

51

Int. Cl. 2:

**G 21 C 3/20**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 28 42 198 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 28 42 198**

21

Aktenzeichen: P 28 42 198.9

22

Anmeldetag: 28. 9. 78

43

Offenlegungstag: 5. 4. 79

30

Unionspriorität:

22 33 31

30. 9. 77 V.St.v.Amerika 838161

54

Bezeichnung: Kernbrennstoffelement

61

Zusatz zu: P 25 50 029.2

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: Armijo, Joseph Sam, Saratoga, Calif.;  
Coffin jun., Louis Fussell, Schenectady, N.Y. (V.St.A.)

**DE 28 42 198 A 1**

**Dr. rer. nat. Horst Schüler**  
**PATENTANWALT**

6000 Frankfurt/Main 1 27. Sept. 1978  
Kaiserstrasse 41 Dr. Sb./he.  
Telefon (0611) 235555  
Telex: 04-16759 mapat d  
Postscheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M.  
Bankkonto: 225/0389  
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

4739-24AT-F4271

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

Ansprüche

1. Kernbrennstoffelement mit (a) einem zentralen Kern eines Körpers aus Kernbrennstoffmaterialien aus Verbindungen des Urans, Plutoniums, Thoriums und deren Mischungen und (b) einem behälterartigen, länglichen, zusammengesetzten Mantel mit einem Rohr aus einer Zirkoniumlegierung, wobei die Bestandteile außer Zirkonium in einer Menge von mehr als 5000 ppm vorliegen, und einer Sperre aus Zirkonium, die mit der Innenfläche des Substrates verbunden ist, wobei der Mantel den Kern so umschließt, daß ein Spalt zwischen beiden vorhanden ist, nach Patentanmeldung P 25 50 029.2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Zirkonium der Sperre Verunreinigungen in einer Menge von mindestens 1000 ppm bis zu weniger als 5000 ppm enthält.
2. Kernbrennstoffelement nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Zirkonium der Sperre schwammförmig vorliegt.
3. Kernbrennstoffelement nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Sauerstoffgehalt des Zirkoniums der Sperre im Bereich von etwa 200 bis etwa 1200 ppm liegt.

909814/1011

---

Kernbrennstoffelement

---

Die Erfindung betrifft ein Kernbrennstoffelement mit (a) einem zentralen Kern eines Körpers aus Kernbrennstoffmaterialien aus Verbindungen des Urans, Plutoniums, Thoriums und deren Mischungen<sup>und</sup> (b) einem behälterartigen, länglichen, zusammengesetzten Mantel mit einem Rohr aus einer Zirkoniumlegierung, wobei die Bestandteile außer Zirkonium in einer Menge von mehr als 5000 ppm vorliegen, und einer Sperre aus Zirkonium, die mit der Innenfläche des Substrates verbunden ist, wobei der Mantel den Kern so umschließt, daß ein Spalt zwischen beiden vorhanden ist, nach Patentanmeldung P 25 50 029.2.

Es werden gegenwärtig Kernreaktoren entworfen, konstruiert und betrieben, bei denen der Kernbrennstoff in Brennstoffelementen enthalten ist, die verschiedene geometrische Formen besitzen können, z. B. die von Platten, Rohren oder Stäben. Das Brennstoffmaterial ist im allgemeinen von einem korrosionsbeständigen, nicht-reaktiven und wärmeleitenden Behälter oder Mantel eingeschlossen. Die Elemente sind zu einem Gitter mit festen Abständen voneinander in einem Kühlmitteldurchlaufkanal bzw. in einem Kühlmitteldurchlaufbereich vereinigt, wobei sie eine Brennstoffeinheit bilden; eine ausreichende Anzahl von Brennstoffeinheiten wird zu einer Kernspaltungskette-Reaktionseinheit bzw. einem Reaktorkern vereinigt, der von sich aus eine Spaltreaktion unterhalten kann. Der Kern ist wiederum in einem Reaktionsgefäß eingeschlossen, durch das ein Kühlmittel geleitet wird.

Der Mantel dient verschiedenen Zwecken, wobei es sich bei zwei Hauptzwecken um folgendes handelt: Erstens sollen Berührungen und chemische Reaktionen zwischen dem Kernbrennstoff und dem Kühlmittel oder dem Moderator (wenn ein Moderator zugegen ist) oder beiden (wenn sowohl das Kühlmittel als auch der Moderator zugegen sind) verhindert werden; zweitens soll verhindert werden, daß radioaktive Spaltprodukte, von denen einige Gase sind, aus dem Brennstoff in das Kühlmittel bzw. den Moderator bzw. in beide freigesetzt werden, wenn sowohl das Kühlmittel als auch der Moderator zugegen sind. Bei üblichen Materialien für Mäntel handelt es sich beispielsweise um rostfreien Stahl, Aluminium und seine Legierungen, Zirkonium<sup>und</sup> seine Legierungen, Niob und bestimmte Magnesiumlegierungen. Fehler des Mantels, d.h. ein Undichtwerden, können das Kühlmittel oder den Moderator und die angeschlossenen Systeme mit radioaktiven langlebigen Produkten in einem Ausmaß kontaminieren, das den Betrieb der Anlage stört.

