

51

Int. Cl. 2:

**G 21 C 3/06**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 28 33 396 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 28 33 396**

21

Aktenzeichen: P 28 33 396.2

22

Anmeldetag: 29. 7. 78

43

Offenlegungstag: 15. 2. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

1. 8. 77 V.St.v.Amerika 820797

54

Bezeichnung: Kernbrennstoff-Element mit einem Verbundüberzug

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; King, Lawrence Hilo; Schenectady, N.Y. (V.St.A.)

**DE 28 33 396 A 1**

DEUTSCHES PATENTAMT

Dr. rer. nat. Horst Schüler  
PATENTANWALT

2833396

6000 Frankfurt/Main 1, 28. Juli 1978  
Kaiserstraße 41 Dr. Sb./he.  
Telefon (0611) 235555  
Telex: 04-16759 mapat d  
Postscheck-Konto: 282420-602 Frankfurt-M.  
Bankkonto: 225/0389  
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

4761-RD-9257

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

Patentansprüche

1. Kernbrennstoff-Element mit einem zentralen Kern aus Kernbrennstoff-Material und einem langgestreckten zirkoniumhaltigen Behälter für das Kernbrennstoff-Material, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Behälter aus einem Verbundmaterial besteht, das ein zirkoniumhaltiges Substrat mit einer Oberfläche umfaßt, die in Nachbarschaft zum Kernbrennstoff mit einem Metall und einer Zirkoniumoxid-Diffusionsperre zwischen dem zirkoniumhaltigen Substrat und dem Metallüberzug aus Kupfer, Nickel, Eisen oder deren Legierungen überzogen ist.
2. Kernbrennstoff-Element 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 es einen Hohlraum und eine das Kernbrennstoff-Material zurückhaltende Einrichtung in Form eines Helixteiles in dem Hohlraum aufweist.
3. Kernbrennstoff-Element 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 das zirkoniumhaltige Substrat aus einer Zirkoniumlegierung besteht.

909807/0889

ORIGINAL INSPECTED

4. Kernbrennstoff-Element nach den Ansprüchen 1 - 3,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Kernbrennstoff-Material aus Uranverbindungen, Plutoniumverbindungen oder deren Mischungen besteht.
5. Kernbrennstoff-Element nach den Ansprüchen 1 - 4,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Kernbrennstoff-Material aus Urandioxid oder einer Mischung aus Urandioxid und Plutoniumdioxid zusammengesetzt ist.
6. Langgestreckter Behälter für Kernbrennstoff-Material aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Zirkonium oder die Zirkoniumlegierung ein Substrat mit einer äußeren und einer inneren Oberfläche des Behälters bildet, wobei die innere Oberfläche mit Kupfer, Nickel, Eisen oder deren Legierungen und einem zwischen der Metallschicht und dem Substrat aufgetragenen Schicht aus Zirkoniumoxid überzogen ist.
7. Verfahren zum Verhindern der Spannungsrißkorrosion oder der Metallversprödung eines Behälters aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung, der zur Aufbewahrung von Kernbrennstoff-Material brauchbar ist, um die Herstellung eines verbesserten Kernbrennstoff-Elementes zu ermöglichen, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h folgende Stufen:
  - (1) Aufrauen oder Ätzen der Oberfläche des Behälters aus Zirkonium oder Zirkoniumlegierung
  - (2) Oxidieren des dabei erhaltenen Behälters
  - (3) Aktivieren der nach (2) erhaltenen oxidierten Oberfläche, um das stromlose Aufbringen des Metallüberzuges zu ermöglichen und
  - (4) Überziehen der in Stufe (3) erhaltenen aktivierten, oxidierten Oberfläche des Behälters aus Zirkonium oder Zirkoniumlegierung mit Kupfer, Eisen, Nickel oder einer Legierung davon.
8. Verfahren nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Zirkoniumoxid-Oberfläche strom-

los mit Kupfer plattiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die Oberfläche der Zirkoniumlegierung vor der Oxidation durch mechanischen Abrieb aufgeraut wird.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 - 9, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die Oberfläche der Zirkoniumlegierung durch Behandeln mit einer Lösung aus Ammoniumbifluorid und Schwefelsäure geätzt wird und man anschließend den lose haftenden Film durch Entzundern entfernt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 7 - 10, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß das Oxidieren durch Erhitzen der Zirkoniumlegierung in Dampf bei erhöhten Temperaturen erfolgt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 7 - 10, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die Oxidation der Zirkoniumlegierung bei erhöhten Temperaturen in einer Sauerstoffatmosphäre erfolgt.

---

Kernbrennstoff-Element mit einem Verbundüberzug

---

Die Erfindung bezieht sich im weiten Sinne auf Kernbrennstoff-Elemente zur Verwendung im Kern von Kernspaltungs-Reaktoren. Mehr im besonderen bezieht sich die Erfindung auf eine zirkoniumhaltige Verbundverkleidung für Kernbrennstoff mit einem Kupferüberzug auf seiner inneren Oberfläche in Nachbarschaft zum Brennstoff und einer zwischen der Umhüllung und dem Kupferüberzug angeordneten Zirkoniumoxidschicht.

Es werden derzeit Kernreaktoren entwickelt, konstruiert und betrieben, bei denen der Kernbrennstoff in Brennstoff-Elementen enthalten ist, die verschiedene geometrische Gestalten haben können, wie Platten, Rohre oder Stäbe. Das Brennstoffmaterial ist üblicherweise in einem eine geringe Neutronenabsorption aufweisenden, korrosionsbeständigen, nicht-reaktiven und wärmeleitenden Behälter oder einer solchen Umhüllung enthalten. Die Elemente werden in einem Gitter in festen Abständen voneinander in einem Kühlmittelströmungskanal zu einer Brennstoffeinheit zusammengebaut und es werden ausreichend Brennstoffeinheiten miteinander kombiniert, um den Reaktorkern zu bilden, der eine Spaltungsreaktion aufrechterhalten kann. Dieser Reaktorkern ist innerhalb eines Reaktorgefäßes eingeschlossen, durch den ein Kühlmittel geleitet wird.

Die Umhüllung dient mehreren Zwecken und zwei Hauptzwecke sind:

1. Den Kontakt und chemische Umsetzungen zwischen dem Kernbrennstoff und dem Kühlmittel oder dem Moderator, wenn ein solcher vorhanden ist oder beiden, sofern vorhanden, zu verhindern,
2. zu verhindern, daß die radioaktiven Spaltprodukte, von denen einige Gase sind, vom Brennstoff in das Kühlmittel und/oder

den Moderator abgegeben werden. Die üblichen Umhüllungsmaterialien sind Stahl, Stahllegierungen, Zirkonium, Zirkoniumlegierungen, Niob, Nioblegerungen und ähnliche. Das Versagen der Umhüllung, d. h. ein Verlust an Leckdichtigkeit kann das Kühlmittel oder den Moderator und die damit verbundenen Systeme mit radioaktiven Spaltprodukten bis zu einem Grad vergiften, der den Betrieb der Anlage beeinträchtigt.

