

⑤ Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

G 21 C 3/58

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



Verfahren zur Herstellung von Kernreaktor-Brennstoffen

DE 29 47 375 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 29 47 375

⑰

Aktenzeichen: P 29 47 375.4-33

⑱

Anmeldetag: 24. 11. 79

⑲

Offenlegungstag: 4. 6. 80

⑳

Unionspriorität:

㉔ ㉕ ㉖

30. 11. 78 V.St.v.Amerika 965144

㉔

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung homogener Kernreaktor-Brennstoffe

㉕

Anmelder: Electric Power Research Institute, Inc., Palo Alto, Calif. (V.St.A.)

㉖

Vertreter: Richter, J., Dipl.-Ing.; Werdermann, F., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
2000 Hamburg

㉗

Erfinder: Hart, Patrick Eugene; Daniel, Jack Leland; Brite, Daniel William;
Richland, Wash. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 29 47 375 A 1

DIPL.-ING. J. RICHTER
DIPL.-ING. F. WERDERMANN

PATENTANWALTE

2947375

ZUGEL. VERTRETER BEIM EPA · PROFESSIONAL REPRESENTATIVES BEFORE EPO · MANDATAIRES AGRÉÉS PRÈS L'OEB

Anm: Electric Power Research
Institute, Inc.
Palo Alto, Kalif., V.St.A.

D-2000 HAMBURG 36
NEUER WALL 10
☎ (0 40) 34 00 45 / 34 00 58
TELEGRAMME: INVENTIUS HAMBURG

IHR ZEICHEN/YOUR FILE

UNSER ZEICHEN/OUR FILE E 79511 DH

DATUM/DATE

23.11.79

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung homogener Kernreaktor-Brennstoffe aus Oxidgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte umfaßt:
 - (a) die Vermischung von Uranoxid- und Plutoniumoxidteilen zu einer gleichförmigen Mischung von Plutoniumoxid in einem Uranoxidgefüge;
 - (b) das Pressen des Gemisches zu einer Pille oder einem Würfel;
 - (c) das Sintern der Pille oder des Würfels in einem Ofen in einer Wasserstoffatmosphäre; und
 - (d) die Reduktion des Plutoniumoxids in der Pille oder dem Würfel durch die genannte Sinterung, derart, daß Hohlräume in der Pille oder dem Würfel ausgebildet, und der Brennstoff homogenisiert wird.

030023/0798

2947375

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es den Schritt der Aufrechterhaltung des Sauerstoffpotentials auf einem hinreichend niedrigen Wert während des Sintervorgangs einschließt, um zu bewirken, daß Pu^{+4} zu Pu^{+3} reduziert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte einschließt:
 - (a) die Reduktion des Plutoniumoxids mit Wasserstoff während des Sintervorganges;
 - (b) und dadurch die Erzeugung von unter Druck stehendem Wasserdampf in dem genannten Uranoxidgefüge; und
 - (c) die Auspressung des Plutoniumoxids in das Uranoxidgefüge unter dem Druck des Wasserdampfes.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt der Aufrechterhaltung des Sauerstoffpotentials die Entfernung hinreichenden Sauerstoffes aus der Atmosphäre zur Erzielung eines Sauerstoffpotentials im Ofen von weniger als etwa -700 kJ/mol einschließt.

5. Verfahren zur Herstellung homogenisierter Kernreaktor-Brennstoffe aus Oxidgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte umfaßt:
 - (a) die Vermischung der Uranoxidteilchen mit Plutoniumoxid zu einem gleichförmigen Gemisch von Plutoniumoxid

030023/0798

2947375

- in einem Uranoxidgefüge;
- (b) das Pressen des Gemisches zu einer Pille oder einem Würfel;
 - (c) das Sintern der Pille oder des Würfels in einer Reduktionsatmosphäre, in welcher Wasserstoff vorhanden ist, und bei einer über 1475 °C liegenden Temperatur während eines Zeitraumes von mehr als einer Stunde;
 - (d) die Reduktion des Plutoniumoxids in der Pille oder dem Würfel durch den Sintervorgang; und
 - (e) die Ausbildung von Poren oder Hohlräumen in dem Uranoxidgefüge, mit Wandungen aus konzentriertem Plutoniumoxid durch den genannten Reduktionsschritt, derart, daß der Brennstoff homogenisiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktionsatmosphäre beim Sintervorgang ein inertes Gas und etwa 8% Wasserstoff enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es den Schritt der Getterung eines Wasserstoff/Gas-Gemisches mit Titanteilchen bei erhöhten Temperaturen zur Schaffung eines Sauerstoffpotentials von weniger als -700 kJ/mol, und der Zuführung des genannten Gasgemisches zu dem genannten Verfahrensschritt der Sinterung einschließt.