Es sind Probleme bei der Herstellung und beim Einsatz von Kernbrennstoffelementen, die bestimmte Metalle und Legierungen als Mantelmaterialien verwenden, infolge mechanischer oder chemischer Reaktionen dieser Mantelmaterialien unter bestimmten Umständen aufgetreten. Zirkonium<sup>und</sup> seine Legierungen stellen unter normalen Bedingungen ausgezeichnete Kernbrennstoffmäntel dar, da sie kleine Neutronenabsorptionsquerschnitte besitzen und bei Temperaturen unterhalb etwa 400 °C in Gegenwart von entmineralisiertem Wasser oder Dampf, die üblicherweise als Reaktorkühlmittel und -moderatoren verwendet werden, fest, zäh, extrem stabil und nicht-reaktiv sind.

Jedoch ist beim Brennstoffelementbetrieb ein Problem hinsichtlich der Rißbildung des Mantels infolge Sprödigkeit durch die kombinierten Einwirkungen des Kernbrennstoffs, des Mantels und der Spaltprodukte aufeinander aufgetreten, die während der Kernspaltreaktionen gebildet werden. Es wurde festgestellt,

daß diese Fehler von örtlichen mechanischen Beanspruchungen infolge unterschiedlicher Expansion und Reibung zwischen Brennstoff und Mantel herrühren. Es werden aufgrund der Kettenreaktion Spaltprodukte aus dem Kernbrennstoff freigesetzt und diese Spaltprodukte sind an der Mantelfläche vorhanden. Die örtlichen Beanspruchungen können in Gegenwart der spezifischen Spaltprodukte, wie Jod oder Kadmium, aufgrund solcher Erscheinungen, wie Spannungs-korrosions-Rißbildung und Flüssigkeits-Metallversprödung zu Fehlern im Mantel führen.

Innerhalb der Grenzen eines verschlossenen Brennstoffelements kann gasförmiger Wasserstoff durch langsame Umsetzung zwischen dem Mantel und restlichem Wasser im Mantel gebildet werden und dieser gasförmige Wasserstoff kann sich in einem Maß anreichern, das unter bestimmten Umständen zu einer örtlichen Hydrierung des Mantels mit gleichzeitiger lokaler Zerstörung der mechanischen Eigenschaften des Mantels führen kann. Der Mantel kann ferner durch Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, in einem weiten Temperaturbereich nachteilig beeinflußt werden.

Der Zirkoniummantel eines Kernbrennstoffelementes ist einem oder mehreren der vorstehend angeführten Gase und Spaltprodukte während der Bestrahlung in einem Kernreaktor ausgesetzt; dies tritt trotz der Tatsache ein, daß diese Gase nicht im Reaktorkühlmittel oder -moderator vorliegen und ferner soweit wie möglich aus der umgebenden Atmosphäre bei der Herstellung des Mantels und des Brennstoffelements ausgeschlossen wurden. Gesinterte feuerfeste und keramische Massen, wie Urandioxid und andere Zusammensetzungen, die als Kernbrennstoff verwendet werden, setzen meßbare Mengen der vorstehend angeführten Gase beim Erhitzen frei, z.B. bei der Brennstoffelementherstellung; sie setzen ferner Spaltprodukte beim Bestrahlen frei. Es sind feinteilige feuerfeste und keramische Massen bekannt geworden,

wie Urandioxid- und andere Pulver, die als Kernbrennstoffe verwendet werden, die noch größere Mengen der vorstehend angeführten Gase beim Bestrahlen freisetzen. Diese freigesetzten Gase können mit dem Zirkoniummantel reagieren, der den Kernbrennstoff enthält.

Davon ausgehend ist es erwünscht, den Angriff von Wasser, Wasserdampf und anderen Gasen, insbesondere Wasserstoff, die mit dem Mantel vom Inneren des Brennstoffelements her reagieren, am Mantel während der gesamten Zeit zu vermindern, die das Brennstoffelement beim Betrieb der Kernkraftanlagen verwendet wird. Ein derartiger Versuch besteht darin, Materialien zu finden, die chemisch rasch mit dem Wasser, dem Wasserdampf und anderen Gasen reagieren, um diese aus dem Inneren des Mantels zu entfernen; derartige Materialien werden als Fangstoffe (getters) bezeichnet.

