

(11) Numéro du brevet d'invention : **88668**(12) **BREVET D'INVENTION**(45) Date de délivrance du brevet d'invention : **05.04.1997**(51) Int. Cl.: **G21C3/62**(22) Date de dépôt : **05.10.1995**

(54) Modifizierter Kernbrennstoff zur Verzögerung der Entstehung des RIM-Effekts.

(30) Priorité :

(73) Titulaire : **COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE
(EURATOM)
BATIMENT JEAN MONNET
2920 LUXEMBOURG (LU)**(72) Inventeur : **KINOSHITA, MOTOYASU
1-6-1-417 IWATIMINAMI, KOMAESHI
201 TOKYO (JP)****MATZKE, HANSJOACHIM
6, BURGUNDER WEG
76356 WEINGARTEN (DE)**

(74) Mandataire :

Modifizierter Kernbrennstoff zur Verzögerung der Entstehung des RIM-Effekts.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen modifizierten Kernbrennstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1 sowie ein
5 Verfahren zu seiner Herstellung gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 5.

In den vergangenen Jahren wurde der Abbrand des Leichtwasserreaktor-(LWR)-Brennstoffes Urandioxid (UO_2) häufig bis zu über
10 40 GWd/tU erhöht. Abbrände von 50 bis 60 GWd/tU wurden erreicht und noch höhere Abbrände sind geplant. Bei Abbränden über 40 GWd/tU bildet sich im Urandioxid ein poröser äußerer Ring mit sehr kleinen Körnern und einer typischen Ausdehnung von 100 bis 200 μm . In dieser Randzone ist der lokale Abbrand aufgrund verstärkter Pu-Bildung durch Resonanzeinfang von Neutronen erhöht.
15

Obzwar diese Zone sehr dünn ist, ist es wichtig, daß diese scheinbar dünne Zone von 100 bis 200 μm 4 bis 8 % des Brennstoffvolumens beinhaltet. Dieses Phänomen ist im Stand der
20 Technik als sog. "RIM-Effekt" beschrieben (J. Nucl. Mater. 189 (1992), Seite 141-148, HJ. Matzke "On the RIM Effect in High Burnup UO_2 LWR Fuels"; Int. Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, April 1991, **ANS-ENS**, Vol. 2 (1991), Seite 620-626, T.Kameyama et al, Analysis of RIM Structure Formation
25 in Battelle High Burnup Effects programme).

Bei Abbränden ≥ 60 GWd/tU wächst die vorstehend genannte Zone weiter in den Brennstoff hinein und kann bis zu 30 % des Brennstoffvolumens einnehmen.
30

Dieser sog. RIM-Effekt bewirkt jedoch eine Reihe von Nachteilen:

1. Durch die hohe Porosität und den hohen lokalen Abbrand
35 wird eine lokal reduzierte Wärmeleitfähigkeit und somit eine Wärmebarriere am Hüllrohr verursacht, wobei die Brennstofftemperaturen erhöht sind und eine unerwünscht erhöhte Gasabgabe bewirkt werden kann.

2. Im Falle des Eindringens von Wasser in den Brennstab, sei es Kühlwasser während des Reaktorbetriebes oder während der Zwischenlagerung im Wasserbecken, oder vom Grundwasser im Szenario der direkten Endlagerung benutzter Brennstoffstäbe, wird das Wasser zuerst mit der porösen Struktur mit kleinen Körnern reagieren. Dabei werden Oxidationsprozesse, Vordringen höherer Oxide an Korngrenzen und somit die Auslaugungsraten im Vergleich zu normalem Urandioxid beschleunigt und erhöht sein.

3. Bislang unbekannte, potentiell negative Auswirkungen auf die Reaktorsicherheit bestehen z.B. im Fall eines durch Reaktivitätsanstieg bewirkten Unfalls.

Der Mechanismus dieser Polygonisierung oder dieses "Kornunterteilungsprozesses" ist im Augenblick noch unbekannt. Hinweise sprechen jedoch dafür, daß die Bildung von unter Überdruck stehenden Spaltgasblasen der Hauptgrund für diese unerwünschte Strukturänderung im Urandioxid bei hohem Abbrand ist (vgl. J. Nucl. Mater. 189). Bedeutung erlangt überdies die Bildungsrate von Versetzungslinien.