Bei der Herstellung und dem Betrieb von Kernbrennstoff-Elementen, die gewisse Metalle und Legierungen als die Umhüllungsmaterialien verwenden, haben sich aufgrund von mechanischen oder chemischen Umsetzungen dieser Umhüllungsmaterialien unter gewissen Bedingungen Probleme ergeben. Zirkonium und seine Legierungen sind unter normalen Umständen ausgezeichnete Kernbrennstoff-Umhüllungen, da sie geringe Neutronenabsorptions-Querschnitte aufweisen, fest, duktil, außerordentlich stabil und bei Temperaturen unterhalb von etwa 400°C in Gegenwart von entmineralisiertem Wasser und/oder Dampf die üblicherweise als Reaktorkühlmittel und Moderatoren benutzt werden, nicht reaktiv sind.

Die Brennstoff-Element-Leistungsfähigkeit hat jedoch ein Problem hinsichtlich der Beschädigung der Umhüllung durch mechanische Wechselwirkung zwischen dem Kernbrennstoff und der Umhüllung in Gegenwart gewisser Spaltprodukte gezeigt. Es wurde festgestellt, daß diese unerwünschte Beschädigung durch die Lokalisation mechanischer Spannungen (aufgrund unterschiedlicher Ausdehnung von Brennstoff und Umhüllung) an Rissen und den Grenzflächen von Pellet zu Pellet in dem Kernbrennstoff gefördert wird. Die korrosiven Spaltprodukte werden von dem Kernbrennstoff abgegeben und sind an den Grenzflächen von Pellet zu Pellet und am Schnittpunkt der Brennstoffriße mit der Umhüllungsoberfläche vorhanden. Die Spaltprodukte werden in dem Kernbrennstoff während des Betriebes des Kernreaktors durch Spaltkettenreaktion erzeugt. Die lokalisierte Spannung wird durch hohe Reibung zwischen dem Brennstoff und der Umhüllung noch verstärkt.

Die Umhüllung eines Kernbrennstoff-Elementes aus einer Zirkoniumlegierung ist während der Bestrahlung in einem Kernreaktor Spalt-

produkten ausgesetzt. Gesinterte hochschmelzende und keramische Zusammensetzungen, wie Urandioxid und andere als Kernbrennstoffe eingesetzte Zusammensetzungen geben während der Bestrahlung Mengen an Spaltprodukten ab. Gewisse dieser Spaltprodukte können sich mit der aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung bestehenden Umhüllung, die den Kernbrennstoff enthält, umsetzen.

Ein anderes Herangehen an die Reaktorentwicklung bestand darin, daß Kernbrennstoff-Material mit einer Keramik zu überziehen, um zu verhindern, daß Feuchtigkeit mit dem Kernbrennstoff-Material in Berührung kommen kann, wie in der US-PS 3 108,936 beschrieben.

In der US-PS 3 085 059 ist ein Brennstoffelement mit einem Metallgehäuse beschrieben, das ein oder mehrere Pellets aus spaltbarem keramischem Material enthält, wobei eine Schicht aus einem glasartigem Material mit den keramischen Pellets verbunden ist, so daß sich diese Schicht zwischen Gehäuse und dem Kernbrennstoff befindet, um eine gleichmäßig gute Wärmeleitung von den Pellets zum Gehäuse sicherzustellen.

In der US-PS 2 873 238 sind umhüllte spaltbare Stücke aus Uran in einem Metallgehäuse beschrieben, wobei die Schutzhüllen für die Uranstücke aus einer Zink/Aluminium-Bindeschicht bestehen.

In der US-PS 2 849 387 sind umhüllte Abschnitte aus Kernbrennstoff offenbart, die <sup>in</sup> ein geschmolzenes Bad aus einem Bindematerial getaucht worden sind, das eine wirksame thermisch leitende Bindung zwischen den Uranabschnitten und dem Behälter oder der Umhüllung ergibt. Für den Überzug ist irgendeine Metallegierung mit guter thermischer Leitfähigkeit erforderlich, wobei als Beispiele Aluminium/Silizium- und Zink/Aluminium-Legierungen genannt sind.

In der japanischen Patentveröffentlichung Nr. SHO 47-14200 sind Überzüge für Brennstoffpellets beschrieben, wobei die eine Gruppe von zwei Pelletgruppen mit einer Schicht aus Siliziumkarbid und die andere Gruppe mit einer Schicht aus Pyrokohlenstoff oder

Metallkarbid überzogen ist.

Der Überzug eines Kernbrennstoff-Materials führt zu Problemen hinsichtlich der Erzielung gleichmäßiger Überzüge frei von Fehlern. Außerdem kann die Verschlechterung des Überzuges zu Problemen hinsichtlich der Lebensdauer des Kernbrennstoff-Materials führen.

Die Zugabe eines Metalles wie Niob zum Brennstoff ist als Methode vorgeschlagen worden, die Beschädigung der Kernbrennstoff-Umhüllung zu verhindern. Dieser Zusatz kann in Form eines Pulvers erfolgen, vorausgesetzt, daß die nachfolgende Brennstoffverarbeitung nicht zu einer Oxidation des Metalles führt oder man kann das Metall als Drähte, Folien, <sup>oder</sup> anderer Form in um oder zwischen den Brennstoffpellets anbringen.

In dem Dokument GEAP-4555 vom Februar 1964 ist eine Verbundumhüllung aus einer Zirkoniumlegierung mit einer inneren Auskleidung aus korrosionsbeständigem Stahl offenbart, die metallurgisch mit der Zirkoniumlegierung verbunden ist und diese Verbundumhüllung wird hergestellt durch Strangpressen eines Hohlknüppels aus der Zirkoniumlegierung mit einer inneren Auskleidung aus korrosionsbeständigem Stahl. Diese Verbundumhüllung hat den Nachteil, daß die Schicht aus korrosionsbeständigem Stahl eine sehr viel höhere Neutronenabsorption vom 10 - 15fachen einer Zirkoniumlegierungsschicht der gleichen Dicke aufweist.