Ein anderes Herangehen, wie es in der US-PS 3 108 396 beschrieben ist, bestand darin, das Kernbrennstoffmaterial mit einem keramischen Material zu überziehen, um zu verhindern, daß Feuchtigkeit mit dem Kernbrennstoffmaterial in Berührung kommt. In der US-PS 3 085 059 wird ein Brennstoffelement mit einem Metallgehäuse, das ein oder mehrere Pellets eines spaltbaren keramischen Materials enthält, und einer Schicht aus glasartigem Material vorgeschlagen, das an die keramischen Pellets derart gebunden ist, daß die Schicht zwischen dem Gehäuse und dem Kernbrennstoff liegt, um eine gleichmäßig gute Wärmeleitung von den Pellets zum Gehäuse zu gewährleisten. In der US-PS 2 873 238 werden mit einem Mantel versehene spaltbare Klumpen aus Uran in einem Metallgehäuse vorgeschlagen, wobei die Schutzmäntel bzw. -überzüge für die Klumpen Zink-Aluminium-Verbundschichten sind. In der US-PS 2 849 387 wird ein mit einem Mantel versehener spaltbarer Körper mit einer Vielzahl von offen endenden, ummantelten Körperabschnitten eines Kernbrennstoffs beschrieben, die in ein geschmolzenes Bad eines Bindematerials getaucht wurden, was eine wirksame thermisch

909814/1011

leitende Verbindung zwischen den Urankörperabschnitten und dem Behälter (bzw. Mantel) ergab. Für den Überzug wird irgendeine Metallegierung mit einer guten Wärmeleitfähigkeit mit Beispielen vorgeschlagen, die Aluminium-Silicium- und Zink-Aluminium-Legierungen einschließen. Die JA-AS 47-46559 (vom 24. November 1972) beschreibt die Verbindung von diskreten Kernbrennstoffteilchen zu einem zusammengesetzten, kohlenstoffhaltigen Matrix-Brennstoff, wobei man die Brennstoffteilchen mit einem hochdichten glatten, kohlenstoffhaltigen Überzug rund um die Pellets versieht, Ein weiterer anderer Überzug ist in der JA-AS 47-14200 beschrieben, wobei der Überzug von einer von zwei Gruppen von Pellets aus einer Schicht aus Siliciumcarbid besteht und eine andere Gruppe mit einer Schicht aus Pyrokohlenstoff oder Metallcarbid überzogen ist.

Das Überziehen von Kernbrennstoffmaterialien bringt Probleme hinsichtlich der Zuverlässigkeit mit sich, da gleichmäßige Überzüge ohne Fehler kaum erhalten werden. Ferner kann die Zerstörung der Überzüge zu Problemen bei der langen Verwendung von Kernbrennstoffmaterialien führen.

In der Druckschrift GEAP-4555 vom Februar 1964 wird ein zusammengesetzter Mantel aus einer Zirkonlegierung mit einer inneren Auskleidung aus rostfreiem Stahl beschrieben, der metallurgisch mit der Zirkonlegierung verbunden ist; der zusammengesetzte Mantel wird durch Extrudieren eines hohlen Barrens der Zirkonlegierung mit einer Innenauskleidung aus rostfreiem Stahl

hergestellt. Dieser Mantel weist den Nachteil auf, daß im rostfreien Stahl spröde Phasen auftreten und daß die rostfreie Stahlschicht eine Neutronenabsorption (neutron absorption penalty) des 10- bis 15-fachen Werts der Neutronenabsorption von Zirkonlegierungsschichten der gleichen Stärke mit sich bringt.

Die US-PS 3 502 549 beschreibt ein Verfahren zum Schützen von Zirkon und seinen Legierungen durch elektrolytische Abscheidung von Chrom, um ein zusammengesetztes Material vorzusehen, das für Kernreaktoren brauchbar ist. Ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer auf Zircaloy-2-Oberflächen mit einer nachfolgenden Wärmebehandlung zur Erzielung einer Oberflächendiffusion des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls wird in *Energia Nucleare*, Band 11, Nr. 9 (September 1964), auf den Seiten 505 bis 508, vorgeschlagen. In *'Stability and Compatibility of Hydrogen Barriers Applied to Zirconium Alloys'* von F. Brossa et al. (European Atomic Energy Community, Joint Nuclear Research Center, EUR 4098e 1969) werden Methoden zur Abscheidung verschiedener Überzüge und ihre Wirkungsgrade als Wasserstoffdiffusionsschutz zusammen mit einem Al-Si-Überzug als vielversprechendstem Schutz gegen Wasserstoffdiffusion beschrieben. Methoden zum Elektroplattieren von Nickel auf Zirkon und Zirkon-Zinn-Legierungen und die Wärmebehandlung dieser Legierungen zur Erzielung von Legierungsdiffusionsbindungen werden in *'Electroplating on Zirconium and Zirconium-Tin'* von W. C. Schickner et al. (BM1-757, Technical Information Service, 1952) beschrieben. In der US-PS 3 625 821 wird ein Brennstoffelement für einen Kernreaktor mit einem Brennstoffmantelrohr vorgeschlagen, wobei die Innenfläche des Rohrs mit einem schützenden Metall (retaining metal) mit einem kleinen Neutroneneinfangquerschnitt, wie Nickel, überzogen ist, in dem fein dispergierte Teilchen eines brennbaren Gifts enthalten sind. Im *'Reactor Development Program Progress Report'* vom August 1973 (ANL-RDP-19) wird eine chemische Fangstoffanordnung einer sich aufbrauchenden Schicht (sacrificial layer) aus Chrom auf der Innenfläche eines rostfreien Stahlmantels vorgeschlagen.