030023/0798

DIPL.-ING. J. RICHTER
DIPL.-ING. F. WERDERMANN

-4-

PATENTANWALTE

2947375

ZUGEL. VERTRETER BEIM EPA · PROFESSIONAL REPRESENTATIVES BEFORE EPO · MANDATAIRES AGRÉÉS PRÈS L'OEI

D-2000 HAMBURG 36
NEUERWALL 10
☎ (0 40) 34 00 45 / 34 00 58
TELEGRAMME: INVENTIUS HAMBURG

IHR ZEICHEN/YOUR FILE

UNSER ZEICHEN/OUR FILE E.1849-I-79511

DATUM/DATE

23.11.79

DH

PATENTANMELDUNG

PRIORITÄT: 30. November 1978
(entspr. US-Anm. Serial No. 965 144)

BEZEICHNUNG: Verfahren zur Herstellung homogenisierter
Kernreaktor-Brennstoffe

ANMELDER: Electric Power Research Institute, Inc.
3412 Hillview Avenue
Palo Alto, Kalif., V.St.A.

ERFINDER: Patrick Eugene Hart
Route 1, Box 361
Richland, Washington, V.St.A.
Jack Leland Daniel
2009 Davison
Richland, Washington, V.St.A.
Daniel William Brite
2508 Alexander Court
Richland, Washington, V.St.A.

030023/0798

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ²⁹⁴⁷³⁷⁵
homogenisierter Kernreaktor-Brennstoffe aus Oxidgemischen.

Die Erfindung betrifft allgemein Brennstoffe für Kernreaktoren und insbesondere Brennstoffe aus Oxidgemischen. Unter anderem enthalten diese Oxid-Brennstoffe Plutoniumoxid PuO_2 und Uranoxid UO_2 .

Eines der wesentlichen Probleme bei der Herstellung von Kernreaktor-Brennstoffen aus Oxidgemischen liegt in der Erzielung der Homogenität. Im Fall von Brennstoffen aus Oxidgemischen verursacht ein nicht homogenes Gemisch Überhitzungsstellen (hot spots). Wenn beispielsweise Plutoniumoxid nicht homogen mit dem gesamten Brennstoff durchgemischt ist, so werden die Spaltungsvorgänge in kleinen Gebieten lokalisiert. Außerdem absorbiert Plutoniumoxid aufgrund des Eigenschirmungsphänomens einige der Neutronen. Wenn Plutoniumoxid nicht gleichförmig durch den Brennstoff hindurch verteilt ist, so wird eine ungleichmäßige Neutronendichte hervorgerufen. Wenn weiterhin größere Plutoniumoxidteilchen an der Oberfläche der Pille vorhanden sind, so können diese Teilchen mit der Umhüllung unter bestimmten Umständen in Reaktion treten und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Umhüllung hervorrufen. Außerdem ist für die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen ein homogenes Brennstoffgemisch erwünscht, so daß sich Plutoniumoxid leicht auflöst.

2947375

In der Vergangenheit haben kommerzielle Brennstoffhersteller zur Erzielung der Homogenität des Brennstoffs Plutoniumoxidteilchen in mechanisch vermischten Brennstoffen mit einer Teilchengröße von weniger als $44 \mu\text{m}$ eingebracht. Derart kleine Teilchen können durch Bearbeitung in Kugelmühlen erhalten werden. Bei der Bereitung von Plutoniumoxidpulver in Kugelmühlen besteht doch die Möglichkeit, daß größere Plutoniumoxidteilchen schließlich in den Brennstoff gelangen und dieser dadurch inhomogen wird. Dies kann durch die Zusammenballung von Teilchen oder durch die unbeabsichtigte Eingabe größerer unvermahlener Teilchen in das Gemisch geschehen.

Es besteht daher in der Kernbrennstoffindustrie eine fortgesetzte Suche nach Vorgehensweisen und Verfahren zur Erzeugung homogener Brennstoffe.

Daher ist es Aufgabe der Erfindung, die Homogenität mechanisch vermischter Brennstoffe für Kernreaktoren zu verbessern und sicherzustellen, daß große, diskrete Plutoniumoxidteilchen in Kernreaktorbrennstoffen aus Oxidgemischen nicht mehr vorhanden sind.

Das Vorhandensein dieser großen Plutoniumoxidteilchen kann den Reaktorbetrieb in der folgenden Weise beeinträchtigen:

030023/0798

2947375

- durch Bildung lokaler Leistungsspitzen,
- durch Verschlechterung des Doppler-Beiwertes,
- durch Veränderung der Reaktionsfähigkeit des Brennstoffs, und
- durch Erhöhung der Ausfälle der Umhüllung bei Einbrüchen der Reaktionsfähigkeit.

Das zur Lösung der gestellten Aufgabe vorgeschlagene, erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte umfaßt:

- (a) die Vermischung von Uranoxid- und Plutoniumoxidteilchen zu einer gleichförmigen Mischung von Plutoniumoxid in einem Uranoxidgefüge;
- (b) das Pressen des Gemisches zu einer Pille oder einem Würfel;
- (c) das Sintern der Pille oder des Würfels in einem Ofen in einer Wasserstoffatmosphäre; und
- (d) die Reduktion des Plutoniumoxids in der Pille oder dem Würfel durch die genannte Sinterung, derart, daß Hohlräume in der Pille oder dem Würfel ausgebildet, und der Brennstoff homogenisiert wird.