In der US-PS 3 502 549 ist ein Verfahren zum Schutz von Zirkonium und seinen Legierungen durch elektrolytisches Abscheiden von Chrom darauf offenbart, um ein Verbundmaterial zu schaffen, das für Kernreaktoren brauchbar ist.

Ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer auf Zircaloy-2-Oberflächen und eine nachfolgende Wärmebehandlung für eine Oberflächendiffusion des elektrolytisch abgeschiedenen Metalles ist in Energia Nucleare 11, 503 - 508 (1964) beschrieben.

In dem Artikel von F. Brossa et al "In-Stability and Compatibility of Hydrogen Barriers Applied to Zirconium Alloys", veröffentlicht

vom Euratom Kernforschungszentrum unter EUR, 4098e (1969) sind Verfahren zum Abscheiden verschiedener Überzüge und ihre Wirksamkeit als Wasserstoffdiffusionssperren beschrieben, wobei ein Al/Si-Überzug die meistversprechendste Sperre gegen Wasserstoffdiffusion bildet.

Verfahren zum Elektroplattieren von Nickel auf Zirkonium und Zirkonium/Zinnlegierungen und die Wärmebehandlung dieser Legierungen zur Herstellung von Legierungsdiffusionsbindungen sind in "Electroplating und Zirkonium and Zirkonium/Tin von W.C. Schickner et al im Technical Information Service, BM1-757 (1952) beschrieben.

In der US-PS 3 625 821 ist ein Brennstoffelement für Kernreaktoren mit einem Umhüllungsrohr beschrieben, von dem die innere Oberfläche mit einem Metall geringen Neutroneneinfangquerschnittes überzogen ist, wie Nickel, in dem fein dispergierte Teilchen eines brennbaren Giftes vorhanden sind.

In dem "Reactor Development Program Progress Report" ANL-RDP-19 (1973) ist eine chemische Getteranordnung einer zu opfernden Chromschicht auf der inneren Oberfläche einer Umhüllung aus korrosionsbeständigem Stahl offenbart.

Eine andere Art des Herangehens bestand in der Einführung einer Sperre zwischen dem Kernbrennstoffmaterial und der Umhüllung, wie der in der US-PS 3 230 150 beschriebenen Kupferfolie, der in der DE-AS 1 238 115 beschriebenen Titanschicht, der in der US-PS 3 212 988 beschriebenen Hülle aus Zirkonium, Aluminium oder Beryllium, der in der US-PS 3 018 238 beschriebenen Sperre aus kristallinem Kohlenstoff zwischen dem  $UO_2$  und der Zirkoniumumhüllung und der in der US-PS 3 088 893 beschriebenen Folie aus korrosionsbeständigem Stahl.

Während sich das Konzept der Anwendung einer Sperre als vielversprechend erwiesen hat, benutzen doch einige der vorgenannten Druckschriften unverträgliche Materialien, die entweder mit dem Kernbrennstoff (z. B. kann sich Kohlenstoff mit dem Sauerstoff des Kernbrennstoffes verbinden), der Umhüllung (z. B. können Kupfer

und andere Metalle mit der Umhüllung reagieren und dabei die Eigenschaften der Umhüllung verändern) oder der Kernspaltungsreaktion (indem sie z. B. als Neutronenabsorber wirken) unverträglich sein.

Keine der aufgeführten Druckschriften bietet Lösungen für das kürzlich aufgefundene Problem der lokalisierten chemisch mechanischen Wechselwirkungen zwischen dem Kernbrennstoff und der Umhüllung.

Weitere Arten des Herangehens an das Konzept der Anwendung einer Sperre sind in der US-PS 3969 186 (worin hochschmelzendes Metall wie Molybdän, Wolfram, Rhenium, Niob und deren Legierungen in Form eines Rohres oder einer Folie aus einer oder mehreren Schichten oder als Überzug auf der inneren Oberfläche der Umhüllung vorgeschlagen sind und in der US-PS 3 925 151, worin eine Auskleidung aus Zirkonium, Niob oder deren Legierungen zwischen dem Kernbrennstoff und der Umhüllung mit einem Überzug aus eine hohe Schmierfähigkeit aufweisenden Materials zwischen der Auskleidung und der Umhüllung beschrieben ist, offenbart.

Eine weitere Anstrengung hinsichtlich der Lösung des Problems, einen Behälter aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung zu schützen, ist in der US-PS 4 029 545 beschrieben. Dabei wird eine Schicht, z. B. aus Chrom, durch Elektroplattieren auf ein Substrat aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung aufgebracht, gefolgt vom Elektroplattieren von Kupfer auf die Chromschicht. Es hat sich jedoch als ökonomisch unwirtschaftlich erwiesen, eine Umhüllung aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung mit Chrom zu elektroplattieren, da dabei das Gesamtverfahren weniger vielversprechend war, als ursprünglich angenommen.

Eine andere Prozedur ist in der US-PS 4 022 662 beschrieben, in der ein Kernbrennstoff-Element mit einer Metallauskleidung, wie Kupfer, zwischen der Umhüllung und dem Kernbrennstoff und einer Diffusionssperre, wie einem Chromüberzug zwischen der Auskleidung und der Umhüllung dargestellt ist. Auch dieses Kernbrennstoff-Element ist unwirtschaftlich, da eine elektrolytische Abscheidung

erforderlich ist und eine Kupferauskleidung hergestellt werden muß.

Die Forschungsanstrengungen sind daher weiter auf eine wirtschaftliche Lösung des Problems der Verhinderung von Durchbrüchen oder Fehlern im Umhüllungssubstrat aufgrund von Metallversprödung oder Spannungsrißkorrosion durch Wechselwirkung zwischen Brennstoffpellets und Umhüllung gerichtet worden.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Feststellung, daß eine beträchtliche Verminderung der Metallversprödung oder Spannungsrißkorrosion aufgrund der Wechselwirkung zwischen Brennstoffpellet und Umhüllung erreicht werden kann, indem man eine Kupferschicht in der Nähe zum Kernbrennstoff und eine Sperrschicht zwischen der Kupferschicht und dem Substrat aus Zirkonium oder zirkoniumhaltiger Legierung aus Zirkoniumoxid aufbringt. Vorteilhafterweise hat sich die Zirkoniumoxidsperrschicht, die zwischen Umhüllung und Kupferschicht liegt, als ausgezeichnete Diffusionssperre für Kupfer erwiesen. Obwohl Kupfer nicht direkt auf nicht-leitendes Zirkoniumoxid durch Elektroplattieren aufgebracht werden kann, wurde durch eine Modifikation der Oberfläche der Umhüllung vor der Oxidation das Abscheiden von Kupfer durch stromloses Plattieren ermöglicht.

Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist auf ein Kernbrennstoff-Element gerichtet, das einen zentralen Kern aus Kernbrennstoff-Material und einen langgestreckten Behälter, der das Kernbrennstoff-Material enthält, umfaßt. Nach der Erfindung ist die den Behälter bildende Umhüllung ein Verbundmaterial aus einem Substrat aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung, das auf seiner Innenoberfläche in Nachbarschaft zum Kernbrennstoff-Material eine Metallschicht aus Kupfer, Nickel, Eisen oder deren Legierungen und eine zwischen dem Substrat aus Zirkonium oder Zirkoniumlegierung und der Metallschicht liegende Sperrschicht aus Zirkoniumoxid trägt.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist auf ein Verfahren zum Herstellen eines Verbundbehälters aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung für Kernbrennstoff-Material gerichtet, um ein Kernbrennstoff-Element herzustellen, wobei das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung folgende Stufen umfaßt:

1. Ätzen oder Aufrauen der Oberfläche des Behälters aus Zirkonium oder Zirkoniumlegierung,
2. Oxidieren der Oberfläche des nach (1) resultierenden Kernbrennstoff-Behälters zur Erzeugung eines Zirkoniumoxid-Überzuges auf dem Behälter,
3. Aktivieren der Zirkoniumoxid-überzogenen Oberfläche des Kernbrennstoff-Behälters, damit das Überziehen der Oberfläche mit einem Metall durch stromloses Abscheiden möglich ist und
4. Überziehen der Zirkoniumoxid-Schicht der inneren Oberfläche des Kernbrennstoff-Behälters mit einem Metall.

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

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

Figur 2 eine vergrößerte Querschnittsansicht eines die Erfindung veranschaulichenden Kernbrennstoff-Elementes.

In Figur 1 ist eine teilweise weggeschnittene Schnittansicht einer Kernbrennstoff-Einheit 10 gezeigt. Diese Kernbrennstoff-Einheit 10 besteht aus einem rohrförmigen Strömungskanal 11 allgemein quadratischen Querschnittes, der an seinem Oberende mit einem Hebelbügel 12 und an seinem unteren Ende mit einem nicht-gezeigten Nasenstück versehen ist. Das obere Ende des Kanales 11 ist bei 13 offen und das untere Ende des Nasenstückes ist mit Öffnungen für die Kühlmittelströmung versehen. Eine Anordnung von Brennstoffelementen oder Stäben 14 ist in dem Kanal 11 eingeschlossen und darin mittels einer oberen Endplatte 15 und einer unteren nicht-dargestellten Endplatte getragen. Das flüssige Kühlmittel tritt üblicherweise durch die Öffnungen im

2833396

unteren Ende des Nasenstückes ein, strömt um die Brennstoff-Elemente 14 herum nach oben und verläßt den Kanal 11 durch den oberen Auslaß 13 in teilweise verdampften Zustand bei Siedereaktoren oder in einem unverdampften Zustand bei einer höheren Temperatur für Druckreaktoren.

Die Kernbrennstoff-Elemente oder -stäbe 14 sind an ihren Endstücken mittels Stopfen 18 abgedichtet, die mit der Umhüllung 17 verschweißt sind. Mit den Stopfen 18 können Bolzen 19 verbunden sein, um die Montage der Brennstoffstäbe in der Baueinheit zu erleichtern. Ein leerer Raum 20 ist an einem Ende des Elementes vorgesehen, um die Längsausdehnung des Brennstoffmaterials und die Ansammlung aus dem Brennstoffmaterial abgegebener Gase zu gestatten. Eine Einrichtung 24 zum Zurückhalten des Kernbrennstoff-Materials in Form einer Wendel ist innerhalb dieses freien Raumes 20 angeordnet, um der axialen Bewegung der Pelletkolonne einen Widerstand entgegenzusetzen, insbesondere während der Handhabung und des Transportes des Brennstoff-Elementes.

Das Brennstoff-Element ist so ausgebildet, daß eine ausgezeichnete thermische Leitung zwischen dem Brennstoff und dem Umhüllungsmaterial vorhanden ist, um ein Verbiegen und eine Vibration zu vermeiden, die gelegentlich durch eine Kühlmittelströmung sehr hoher Geschwindigkeit verursacht wird.

Ein Kernbrennstoff-Element 14 ist in Figur 1 in einer Teilschnittabbildung gezeigt, das gemäß der vorliegenden Erfindung konstruiert ist. Das Brennstoffelement 14 weist einen Kern oder zentralen zylindrischen Teil aus Kernbrennstoff-Material 16 auf, das in Figur 1 in Form von Brennstoffpellets aus spaltbarem und/oder Brutmaterial gezeigt ist, wobei diese Pellets innerhalb einer Umhüllung bzw. eines Behälters 17 angeordnet sind. In einigen Fällen können die Brennstoffpellets verschiedene Gestalten haben, so können sie zylindrisch oder kugelförmig ausgebildet sein und in anderen Fällen können verschiedene Brennstoffformen, wie teilchenförmiger Brennstoff benutzt werden. Die physische Form des Brennstoffes ist für die vorliegende Erfindung ohne Bedeutung. Es können verschiedene Kernbrennstoff-Materialien benutzt werden,

909807/0889

einschließlich Uranverbindungen, Plutoniumverbindungen, Thoriumverbindungen und deren Mischungen. Ein bevorzugter Brennstoff ist Urandioxid oder eine Mischung aus Urandioxid und Plutoniumdioxid.

Wie aus der Figur 2 ersichtlich, ist das Kernbrennstoff-Material 16, das den zentralen Kern des Brennstoffelementes 14 bildet, von einer Umhüllung 17 umgeben, die ein Verbundmaterial ist. Diese Verbundumhüllung 17 weist ein Substrat 21 aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung, wie Zircaloy-2 auf. Auf der Innenseite des Substrates befindet sich eine Diffusionssperre 22, die eine Abschirmung bildet, um eine Diffusion anderer Stoffe durch diese Sperre zum Substrat 21 zu verhindern. Die Diffusionssperre hat vorzugsweise eine Dicke von etwa  $2,5 \times 10^{-5}$  bis zu etwa  $12,5 \times 10^{-5}$  cm (entsprechend  $1 \times 10^{-5}$  bis etwa  $5 \times 10^{-5}$  Zoll) und ist aus Zirkoniumdioxid zusammengesetzt. Die Diffusionssperre schützt das Substrat 21 vor der Berührung und Umsetzung mit der Metallschicht 23.

