



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G21C 3/62, 21/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/10428 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. März 1998 (12.03.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04652 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. August 1997 (26.08.97) (30) Prioritätsdaten: 196 36 563.5 9. September 1996 (09.09.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRADEL, Gerhard [DE/DE]; Poxdorfer Strasse 2, D-91301 Forchheim (DE). ROPPELT, Alfons [DE/DE]; Finkenweg 6a, D-91301 Forchheim (DE). MEINL, Rudolf [DE/DE]; Ringstrasse 11; D-91325 Adelsdorf (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>		
(54) Title: NUCLEAR REACTOR FUEL ELEMENT WITH HIGH BURN-UP AND METHOD OF PRODUCING THE SAME (54) Bezeichnung: KERNREAKTOR-BRENNELEMENT MIT HOHEM ABBRAND UND VERFAHREN ZU SEINER FERTIGUNG (57) Abstract In order to increase the burn-up potential of fuel elements, pellets enriched to an unacceptably high degree are produced on the production lines (3 to 9) which are designed to produce large amounts of normally enriched fuel. The unacceptable enrichment is compensated by mixing with the fuel (T, P, N) in the powder mixer (M) at the production line inlet an amount of absorber material (U/B powder) such that the reactivity of the contaminated mixture does not exceed the reactivity of a normally enriched uncontaminated fuel mixture. Corresponding fuel elements thus contain larger amounts of these contaminated pellets (or only such contaminated pellets) which can be produced with conventional plants in large numbers (and hence economically).		

(57) Zusammenfassung

Zur Steigerung des Abbrand-Potentials von Brennelementen werden in den Produktionslinien (3 bis 9), die auf die Verarbeitung großer Mengen normal angereicherten Brennstoffs ausgelegt sind, Pellets mit unzulässig hoher Anreicherung hergestellt, wobei die unzulässige Anreicherung dadurch kompensiert wird, daß bereits im Pulvermischer (M) am Eingang der Produktionslinie soviel Absorbermaterial (U/B-Pulver) zum Brennstoff (T, P, N) gemischt wird, daß die Reaktivität der vergifteten Mischung die Reaktivität einer unvergifteten Brennstoff-Mischung normaler Anreicherung nicht überschreitet. Entsprechende Brennelemente enthalten dann größere Mengen dieser vergifteten Pellets (oder nur solche vergifteten Pellets), die mit herkömmlichen Anlagen in großen Stückzahlen (und daher wirtschaftlich) hergestellt werden können.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Kernreaktor-Brennelement mit hohem Abbrand und Verfahren zu seiner Fertigung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Fertigung eines Kernreaktor-Brennelements mit hohem Abbrand, also z.B. eines Kernreaktor-Brennelements mit einer Brenndauer von 5 oder mehr Zyklen, und einer entsprechenden Anreicherung an spaltbarem Material, die mehr als 5 % U_{235} entspricht. Die Erfindung geht dabei von einem Fertigungsverfahren aus, das die Merkmale des Oberbegriffs des Anspruchs 1 aufweist.

10

In Druckwasser-Reaktoren werden in regelmäßigen Abständen (z.B. jährlich) einige Brennelemente, deren nutzbarer Energieinhalt in Form von angereichertem Kernmaterial verbraucht ist, durch frische, unvergiftete Brennelemente ersetzt. Die Fertigung dieser unvergifteten Brennelemente ist in Fig. 1 dargestellt, wobei von angereichertem Spaltmaterial ausgegangen wird, das in Transportbehältern T1, T2, ... Tn bereitgehalten wird. Diese Transportbehälter werden aus einer Konversionsanlage 1 angeliefert, in der aus einer Uranverbindung ein Uranoxid-Pulver hergestellt wird. Das Uran der Uranverbindung enthält natürliches Uran (hauptsächlich das für die Kettenreaktion des Reaktors nicht direkt nutzbare Uran-Isotop U_{238}), und das für die Kettenreaktion wichtige Uran-Isotop U_{235} , wobei aus Sicherheitsgründen der Gehalt an U_{235} , das ist die "Anreicherung", im allgemeinen beschränkt ist und jedenfalls einen Maximalwert (im allgemeinen 5 %) nicht überschreiten darf.

20
25
30

In der Konversionsanlage 1 wird das Oxidpulver, das z.B. aus UF_6 durch Reduktion in einem H_2/H_2O -Gas erzeugt wird, in einer Abfüllstation 2 in die Transportbehälter T1, T2, ... Tn abgefüllt, wobei das Volumen der Transportbehälter T1, T2, ... Tn

35

relativ klein ist (z.B. nur für 100 kg UO_2 -Pulver), also in jedem Fall nur eine unterkritische Menge an Spaltmaterial umfaßt und außerdem mit Stäben S und/oder einer Auskleidung aus Neutronen absorbierendem Material versehen sind.

5

Die Fertigungsanlage umfaßt einen ersten Teil 3 mit einem Pulver-Lager und Einrichtungen zur Pulververarbeitung, von denen in Fig. 1 nur ein Pulvermischer M dargestellt ist, z.B. ein großer Mischbehälter mit einer Rühreinrichtung, an dessen
10 Boden eine Pulvermischung abgezogen wird, die aus dem sorgfältig homogenisierten Inhalt der in den Pulvermischer M entleerten Transportbehälter T1, T2, ... Tn besteht. Diese Pulvermischung kann z.B. über eine Pulverförderleitung und andere Einrichtungen des ersten Teils in den zweiten Teil der Fertigungsanlage gefördert (z.B. angesaugt oder mittels Druckluft
15 geblasen) werden. Dabei werden an einer Analysestation 4 ständig Proben der Pulvermischung untersucht, um die Homogenität, Spaltstoff-Anreicherung und Qualität der Mischung zu kontrollieren. Außerdem kann es erforderlich sein, dem Spaltmaterial Gleit- und Presshilfsmittel beizumischen und/oder am
20 Pulver geeignete Granulierungsmaßnahmen vorzunehmen.

Die Einrichtungen dieses ersten Teils der Fertigungsanlage sind hinsichtlich ihrer Kapazität so ausgelegt, daß sie so-
25 viel Pulver aufnehmen können, daß eine Füllung aus hoch angereichertem Material in gefährliche Nähe der kritischen Masse käme und nicht mehr sicher zu handhaben wäre. Aus Sicherheitsgründen ist daher ein Höchstwert für die Anreicherung (z.B. 5 %) festgelegt, und die Kapazität der Fertigungs-
30 einrichtungen ist so ausgelegt, daß das Spaltmaterial auch bei dem höchsten zugelassenen Wert der Anreicherung die kritische Masse nicht erreichen, also sicher gehandhabt werden kann. So ist z.B. das Volumen und die Kritikalitätsauslegung des Pulvermischers M in der Regel auf 1 bis 4 Tonnen ausge-
35 legt, so daß selbst eine Füllung aus einer unvergifteten Pul-

vermischung mit dem zugelassenen Höchstwert von beispielsweise 5 % U_{235} der kritischen Masse nicht nahekomen kann.