Die Lösung der zugrundeliegenden Aufgabe wird also erreicht durch Sinterung der Brennstoffpillen in einer Wasserstoffatmosphäre und mit einem hinreichend niedrigen Sauerstoffpotential, um Pu^{+4} zu Pu^{+3} zu reduzieren. Dieser Reduktionsvorgang ergibt Wasserdampf, der den Druck innerhalb der

030023/0798

2947375

Plutoniumoxidteilchen steigert und bewirkt, daß Plutoniumoxid in das Uranoxidgefüge gepreßt wird.

Diese und andere Vorteile und Merkmale werden durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Vermengung von Uranoxid- und Plutoniumoxidteilchen miteinander zu einem gleichförmigen Gemisch und durch Pressung des Gemisches zu einer Pille erreicht. Zur Reduktion des Plutoniumoxides wird diese Pille anschließend in einer Wasserstoffatmosphäre gesintert.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung eines Ausführungsbeispiels im einzelnen und anhand der beigefügten Zeichnungen ersichtlich. Es zeigen:

- Fig. 1: ein Ablaufschema zur Veranschaulichung der Verfahrensschritte zur Herstellung von Oxidgemisch-Brennstoffpillen nach der Erfindung,
Fig. 2A, 3A, 4A: Elektronenstrahl-Rückstreuungs-Mikrophotographien der Brennstoffe nach der US-Standardisierung Typ 1, bzw. 2 und 3, die gemäß der Erfindung hergestellt worden sind,
Fig. 2B, 3B, 4B: Plutonium-Röntgenstrahlungsabbildungen der Brennstoffe vom Typ 1, bzw. 2 und 3, die gemäß der Erfindung hergestellt worden sind, und
Fig. 5, 6 und 7: Elektronenstrahl-Mikroproben-Abtastdiagramme der Plutoniumoxidbereiche in den

030023/0798

Brennstoffen vom Typ 1 bzw. 2 und 3.

Fig. 1 stellt ein Ablaufschema des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Oxidgemisch-Kernreaktorbrennstoffen dar. Hochsinterfähiges, natürliches Uranoxidpulver (UO_2) 10, das dem US-Standard N.5.5 für sinterfähiges Dioxid von Kernreaktor-Qualität entspricht, wird dabei verwendet. Im Verfahrensschritt 13 wird das Uranoxidpulver 10 mit PuO_2 -Pulver 12 vermischt. Zuvor wird das Plutoniumoxid bei $950^\circ C$ kalziniert oder abgebrannt, um die Restkonzentration an Kohlenstoff, Chlor und Fluor zu vermindern.

Nach der Vermischung durchläuft das Pulver einen Granulierungsprozeß, bei dem dieses Pulver einem Vorpreßvorgang im Verfahrensschritt 14 unterzogen wird. Dieser Vorgang wird ausgeführt, weil die Teilchen im Pulver häufig zu klein für eine hinreichende Verfestigung sind. Die Vorpressung wird unter niedrigerem Druck ausgeführt, als er gewöhnlich beim abschließendem Formpreßvorgang eingesetzt wird.

Nach dem Vorpressen im Verfahrensschritt 14 werden die in dieser Weise gebildeten Pillen oder Würfel durch Zerdrücken zerkleinert und im Verfahrensschritt 16 durch ein Sieb der US-Maschengröße 40 oder 20 ausgesiebt oder klassiert. Der Vorpreßvorgang des Verfahrensschrittes 14 und der Aussiebungsvorgang im Verfahrensschritt 16 bilden ein Granulat aus Pulver, das im Verhältnis mehr fließfähig als dieses

2947375

letztere ist und eine höhere Gesamtdichte als die damit vergleichbaren pulverförmigen Oxide 10, 12 aufweist. Das resultierende Granulat liefert eine gleichförmiger formbare Füllung mit höherer Dichte für die Preßform im Vergleich zu dem vermahlenden Pulver und ergibt gleichförmigere Preßwürfellängen und weniger Risse in diesen, weil in den Pillen oder Würfeln beim Preßvorgang weniger Luft eingeschlossen ist.