Auf der Diffusionssperre 22 befindet sich eine Metallschicht 23, die diese Diffusionssperre 22 bedeckt und auch eine Abschirmung für das Substrat vor Spaltprodukten und gasförmigen Verunreinigungen bildet, die von dem Kernbrennstoff-Material in dem Behälter abgegeben werden. Die Metallschicht hat eine Dicke von etwa  $5 \times 10^{-4}$  bis zu etwa  $10 \times 10^{-4}$  cm (entsprechend etwa  $2 \times 10^{-4}$  bis zu etwa  $4 \times 10^{-4}$  Zoll) und ist aus einem Metall mit einer geringen Neutronenabsorption, vorzugsweise Kupfer, zusammengesetzt, doch kann dieses Metall ausgewählt sein aus Kupfer, Nickel, Eisen oder deren Legierungen. Die Kupferschicht dient als eine primäre oder bevorzugte Reaktionsstelle für die Spaltprodukte und wirkt auch als Sperre, um das Substrat vor der Berührung und Umsetzung mit nachteiligen Spaltprodukten zu schützen.

Die Reinheit der Kupferschicht ist vom Standpunkt der Neutronenabsorption von Bedeutung. Die gesamten Verunreinigungen in den beiden Schichten sind auf ein Boräquivalent von 40 ppm oder weniger begrenzt. Außerdem sollten die Verunreinigungen bei einem

Niveau von weniger als 1 Gew.-% und vorzugsweise unterhalb von 1000 ppm gehalten werden, um eine hohe Duktilität und eine gute thermische Leitung zu gewährleisten.

Bei der Verbundumhüllung des Kernbrennstoff-Elementes nach der vorliegenden Erfindung ist die Diffusionssperre fest mit dem Substrat und die Metallschicht fest mit der Diffusionssperre verbunden. Die Binefestigkeit zwischen Diffusionssperre und Substrat ist derart, daß bei einer Biegung im elastischen Bereich oder bei einer dauernden Dehnung bis zu etwa 2 % die Diffusionssperre fest haften bleibt.

Die Kupferschicht ist gegenüber den nachteiligen Wirkungen der Strahlungshärtung und -beschädigung stabiler als Zirkonium und Zirkoniumlegierungen unter den Bedingungen, die in den kommerziell eingesetzten Kernspaltungsreaktoren, d. h. bei Temperaturen von etwa 260°C bis etwa 400°C vorhanden sind. Kupfer kann daher unter den Betriebsbedingungen des Kernreaktors einer plastischen Deformation ohne mechanische Beschädigung besser widerstehen als Zirkonium und Zirkoniumlegierungen. Außerdem kann sich Kupfer unter dem Einfluß durch die Pellets induzierter Spannungen während Energiespitzen durch plastisches Deformieren besser befreien. Somit werden Kupfer und die anderen oben genannten Metalle nicht mechanisch reißen und in der Lage sein, das Substrat aus Zirkonium oder der Zirkoniumlegierung von der nachteiligen Einwirkung der Spaltprodukte abzuschildern.

Es ist festgestellt worden, daß eine Metallschicht des Dickenbereiches von etwa 0,00025 cm bis zu etwa 0,0025 cm (entsprechend 0,0001 bis etwa 0,001 Zoll), die mit der Diffusionssperre verbunden ist, die ihrerseits mit dem Substrat aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung verbunden ist, eine ausreichende Spannungsverminderung und chemische Beständigkeit verleiht, um die Ausbildung von Fehlerkernen im Substrat der Umhüllung zu verhindern. Die Metallschicht ergibt eine merkliche chemische Beständigkeit gegenüber Spaltprodukten und Gasen, die in dem Kern-

brennstoff-Element vorhanden sein können und verhindert, daß diese Spaltprodukte und Gase mit dem Substrat der Verbundumhüllung in Berührung treten können, die durch die Metallsperre geschützt ist.

Es wurde z. B. festgestellt, daß die Kupferschicht nicht zu irgendeinem bemerkenswerten Ausmaße oxidierte und daß die Stöchiometrie des  $UO_2$ -Brennstoffes stabilisiert werden kann. Ohne die Kupferschicht würden das Zirkonium oder die Zirkoniumlegierung mit dem oxidischen Kernbrennstoff unter Bildung von  $ZrO_2$  reagieren und so die stöchiometrische Zusammensetzung des oxidischen Kernbrennstoffes verändern. Der chemische Zustand der verschiedenen Spaltprodukte ist sehr stark abhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung des oxidischen Kernbrennstoffes. Bei höherem Verhältnis von Sauerstoff zum Uran bildet Cäsium z. B. eine Verbindung mit dem  $UO_2$ -Brennstoff. Bei einem geringeren Sauerstoff-zu-Uranverhältnis ist diese Verbindung nicht stabil und Cäsium kann zu den eine geringere Temperatur aufweisenden Bereichen des Brennstoffstabes, z. B. der inneren Oberfläche der Umhüllung wandern. Cäsium kann dann, entweder allein oder in Kombination mit anderen Spaltprodukten, die Spannungskorrosion der Umhüllung fördern. In einem Brennstoffstab mit einer nicht-überzogenen Umhüllung kann das Cäsium, selbst wenn der oxidische Kernbrennstoff ein hohes anfängliches Sauerstoff-zu-Uranverhältnis aufweist, nach Verbrauch des Sauerstoffes durch Oxidation der Zirkoniumlegierung zur Umhüllungs Oberfläche wandern. Bei der vorliegenden Erfindung, die eine Diffusionssperre und eine Metallschicht benutzt, bleibt das Verhältnis von Sauerstoff zu Uran nahezu konstant oder verändert sich mit einer verminderten Geschwindigkeit. Es kann daher in der Verbundumhüllung nach der vorliegenden Erfindung ein oxidischer Kernbrennstoff mit irgendeiner gewünschten stöchiometrischen Zusammensetzung verwendet werden und es ist zu erwarten, daß diese stöchiometrische Zusammensetzung entweder konstant bleibt oder sich mit einer sehr viel geringeren Geschwindigkeit verändert.

Bei der Durchführung der Erfindung kann der Behälter aus Zirkonium oder Zirkoniumlegierung, der im folgenden auch als Zirkoniumsubstrat, Zirkoniumbehälter oder Zirkoniumrohr bezeichnet wird, in die Verbundumhüllung umgewandelt werden, die aus dem Zirkoniumbehälter und einem Kupferüberzug auf seiner inneren Oberfläche zusammen mit einer Zwischenschicht aus Zirkoniumdioxid besteht, indem man zuerst die innere Oberfläche des Zirkoniumbehälters modifiziert. Diese Modifikation bzw. Veränderung der inneren Oberfläche des Zirkoniumbehälters kann entweder durch Sandstrahlen oder Walzen oder durch Verwendung eines besonderen Ätzmittels erfolgen. Nachdem die Zirkoniumoberfläche verändert worden ist, oxidiert man sie. Die oxidierte Oberfläche des Zirkoniumsubstrates wird dann aktiviert, um das stromlose Aufbringen eines Metalles, wie Kupfer, auf dem Zirkoniumoxid zu ermöglichen.