Im zweiten Teil der Fertigungsanlage wird diese Pulvermischung weiterverarbeitet, wobei eine Pellet-Pressen 5 Pellet-Grünlinge erzeugt, die in einem Sinterofen 6 gesintert werden. In einer Qualitätsstufe 7 werden diese Pellets auf ihre Endform geschliffen, vermessen, gewogen und schließlich in einer Abfüllstation 8 in entsprechende metallische Hüllrohre 10 H, die in der Regel aus Zirkoniumlegierung (z.B. Zirkaloy) bestehen, eingeschlossen. Eine Assembling-Station 9 setzt diese gefüllten und mittels metallischer Endstücke gasdicht verschweißten Hüllrohre, also die Brennstäbe ("fuel rods, FR"), und andere Strukturteile S des Brennelements, wie z.B. 15 Kopfstücke, Fußstücke und Abstandhalter sowie Führungsrohre oder Brennstoffkästen, zu dem fertigen Brennelement ("fuel assembly", FA) zusammen.

Neben solchen unvergifteten Brennelementen werden auch 20 "vergiftete Brennelemente" benutzt, um einige der abgebrannten Brennelemente eines Druckwasser-Reaktors zu ersetzen. Diese "vergifteten Brennelemente" enthalten neben dem angereicherten Spaltmaterial einen abbrennbaren Neutronen-Absorber, also Absorbermaterial, dessen Absorptionsfähigkeit für 25 thermische Neutronen mit zunehmender Standzeit im Reaktor abnimmt. Dieses "abbrennbare Neutronengift" neutralisiert einen Teil der vom angereicherten Material durch Kernspaltung ausgehenden Neutronen, die Absorptionswirkung ist jedoch nach einem Betriebszyklus bereits bis auf eine restliche, praktisch vernachlässigbare Absorptionsfähigkeit abgeklungen. Da- 30 durch ist es möglich, den Wert des Neutronenflusses, auf den der Reaktor ausgelegt und optimiert ist, praktisch über den ganzen Betriebszyklus aufrecht zu erhalten und die darüber hinausgehende Reaktivität (Überschußreaktivität) der frischen 35 Brennelemente zu kompensieren.

Bei Druckwasser-Reaktoren werden bisher also unvergiftete und vergiftete Brennelemente nebeneinander eingesetzt. Bei Siedewasser-Reaktoren ist es üblich, für die einzelnen Brennstäbe jedes Brennelements unterschiedliche Anreicherungen zu verwenden, um zu einem gleichmäßigen Abbrand des Spaltmaterials und zu einer optimalen Ausnutzung zu kommen. Dabei enthalten dann in der Regel alle Brennelemente des Kerns unvergiftete Pellets und Pellets mit vergiftetem Brennstoff. Diese Pellets bilden die "aktive Zone" der Brennelemente und sind aus Gründen der thermischen Isolation und zur räumlichen Begrenzung des Neutronenflusses häufig noch von neutralen Pellets umgeben, die aus Natururanen, abgereichertem Uran oder anderem, praktisch nicht spaltbaren Oxid bestehen.

Die Herstellung von vergifteten Brennelementen ist schematisch in Fig. 2 gezeigt. Dabei wird das verhältnismäßig teure abbrennbare Neutronengift (in der Regel Gadoliniumoxid Gd_2O_3) nur einigen Pellets eines Brennelementes beigemischt, deren Pulvermischung in einen Sonderteil der Fertigungsanlage hergestellt wird, während die Konvertierungsanlage 1, die Abfüllstation 2, und die Einrichtungen mit dem Pulvermischer M im ersten Teil 3 der Fertigungsanlage der Pulvermischung der anderen Pellets dient und der zweite Teil der Fertigungsanlage mit der Pellet-Presse 5, dem Sinterofen 6, der Qualitätsstufe 7, der Einfüllstation 8 und der Assembling-Stufe 9 gemeinsam verwendet werden kann. Das Brennstoffpulver der vergifteten Pellets wird in einer Einspeisestation 13 aus Transportbehältern V entnommen, die aus einer Konvertierungsanlage 10 stammen. Dort wurde das Neutronengift bereits bei der Konvertierung der Uranverbindung dem spaltbaren Material zugesetzt oder dem durch die Konvertierung entstandenen Uranoxidpulver zugemischt wird. Das vergiftete Brennstoffpulver wird zur Homogenisierung in der Regel zunächst in einer Abfüllstation 11 in die Transportbehälter V eingefüllt und zur

Homogenisierung der Mischung einen Taumelmischer 12 zugeführt.

Prinzipiell können statt Gadolinium auch andere abbrennbare
5 Neutronengifte verwendet werden, wofür insbesondere die nuklearen Eigenschaften des Bors besonders interessant erscheinen. Allerdings kann elementares Bor oder eine borhaltige Verbindung dem Uranoxidpulver nicht einfach zugesetzt werden, da sich dann eine leicht flüchtige Borverbindung bildet, die
10 nicht in den Pellets gehalten werden kann, sondern bei den Temperaturen und in der reduzierenden oder inerten Gasatmosphäre, die zum Sintern verwendet werden, aus dem Pellet ausgetrieben wird. Es ist daher schon vorgeschlagen worden, erst die fertigen Pellets mit Bor zu überziehen. Diese Überzugs-
15 schicht kann in einem Plasmaverfahren aufgespritzt, durch Abscheidung aus einer entsprechenden Dampfphase, durch Sputtern oder andere Methoden aufgebracht werden. Ein Beispiel ist in der US-Patentschrift 3,427,222 beschrieben. Die Überzugs-
20 schicht kann dabei auch aus mehreren Schichten bestehen, um eine haftende Zwischenschicht und/oder eine Schutzschicht aufzubringen und/oder die Absorbereigenschaften durch Einführung eines weiteren Absorbermaterials mit verändertem Nuklearverhalten zu verbessern. In der DE-A-34 02 192 wird UO_2 mit Niob ($3\text{ }\mu\text{m}$ bis $6\text{ }\mu\text{m}$ Dicke) beschickt, auf dem dann ZrB_2 aus
25 der Dampf-Phase chemisch abgeschieden wird.