Nach der Aussiebung im Verfahrensschritt 16, nach Fig. 1, wird das Pulver im Verfahrensschritt 18 in einer (nicht dargestellten) hydraulischen Presse herkömmlicher Bauart gepreßt. Das Pulver wird zu einer so hohen Dichte wie möglich im Rohzustand gepreßt, ohne Preßfehler, wie beispielsweise Kappenbildung. Die Dichte im Rohzustand ist die geometrische Dichte der gepreßten Pillen vor der Sinterung. Typischerweise liegen die Dichtewerte im Rohzustand zwischen 46 und 56% der theoretisch erreichbaren Dichte (im weiteren kurz theoretische Dichte genannt). Nach dem Preßvorgang bei 18 können die Pillen einem Entziehungsschritt im Verfahrensschritt 20 zur Entfernung desjenigen Schmiermittels unterzogen werden, das auf die Wandungen der Preßform vor dem Pressen der Pille verteilt wird im Verfahrensschritt 20. Dieser Schritt wird dann ausgeführt, wenn der Sinterofen nicht eine Reaktion des Schmiermittels mit dem Heizelement oder den Hitzeschil- den verträgt, oder sich das Schmiermittel auf den innen- seitigen Ofenwänden niederschlägt. Die Entziehung des

030023/0798

Schmiermittels besteht in der Erhitzung der Pillen auf einige Hundert Grad Celsius, derart, daß dieses Schmiermittel aus den Pillen ausgetrieben wird.

In der üblichen praktischen Vorgehensweise können Schmiermittel wie beispielsweise Stearinsäure mit dem Pulver nach dem Vorpreßvorgang und der Aussiebung zur Verbesserung der Fließeigenschaften des Pulvers vermischt werden.

Nach dem Entziehungsvorgang werden die Pillen im Verfahrensschritt 22 gesintert, um ihre Dichte zu erhöhen. Vor dem Sintervorgang weisen die Pillen typischerweise Dichtewerte von 50 bis 60% der theoretischen Dichte auf. Nach dem abschließenden Sintervorgang liegen die Dichtewerte der Pillen zwischen 93 und 95% der theoretischen Dichte.

Bei den hier beschriebenen Ausführungsbeispielen wurden die Pillen in einem Molybdän-Sintertiegel von 63,5 mm Durchmesser und 102 mm Höhe gesintert, der in einem umschließenden, wassergekühlten, hitzebeständigen Metallofen enthalten war. Der Ablauf der Sinterung wurde unter Verwendung einer kurvengesteuerten Programmsteuervorrichtung gesteuert. Für Sintervorgänge bei 1675 °C und mehr wurde der Ofen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 200 °C/Std. auf 1400 °C aufgeheizt, dann mit 100 °C/Std. auf die gewünschte Glüh- oder Normalisierungstemperatur gebracht. Für Sintervorgänge bei 1475 °C und 1500 °C wurde der Ofen mit einer Aufheizgeschwindigkeit

von 200 °C/Std. auf 1200 °C, dann mit 100 °C/Std. auf die gewünschte Glühtemperatur aufgeheizt. Die Abkühlgeschwindigkeit beträgt bei allen Sintervorgängen 400°C/Std.

Gemäß der Erfindung wird eine Reduktionsatmosphäre niedrigen Sauerstoffgehaltes beim Sintervorgang nach Verfahrensschritt 22 im Sinterofen geschaffen. Die Sauerstoffaktivität wird überwacht, und eine verbesserte Homogenität des Brennstoffs wird durch Sintern in einer inerten Gasatmosphäre mit Wasserstoff und hinreichend niedrigem Sauerstoffpotential zur Reduktion von Pu^{+4} zu Pu^{+3} erreicht. Bei den hier beschriebenen Ausführungsbeispielen wird im Verfahrensschritt 24 das inerte Gas Argon mit 8% Wasserstoff vermischt. Dieses Gasgemisch wird über Titanspäne geleitet, die auf 850 °C erhitzt sind, damit ergibt sich ein Sauerstoffpotential von angenähert -700 kJ/mol. Dies entspricht einem Sauerstoff-Partialdruck von 2×10^{-33} Atmosphären. Das Titan entfernt oder gettert Sauerstoff und Wasser aus dem Gasstrom im Verfahrensschritt 26 durch Bildung von TiO_2 . Der Durchsatz des Argon/Wasserstoff (8% H_2)-Gemisches durch den Sinterofen liegt bei $0,081 \text{ m}^3/\text{min}$ (3 Kubikfuß/min).

Es ist selbstverständlich, daß im praktischen Herstellungsbetrieb die Sauerstoffpegel bedeutend höher als dieser Wert sein können; es kann praktisch sogar Wasser beigefügt werden, um den Sauerstoffpegel zu erhöhen und die Sinterung zu fördern, was stöchiometrische Werte von 2,00 und keine Reduktion von Pu^{+4} ergibt.

Nach dem Sintern im Verfahrensschritt 22 werden die Pillen auf einen gleichförmigen zylindrischen Durchmesser im Verfahrensschritt 40 geschliffen. Nach dem Schleifen werden die Pillen im Verfahrensschritt 42 in Wasser oder in irgendeinem anderen geeigneten Lösungsmittel zur Entfernung der Schleifabfälle gewaschen. Nach dem Waschvorgang werden die Pillen im Verfahrensschritt 44 auf die Gleichförmigkeit der Abmessungen überprüft, sowie auf Risse, Splitter und ihre Dichte. Als nächstes kann das Gas im Verfahrensschritt 46 zum Entzug des absorbierten Wassers ausgetrieben werden. Diese Austreibung kann dadurch ausgeführt werden, daß die Pillen einer Temperatur von beispielsweise 425 °C und einem Vakuum von 2×10^{-4} Torr etwa 14 Stunden lang ausgesetzt werden. Die Pillen werden daran anschließend in Brennstoffstäbe in einer sorgfältig kontrollierten Atmosphäre geladen, und die Endkappen werden aufgeschweißt, um die Stäbe abzudichten und gegen Verunreinigungen zu sichern.