909814/1011

Weitere Brennstoffelemente, die Überzüge auf der inneren Oberfläche des Mantels tragen, sind z. B. in der US-PS 3 145 150 beschrieben, in der ein Brennstoffelement beansprucht ist, das einen hohlen, abgedichteten Druckbehälter aus einem Metallhydrid, das lose einen Kern aus spaltbarem Material hält und eine dünne korrosionsbeständige Umhüllung, die den Druckbehälter einschließt, umfaßt. Die US-PS 3 053 743 offenbart ein Brennstoffelement mit einem Metallrohr, das auf seiner Innenwand mit metallischem Nickel oder einer Nickel/Eisen/Chrom-Legierung überzogen ist, wobei das Rohr einen Kern aus Kernbrennstoff-Pellets umgibt, zwischen denen sich gelegentlich Abstandshalter befinden. In der GB-PS 933 500 ist ein Kernbrennstoffelement deformierten Querschnittes beschrieben, bei dem die einzelnen Brennstoffteilchen auf ihrer Oberfläche mit einem oder mehreren Materialien überzogen und dann in einem Behälterteil eingeschlossen sind, das einer Deformation unterworfen wurde, um den Querschnitt des Elementes zu vermindern.

Ein anderer Versuch besteht darin, eine freistehende Sperre zwischen dem Kernbrennstoffmaterial und dem Mantel einzuführen, der das Kernbrennstoffmaterial hält, wie in der US-PS 3 230 150 (Kupferfolie), der DT-AS 1 238 115 (Titanschicht), der US-PS 3 212 988 (Hülle aus Zirkonium, Aluminium oder Beryllium), der US-PS 3 018 238 (Sperre aus kristallinem Kohlenstoff zwischen dem  $UO_2$  und dem Zirkoniumüberzug und der US-PS 3 088 893 (Folie aus rostfreiem Stahl) beschrieben ist. Während das Konzept einer Sperre sich als vielversprechend erwiesen hat, beschreiben einige der vorstehenden Druckschriften Materialien, die entweder mit dem Kernbrennstoff (z. B. kann sich Kohlenstoff mit Sauerstoff aus dem Kernbrennstoff vereinigen) oder dem Mantel (z. B. können einige Metalle mit dem Mantel reagieren, wobei die Eigenschaften des Mantels verändert werden) oder hinsichtlich der Kernspaltreaktion unverträglich bzw. ungeeignet sind (indem sie beispielsweise als Neutronenabsorber wirken).

Weitere Versuche auf Basis der Sperr-Konzepts sind in der deutschen Patentanmeldung P 25 01 309.6 (feuerfeste Metalle, wie Molybdän, Wolfram, Rhenium, Niob und deren Legierungen in Form von Rohren oder Folien aus einer oder mehreren Schichten oder einem Überzug auf der Innenfläche des Mantels) und der deutschen Patentanmeldung P 25 01 505.8 beschrieben (Auskleidung aus Zirkon, Niob oder deren Legierungen zwischen dem Kernbrennstoff und dem Mantel mit einem Überzug eines Materials hoher Schmierfähigkeit zwischen der Auskleidung und dem Mantel).

Ein besonders wirksames Kernbrennstoffelement zur Verwendung im Kern eines Kernreaktors weist einen Verbundmantel auf, der aus einer Metallsperre aus mäßig reinem Zirkonium, wie Zirkoniumschwamm, das metallurgisch mit der Innenseite eines Rohres aus einer Zirkoniumlegierung verbunden ist, besteht. Der Verbundmantel schließt das Kernbrennstoffmaterial so ein, daß ein Spalt zwischen dem Brennstoff und dem Mantel bleibt. Die Metallsperre schirmt das Legierungsrohr von dem darin enthaltenen Kernbrennstoffmaterial als auch den Spaltprodukten und Gasen ab. Die Metallsperre macht 1 - 30 % der Dicke des Mantels aus. Eine Metallsperre von weniger als etwa 1 % der Dicke des Mantels ist bei der Herstellung im kommerziellen Maßstabe schwer zu erhalten und eine Metallsperre mit mehr als 30 % der Dicke des Mantels ergibt hinsichtlich der über 30 % hinaus gehenden Dicke keinen weiteren Nutzen. Wegen seiner Reinheit bleibt die Auskleidung während der Bestrahlung weich und minimalisiert örtliche Spannungen innerhalb des Kernbrennstoffelementes und schützt so das Legierungsrohr vor Spannungskorrosionsrißen oder Flüssigkeits-Metallversprödung. Der Metallrohrteil des Mantels ist gegenüber den üblichen Metallrohren für diesen Zweck unverändert und wird aus den üblichen Mantelmaterialien, wie Zirkoniumlegierungen, ausgewählt.