Zur Herstellung vergifteter Brennelemente ist auch schon vorgeschlagen worden, das Bor in Form eigener kleiner Absorberkörper in die Brennelemente einzuführen. So können z.B.
30 Stahlröhrchen, die mit Borglas gefüllt sind, über eigene Halterungen (sog. "Borglasspinnen") in Führungsrohre von Brennelementen eingeführt werden, die nicht zur Steuerung des Reaktorbetriebes benötigt werden und in die daher keine Regelstäbe eingeführt werden. Es ist auch schon vorgeschlagen worden,
35 borhaltige Mikropartikel (z.B. aus ZrB_2) herzustellen,

die außerdem durch einen Überzug (z.B. aus Molybdän) geschützt werden. Es ist also prinzipiell möglich, statt des Gadoliniumoxid-Pulvers in Fig. 2 ein Pulver aus derartigen Molybdän-geschützten Mikropartikeln dem Uranoxidpulver zuzumischen und in die Transportbehälter V abzufüllen.

Abgebrannte Brennelemente enthalten noch spaltbares Plutonium, das in entsprechenden Wiederaufbereitungsanlagen vom abgebrannten Spaltmaterial abgetrennt werden kann, um es anstelle des spaltbaren U_{235} zur Anreicherung von Spaltmaterial für frische Brennelemente zu benutzen. Für die Herstellung von Brennelementen aus derartigem Mischoxid (MOX, d.h. Mischung aus Uranoxid und Plutoniumoxid) werden Einrichtungen des Sonderteils der in Fig. 2 gezeigten Fertigungsanlage verwendet. Hierzu können die aus der Wiederaufarbeitungsanlage angelieferten, mit Plutoniumoxid gefüllten Transportbehälter P (Figur 3) und Oxid von Natururan (oder abgereicherten Uran aus der Wiederaufarbeitung) sowie das benötigte Absorbermaterial in der Abfüllstation 11 in die Transportbehälter V abgefüllt und in dem Taumelmischer 12 homogenisiert werden. Über die Einspeisestation 13 wird das vergiftete Brennstoffpulver dann in den zweiten Teil der Fertigungsanlage, also z.B. die Elemente 5 bis 9 der Fig. 1 und 2 eingespeist.

Üblicherweise sind nach jedem Brennstoffzyklus etwa 1/4 der Brennelemente praktisch abgebrannt und müssen durch neue Brennelemente ersetzt werden. Die durchschnittliche Lebensdauer des Brennelements beträgt also bisher etwa vier Jahre, wobei diese Einsatzzeit nicht nur durch den Energieinhalt (Anreicherung) des Spaltmaterials, sondern auch durch die Materialeigenschaften der Hüllrohre bestimmt ist. Also können bisher auch Brennelemente aus Bereichen, in denen ein schwächerer Abbrand stattfindet, nur dann länger eingesetzt werden, wenn z.B. ausreichend korrosionsbeständiges Hüllrohrmaterial zur Verfügung steht. Unterdessen sind Hüllrohre,

Strukturmaterialien und Brennelementkonstruktionen entwickelt worden, die auch eine längere Einsatzzeit (z.B. 6 bis 7 Jahre) zulassen. Dadurch werden im Prinzip erhebliche Einsparungen bei der Nachladung mit frischen Brennelementen und der Entsorgung der abgebrannten Brennelemente möglich, da dann jeweils nur noch etwa 1/6 bis 1/7 der Brennelemente ausgetauscht werden müßten. Dies setzt aber eine entsprechend hohe Anreicherung voraus, die z.B. bei 6 bis 8 % U_{235} liegen müßte - ein Wert, bei dem z.B. das Volumen des Pulvermischers M in Fig. 1, würde er mit derart angereichertem Spaltmaterial gefüllt sein, das Maximalvolumen überschreiten würde, das von der kritischen Masse ausreichend entfernt ist und für eine sichere Handhabung noch zugelassen ist. Auch dürfen dann nicht mehr die Mengen an Pellets oder gefüllten Brennstäben, die bisher für die Lagerhaltung in der Fertigung bereitgehalten werden, verwendet werden. Aus diesen Gründen ist bisher die Verwendung von Spaltmaterial, das über einen festgesetzten Höchstwert von 4 bis 5 % U_{235} oder einen entsprechenden Gehalt an Plutonium angereichert ist, im allgemeinen nicht gestattet. Das durch die Fortschritte der Reaktortechnik geschaffene Einsparungspotential kann aus diesen praktischen Gründen nicht genutzt werden, obwohl dies in der Theorie möglich sein müßte.

Hoch angereicherter Brennstoff kann nämlich z. B. nur in Schutzbehältern mit kleinem Volumen und neutronenabsorbierenden Einbauten gelagert und transportiert werden. Für Brennelemente ist zwar schon vorgeschlagen worden, sogar nur Plutonium ohne Natururan zu verwenden, das in Hüllrohre aus Hafnium eingeschlossen ist. Aber Pellets, die nachträglich mit Bor überzogen werden, sind bisher nur im Zusammenhang mit der erwähnten Reaktorphysik üblicher vergifteter Brennelemente betrachtet worden. Jedoch müßte auf diese Weise auch der Einsatz von Brennstoff möglich sein, der zur Steigerung des Abbrandes über den bisherigen Maximalwert angereichert wäre.

So hoch angereicherte Pellets in industriellem Maßstab herzustellen, scheint jedoch besonders sichere Fertigungsverfahren und Sondereinrichtungen zu erfordern. Wie bereits bei den bisher gesondert gefertigten, vergifteten Pellets erwägt man
5 zwar, jeweils nur wenige, mit solchen Sondereinrichtungen herzustellende Sonder-Pellets zusammen mit einer möglichst großen Anzahl der üblichen und einfacher herzustellenden, normal angereicherten Pellets einzusetzen, jedoch wäre eine Sonderfertigung wegen der kleinen Stückzahlen nicht sinnvoll.