Wird die innere Oberfläche des Zirkoniumrohres durch Oberflächenaufräuen verändert, dann kann dies durch Sandstrahlen mit einem Aluminiumoxid-Gries oder durch inneres Rollenwalzen unter Verwendung eines gewichtsbelasteten Aluminiumoxidrohres mit einem Außendurchmesser von etwa 8 - 10 mm und einem Innendurchmesser von etwa 5 - 7 mm erfolgen. Das Rollenwalzen des Zirkoniumrohres kann mit feuchtem pulverförmigen Aluminiumoxid bewirkt werden, nachdem man die Enden des Rohres verschlossen und das Rohr für 24 - 72 Stunden von 12 - 20 Umdrehungen pro Minute rollt.

Wendet man das Ätzverfahren zur Veränderung der inneren Oberfläche des Zirkoniumrohres an, dann säubert man die Innenseite des Rohres vorzugsweise zuerst mit einem Reinigungsmittel, setzt sie dann einer hellen Tauchlösung aus und wäscht danach. Ein bevorzugtes Ätzmittel ist in der US-PS 4 017 368 beschrieben. Ein typisches Ätzverfahren besteht darin, die Zirkoniumlegierung mit einer gealterten wässrigen aktivierenden Lösung in Berührung zu bringen, die etwa 10 - 20 g/l Ammoniumbifluorid und etwa 0,75 bis etwa 2,0 g/l Schwefelsäure enthält. Die Lösung kann gealtert werden, indem man ein Stück Zirkonium darin eintaucht, das eine Oberfläche von 100 cm<sup>2</sup>/l Lösung hat wobei man das Zirkonium 10 Minuten in der Lösung belässt. Die geätzte Oberfläche

des Zirkoniumrohres kann dann ggf. entzündert werden, um lose anhaftenden Film zu entfernen.

Die Oxidation des wie vorstehend beschrieben oberflächenaufgerauhten Zirkoniumrohres oder des geätzten und entzünderten Zirkoniumrohres kann erfolgen, indem man es für 1 bis 100 Stunden einer Sauerstoffatmosphäre bei 300 - 500°C aussetzt. Die Oberflächenoxidation kann aber auch bewirkt werden, indem man die innere Oberfläche des Zirkoniumrohres nach der Veränderung für 5 - 50 Stunden mit Dampf bei einer Temperatur von 350 - 450°C behandelt.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Aktivierung der oxidierten Oberfläche des Zirkoniumrohres durch Anwenden von Salzen des Zinns und Salzen verschiedenen Edelmetalle erfolgen kann. Eine bevorzugte Kombination sind alkalische Lösungen von zweiwertigem Zinn, wie Natriumstannit mit Palladiumchlorid. Es können jedoch auch andere Edelmetallsalze benutzt werden, wie Silbernitrat, Platinchlorid, Goldchlorid, alkalische Lösungen von Edelmetallen, wie Natriumaurat, Natriumpalladat und Natriumplatinat. Eine typische Aktivierungsmischung ist in der US-PS 3 011 920 oder von E. Saubestre in Technical Proceedings, American Electroplating Society 1959 beschrieben. Die oxidierte Zirkoniumoberfläche wird mit Cupositkatalysator 9F, einem Produkt der Shipley Company Newton Mass. behandelt. Das behandelte Zirkoniumoxid kann dann weiter mit Wasser gespült und mit Cupositbeschleuniger 19, auch einem Produkt der Shipley Company behandelt werden.

Das stromlose Plattieren des aktivierten, Zirkoniumoxid-überzogenen Zirkoniumsubstrates kann nach Standardprozeduren erfolgen, indem man die Plattierungslösung gleichmäßig durch oder über das Zirkoniumsubstrat strömen läßt, um einen gleichförmigen Aufbau des Metalles auf dem Gegenstand zu erzielen. Obwohl Kupfer das bevorzugte Metall ist, können auch andere Metalle, wie Nickel oder Eisen, durch Plattieren auf die Oberfläche des Zirkoniumoxids aufgebracht werden, um wirksame Ergebnisse zu erzielen.

Für das stromlose Plattieren kann ein wäßriges Bad der folgenden Zusammensetzung benutzt werden: 600 ml  $H_2O$ , 141,5 g Natriumkaliumtartarat  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ , 41,5 g Natriumhydroxid NaOH, 29 g Kupfersulfat  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  plus Wasser bis zu einem Liter Lösung. Unmittelbar vor der Anwendung können 16,7 ml einer 73 %igen Formaldehydlösung zu dem Bad hinzugegeben werden. Dies ist eine Ausführung des bekannten Fehling'schen Bades zum Verkupfern. Es können auch andere Formulierungen zum stromlosen Verkupfern eingesetzt werden, wie die unter den Handelszeichnungen MacDermid 9038, Shipley CP74 und Sel-Rex CU510 bekannten Bäder. Das Plattierungsbad wird gerührt und gleichmäßig über den zu plattierenden Gegenstand geführt, während dieser Gegenstand bei einer Temperatur im Bereich von etwa 25 - 75 °C gehalten wird. Dabei erhält man eine sehr gute Haftung bereits nach dem Plattieren und praktisch keine Porosität. Um sicherzustellen, daß der plattierte Gegenstand ohne beträchtlichen Haftungsverlust bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden kann, entgast <sup>man</sup> ihn entweder in einer Argonatmosphäre oder unter Vakuum bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 200 °C. Bei diesem Entgasen erhöht man die Temperatur von der Umgebungsbis zur Endtemperatur mit einer Geschwindigkeit von etwa 28 bis etwa 70 °C pro Stunde.

Während des stromlosen Verkupferns des Gegenstandes kann eine beträchtliche Menge an Wasserstoffgas entwickelt werden. Da Wasserstoffgas das stromlose Plattieren beeinträchtigen kann, da es eine Tendenz hat an der Wandung des Rohres zu haften, kann die Wasserstoffentfernung durch Pumpen der Plattierungslösung durch das Rohr erleichtert werden. Außerdem kann das Rohr stromlos plattiert werden, während es sich in einer vertikalen Lage befindet.