Durch die folgenden speziellen Ausführungsbeispiele der Erfindung wird eine weitere Offenbarung des Wesens der Erfindung gegeben. Es ist selbstverständlich, daß die offenbarten Daten nur als Beispiele dienen, und es nicht beabsichtigt ist, daß diese den Rahmen der Erfindung einschränken.

Zur Herstellung der hier beschriebenen Brennstoffe vom Typ 1 und 2 nach dem US-Standard wurde das oben beschriebene

Herstellungsverfahren geringfügig abgewandelt. Das Uranoxidpulver 10 nach Fig. 1 wurde zwei Stunden lang mit Hitze, bei einer Temperatur von 1300 °C, behandelt um seine Sinterfähigkeit zu vermindern. Keines der Pulver wurde gemahlen. Das Pulver für den Typ 1 hatte eine Teilchengröße beim PuO_2 von 60-100 μm , und die Teilchengröße beim PuO_2 für den Brennstoff vom Typ 2 lag zwischen 300 und 500 μm .

Zur Vorbereitung der großen PuO_2 -Teilchen, die vor dem Verfahrensschritt 13 nach Fig. 1 hinzuzufügen waren, wurde das Pulver zuerst in eine (nicht dargestellte) Gummihülle gepackt und isostatisch mit 32 kg_f/mm^2 (310 mpa) gepreßt. Diese Preßkraft schafft einen PuO_2 -Rohling mit einer Gesamtdichte von etwa 50% der theoretischen Dichte. Daraufhin wird der Rohling zerstampft, bis er ein Sieb der US-Maschengröße 20 passieren kann. Dann wurden die Teilchen in einem Mischmahlwerk Vibrationen unterzogen um gut abgerundete Teilchen zu erzeugen, die sodann ausgesiebt wurden, um die notwendigen Teilchengrößen zu erhalten. Die sich ergebenden Teilchen wurden nach den gewünschten Größenbereichen klassiert.

Beim Brennstoff vom Typ 2 wurden die PuO_2 -Teilchen des Größenbereichs 300 bis 500 μm nach dem Aussiebungsschritt bei 16 zugefügt, um Beschädigungen an diesen Teilchen beim Granulieren des vorgepreßten Materials zu verhindern.

Der Brennstoff vom Typ 1 wurde acht Stunden lang bei einer

Temperatur von 1675 °C gesintert und wies ein abschließendes Mengenverhältnis von Sauerstoff/Metall von 1,990 auf. Der Brennstoff vom Typ 2, mit einer PuO₂-Teilchengröße von 300 bis 500 µm wurde acht Stunden lang bei einer Temperatur von 1675 °C gesintert und besaß ein abschließendes Mengenverhältnis von Sauerstoff/Metall von 1,994.

Der Brennstoff vom Typ 3 war ein thermisch instabiler Brennstoff, der PuO₂-Teilchen in der Größenordnung von 60 bis 100 µm enthielt. Die PuO₂-Teilchen wurden in derselben Weise wie der oben beschriebene Brennstoff vom Typ 1 erzeugt, und das pulverförmige UO₂ war nicht ausgeglüht oder kalziniert worden.

Der Brennstoff vom Typ 3 wurde eine Stunde bei 1475 °C gesintert, um Pillen einer Dichte im Bereich von 91,9 bis 93,1% der theoretischen Dichte zu erzeugen, mit einem Mengenverhältnis Sauerstoff/Metall von 2,00.

In der unten stehenden Tabelle I sind die Herstellungsparameter und stöchiometrische Werte der Brennstoffe vom Typ 1, 2 und 3 angegeben.

Tabelle I

Herstellungsparameter u. stöchiometr. Werte, Brennstoff vom Typ 1, 2 und 3

<u>PuO₂-Teilchen</u>		<u>Sinterungsbedingungen</u>			<u>Stöchiometrie</u>
Typ	Größe in µm	Temperatur in °C, Zeit			O/Metall
1	60-100	1675	8	Std	1,990
2	300-500	1675	8	"	1,994
3	60-100	1475	1	"	2,000
4	44	1675	8	"	1,987

Wurden die Pillen in der oben beschriebenen Weise gesintert, so wurden die massiven PuO_2 -Teilchen in Kugelschalen aus dichtem PuO_{2-x} umgewandelt, die einen mittigen Hohlraum oder eine Pore umgaben. Diese mittigen Hohlräume hatten jeweils eine Abmessung, die dem ursprünglichen Teilchendurchmesser angenähert entsprach, und eine dünne Oberflächenschicht aus Material hohen Plutoniumoxidgehalts.