10

Eine weitere Beschränkung der Anreicherung ergibt sich aus der Forderung, daß die fertigen Brennelemente auch dann mit genug von der Kritikalität entfernt sein müssen, wenn sie (z.B. im Auslieferungslager oder beim Transport) unbeabsichtigt
15 in die Nähe größerer Wassermengen geraten (z.B. Löschwasser im Fall eines Brandes). Daher dürfen übliche Brennelemente des Typs 16 x 16 oder 18 x 18 keine Anreicherung über 4,4 % aufweisen (für den Typ 17 x 17 liegt der Grenzwert etwas höher). Die Sicherheit wäre auch gewährleistet, wenn in
20 die Struktur des Brennelementes größere Mengen Absorbermaterials eingebaut würde. Dies macht aber entweder grundlegende Änderungen im Aufbau oder Strukturmaterial der Brennelemente erforderlich, oder es müssen absorberhaltige Sonderpellets verwendet werden. Für beide Wege liegen gegenwärtig keine
25 Konzepte vor, die sich schnell und wirtschaftlich realisieren lassen. Vielmehr wird versucht, die Einsatzzeit der Brennelemente ohne Überschreitung der Anreichergrenzen zu verlängern, indem das bisher verfügbare Abbrandpotential besser ausgenutzt wird.

30

Es sollte aber auch möglich sein, im Hinblick auf die erforderliche Sicherheit Brennelemente zu schaffen, die einen sicheren Einsatz hochangereicherten Spaltmaterials ermöglichen, und die Fertigungsverfahren und Sicherheitsvorschriften entsprechend zu modifizieren.
35

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Fertigung von Brennelementen mit einem so hoch angereicherten Spaltmaterial zur Verfügung zu stellen und überhaupt entsprechende Brennelemente anzugeben, ohne daß langwierige und aufwendige Änderungen der bisherigen Technik vorgenommen werden müssen.

Die Erfindung geht dabei davon aus, daß im Grunde nicht die Anreicherung des spaltbaren Kernmaterials selbst, sondern nur dessen Reaktivität und die Reaktivität der fertigen Brennelemente der sicherheitstechnisch relevante Parameter ist. Statt für die Einhaltung der Sicherheit bereits von der gesamten Anreicherung des Spaltmaterials auszugehen, ist es physikalisch sinnvoll, von dieser Anreicherung denjenigen Teil abzugiehen, der gegebenenfalls durch bereits zugegebenes abbrennbares Neutronengift kompensiert ist. Es sollte also auf die Reaktivität des jeweils verwendeten Pulvers, des resultierenden Pellets und des Brennelements abgestellt werden. Für die Bearbeitung einer unvergifteten Pulvermischung sind dabei Reaktivität und Anreicherung gleichwertig, und für die bisher als sicher betrachtete Handhabung kann die Anlage nach Figur 1 nach wie vor nur mit Spaltmaterial benutzt werden, dessen Anreicherung den maximalen Wert, z.B. 5 %, nicht überschreitet. Mit dem gleichen Grad der Sicherheit wird aber in den Einrichtungen der Fig. 1 gemäß der Erfindung eine Pulvermischung verarbeitet, bei der die Anreicherung des Spaltmaterials über diesem genannten Höchstwert liegt, die Pulvermischung aber auch noch eine solche Menge an Absorbermaterial enthält, daß die Reaktivität dieser vergifteten Pulvermischung der Reaktivität einer unvergifteten Pulvermischung entspricht, deren Anreicherung nicht über dem genannten Höchstwert liegt. Die entsprechenden Pellets haben dann die erforderliche, niedrigere Reaktivität, obwohl sie eine höhere Anreicherung ("Abbrand-Potential") besitzen. Für die Herstellung von Brennelementen mit einem höheren Abbrand - z.B. 60

bis 70 MWd/kg (U) - ist es insbesondere vorteilhaft, nicht nur einen Teil der frischen Brennelemente, sondern alle Brennelemente eines Druckwasser-Reaktors mit vergifteten Pellets zu versehen, deren Anreicherung über einem Wert von etwa 4 bis 5 % (z.B. bei 6 bis 8 %) liegt. Es kann sogar - auch im Fall eines Siedewasser-Reaktors - vorteilhaft sein, alle Pellets der Brennelemente entsprechend stark anzureichern und zu vergiften. Dadurch werden dann auch die hohen Fertigungskapazitäten, die bisher nur für unvergiftete Pellets verwendet wurden, voll ausgelastet. Für die Lagerung solcher vergifteter Brennelemente ergeben sich aus sicherheitsrelevanten Gesichtspunkten keine Änderungen gegenüber den bisherigen Brennelementen.

Dies führt zu einem Fertigungsverfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und zu einem Brennelement mit den Merkmalen des Anspruchs 12.

Fig. 3 zeigt schematisch die für ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Verfahrensschritte und Einrichtungen.

Dabei wird in Transportbehältern T, P und N, die von der Konversionsanlage bzw. Wiederaufbereitungsanlage angeliefert werden und mit angereichertem Spaltmaterial, plutoniumhaltigen Pulver und Pulver mit Natururan gefüllt sind, oder auf andere Weise das angereicherte Spaltmaterial bereitgehalten. Ebenso werden Hüllrohre H und die anderen, für die Fertigung der Brennelemente erforderlichen Strukturteile bereitgehalten. Ferner wird auch von einem Vorrat an Absorbermaterial ausgegangen, das z.B. aus Gadoliniumoxid nach dem Stand der Technik bestehen kann.

Das in der Pellet-Presse zu verarbeitende Brennstoffpulver wird erzeugt, indem im Pulvermischer M eine Pulvermischung

hergestellt wird, die einerseits Spaltmaterial enthält mit einer über dem Höchstwert der Anreicherung liegenden Anreicherung. Andererseits enthält diese Pulvermischung eine solche Menge an Absorbermaterial, daß die Reaktivität der Pulvermischung höchstens die Reaktivität aufweist, die äquivalent zur Reaktivität eines unvergifteten, auf den Höchstwert angereicherten Spaltmaterials ist.