Verfahren zum Herstellen des Verbundmantels schließen die folgenden ein:

1. Anpassen eines Hohlkragens aus der Metallsperre innerhalb Hohlbarrens aus Zirkoniumlegierung und das Verbinden des Kragens

909814/1011

- mit dem Barren unter Ausnutzung einer Explosion und das Strangpressen des Verbundstoffes gefolgt von einer Rohrverengung,
2. das Einpassen eines Hohlkragens aus der Metallsperre innerhalb eines Hohlbarrens aus Zirkoniumlegierung, das Erhitzen von Kragen und Barren unter Druck zur Herstellung einer Diffusionsverbindung des Kragens mit dem Barren und das Strangpressen des Verbundkörpers gefolgt von einer Rohrverengung,
  3. das Einpassen eines Kragens aus der Metallsperre innerhalb eines hohlen Barrens aus Zirkoniumlegierung und das Strangpressen des Verbundstoffes gefolgt von einer Rohrverengung.

Die Metallsperre bei dem erfindungsgemäßen Brennstoffelement ergibt keine merklichen Probleme hinsichtlich des Neutroneneinfangs, der Wärmeübertragung oder der Materialunverträglichkeit.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist die Schaffung eines Kernbrennstoffelementes, das in Kernreaktoren für eine längere Zeitdauer eingesetzt werden kann, ohne daß ein Abspalten oder Korrodieren des Mantels auftritt oder daß andere Probleme des Brennstoffversagens auftreten. Hierzu soll ein Verbundmantel für das Brennstoffelement aus einer Metallsperre, verbunden mit der inneren Oberfläche eines Rohres aus einer Zirkoniumlegierung geschaffen werden, wobei die Verbindung zwischen Rohr und Metallsperre langlebig ist.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Im einzelnen zeigen:

Figur 1 eine teilweise weggeschnittene Schnittansicht einer Kernbrennstoff-Baueinheit mit Kernbrennstoffelementen, die gemäß der vorliegenden Erfindung konstruiert sind,

Figur 2 eine vergrößerte Schnittansicht des Kernbrennstoffelementes nach Figur 1, die die erfindungsgemäße Lehre veranschaulicht.

- 11 -

In Figur 1 ist die Kernbrennstoff-Baueinheit 10 gezeigt, die einen rohrförmigen Strömungskanal allgemein quadratischen Querschnitts aufweist und an ihrem oberen Ende mit einem Hebe**bü**gel 12 und an ihrem unteren Ende mit einem nicht-dargestellten Nasenstück versehen ist. Das obere Ende des Kanales 11 ist bei 13 offen und das untere Ende des Nasenstückes ist mit Kühlmittel-Strömungsöffnungen versehen. Eine Reihe von Brennstoffelementen oder -stäben 14 ist innerhalb des Kanales 11 eingeschlossen und dort mittels einer oberen und einer unteren (nicht-dargestellten) Halteplatte 15 versehen. Das flüssige Kühlmittel tritt üblicherweise durch die Öffnungen in das untere Ende des Nasenstückes ein, gelangt an den Brennstoffelementen 14 entlangfließend nach oben und verläßt die Baueinheit durch den oberen Auslaß 13 in teilweise verdampftem Zustand für Siedereaktoren oder in unverdampften Zustand für Druckreaktoren bei erhöhter Temperatur.

Die Kernbrennstoffelemente 14 sind an ihren Enden mittels Endverschlüssen 18 abgedichtet, die durch Schweißen mit dem Mantel 17 verbunden sind und diese Endverschlüsse können Bolzen 19 sein, um die Montage der Brennstoffstäbe in der Baueinheit zu erleichtern. An einem Ende des Brennstoffelementes ist ein Leerraum 20 vorgesehen, um die Längsausdehnung des Brennstoffmaterials und die Ansammlung vom Brennstoffmaterial abgegebener Gase zu gestatten. In diesem Hohlraum 20 ist eine Einrichtung in Form einer Feder 24 angeordnet, um die axiale Verschiebung der Brennstoffkolonne, insbesondere während der Handhabung und des Transportes des Brennstoffelementes möglichst zu verhindern.

Das Brennstoffelement ist so gebaut, daß ein ausgezeichneter thermischer Kontakt zwischen dem Mantel und dem Brennstoffmaterial besteht, ein Minimum an parasitärer Neutronenabsorption stattfindet und das Element beständig ist gegen Durchbiegen und Vibration, die gelegentlich durch die Kühlmittelströmung bei hoher Geschwindigkeit verursacht werden.