Insbesondere die Rückstreuungs-Mikrophotographie nach Fig. 2A für Brennstoff vom Typ 1 und die Röntgenabbildung von Plutonium nach Fig. 2B für Brennstoff vom Typ 1 machen deutlich, daß mit PuO_2 -Teilchen der Größe von 60 bis 100 μm hergestellte und bei 1675 °C acht Stunden lang gesinterte Teilchen keine massiven PuO_2 -Teilchen mehr enthielten. Diese Teilchen wurden in Kugelschalen aus dichtem PuO_{2-x} umgewandelt, das einen mittigen Hohlraum umgab. Die Elektronen-Mikroproben-Prüfung des Brennstoffs vom Typ 1 nach Fig. 5 zeigte maximale Plutoniumkonzentrationen in den ringförmigen, mit Plutoniumoxid angereicherten Zonen, die von 40 bis 100%, sich mit einem hohen Konzentrationsgradienten über eine geringe Entfernung, bis in die benachbarte, durchgehende UO_2 -Phase ausdehnten.

Aufgrund einer numerischen Integration der Plutoniumprofile wird angenommen, daß die in dem Konzentrationsgradienten enthaltenen PuO_2 -Teilchen von den PuO_2 -Teilchen in dem

bisherigen Brennstoff stammen. Als eine Folge des Sintervorgangs wurde das Plutoniumoxid in das UO_2 -Gefüge verlagert und damit homogener in der Pille verteilt als in Brennstoffen, wo dieser Vorgang nicht eingetreten ist.

In dem Brennstoff vom Typ 4 (nicht dargestellt) wurden auch mittige, von mit Plutoniumoxid angereicherten Zonen umgebene Poren oder Hohlräume beobachtet. Dieser Brennstoff enthielt Plutoniumoxidteilchen, die von einer Größe von weniger als $44 \mu m$ waren, und wurde acht Stunden lang bei $1675^\circ C$ gesintert. Die Größe der Hohlräume und die Weite der mit Plutoniumoxid angereicherten Zonen waren bei diesem Brennstofftyp entsprechend kleiner als beim Brennstoff vom Typ 1.

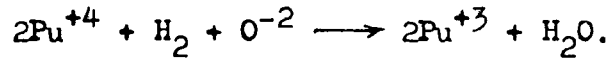
Nach dem Sintern des Brennstoffs vom Typ 2 enthielt dieser, wie Fig. 3A, 3B zeigen, auch diskrete Plutoniumoxidteilchen. Es wurde jedoch beobachtet, daß in der Nähe der Grenze zwischen den Teilchen und dem UO_2 -Gefüge eine Reihe von überbrückenden Hohlräumen vorhanden waren, die sich um den Umfangsbereich eines jeden Teilchens erstreckten. Dieser poröse Ring befand sich innerhalb des Plutoniumoxidteilchens. Der Konzentrationsgradient an Plutoniumoxid über diese äußere Zone ist in seinem Verlauf den Gradienten ähnlich, die beim Brennstoff vom Typ 1 beobachtet wurden; jedoch, wie in Fig. 6 gezeigt, erreicht das Plutoniumoxid 100 % Konzentration in den Teilchen des Brennstoffs vom Typ 2. Es wird vermutet, daß die Ähnlichkeit des Verlaufs beim Brennstoff

vom Typ 1 und 2 anzeigt, daß bei beiden Typen von Brennstoffen derselbe Transportmechanismus wirksam ist.

Im Gegensatz zu den Brennstoffen vom Typ 1 und 2 zeigte der Brennstoff vom Typ 3 nur eine sehr geringfügige Verlagerung des Plutoniumoxids in das Gefüge, wie es in Fig. 4A, 4B und 7 gezeigt wird.

Aufgrund der obigen Ausführungen wurden im Sinterungsprozeß Poren oder Hohlräume ausgebildet, die von der niedrigerwertigen Komponente eines Zweikomponenten-Oxidsystems umgeben waren, das in einer Atmosphäre aus einem inerten Gas und 8% Wasserstoff zur Reduktion erhitzt worden ist. Es wird vermutet, daß die Bildung dieser Poren im Brennstoff von der Reduktion von Pu^{+4} zu Pu^{+3} abhängt. Die Reduktion von Pu^{+4} zu Pu^{+3} tritt dann ein, wenn das Sauerstoffpotential oder der Sauerstoff-Partialdruck im Sinterofen niedrig ist. Die Stöchiometrie des Brennstoffs vom Typ 1 entspricht annähernd einer Reduktion von 100% von Pu^{+4} zu Pu^{+3} , und im Brennstoff vom Typ 2 entspricht dies einer Reduktion von 50% von Pu^{+4} zu Pu^{+3} . Bei der kommerziellen Herstellung der Oxidgemisch-Kernbrennstoffe für Leichtwasserreaktoren wird das Sauerstoffpotential bei der Sinterung typischerweise auf einem solchen Pegel gehalten, daß die Reduktion von Pu^{+4} zu Pu^{+3} und die damit einhergehende Entstehung von mittigen Hohlräumen oder Poren ausgeschlossen wird.