Zum Aufbringen von Nickel auf Zirkonium wird ein wäßriges Bad der vorliegenden Zusammensetzung benutzt: 30 g/l Nickelchlorid  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 10 g/l Natriumhypophosphit  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ , 12,6 g/l Natriumcitrat  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ , 5 g/l Natriumacetat  $CH_3COONa$  und ausreichend Natriumhydroxid NaOH um einen pH-Wert im Bereich von 4 - 6 zu haben. Andere Lösungen zum stromlosen Vernickeln,

2833396

die angewendet werden können, sind solche, die unter den Handelsbezeichnungen Enplate 410 und Enplate 416 erhältlich sind. Das Plattierungsbad wird gerührt und gleichmäßig über den zu plattierenden Gegenstand geleitet, während dieser bei einer Temperatur im Bereich von etwa 90 bis etwa 100°C gehalten wird, wobei die bevorzugte Temperatur bei  $95 \pm 2$  °C liegt. Dabei erhält man eine sehr gut haftende Plattierung ohne Porosität. Um sicherzustellen, daß der plattierte Gegenstand ohne beträchtlichen Haftungsverlust der Plattierung bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden kann, wird das gleiche Entgasen vorgenommen, wie oben für Kupfer.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Gegenstände können aus Zirkoniummaterial bestehen, das direkt nach dem Walzen genommen wird oder es können Gegenstände sein, die einer vorherigen mechanischen Reinigung unterworfen worden sind, z. B. Sandstrahlen oder es können chemisch gereinigte Gegenstände sein, z. B. durch Behandlung mit Säure und/oder Alkaliätzmittel.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Ein Rohr aus Zircaloy-2 mit einer Länge von etwa 12,5 cm und einem Außendurchmesser von etwa 12,4 mm und einem Innendurchmesser von etwa 10,8 mm wurde in einer Reinigungsmittellösung für 10 Minuten in einem Ultraschallsäuberungsgerät von 50 Watt gereinigt. Dann spülte man es 10 Minuten lang in destilliertem Wasser. Danach pumpte man durch das Rohr mit einer Geschwindigkeit von 1000 ml/min 2 Minuten lang eine helle Polierlösung aus 500 ml H<sub>2</sub>O, 500 ml konzentrierter Salpetersäure und 10 g Ammoniumbifluorid. Danach spülte man das Rohr mit Wasser und neutralisierte in einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung. Nach 5minütigem Spülen in destilliertem Wasser ätzte man das Rohr 1 Minute lang in dem Ultraschall-Reiniger unter Verwendung einer Lösung von 1000 ml Wasser, 10 g Ammoniumbifluorid und 0,5 ml Schwefelsäure. Die Ätzlösung ist vorher gemischt und 10 Minuten lang

durch Inberührungbringen mit einem Stück aus Zircaloy-2 Rohr mit einer Fläche von  $100 \text{ cm}^2$  gealtert worden. Der Ultraschall-Reiniger bewirkt die Entfernung lose haftenden Zundermaterials, das während des Ätzens gebildet wird. Nach dem Ätzen wird die Probe für etwa 1 Minute in destilliertem Wasser gespült und danach unter Verwendung von trockenem Stickstoff getrocknet. Dann brachte man das Rohr zur Oxidation in einen Ofen, die während 24 Stunden bei  $400^\circ\text{C}$  unter Verwendung einer Sauerstoffströmung von etwa  $5,7 \text{ l/h}$  erfolgte. Nachdem das Rohr erkaltet war, nahm man es aus dem Ofen heraus und säuberte es nochmals 5 Minuten lang in dem Ultraschall-Reiniger mit einer Natriumhydroxidlösung, gefolgt von einem 10-minütigen Spülen in destilliertem Wasser.

Das Rohr wurde dann aktiviert, indem man zuerst eine Lösung des Cupositskatalysators 9F mit einer Geschwindigkeit von  $1000 \text{ ml/min}$  3 Minuten lang hindurchpumpte und danach das Rohr 3 Minuten lang spülte. Dann pumpte man 6 Minuten lang durch das Zircaloy-2 Rohr eine Lösung des Cuposit-Beschleunigers 19 mit einer Geschwindigkeit von etwa  $1000 \text{ ml/min}$  gefolgt von einem 10-minütigen Spülen in destilliertem Wasser. Danach plattierte man das Rohr 2 Stunden lang bei  $60^\circ\text{C}$  in einem Plattierungsbad, das unter der Handelsbezeichnung Metex Nr. 9038 erhältlich und von der MacDermid Inc. Waterford Conn. hergestellt wird. Das Plattierungsbad wurde durch das Rohr mit einer Geschwindigkeit von  $1000 \text{ ml/min}$  aus einem Gefäß hindurchgepumpt, das thermostatisiert war. Man erhielt ein Verbundrohr, das auf seiner inneren Oberfläche mit einer Zwischenbindungsschicht aus Zirkoniumdioxid in einer Dicke von etwa  $10 \times 10^{-5} \text{ cm}$  und darauf einer Kupferschicht mit einer Dicke von etwa  $9,5 \times 10^{-4} \text{ cm}$  überzogen war. Dieses Zircaloy-2 Rohr mit den beiden Überzügen wurde dann mit Uranoxid-Pellets von etwa  $1 \text{ cm} \times$  etwa  $3,75 \text{ cm}$  gefüllt unter Herstellung eines Kernbrennstoff-Elementes, das im Kern eines Kernreaktors brauchbar ist.

Um die hervorragende Brauchbarkeit des Zirkoniumoxids als Sperrschicht zwischen einem Kupferüberzug und einem Zirkoniumsubstrat als Mittel zur Verringerung der Metallversprödung oder des Ver-

sagens unter Reaktorbedingungen, d. h. bei Temperaturen von mehr als 290°C, während eine Berührung <sup>mit</sup> in Cäsium gelöstem Kadmium besteht, zu demonstrieren, wurde eine Reihe von etwa 12,5 mm langen Zugproben aus Zircaloy-2 zubereitet, die etwa 3 mm Stärke hatten. Diese Zugproben wurden auf einem Instron-Zugtester bei 300°C untersucht, während sie sich in einem Bad von mit Kadmium gesättigtem flüssigem Cäsium befanden. Einige der Zugproben wurden für etwa 2 1/4 Stunden in Argon oder im Vakuum bei etwa 580°C Wärme behandelt, bevor man sie dem vorgenannten Zugtest in flüssigem Cäsium aussetzte.

