

51

Int. Cl. 2:

G 21 C 3/54

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DE 27 28 748 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 28 748

21

Aktenzeichen: P 27 28 748.5

22

Anmeldetag: 25. 6. 77

43

Offenlegungstag: 5. 1. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

29. 6. 76 V.St.v.Amerika 700737

54

Bezeichnung: **Kernbrennstoff und Verfahren zu dessen Herstellung**

71

Anmelder: **General Electric Co., Schenectady, N.Y. (V.St.A.)**

74

Vertreter: **Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt**

72

Erfinder: **Grubb, Willard Thomas, Schenectady, N.Y. (V.St.A.)**

DE 27 28 748 A 1

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

2728748

6000 Frankfurt/Main 1 24. Juni 1977
Kaiserstrasse 41 Dr. Sb./he.
Telefon (0611) 23 55 55
Telex: 04-16 759 mapat d
Postscheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

4256-RD-9249

General Electric Company

Patentansprüche

1. Oxydische Kernbrennstoffmaterialzusammensetzung in Pellet-oder Pulverform mit mindestens einem spaltbaren Isotop, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich CuFe_2O_4 und/oder CuTiO_3 in einer Menge enthält, die wirksam ist, das bei der Kernspaltung des Kernbrennstoffmaterials entstehende Cadmium durch eine Reaktion zwischen dem Cadmium und CuFe_2O_4 und/oder CuTiO_3 festzulegen und dadurch ein Verspröden der Umhüllung des Kernbrennstoffelementes bei Reaktorbetriebsbedingungen zu vermeiden.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernbrennstoffmaterial Uranoxid-Verbindungen, Plutoniumoxid Verbindungen oder deren Mischungen umfaßt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß CuTiO_3 in einer Menge von 0,0025 bis 0,025 Gewichtsprozent vorhanden ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

709881/1043

ORIGINAL INSPECTED

2728748

daß CuFe_2O_4 in einer Menge von etwa 0,0033 bis etwa 0,033 Gewichtsprozent vorhanden ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz in einer Menge von etwa 0,01 Gewichtsprozent, bezogen auf das Kernbrennstoffmaterial, vorhanden ist.
6. Verfahren zum Festlegen des Spaltproduktes Kadmium, das in dem Kernbrennstoffmaterial aus einer oxydischen Zusammensetzung in Pellet- oder Pulverform erzeugt wird, wobei mindestens ein spaltbares Isotop vorhanden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Kernbrennstoffmaterial eine Menge aus CuFe_2O_4 und/oder CuTiO_3 hinzugibt, die wirksam ist, das bei der Kernspaltungsreaktion erzeugte Cadmium durch eine Umsetzung zwischen dem Cadmium und dem Zusatz festzulegen und dadurch ein Verspröden der Umhüllung des Kernbrennstoffes durch Cadmium bei den Reaktorbetriebstemperaturen zu vermeiden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz mit dem Kernbrennstoffmaterial vermischt und darin verteilt ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz in Kontakt mit dem Pellet aus Kernbrennstoffmaterial angeordnet ist.

709881/1043

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

3

2728748
6000 Frankfurt/Main 1 24. Juni 1977
Kaiserstrasse 41 Dr. Sb./He.
Telefon (0611) 2355 55
Telex: 04-16759 mapat d
Postcheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

4256-Kb-9249

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1 River Road
Schenectady, N.Y./U.S.A.

Kernbrennstoff und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Kernbrennstoff sowie ein Verfahren für dessen Herstellung. Allgemein betrifft die Erfindung das Verhindern von Korrosion in Kernreaktoren und mehr im besonderen betrifft sie Kernbrennstoffe für Siedewasserreaktoren sowie ein Verfahren, durch Verwendung von CuFe_2O_4 , CuTiO_3 oder deren Mischungen das Brüchigwerden der Umhüllungen von Kernbrennstoffelementen durch Einwirkung von Cadmium zu verhindern. In Siedewasserreaktoren ist der Kernbrennstoff im allgemeinen in zusammengepresster Form in korrosionsbeständigen, nicht reaktiven, wärmeleitenden Behältern oder Umhüllungen enthalten, wobei das dadurch gebildete Element bzw. die Baueinheit die Form von Stäben, Rohren oder Platten annehmen kann. Eine Vielzahl dieser Brennstoffelemente ist in einem Kühlmittelströmungskanal im festgelegten Abstand montiert und eine Anzahl dieser so gebildeten Baueinheiten ist unter Bildung eines Reaktorkernes so kombiniert, daß der Kern eine Spaltreaktion aufrechterhalten kann. Der Kern befindet sich in einem Reaktorgefäß, durch welches ununterbrochen Wasser als Kühlmittel geleitet wird.