Eines der Kernbrennstoffelemente 14 ist teilweise aufgeschnitten in Figur 1 gezeigt. Dieses Kernbrennstoffelement schließt einen

909814/1011

Kern oder zentralen zylindrischen Teil aus Kernbrennstoffmaterial 16 ein, das im vorliegenden Falle aus mehreren Brennstoffpellets aus spaltbarem und/oder Brutmaterial besteht, das innerhalb eines Mantels oder Behälters 17 angeordnet ist. In einigen Fällen können die Brennstoffpellets verschiedene Gestalten haben, wie die eines Zylinders oder einer Kugel und in anderen Fällen können auch verschiedene Brennstoffformen benutzt werden, wie teilchenförmiger Brennstoff. Die physische Form des Brennstoffes ist für die vorliegende Erfindung unwesentlich. Es können verschiedene Kernbrennstoffmaterialien benutzt werden, einschließlich Uranverbindungen, Plutoniumverbindungen, Thoriumverbindungen und deren Mischungen. Ein bevorzugter Brennstoff ist Urandioxid oder eine Mischung aus Urandioxid und Plutoniumdioxid.

Das den zentralen Kern des Brennstoffelementes 14 bildende Kernbrennstoffmaterial 16 ist, wie in Figur 2 ersichtlich, von einem Mantel 17 umgeben. Dieser Mantel ist ein Verbundmantelbehälter, der den Kern so einschließt, das ein Spalt 23 zwischen dem Kern und dem Behälter während der Verwendung in einem Kernreaktor vorhanden ist. Der Verbundmantel besteht aus einem Rohr 21 aus einer Zirkoniumlegierung, die in einer bevorzugten Ausführungsform Zircaloy-2 ist. Mit der inneren Oberfläche des Legierungsrohres ist eine Metallsperre 22 verbunden, die eine Abschirmung zwischen dem Legierungsrohr 21 und dem darin enthaltenden Kernbrennstoffmaterial 16 bildet. Die Metallsperre macht 1 - 30 % der Dicke des Mantels aus und besteht aus einem Material mit einer geringen Neutronenabsorption, nämlich mäßig reinem Zirkonium, wie Zirkoniumschwamm. Die Metallsperre 22 schützt das Legierungsrohr des Mantels vor der Berührung und der Umsetzung mit Gasen und Spaltprodukten und verhindert das Auftreten örtlicher Belastungen.

Der Gehalt der Metallsperre aus mäßig reinem Zirkonium ist wichtig und dient dazu, der Metallsperre besondere Eigenschaften zu verleihen. Das mäßig reine Zirkonium enthält allgemein gesagt mindestens 1000 ppm (bezogen auf das Gewicht) und weniger als 5000 ppm an Verunreinigungen und vorzugsweise weniger als etwa

etwa 4200 ppm. Von diesen Verunreinigungen ist Sauerstoff in dem Bereich von etwa 200 bis etwa 1200 ppm gehalten. Alle anderen Verunreinigungen befinden sich innerhalb des normalen Bereiches für kommerzielles Schwammzirkonium für Kernreaktoren und haben die folgenden aufgeführten Werte:

Aluminium 75 ppm oder weniger, Bor 0,4 ppm oder weniger, Kadmium 0,4 ppm oder weniger, Kohlenstoff 270 ppm oder weniger, Chrom 200 ppm oder weniger, Kobalt 20 ppm oder weniger, Kupfer 50 ppm oder weniger, Hafnium 100 ppm oder weniger, Wasserstoff 25 ppm oder weniger, Eisen 1500 oder weniger, Magnesium 20 ppm oder weniger, Mangan 50 ppm oder weniger, Molybdän 50 ppm oder weniger, Nickel 70 ppm oder weniger, Niob 100 ppm oder weniger, Stickstoff 80 ppm oder weniger, Silizium 120 ppm oder weniger, Zinn 50 ppm oder weniger, Wolfram 100 ppm oder weniger, Titan 50 ppm oder weniger und Uran 3,5 ppm oder weniger.

Bei dem Verbundmantel des Kernbrennstoffelementes der vorliegenden Erfindung ist die Metallsperre mit dem Substrat in einer festen Bindung verbunden. Die metallografische Untersuchung zeigt, daß es ausreichend Diffusion zwischen den Materialien des Substrates und dem Metall Sperre gibt, um eine Bindung zu bilden, aber keine Diffusion weg von dem Bereich der Bindung.

Es wurde festgestellt, daß Zirkoniummetallschwamm eine Metallsperre in dem Verbundmantel bildet, die in hohem Maße beständig ist gegenüber Strahlungshärtung und dies gestattet es der Metallsperre auch nach längerer Bestrahlung die erwünschten Eigenschaften aufrechtzuerhalten, wie Streckgrenze und Härte, die beträchtlich geringer sind als in üblichen Zirkoniumlegierungen. Die Metallsperre härtet nicht so viel wie übliche Zirkoniumlegierungen, wenn sie Bestrahlung ausgesetzt sind und dies zusammen mit ihrer anfänglich geringen Streckgrenze gestattet es der Metallsperre sich plastisch zu deformieren und durch Pellets induzierte Spannungen im Brennstoffelement während vorübergehender Spitzenbelastungen aufzunehmen und abzubauen. Die durch Pellets induzierten Belastungen im Brennstoffelement können z. B. durch Quellen der Pellets aus Kernbrennstoff bei den Reaktorbetriebs-

temperaturen von 300 - 350°C zustande kommen, wodurch das Pellet mit dem Mantel in Berührung kommt.