Selbstverständlich kann das angereicherte Spaltmaterial entsprechend Fig. 3 eine Mischung aus Plutoniumoxid, natürlichem (oder abgereichertem) Uranoxid und angereichertem Uranoxid sein, es kann aber genauso auch nur abgereichertes Uranoxid und Plutoniumoxid, nur angereichertes Uranoxid oder ein anderes, geeignetes Spaltmaterial verwendet werden. Dieser Vorrat an hoch angereichertem Spaltmaterial kann insbesondere problemlos verwaltet werden, wenn das Material in viele einzelne Behälter abgefüllt ist, deren Volumen nur ein Bruchteil der Kapazität des Pulvermischers M beträgt. Diese Behälter können insbesondere aus einem absorberhaltigen Material bestehen und/oder zusätzliche absorbierende Bauelemente enthalten. Im Pulvermischer wird das Absorbermaterial mit dem Inhalt mehrerer solcher Behälter homogen vermischt. Das Absorbermaterial kann auf herkömmliche Weise als Gadoliniumoxid vorliegen, das auf bekannte Weise direkt oder nach Zusatzmaßnahmen zur Granulierung und Einstellung gewünschter Korngrößen mit dem Pulver des Spaltmaterials vermischt, zu Pellets verpreßt und gesintert werden kann. Durch Versuche im Labormaßstab wurde außerdem für Pulver aus ZrB_2 -Partikeln, die mit Molybdän überzogen und mit Uranoxid-Pulver vermischt sind, ein günstiges Verhalten beim Mischen, Pressen und Sintern nachgewiesen. Das Abbrandverhalten von Bor kommt nämlich den Anforderungen an den Absorber von hochangereichertem, für eine lange Einsatzzeit ausgelegten Brennelementen besonders entgegen. In ähnlicher Weise sind auch Boride von Seltenen Erden wie Gadolinium, Erbium, Eurobium, Samarium usw. oder auch Hafnium ge-

eignet. Auch metallhaltige Absorberpulver (z.B. Hafnium, Tantal) erscheinen geeignet. Besonders vorteilhaft ist es, dabei nicht nur ein Neutronen absorbierendes chemisches Element zu verwenden, sondern mehrere Elemente, insbesondere zwei Elemente. So gestatten "Doppelabsorber" wie z.B. Gd_2B_3 , Gd_2B_4 oder Gd_2B_6 , MOX-Brennelemente mit einem erhöhten Gehalt an spaltbaren Plutonium herzustellen. Damit können nicht nur die Lager Eigenschaften des frischen Brennstoffs und der frischen Brennelemente, sondern auch das Verhalten der Brennelemente im Reaktor günstig beeinflusst werden.

Für die Hüllrohre und Strukturteile können die Standardabmessungen und Standardmaterialien verwendet werden. Während jedoch üblicherweise für Reaktormaterialien ein extrem niedriger Hafniumgehalt vorgeschrieben ist, sind hier Hafniumgehalte bis zu 2 % durchaus möglich. Dadurch werden weitere Kosten erspart, da z.B. Zirkonium-Schwamm (das üblichste Basismetall für Legierungen der Kerntechnik) nur in aufwendiger Weise von Hafnium gereinigt werden kann.

20

Falls geplant ist, Brennelemente mit einer Anreicherung von etwa 5 % U_{235} nach einem Abbrand von 60 MWd/kg (oder entsprechende, auf noch höhere Abbrände ausgelegte Brennelemente) nach ihrem Einsatz im Reaktor wieder aufzubereiten, so können sich durch eine Vergiftung mit Bor Probleme bei der Wiederaufbereitung ergeben, die durch Vergiftung mit Gadolinium vermeidbar sind. Jedoch erscheint aus grundsätzlichen Überlegungen die Wiederaufbereitung so stark abgebrannter Brennelemente nicht mehr lohnend; die Bor-Vergiftung eignet sich daher vor allem für Brennelemente, die nach dem Einsatz im Reaktor direkt endgelagert werden sollen.

Um die langen Einsatzzeiten der Brennelemente zu ermöglichen, ist es vorteilhaft, wenn die Brennelemente nicht nur in den Ebenen, in denen die Brennstäbe aus mechanischen Gründen an

35

Abstandhaltegittern abgestützt werden müssen, sondern auch in Zwischenebenen Gitter enthalten. Diese Zwischengitter sind dann mit Mischeinrichtungen versehen, um durch Mischung des Kühlmittels eine bessere Kühlung der hoch angereicherten Brennstäbe zu erhalten. Ebenso ist es vorteilhaft, wenn die Hüllrohre besonders korrosionsbeständig sind, z.B. aus einem mechanisch stabilen Rohr einer Zirkoniumlegierung bestehen und auf der dem Kühlmittel ausgesetzten Außenfläche eine dünne Beschichtung aus einem korrosionsbeständigen Material enthalten, wie dies in der Europäischen Patentschrift 0 301 295 beschrieben ist. Auf diese Weise wird das Brennelement nicht nur hinsichtlich seines Energieinhalts und der Spaltstoff-Anreicherung, sondern auch hinsichtlich der anderen chemischen und physikalischen Bedingungen an eine lange Einsatzzeit angepaßt.

Zur Steigerung des Abbrand-Potentials von Brennelementen werden also in den Produktionslinien (3 bis 9), die auf die Verarbeitung großer Mengen normal angereicherten Brennstoffs ausgelegt sind, Pellets mit unzulässig hoher Anreicherung hergestellt, wobei die unzulässige Anreicherung dadurch kompensiert wird, daß bereits im Pulvermischer (M) am Eingang der Produktionslinie soviel Absorbermaterial (U/B-Pulver) zum Brennstoff (T, P, N) gemischt wird, daß die Reaktivität der vergifteten Mischung die Reaktivität einer unvergifteten Brennstoff-Mischung normaler Anreicherung nicht überschreitet.

Entsprechende Brennelemente enthalten dann größere Mengen dieser vergifteten Pellets (oder - gegebenenfalls neben den erwähnten neutralen Pellets - nur solche vergifteten Pellets), die mit den herkömmlichen Anlagen in großen Stückzahlen (und daher wirtschaftlich) hergestellt werden. Zur Herstellung solcher Brennelemente werden dann angereichertes Spaltmaterial und ein Absorbermaterial zu vergifteten Pellets