Eine der treibenden Kräfte für den Kornunterteilungsprozeß ist dabei die Ausfällung von Edalgasspaltprodukten in gasgefüllten Blasen. Solche Blasen entstehen gewöhnlich an Ausscheidungen anderer unlöslicher Spaltprodukte, d.h. Spaltprodukten der Edelmetalle Pd, Ru, Rh, Tc und des Metalls Mo. Diese Metallausscheidungen bilden sich während der Bestrahlung mit wachsendem Abbrand. Die Größe der Blasen und der Druck in den Blasen hängen dabei von der Konzentration der Gasblasen oder der Blasendichte ab.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen modifizierten Leichtwasser-Kernbrennstoff bereitzustellen, bei dem während der Fabrikation, d.h. also vor der Bestrahlung, eine große Anzahl von Ausscheidungen, die als Keimbildungsort für Spaltgasblasen dienen, gebildet werden sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.



Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 5 gelöst. Bevorzugte Weiterbildungen sind den Unteransprüchen zu entnehmen. Gemäß der Erfindung ist in der Matrix von Urandioxid eine in überstöchiometrischem Urandioxid (UO_{2+x}) in fester Lösung befindliche oxidische Substanz eingebracht. Durch die Einbringung dieser oxidischen Substanz kann eine hohe Dichte von kleinen Gasblasen erzeugt werden, statt einer kleineren Dichte größerer Blasen. Dabei wird das gesamte Volumen, das bei einem vorgegebenen Abbrand von den Blasen beansprucht wird, reduziert.

Das durch die Blasen verursachte Schwellen des Urandioxids ist entsprechend reduziert, ebenso wie die treibende Kraft für die Kornunterteilung. Zusätzlich wird dabei das Gleichgewicht zwischen der Ausheilung von durch den Spaltprozeß erzeugten Leerstellen und Zwischengitteratomen geändert. Dies beeinflußt das Wachstum und die Beweglichkeit von Versetzungslinien, die ebenfalls Wechselwirkung mit kleinen Blasen ausüben und diese festhalten.

Dabei ist es erforderlich, eine hohe Konzentration von Ausscheidungen in Urandioxid bereitzustellen, wobei eine mechanische Mischung der Pulveroxide ungeeignet ist, da

1. die erwünschte hohe Konzentration von Ausscheidungen nicht erreicht wird und
2. das Kornwachstum während des Sintervorganges die Ausscheidungen aus der Urandioxid-Matrix beseitigt.

Erfindungsgemäß hat es sich als vorteilhaft erwiesen, daß Verunreinigungen zugesetzt werden, die in überstöchiometrischem UO_{2+x} löslich sind. Mittels geeigneter Sinterbedingungen, insbesondere unter oxidierenden Bedingungen, wird dabei die nötige hohe Dichte des Kernbrennstoffes erreicht, wobei im Anschluß daran das hochdichte UO_{2+x} mit der zugesetzten Verunreinigung in fester Lösung wieder reduziert wird. Da dieser Reduktionsschritt bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt wird, findet kein Kornwachstum statt und die zugesetzten Verunrei-

gungen werden in einer hohen Dichte kleinerer Ausscheidungen ohne Wanderung über größere Strecken ausgefällt.

Als für die Erfindung geeignete zugesetzte oxidische Substanzen dienen Erdalkalimetalloxide und/oder ein Gemisch von Erdalkalimetalloxiden. Ein bevorzugtes Erdalkalimetalloxid ist Magnesiumoxid. Magnesiumoxid ist in UO_{2+x} löslich, nicht jedoch in Urandioxid. Neben einer Erreichung solcher Ausscheidungen mittels eines Erdalkalimetalloxids MgO sind auch Oxide der weiteren leichteren Erdalkalimetalle, wie Berylliumoxid (BeO) oder Mischungen aus Magnesium und Berylliumoxid geeignet.

Es ist möglich, daß neben den leichteren Erdalkalimetalloxiden auch oxidische Substanzen der IV. Hauptgruppe des Periodensystems und/oder der II. Nebengruppe des Periodensystems geeignet sind. Mögliche Oxide sind dabei Pb(II)O oder Zn(II)O .