Es ist weiter festgestellt worden, daß eine Metallsperre aus Zirkoniumschwamm mit einer vorzugsweisen Dicke von etwa 5 - 15% der Dicke des Mantels und einer besonders bevorzugten Dicke von 10 % des Mantels bei Bindung an das Rohr aus einer Zirkoniumlegierung eine Spannungsverminderung und eine Sperrwirkung bewirkt, die ausreichen, Fehler oder Versagen in dem Verbundmantel zu verhindern.

Zu den als brauchbare Legierungen für das Rohr dienende Zirkoniumlegierungen gehören Zircaloy-2 und Zircaloy-4. Zircaloy-2 enthält auf Gewichtsbasis etwa 1,5 % Zinn, 0,12 % Eisen, 0,09 % Chrom und 0,005% Nickel und wird in Wasser-gekühlten Reaktoren in großem Umfange eingesetzt. Zircaloy-4 enthält weniger Nickel als Zircaloy-2, dafür aber mehr Eisen als dieses.

Der für die erfindungsgemäßen Kernbrennstoffelemente eingesetzte Verbundmantel kann nach irgendeinem der folgenden Verfahren hergestellt sein.

Nach einem Verfahren wird ein Hohlkragen aus Zirkoniumschwamm in einen Hohlbarren aus einer Zirkonlegierung eingeführt und das Ganze explosionsverbunden. Der Verbundstoff wird dann bei einer erhöhten Temperatur von etwa 540 bis etwa 750°C stranggepreßt und dabei die üblichen Rohrstrangpresstechniken benutzt. Der stranggepreßte Verbundstoff wird dann einem Verfahren einschließlich üblichem Rohrverengen ausgesetzt, bis die erwünschte Größe des Mantels erreicht ist.

Bei einem anderen Verfahren wird der Zirkonschwamm in einen Hohlbarren der Zirkoniumlegierung eingesetzt und das Ganze für z. B. 8 Stunden auf z. B. 750°C erhitzt, um eine Diffusionsverbindung zwischen dem Kragen und dem Barren zu erhalten. Der Verbundstoff wird dann in üblicher Weise stranggepreßt und der stranggepreßte Verbundstoff einem Verfahren einschließlich der üblichen Rohrver-

engung unterworfen, bis die erwünschte Größe des Mantels erhalten ist.

Bei einem weiteren Verfahren wird ein Hohlkragen aus dem Zirkoniumschwamm, der als Metallsperre ausgewählt ist, in einen Hohlbarren aus der Zirkoniumlegierung, der als Legierungsrohr ausgewählt ist, eingeführt und das Ganze wird nach üblichen Rohrstrangpreßtechniken extrudiert. Danach unterwirft man den extrudierten Verbundstoff einem Verfahren, das die übliche Rohrverengung einschließt, bis die erwünschte Größe des Mantels erhalten ist.

Die vorgenannten Verfahren für die Herstellung des Verbundmantels für das erfindungsgemäße Kernbrennstoffelement ergeben wirtschaftliche Vorteile gegenüber anderen Verfahren zur Herstellung solcher Mäntel, wie das Elektroplattieren oder das Vakuumbedampfen.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Kernbrennstoffelementes wird erst ein Verbundmantelbehälter aus einer Metallsperre aus Zirkoniumschwamm, die mit der inneren Oberfläche eines Rohres aus Zirkoniumlegierung verbunden ist, hergestellt, wobei der Behälter an einem Ende offen ist. Danach füllt man den Behälter mit einem Kern aus Kernbrennstoffmaterial, wobei ein Spalt zwischen dem Kern und der Behälterinnenwand und ein Hohlraum am offenen Ende gelassen werden. In den Hohlraum führt man eine Einrichtung zum Festhalten des Kernbrennstoffmaterials ein, verschließt das offene Ende des Behälters, wobei man den Hohlraum in Verbindung mit dem Kernbrennstoff stehen läßt und verbindet dann den Verschuß mit dem Behälterende, um einen gasdichten Verschuß dazwischen herzustellen.

Das erfindungsgemäße Kernbrennstoffelement hat verschiedene Vorteile für eine lange Gebrauchsdauer, einschließlich der Verminderung der chemischen Wechselwirkung mit dem Mantel, der Minimalisierung örtlicher Belastung auf den Zirkoniumlegierungs-Rohrteil des Mantels, der Minimalisierung der Spannungskorrosion und Dehnungskorrosion des Zirkoniumlegierungs-Rohrteiles des Mantels und der Verringerung der Wahrscheinlichkeit des Versagens des

Zirkoniumlegierungsrohres durch Absplitteln. Die Erfindung verhindert weiter, daß sich Ausdehnen des Kernbrennstoffes bis zu einer direkten Berührung mit dem Zirkoniumlegierungsrohr, was neben der Vermeidung des Auftretens örtlicher Spannung in dem Rohr das Einleiten oder Beschleunigen der Spannungskorrosion des Legierungsrohres und das Verbinden des Kernbrennstoffes mit dem Legierungsrohr verhindert.