709881/1043

Eine Hauptnotwendigkeit beim Betrieb eines Kernreaktors ist es, daß die radioaktiven Spaltprodukte eingeschlossen bleiben. Die Umhüllung dient diesem Zweck und verhindert so die Freigabe dieser Produkte an das Kühlmittel und verhindert außerdem den Kontakt und die chemische Umsetzung zwischen dem Kernbrennstoff und dem Kühlmittel. Übliche Umhüllungsmaterialien schließen Zirkon und dessen Legierungen ein, insbesondere Zircaloy-2 und Zircaloy-4.

Während des Betriebes des Kernreaktors spaltet sich ein spaltbares Atom, wie U-233, U-235, Pu-239 oder Pu-241, und erzeugt dabei im Durchschnitt 2 Spaltprodukte geringeren Atomgewichtes sowie eine große Menge kinetischer Energie. Einige dieser Spaltprodukte, einschließlich Jod und Brom, haben sich als korrosiv auf die Umhüllung wirkend erwiesen oder sind als korrosiv wirkend angesehen worden. Während des Langzeitbetriebes von Kernreaktoren sind daher Beschädigungen der Umhüllung auf Grund solcher Korrosion beobachtet worden.

Wie in der U.S. PS 3.826.754 der Anmelderin beschrieben und beansprucht, können gewisse Zusätze den Kernbrennstoffen beigegeben werden, um den korrosiven Angriff der Spaltprodukte auf die Umhüllung zu verhindern. Dieses Ergebnis wurde erreicht durch chemische Kombination oder Verbindung der Zusätze mit schädlichen Spaltprodukten, wodurch diese Spaltprodukte am Wandern zur Umhüllung gehindert wurden, ohne daß dabei Nachteile in Kauf zu nehmen waren.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Feststellung, daß Cadmium, das bei der Spaltung von spaltbaren Atomen, wie U-233, U-235, Pu-239 oder Pu-241, nur in relativ geringen Mengen entsteht, eine deutlich schädliche Wirkung auf übliche Umhüllungsmaterialien für Kernbrennstoffelemente hat. Insbesondere wurde festgestellt, daß durch das Cadmium im Temperaturbereich von 300 - 340°C ein Brüchigwerden von Umhüllungen aus Zirkonlegierung verursacht wird. Ein solcher zerstörerischer Angriff tritt bei Anwesenheit von festem Cadmium bei 300°C, von flüssigem Cadmium bei 340°C und bei in flüssigem Cäsium gelöstem Cadmium bei irgendeiner Temperatur in diesem Bereich auf. Die bisher verwendeten Zusätze, um schädliche Spaltprodukte unbeweglich zu machen bzw. fest zu legen, verhindern oder begrenzen diese versprödende Wirkung des Cadmiums nicht.

709881/1043

Es ist in der vorliegenden Erfindung erkannt worden, daß Kupferferrit und Kupfertitanat einzeln oder zusammen die Eigenschaft haben, mit Cadmium unter den Betriebsbedingungen des Siedewasserreaktors zu reagieren und dadurch das Verspröden der Umhüllung des Kernbrennstoffelementes durch Einwirkung von Cadmium in flüssiger oder fester Form oder in Form einer Lösung in flüssigem Cäsium zu verhindern. Es wurde in der vorliegenden Erfindung weiter festgestellt, daß diese Verbindungen entweder einem Kernbrennstoff als einziger Zusatz oder als Bestandteil eines multifunktionellen Brennstoffzusatzes hinzugefügt werden können oder das man sie als Überzug auf Brennstoffpellets oder auf die innere Oberfläche der Umhüllung aufbringen kann und schließlich kann man sie auch als eine Schicht zwischen den Brennstoffpellets^{lets} verteilen. Unabhängig von der Form und der Art und Weise des Einsatzes dieser Verbindungen zur Festlegung des Cadmiums sollten sie in einer solchen Menge hinzugegeben werden, da keine beträchtliche Cadmiummenge freibleibt, um mit der Umhüllung in Kontakt zu treten und sie brüchig zu machen bzw. zu verspröden. Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden 0,0025 - 0,025 Gewichtsprozent und vorzugsweise 0,0075 Gewichtsprozent CuTiO_3 und/oder 0,0033 - 0,033 Gewichtsprozent und vorzugsweise etwa 0,01 Gewichtsprozent CuFe_2O_4 , bezogen auf das Kernbrennstoffmaterial, eingesetzt.

Die vorliegende Erfindung hat sowohl einen Zusammensetzungs- als auch einen Verfahrensaspekt. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt das in Kontakt bringen eines Kernbrennstoffmaterials mit einer Menge CuFe_2O_4 und/oder CuTiO_3 , die wirksam ist, die Versprödung der strukturellen Komponenten des Kernreaktors, wie die Brennstoffelementumhüllung, bei den Reaktorbetriebstemperaturen durch Cadmium zu verhindern.

