungsverfahren auf die Zusammensetzung des Lösungsrückstands von bestrahltem Schnellbrüter-Mischoxidbrennstoff, Jahrestagung Kerntechnik, Berlin 1983, Tagungsber. S. 528-531
- [23] H. Kleykamp, Zur derzeitigen Kenntnis über die Zusammensetzung und den chemischen Zustand von Rückständen bestrahlter SBR-Brennstoffe nach Auflösung in Salpetersäure, in KfK-Bericht Nr. 3775 (1984) S. 101-108
- [24] H.J. Ritzhaupt-Kleissl, P. Weimar, Erprobung neuer SNR-Brennstoffe im Rahmen der FR2-Versuchsgruppe Vg. 7/II, Jahrestagung Kerntechnik, München 1985, Tagungsber. S. 457-460
- [25] H. Kleykamp, Kinetik der Auflösung metallischer Spaltproduktausscheidungen in Salpetersäure, Jahrestagung Kerntechnik, München 1985, Tagungsber. S. 329-332

Das Manuskript wurde am 15.4.1988 abgeschlossen.