Es wird vermutet, daß die Bildung von Hohlräumen oder Poren sich aus der Ansammlung von Wasserdampf gemäß der folgenden Reaktion ergibt:



Der Wasserdampf sammelt sich innerhalb der Plutoniumoxidteilchen. Wenn der Wasserdampfdruck einen hinreichend hohen Wert erreicht, wird das Plutoniumoxid in das UO_2 -Gefüge ausgepreßt. Die Auspressung des Plutoniumoxids in das Gefüge ergibt eine Verbesserung der Homogenität des Plutoniumoxids, weil es kein Plutoniumoxid in diskreten Teilchen enthält.

Wenn nun auch die am besten erscheinende Vorgehensweise zur Ausführung der vorliegenden Erfindung hier gezeigt und beschrieben worden ist, so folgt daraus, daß Änderungen an der Ausgestaltung ausgeführt werden können, ohne sich dabei von dem zu entfernen, was als Gegenstand der Erfindung angesehen wird.

-20-
Leerseite

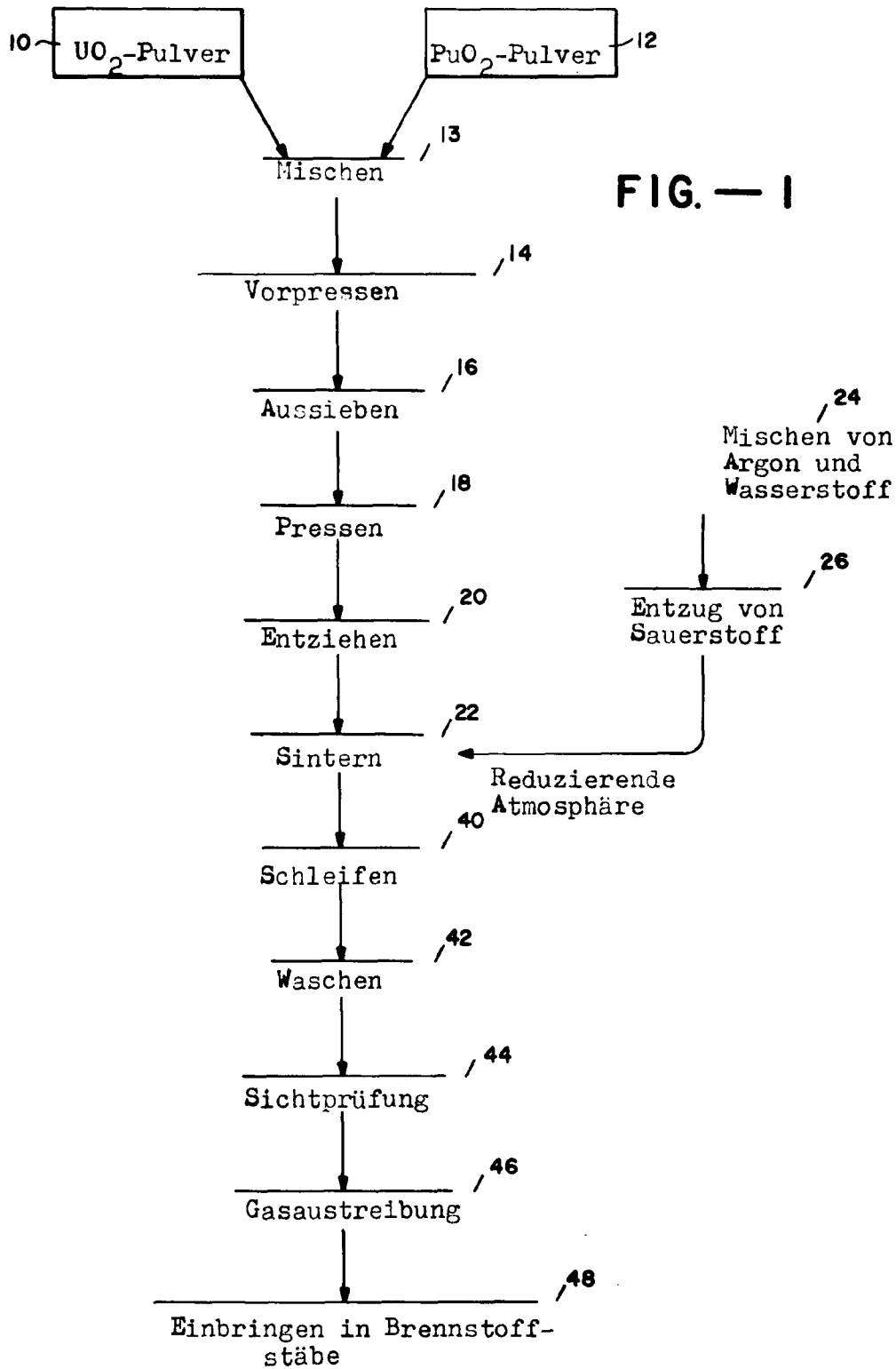




FIG.—2A

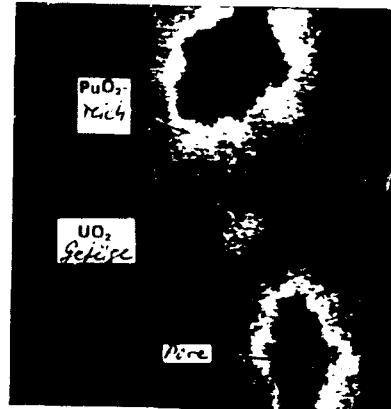


FIG.—2B



FIG.—3A

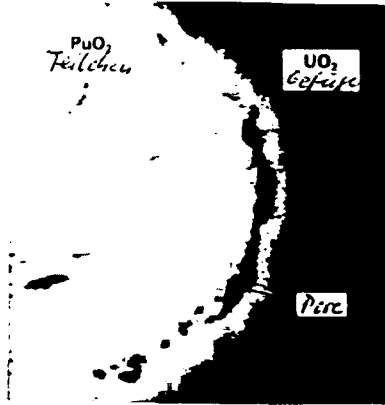


FIG.—3B



FIG.—4A

50 μ m

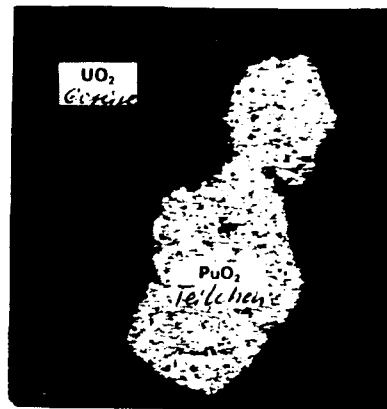


FIG.—4B

Pu

FIG.—5

Zus.-
setzung

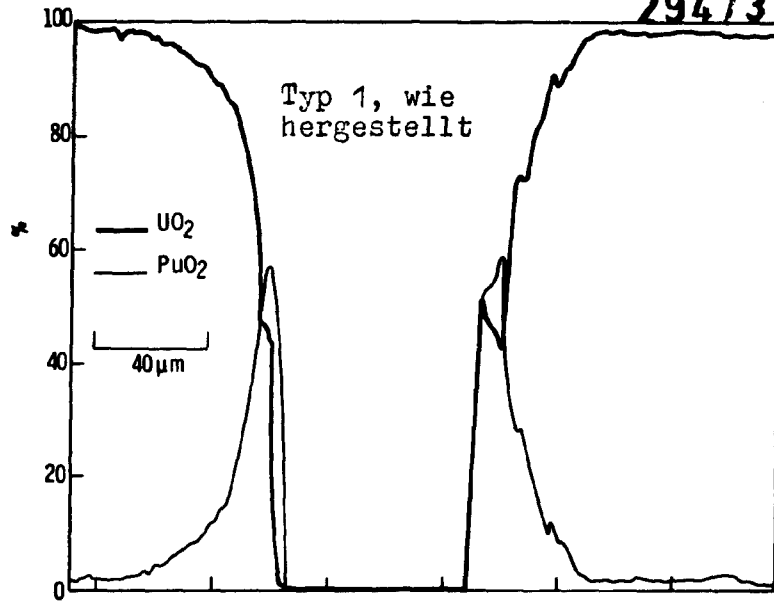


FIG.—6

Zus.-
setzung

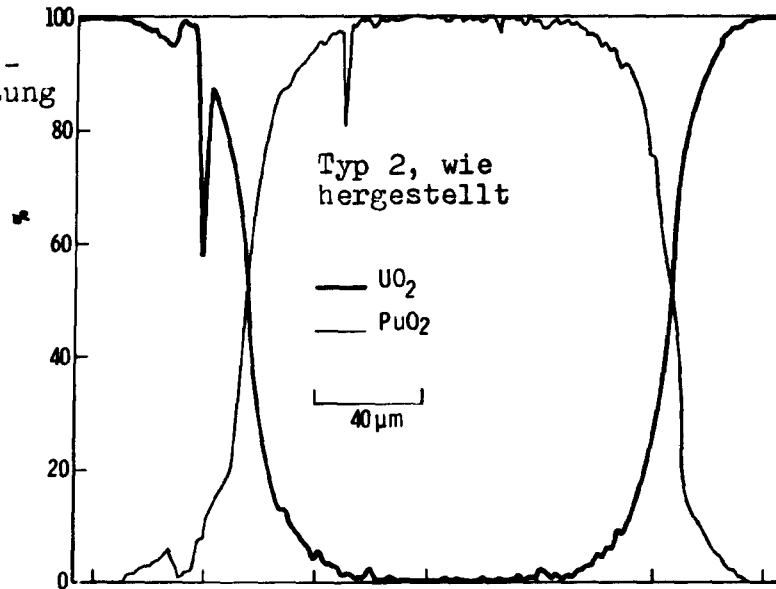


FIG.—7

Zus.-
setzung