Hinsichtlich der Zusammensetzung betrifft die Erfindung eine oxidische Kernbrennstoffmaterialzusammensetzung entweder in: zusammengepresster Pellet- oder in Pulverform, die eine Menge CuFe_2O_4 und/oder CuTiO_3 enthält, die wirksam ist, daß Cadmium festzulegen, das bei der Kernspaltung des Kernbrennstoffes entsteht, in dem die vorgenannten Verbindungen mit dem Cadmium reagieren und dadurch dessen Reaktion mit dem Metall der Brennstoffumhüllung unter den

Reaktorbetriebsbedingungen verhindern.

Gemäß der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Zusatz aus CuFe_2O_3 und/oder CuTiO_3 in geeigneter Weise mit dem Kernbrennstoff vereinigt, wie durch mechanisches Vermengen des Zusatzes in Pulverform mit dem Kernbrennstoff in ähnlich fein zerteiltem Zustand. Es ist gemäß der vorliegenden Erfindung auch möglich, den Zusatz als Überzug auf einen Teil oder die gesamte Oberfläche eines Kernbrennstoffpellets aufzubringen. Der Zusatz kann auch als Überzug auf die innere Oberfläche der Umhüllung aufgebracht werden und somit in Kontakt mit den darin enthaltenen Kernbrennstoffpellets stehen. Der Zusatz kann auch in Pulverform beim Einfüllen der Kernbrennstoffpellets in die Umhüllung zwischen diesen verteilt werden. In jedem Falle ist es erwünscht, daß der Zusatz in einer Weise mit Bezug auf den Kernbrennstoff verteilt ist, das sichergestellt ist, daß im wesentlichen das gesamte bei der Kernspaltung entstehende Cadmium beim Betrieb des Reaktors in Berührung mit dem Zusatz kommt und sich mit diesem umsetzt, um die Vorteile und Ergebnisse der vorliegenden Erfindung zu erzielen.

Im allgemeinen kann die Cadmiumfestlegung nach der vorliegenden Erfindung mit relativ geringen Mengen an CuFe_2O_4 oder CuTiO_3 erreicht werden. So haben sich 0,16 g CuTiO_3 oder 0,21 g CuFe_2O_4 als für den erfindungsgemäßen Zweck ausreichend erwiesen in einen Reaktor der bei 20.000 Megawatt Tagen prometrischer Tonne Uran betrieben wurde, wobei der Reaktor ein Siedewasserreaktor war und dabei 0,11 g Cadmium erzeugt wurden. Gemäß der derzeit besten Ausführungsform befindet sich der erfindungsgemäß verwendete Zusatz auf die eine oder andere beschriebene Weise in einer solchen stöchiometrischen Menge in Verbindung mit dem Kernbrennstoff. Betrachtlich weniger als eine solche stöchiometrische Menge läßt zu einem gewissen Maße eine Cadmiumverprödung der Umhüllung zu, während der Einsatz von beträchtlich mehr als dieser stöchiometrischen Menge dem System inertes Material hinzufügt, das den Raum einnimmt, der besser vom Spalt- oder Brutmaterial eingenommen werden sollte.

Wird der erfindungsgemäß eingesetzte Zusatz in die Brennstoffelemente eingefügt, dann können diese irgendeine erwünschte geometrische Form

oder Konfiguration haben, doch ist es bevorzugt, daß das Kernbrennstoffmaterial in Form rechtwinkliger zylindrischer Pellets vorliegt, die sich in einer rohrförmigen Umhüllung aus einer Zirkonlegierung befinden. Das Quellen der Pellets in der Umhüllung wird durch Vorsehen einer Porosität im Kernbrennstoffpellet berücksichtigt oder indem man vertiefte Endstücke oder axiale Öffnungen oder dergleichen vorsieht.

Aus der vorstehenden Beschreibung ergibt sich, daß die vorliegende Erfindung das chemische Unschädlichmachen des reaktiven Spaltproduktes Cadmium durch Einsatz von CuFe_2O_4 und/oder CuTiO_3 erreicht, die sich unter Bildung stabiler Verbindungen mit dem Cadmium unter den normalen Kernreaktorbetriebsbedingungen umsetzen, so daß das Spaltprodukt Cadmium für einen Angriff auf die Kernbrennstoffumhüllung oder irgend ein anderes Metall, mit dem es in Berührung kommen kann während des Reaktorbetriebes, nicht mehr verfügbar ist. Auf diese Weise blockiert der erfindungsgemäß eingesetzte Zusatz die mögliche Umsetzung zwischen Umhüllung und Spaltprodukt Cadmium und erhöht so die Zuverlässigkeit und die Lebensdauer der Umhüllung.