Ein wesentlicher Punkt bei dem Verbundmantel des erfindungsgemäßen Kernbrennstoffelementes ist, daß die vorgenannten Verbesserungen erreicht werden, ohne daß ein beträchtlicher Nachteil hinsichtlich der Neutronenabsorption in Kauf zunehmen ist. Ein solcher Mantel wird für Kernreaktoren leicht akzeptiert, da der Mantel während eines Ausfalles von Kühlmittel oder eines Unfalles, bei dem der Kontrollstab herabfällt, kein Eutektikum bilden würde. Außerdem weist der Verbundmantel nur eine geringfügig schlechtere Wärmeleitung auf, verglichen mit einem Element, in dem eine separate Folie oder Auskleidung benutzt wird. Der erfindungsgemäß benutzte Verbundmantel kann während der verschiedenen Stadien der Herstellung und des Betriebes mittels zerstörungsfreier Methoden untersucht werden.

17-  
2842198

Nummer: 28 42 198  
Int. Cl. 2: G 21 C 3/20  
Anmeldetag: 28. September 1978  
Offenlegungstag: 5. April 1979

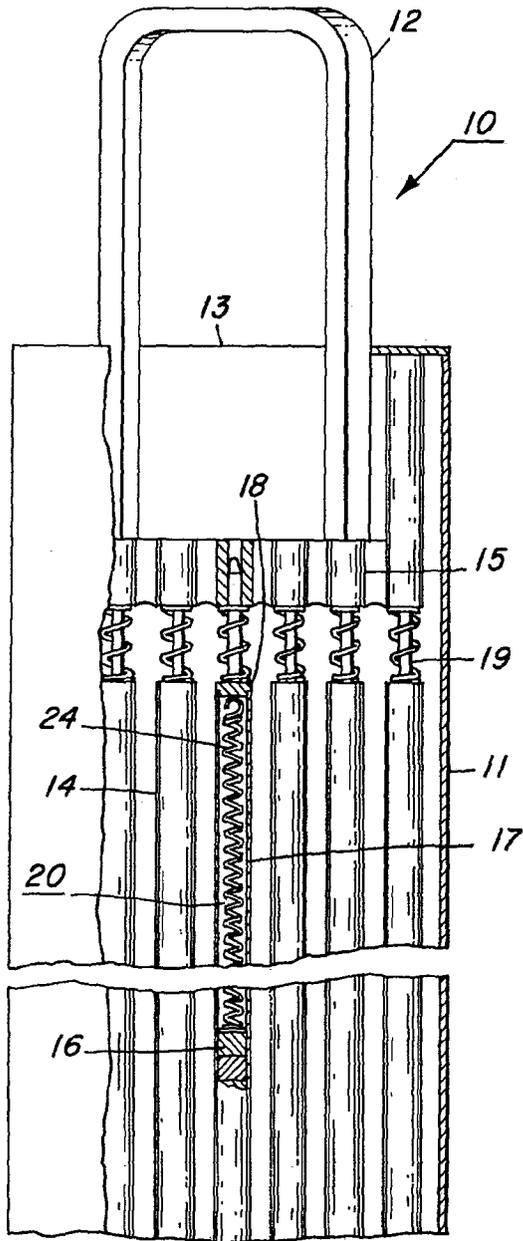


Fig. 1

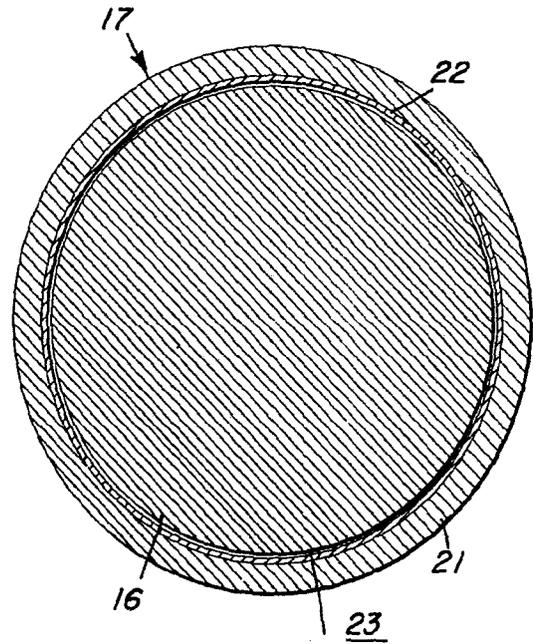


Fig. 2

909814/1011