verpreßt und bei Bedarf auch neutrale Pellets aus nicht angereichertem Material, das praktisch nicht spaltbar ist (z.B. Natururan oder abgereichertes Uran) hergestellt. Diese Pellets werden zu Säulen gelegt, die ausschließlich aus solchen vergifteten Pellets und gegebenenfalls noch neutrale Pellets bestehen und in metallischen Hüllrohren eingeschlossen werden. Auf diese Weise entstehen Brennstäbe, die dann zusammen mit den Strukturteilen (gegebenenfalls auch Steuerstabführungsrohren oder wassergefüllten Stäben, aber ohne Verwendung unvergifteter Brennstäbe) zum Brennelement zusammengesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Fertigung eines Brennelements (FA) für einen Leichtwasser-Reaktor, bei dem
- 5 a) angereichertes Spaltmaterial (T,P), Absorbermaterial (U/B-Pulver), metallische Hüllrohre (H) für Brennstäbe und Strukturteile (S) des Brennelements bereitgehalten werden,
- b) in Einrichtungen eines mindestens einen Pulvermischer (M) enthaltenden Teils (3) einer Fertigungsanlage eine angereicherte Spaltmaterial enthaltende Pulvermischung hergestellt wird, wobei die Kapazität dieser Einrichtungen (3),
- 10 und zwar mindestens das Volumen des Pulvermischers (M), auf ein Volumen ausgelegt ist, das nur bei einem unvergifteten Spaltmaterial mit einer unter einem Höchstwert liegenden Anreicherung noch sicher zu handhaben ist, und
- 15 c) in einem zweiten Teil der Fertigungsanlage ein Brennstoffpulver aus angereichertem Spaltmaterial und Absorbermaterial zu Pellets verpreßt und gesintert wird und aus den gesinterten Pellets, dem Hüllrohr und den Strukturteilen
- 20 die Brennelemente gefertigt werden, wobei auch die Kapazität der Einrichtung (4,5,6,7,8,9) des zweiten Teils das sicher handhabbare Maximalvolumen eines unvergifteten Spaltmaterials mit der unter dem Höchstwert liegenden Anreicherung nicht überschreitet,
- 25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß im Pulvermischer (M) als Pulvermischung bereits ein mit dem Absorbermaterial (U/B-Pulver) vergiftetes Pulver erzeugt wird und das vergiftete Pulver als Brennstoffpulver für mindestens einen Teil der Pellets verwendet wird, wobei das vergiftete Pulver
- 30 im Pulvermischer (M) eine über dem Höchstwert der Spaltstoff-Anreicherung liegende Anreicherung und eine solche Menge Absorbermaterial aufweist, daß die Reaktivität der Pulvermischung höchstens äquivalent ist zur Reaktivität eines unvergifteten, auf den Höchstwert angereicherten Spaltmaterials
- 35 des gleichen Volumens.

2. Verfahren 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 angereicherte Spaltmaterial in einzelnen Behältern bereitgehalten wird, deren Volumen ein Bruchteil der Kapazität des Pulvermischers beträgt, und daß im Pulvermischer ein Pulver des Absorbermaterials mit dem Inhalt mehrerer dieser Behälter vermischt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das angereicherte Spaltmaterial Uranoxid und/oder Plutoniumoxid enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Absorbermaterial Gadolinium enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Absorbermaterial Bor oder eine Borverbindung enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Borverbindung eine Seltene Erde enthält.

25

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß zur Erzeugung des vergifteten Pulvers ein Pulver mit borhaltigen Partikeln, die mit einem Schutzüberzug versehen sind, mit einem
30 Pulver aus dem angereicherten Spaltmaterial vermischt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Pellets aller Brennstäbe (FR) der Brennelemente (FA), vorzugsweise
35 alle Pellets aller Brennstäbe aus dem mit dem Absorbermate-

rial vergifteten Pulver mit der über dem Höchstwert liegenden Anreicherung hergestellt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Hüllrohre (H) mit einem Hafniumgehalt verwendet werden, der über dem zulässigen Grenzwert für den Hafniumgehalt in reaktorreinem Zirkonium liegt.

10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Anreicherung des angereicherten Spaltmaterials über 5 Gew.-% U_{235} , vorzugsweise über 6 %, oder einem entsprechenden Wert für spaltbares Plutonium liegt.

15

11. Verfahren zur Herstellung eines Brennelements, wobei angereichertes Spaltmaterial und ein Absorbermaterial zu vergifteten Pellets verpreßt und gesintert werden, gegebenenfalls auch Natururan oder abgereichertes Uran zu gesinterten, 20 unvergifteten neutralen Pellets verarbeitet wird, ausschließlich aus den vergifteten Pellets und gegebenenfalls den neutralen Pellets Pellet-Säulen gelegt und in metallischen Hüllrohren eingeschlossen werden, und das Brennelement aus Strukturteilen und den metallischen, mit den Pellet-Säulen gefüllten 25 Hüllrohren zusammengesetzt wird.

12. Brennelement (FA) mit Brennstäben (FR), in denen Pellets mit einem Spaltmaterial enthalten sind, dessen Anreicherung über dem Höchstwert liegt, der für die sichere Verarbeitung

30 eines unvergifteten angereicherten Spaltmaterials zugelassen ist, wobei die Reaktivität der Pellets mittels eines Zusatzes an Absorbermaterial unter die Reaktivität eines unvergifteten Pellets aus dem auf den Höchstwert angereicherten unvergifteten Spaltmaterial abgesenkt ist.

35

13. Brennelement nach Anspruch 12,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Pellets
aller Brennstäbe, vorzugsweise alle angereicherten Pellets
aller Brennstäbe, dieses Spaltmaterial enthalten.

5

14. Brennelement nach Anspruch 12,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß alle
Brennstäbe des Brennelements nur Pellets mit diesem Spaltma-
terial und gegebenenfalls Pellets aus nicht-angereichertem
10 Material enthalten.