Die dabei untersuchten Zugproben waren:

- (A) nicht-überzogenes Zircaloy-2
- (B) Kupfer-überzogenes Zircaloy-2
- (C) Zircaloy-2, das mit Kupfer überzogen war und eine Zwischenbindeschicht aus Zirkoniumoxid zwischen dem Kupfer und dem Zircaloy-2 Substrat aufwies.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefaßt, wobei ein "ja" in der Spalte "Wärmebehandlung" bedeutet, daß die Zugprobe vor dem Instron-Zugtest für 2 1/4 Stunden einer Temperatur von 580°C in Argon oder im Vakuum ausgesetzt war.

	<u>Wärmebehandlung</u>	<u>plastische Dehnung beim Bruch</u>
A	nein	0 %
	ja	0 %
B	nein	1,5 %
	ja	0 %
C	nein	1,5 %
	ja	3,8 %

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß die Probe C, bei der Zircaloy-2 mit Kupfer überzogen und mit einer Zwischenbindeschicht aus Zirkoniumoxid versehen war, die größte plastische Dehnung beim Bruch aufwies. Überraschenderweise war diese plastische Dehnung beim Bruch mit 3,8 % nach der Wärmebehandlung sogar größer als

die der Probe, die vorher nicht wärmebehandelt worden war. Diese Daten zeigen, daß ein gemäß der vorliegenden Erfindung hergestelltes Kernbrennstoff-Element unter den Betriebsbedingungen eines Kernreaktors für eine längere Zeit eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Beschädigungen aufweist. Die Zirkoniumumhüllung widersteht einer Versprödung bzw. einem Brüchigwerden zu einem größeren Ausmaß, da sie durch die Kupferschicht geschützt ist, die ihrerseits durch die aus Zirkoniumoxid gebildete Diffusionssperre daran gehindert wird, in das Zirkoniumsubstrat zu diffundieren. Selbst eine plastische Dehnung beim Bruch von 1 % zeigt eine Beständigkeit gegenüber Ribbildung bzw. Brechen von einem beträchtlichen Grade. Bemerkenswert ist auch das Versagen der Probe B, die nur durch eine Kupferschicht geschützt ist, nach der Wärmebehandlung. Die Diffusion des Kupfers in das Zirkoniumsubstrat bei der Wärmebehandlung bei 580°C führte zu einem Brüchigwerden bzw. einer Versprödung und dem durch keine plastische Dehnung beim Bruch festgestellten Versagen, da hier keine Diffusionssperre aus Zirkoniumoxid vorhanden war.

### Beispiel 2

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle des Ätzens des Zirkoniumrohres vor der Oxidation ein 1 x 1,5 cm großes flaches Stück für 10 Sekunden mit Aluminiumoxid gesandstrahlt wurde, das eine Korngröße hatte, die durch ein Netz mit einer lichten Maschenweite von etwa 0,16 mm hindurchging. Das gesandstrahlte Stück wurde dann 24 Stunden lang bei 400°C gemäß dem Verfahren des Beispiels 1 oxidiert.

### Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme daß anstelle des flachen Stückes ein Zircaloy-2 Rohr benutzt wurde. Das Oberflächenaufrauen wurde durch Rollenwalzen erzielt, wobei man als Rolle ein Aluminiumoxidrohr benutzte, das einen Außendurchmesser von etwa 7,9 mm und einen Innendurchmesser von etwa 7,1 mm aufwies. Das Aluminiumoxidrohr wurde mit Quecksilber gefüllt, um ihm zusätzliches Gewicht zu geben und zusammen mit

feuchtem Aluminiumoxidgries der in Beispiel 2 genannten Korngröße in dem Zircaloy-2 Rohr angeordnet. Die Enden des Zircaloy-2 Rohres wurden verschlossen und das Rohr mit 128 Umdrehungen pro Minute 64 Stunden lang gerollt. Danach wusch man das Rohr mit destilliertem Wasser und oxidierte seine Oberfläche 24 Stunden lang bei 400°C, wie oben beschrieben.

Die wie vorstehend beschrieben oxidierten Proben wurden dann nach dem Verfahren des Beispiels 1 aktiviert und danach stromlos verkupfert. Die erhaltenen Proben ähnelten einander im Aussehen und sie ähnelten auch dem in Beispiel 1 beschriebenen mit Kupfer und Zirkoniumoxid überzogenen Zircaloy-2 Rohr.

24  
Leerseite

2833396  
- 25 -

Nummer: 28 33 396  
Int. Cl. 2: G 21 C 3/06  
Anmeldetag: 29. Juli 1978  
Offenlegungstag: 15. Februar 1979

Fig. 1.

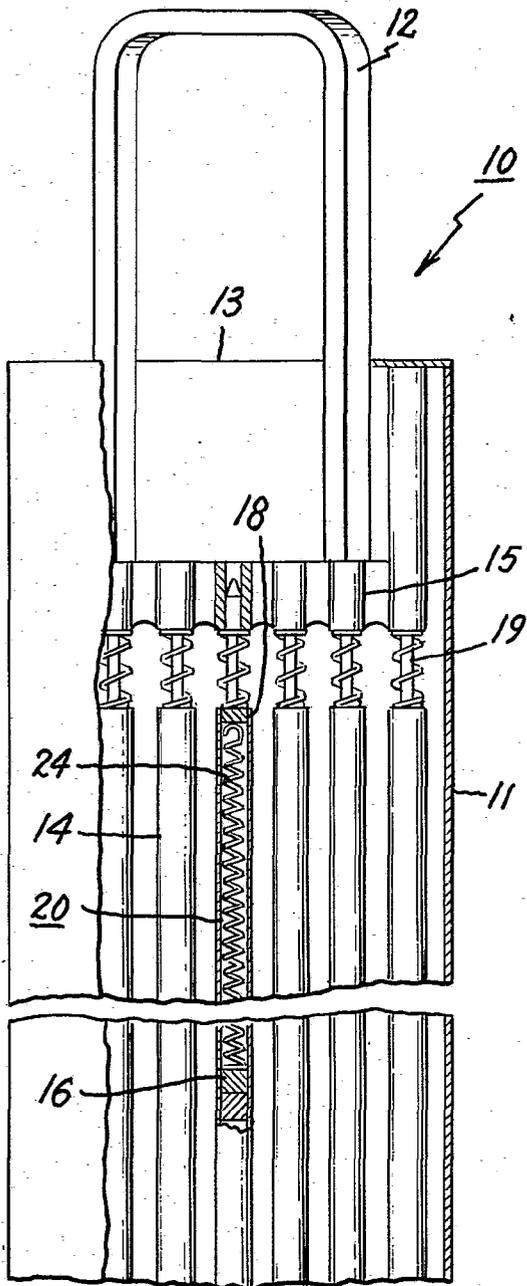


Fig. 2.