Dabei wirken die durch die vorstehend genannten Oxide bewirkten Ausscheidungen als Keimbildungsplätze für Spaltgasblasen. Die durch unter hohem Druck stehende Gasblasen bewirkte Gitterenergie wird dabei gesenkt. Die Ausscheidungen mittels der vorstehend genannten oxidischen Substanzen können darüber hinaus auch als Rekombinationsort für Zwischengitteratome und Leerstellen dienen, was zugleich die Bildungsrate von Versetzungslinien reduziert und somit die Gitterenergie senkt. Als Folge davon wird der Kornunterteilungsprozeß verhindert oder verzögert.

Erfindungsgemäß hat es sich als vorteilhaft erwiesen, daß die oxidische Substanz in Mengen von 0,3 bis 3 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,3 bis 0,9 % enthalten ist. Bei Einhalten dieser spezifischen Gehaltsgrenzen wird ein Brennstoff mit ausgezeichneten Eigenschaften erhalten, nämlich ein Brennstoff, der eine sehr hohe Dichte kleiner Ausscheidungen eines Oxids enthält, das in Urandioxid unlöslich ist, wobei diese Ausscheidungen als Keimbildungsplätze für Spaltgasblasen wirken und die Bildung der RIM-Struktur reduzieren und verzögern. Werden die vorstehenden Werte überschritten, so ändern sich die Neutronenphysik und -ökonomie des Brennstoffs, ohne daß anderweitig ein Vorteil entsteht. Werden die Werte unterschritten, so ist die

erreichbare Konzentration von Ausscheidungen zu klein, um den gewünschten Effekt zu erreichen.

Der erfindungsgemäße modifizierte Leichtwasser-Kernbrennstoff kann dadurch hergestellt werden, daß dem UO_2 -Pulver vor dem Pressen das MgO -Pulver zugesetzt, im Anschluß daran eine Sinterung im Bereich von 1.100 bis 1.500 °C, vorzugsweise von 1.250 bis 1.400 °C, unter oxidierender Atmosphäre durchgeführt wird und das erhaltene Produkt anschließend bei tieferen Temperaturen als der Sintertemperatur in einer geeigneten Atmosphäre reduziert wird.

Dabei wird ein modifizierter Leichtwasser-Kernbrennstoff auf Basis von Urandioxid erhalten, der örtlich sehr hohe Konzentrationen von 2 bis 4×10^{17} oxidische Substanz-Teilchen pro cm^3 und eine Partikelgröße von 3 bis 5 nm in der Urandioxid-Matrix enthält.

Ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren dotiertes Urandioxid weist eine hohe Keimdichte für Spaltgasblasen auf, wobei zugleich der Kornunterteilungsvorgang verzögert wird.

Erfindungsgemäß hat es sich gezeigt, daß als oxidische Atmosphären im wesentlichen CO/CO_2 -Gasgemischungen oder feuchter Wasserstoff bzw. Wasserdampf, vorzugsweise CO/CO_2 in Verhältnissen von 1:10 bis 1:200, vorzugsweise 1:50 bis 1:100, eingesetzt werden. Beim anschließenden Reduktionserhitzungsschritt werden i.d.R. tiefere Temperaturen als beim Sintern eingesetzt, wobei zweckmäßigerweise Temperaturen von 800 bis 1.700 °C, vorzugsweise von 1.100 bis 1.200 °C in einer Atmosphäre aus Ar/H_2 oder H_2 , vorzugsweise Ar/H_2 , verwendet wird. Dabei wird der erfindungsgemäße modifizierte Leichtwasser-Kernbrennstoff auf Basis von Urandioxid mit normaler Korngröße aber mit einer sehr hohen Konzentration von oxidischen Ausscheidungen pro cm^3 einer geringen Größe bereitgestellt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels näher erläutert:

Mechanische Mischungen von UO_2 -Pulver mit 0,3 bis 3,0 Gew.-% MgO -Pulver wurden hydraulisch mit einem Druck von $5,4 \text{ to/cm}^2$ zu Grünlingen gepreßt. Zur Bestimmung der am besten geeigneten Gasgemische wurde das Verhältnis CO/CO_2 von 1:10 bis 1:200 variiert, die Sintertemperaturen wurden zwischen 1.100 und 1.500°C variiert und die abschließende Reduktion wurde bei 800 , 1.000 , 1.200 oder 1.600 bis 1.650°C durchgeführt, wobei das verwendete Gas immer $\text{Ar}/8\% \text{ H}_2$ war. Der angestrebte Dichtebereich von 92 bis 95% der theoretischen Dichte wurde mit einem Gasgemisch CO/CO_2 von 1:100 oder 1:50 bei 0,3, 0,6 oder 0,9 Gew.-% MgO erreicht, wenn die Sintertemperatur bei 1.300 , 1.350 oder 1.450°C lag und die Reduktion bei 1.000 oder 1.200°C durchgeführt wurde. Das beste Ergebnis wurde bei 0,6% MgO , 1.350°C Sintertemperatur und 1.200°C Reduktionstemperatur erzielt.

Elektronenmikroskopie bestätigte völlige Lösung des MgO im gesinterten UO_{2+x} (also vor der Reduktion) sowie die Bildung von 3×10^{17} kleinen MgO -Ausscheidungen pro cm^3 nach Reduktion des UO_{2+x} zu UO_2 .

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

TABELLE 1

Fabrikationsbedingungen und erreichte Dichten (% der theoretischen Dichte) von $\text{UO}_2 + \text{MgO}$

	Sinterung , 5 h		Reduktion*	Dichte			
	CO/CO ₂	T, °C	T, °C	0,3%	0,6%	0,9%	3%
5	1:200	1400	1200	-	-	-	84
10	1:100	1500	800	88	-	-	-
			1200	88	-	-	-
			1620	87	-	-	-
		1450	1000	92,5	-	-	-
15		1450	1200	93	93	92	-
			1620	-	94	-	-
		1350	1200	90	91	90	-
			1620	-	93	-	-
20		1300	-	-	90	-	-
			-	-	-	-	-
		1200	1200	89	-	-	-
			1600	88	-	-	-
25	1:50	1100	1200	-	-	89,5	-
		1400	1200	-	92,5	-	-
			1650	-	91	-	-
		1300	1200	-	93	-	-
30		1600	1600	-	90	-	-
			1000	-	-	89	-
	1:10	1400	1200	-	-	-	86

* Reduktion immer in Ar/8% H₂, 2 h

PATENTANSPRÜCHE

1. Modifizierter Leichtwasser-(LWR)-Kernbrennstoff auf Basis von Urandioxid (UO_2),

dadurch gekennzeichnet, daß in dessen Matrix eine in überstöchiometrischem Urandioxid (UO_{2+x}) in fester Lösung befindliche oxidische Substanz eingebracht ist.

2. Kernbrennstoff nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß die oxidische Substanz ein Erdalkalimetalloxid und/oder ein Gemisch von Erdalkalimetalloxiden ist.

3. Kernbrennstoff nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß die oxidische Substanz ein Oxid der IV. Hauptgruppe des Periodensystems und/oder der II. Nebengruppe des Periodensystems ist.

4. Kernbrennstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß der Kernbrennstoff in von 0,3 bis 3 Gew.-% oxidische Substanzen enthält.

5. Verfahren zum Herstellen eines modifizierten Leichtwasser-Kernbrennstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet, daß nach Zusatz der oxidischen Substanz eine Sinterung bei Temperaturen von 1.100 bis 1.500°C unter oxidierenden Atmosphären und anschließende Erhitzung bei Temperaturen von 800 bis 1.700 °C in einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird.



Luxemburg, den 23/01/1995

G.C. GRATA

ZUSAMMENFASSUNG

Vorge stellt wird ein modifizierter Kernbrennstoff auf Basis von
Urandioxid, in dessen Matrix eine in überstöchiometrischem
5 Urandioxid (UO_{2+x}) in fester Lösung befindliche oxidische Sub-
stanz eingebracht ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung
eines solchen modifizierten Leichtwasser-Kernbrennstoffes.

10

15

20

25

30

35