1/3

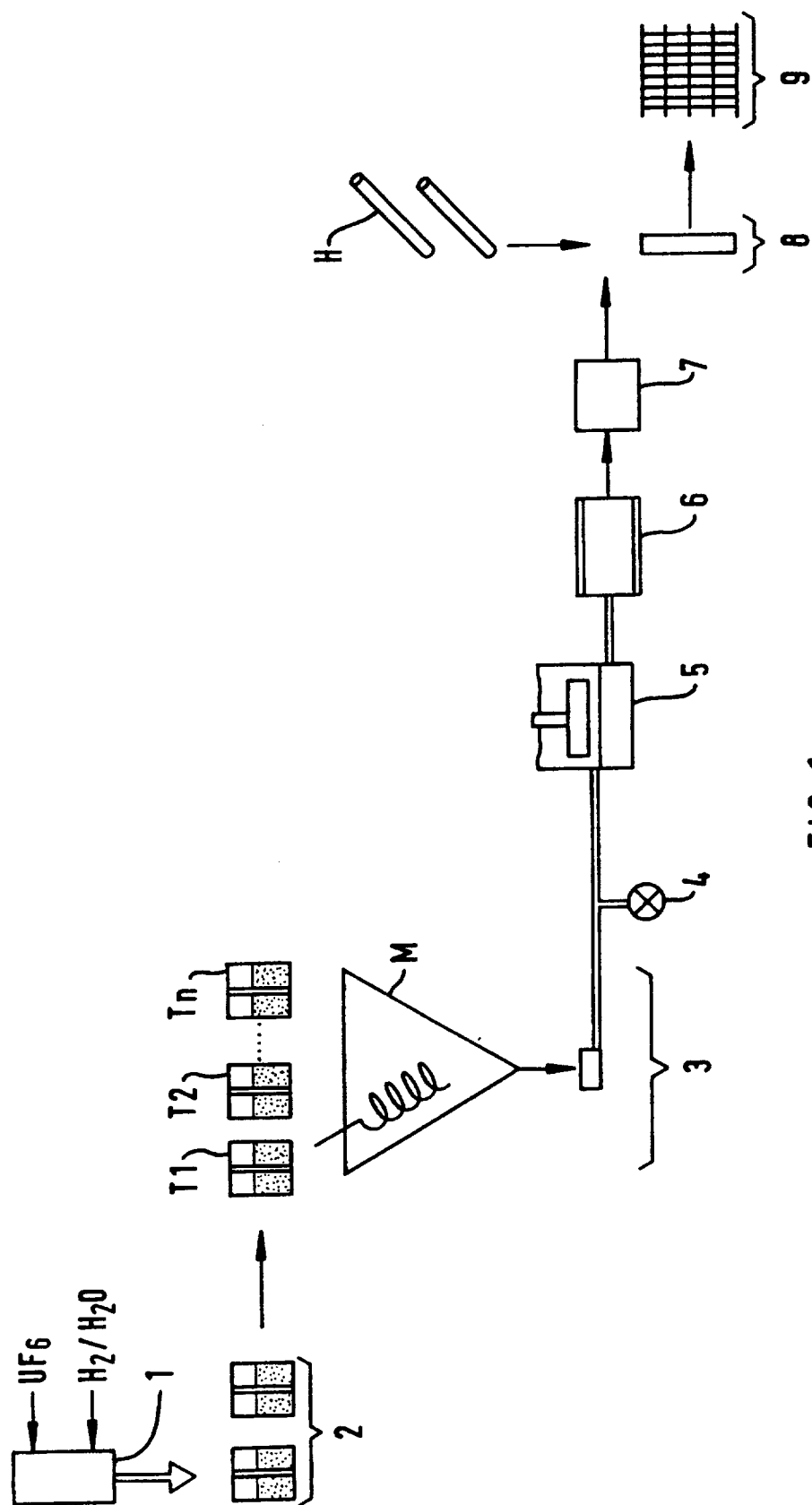


FIG 1

2/3

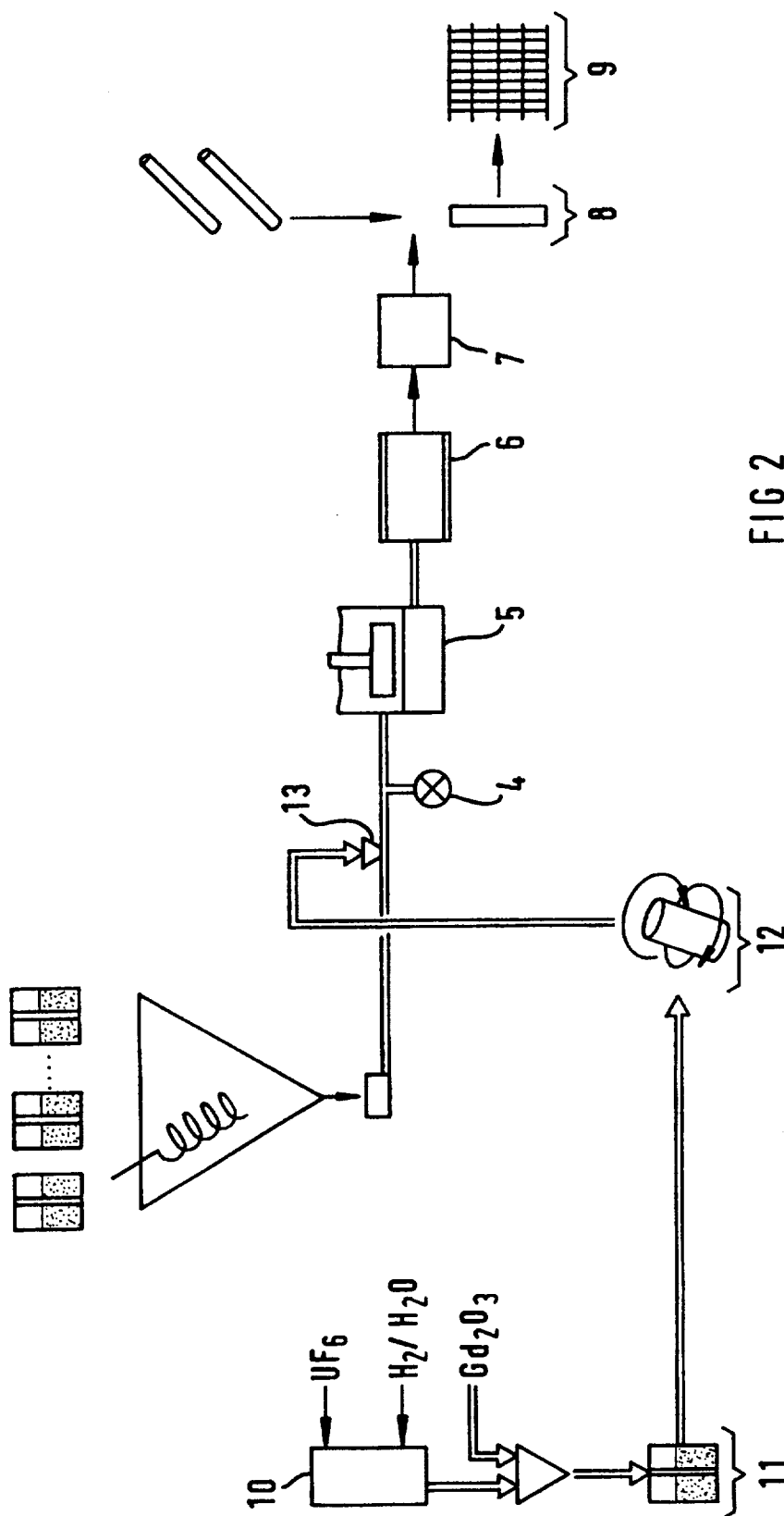


FIG 2

3/3

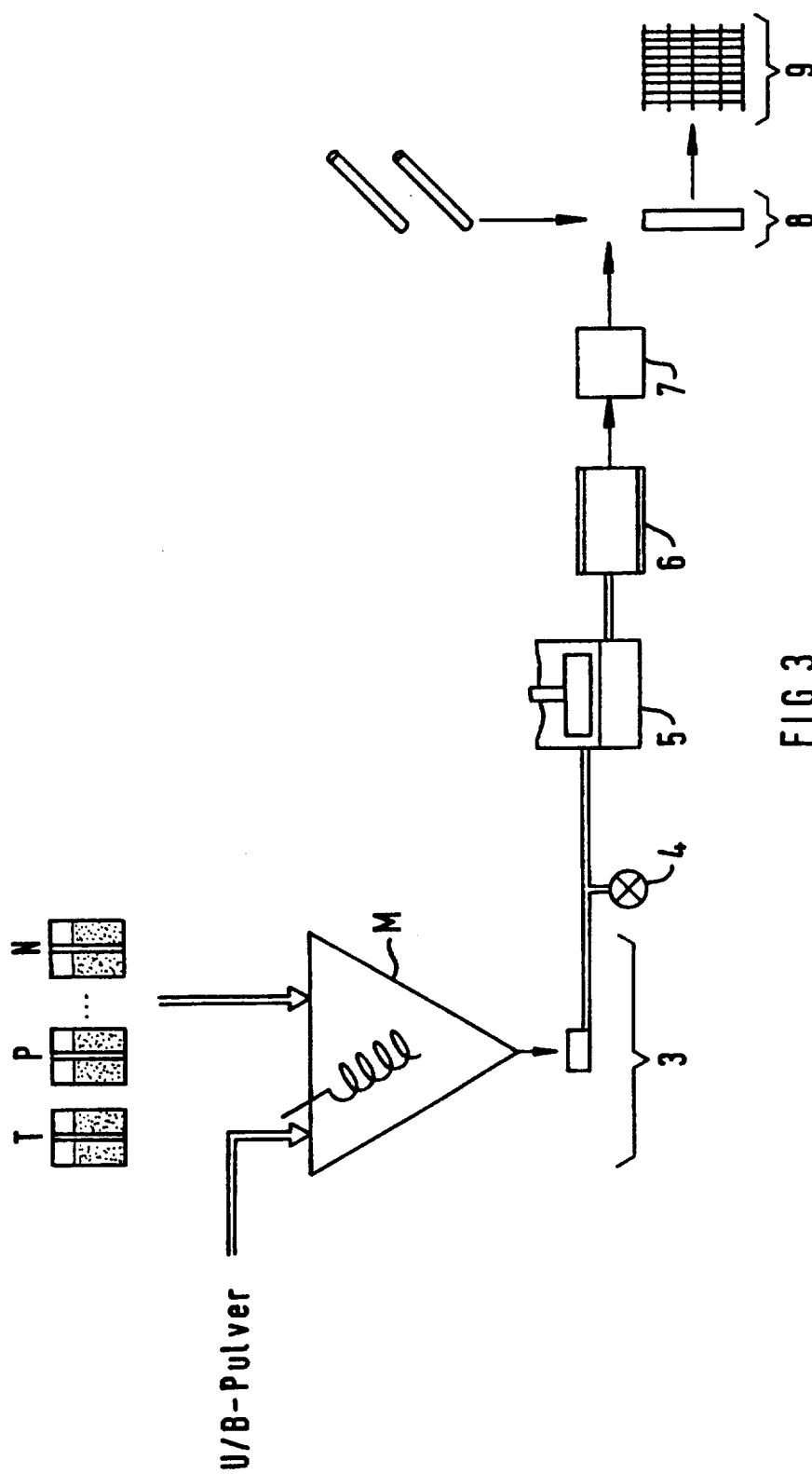


FIG 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/04652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁶ G21C 3/62, G21C 21/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁶ G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 454291 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION), 28 June 1968 (28.06.68), column 1, line 1 - line 13; column 6, line 45 - line 67, claim 1	1-8, 10-14
X	WO 9706535 A1 (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC), 20 February 1997 (20.02.97), page 2, line 7 - line 17; page 7, line 8 - line 17, claims 1-13	1-8, 10-14
A	US 4774051 A (PEEHS ET AL), 27 September 1988 (27.09.88), claims 1-4	1-14
A	EP 0026389 A1 (KRAFTWERK UNION AKTIENGESELLSCHAFT), 8 April 1981 (08.04.81), abstract	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 1998 (15.01.98)

Date of mailing of the international search report

4 February 1998 (04.02.98)

Name and mailing address of the ISA/ RU

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 97/04652

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
CH	454291	A	28/06/68	BE	690381 A	02/05/67
				DE	1266410 B	00/00/00
				FR	1503127 A	07/02/68
				US	3361857 A	02/01/68

WO	9706535	A1	20/02/97	GB	9515966 D	00/00/00

US	4774051	A	27/09/88	BR	8701295 A	29/12/87
				EP	0239843 A,B	07/10/87
				JP	62232595 A	13/10/87

EP	0026389	A1	08/04/81	BR	8006140 A	07/04/81
				DE	2939415 A,C	02/04/81
				JP	1458937 C	28/09/88
				JP	56100392 A	12/08/81
				JP	60054635 B	30/11/85
				US	4438050 A	20/03/84

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04652