In einem Zugtest zerbrach ein Probekörper aus Zircaloy-2 in Argon bei 300° bei ——— einer 75%igen Verringerung der Querschnittsfläche und mit einer plastischen Fließdehnung (yield strain) von etwa 15 % nach einer Maximalbelastung von etwa 4.200 kg/cm^2 . Die Bruchmorphologie war ductil.

Bei Wiederholung dieses Tests, bei der sich Cadmium in Kontakt mit dem Testkörper befand, trat der Bruch als ein transgranularer Spaltbruch ohne Verringerung der Querschnittsfläche und ohne plastische Fließgrenze bei einer Maximalbelastung von etwa 2800 kg/cm^2 auf, bevor die Streckgrenze des Probekörpers erreicht wurde. Nach Beendigung des Tests wurden in dem Probekörper viele beginnende Risse festgestellt.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei weiteren Tests erhalten, die in gleicher Weise aber bei Temperaturen zwischen 250 und 350°C ausgeführt wurden und die die Verwendung von festem Cadmium (unterhalb von 321°C) flüssigen Cadmium (oberhalb von 321°C) und Cadmium gelöst in

flüssigem Cäsium bei Temperaturen sowohl oberhalb als auch unterhalb von 321° C eingeschlossen.

Beim Testen der vorliegenden Erfindung wurde eine Vielzahl von Verbindungen mit Cadmium bei 350° C in evakuierten Quarzkapseln in einem Ofen mit thermischen Gradienten äquilibriert. Diese Verbindungen schlossen TiO_2 , SiO_2 mit 13 % Al_2O_3 , SiO_2 mit 25 % Al_2O_3 , Kupferchromat, Kupferwolframat, Kupfermolybdat, Nickelmolybdat und Nickeltitanat ein. Bei dieser Behandlung trat entweder eine Reaktion des Cadmiums mit der Verbindung ein oder nicht. Bei den Verbindungen, mit denen sich das Cadmium umsetzte, erwiesen sich die gebildeten Verbindungen als stabil bis zu etwa 1.000° C, der Temperaturobergrenze des Ofens. $CuFe_2O_4$ und $CuTiO_3$ setzten sich unter diesen Umständen mit dem Cadmium um, wobei Kupfer in metallischer bzw. in elementarer Form freigesetzt wurde und das Cadmium an dessen Stelle in die Ferrit- bzw. Titanatverbindung eintrat. Mit den anderen oben aufgeführten Verbindungen trat keine Reaktion mit dem Cadmium auf.

Bei außerhalb des Reaktors ausgeführten Experimenten mit $CuFe_2O_4$ wurden 0,1 g Cadmium durch 2,9 g $CuFe_2O_4$ festgelegt bzw. gegettert bei Temperaturen zwischen 300 und 950° C. Bei der visuellen Untersuchung wurde beobachtet, daß sich Kupfer gebildet hatte. Es hatte sich somit nur etwa 1/10 der Gesamtmenge an $CuFe_2O_4$ -Pulver bei der stöchiometrischen Kupfer/ $CuFe_2O_4$ -Reaktion umgesetzt.

Beim Einsatz von $CuFe_2O_4$ und/oder $CuTiO_3$ zur Füllung des Spaltes zwischen dem Kernbrennstoff und der Umhüllung eines Brennstoffstabes kann der Zusatz in Pulverform leicht an Ort und Stelle gepackt werden. Bei einem typischen Volumen von 14,5 mL für diesen Spalt würde die den Spalt füllende Menge 32 g $CuFe_2O_4$ oder 11 g $CuTiO_3$ betragen und dies wäre ausreichend, um das an allen Orten des Brennstoffstabes während des Reaktorbetriebes freigesetzte Cadmium zu binden.

Wenn es erwünscht ist, den Versprödungsschutz gemäß der vorliegenden Erfindung an Orten zwischen den Brennstoffpellets zu schaffen, dann kann eine etwa 0,125 mm dicke Schicht aus z.B. $CuFe_2O_4$ zwischen jedem Paar von Pellets angeordnet werden. In einer typischen Brennstoffstabeinheit mit 100 Brennstoffpellets, von denen jedes eine

2728748

- 7 -

9

2728748

Endoberfläche von $0,87 \text{ cm}^2$ hat, würden insgesamt etwa $2,5 \text{ g}$ CuFe_2O_4 in dem Brennstoffstab eingebracht. Diese Menge stellt einen beträchtlichen Überschuß über das stöchiometrische Äquivalent des Kadmiums dar, das während der normalen Lebensdauer des Brennstoffstabes in einem typischen Siedewasserreaktor erzeugt wird, doch ist es andererseits wiederum nicht so viel, daß es merklich Brut- oder Spaltmaterial der Brennstoffstabladingung ersetzt.

709881/1043