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: G21C 3/62, G21C 21/02
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: G21C

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CH 454291 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION), 28 Juni 1968 (28.06.68), Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 13; Spalte 6, Zeile 45 - Zeile 67, Anspruch 1	1-8, 10-14
	--	
X	WO 9706535 A1 (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC), 20 Februar 1997 (20.02.97), Seite 2, Zeile 7 - Zeile 17; Seite 7, Zeile 8 - Zeile 17, Ansprüche 1-13	1-8, 10-14
	--	
A	US 4774051 A (PEEHS ET AL), 27 September 1988 (27.09.88), Ansprüche 1-4	1-14
	--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15 Januar 1998

- 4. 02. 98

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL-2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Tomas Lund

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04652

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0026389 A1 (KRAFTWERK UNION AKTIENGESELLSCHAFT), 8 April 1981 (08.04.81), Zusammenfassung -- -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
02/12/97

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04652

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument			Datum der Veroffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veroffentlichung
CH	454291	A	28/06/68	BE	690381 A	02/05/67
				DE	1266410 B	00/00/00
				FR	1503127 A	07/02/68
				US	3361857 A	02/01/68

WO	9706535	A1	20/02/97	GB	9515966 D	00/00/00

US	4774051	A	27/09/88	BR	8701295 A	29/12/87
				EP	0239843 A,B	07/10/87
				JP	62232595 A	13/10/87

EP	0026389	A1	08/04/81	BR	8006140 A	07/04/81
				DE	2939415 A,C	02/04/81
				JP	1458937 C	28/09/88
				JP	56100392 A	12/08/81
				JP	60054635 B	30/11/85
				US	4438050 A	20/03/84
