



(10) **DE 602 15 886 T3** 2016.04.28

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 265 256 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 15 886.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 25 3664.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.05.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.12.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.11.2006**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **09.12.2015**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.04.2016**

(51) Int Cl.: **G21C 3/20** (2006.01)

G21C 3/18 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

871972

04.06.2001

US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, SE

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(72) Erfinder:

**Vaidyanathan, Swaminathan, San Jose, California
95120, US; Davies, John Harris, San Jose,
California 95120, US; Wisner, Steven B.,
Pleasanton, California 94566, US**

(74) Vertreter:

Rüger, Barthelt & Abel, 73728 Esslingen, DE

(54) Bezeichnung: **Brennstab mit einer Hülle aus einer Zirkoniumlegierung und beinhaltend ein Metalloxid zum Begrenzen der Hydrierung**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft allgemein ein verbessertes Brennstoffstabdesign zur Verwendung in einem Kernreaktor. Insbesondere schafft die vorliegende Erfindung Brennstoffstäbe für einen Kernreaktor, in denen zur Verminderung der sekundären Hydridbildung in dem Brennstoffstab ein oder mehrere Metalloxide vorhanden sind.

[0002] Wenn eine Brennstoffstabhülle eines LWR zerstört ist, beispielsweise auf Grund von durch Partikel verursachte Reibverschleißkorrosion, gelangt Kühlwasser/Wasserdampf in das Innere des Brennstoffstabes, wo eine Oxidationsreaktion mit dem Brennstoff und der Hülle aus einer Zirkonlegierung auftritt, wodurch Wasserstoff und Zirkon- und Uranoxidreste erzeugt werden. Der Nettoeffekt dieser Oxidationsreaktion ist, dass der Sauerstoff dem Wasserdampf stufenweise entzogen wird und der innere Raum des Brennstoffstabes mit einer Mischung aus Wasserstoff und Wasserdampf gefüllt wird. Bei einer ausreichenden Distanz von der ersten zerstörten Stelle, ist der Wasserstoff extrem trocken, weil das der größte Teil des Wasserdampfes herausreagiert ist. Unter diesen Bedingungen wird der Wasserstoff schnell durch die Hülle absorbiert und bildet sekundäre massive Hydride, die von Natur aus spröde sind. Folglich führt das Anreichern der Hülle an diesen sekundären Stellen der Hydridbildung zu einem neuen Bruch. Der Bruch kann umlaufend sein oder, in einigen Fällen, zu einer axialen Spaltfortpflanzung führen. In allen Fällen führt dies dazu, dass das Kühlmittel erneut mit Brennstoff und Spaltprodukten belastet wird. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass die sekundäre Hydridbildung der Hülle vermieden wird.

[0003] Die Bedingungen, die in der Hülle aus der Zirkonlegierung zu der Bildung der sekundären Hydride führen, werden in der Literatur ausführlich diskutiert. Es ist bisher gut bekannt, dass massive sekundäre Hydridbildung stattfindet, wenn im Inneren der Hülle der Wasserdampfanteil des Wasserdampf/Wasserstoff-Gemischs unter einen Schwellenwert fällt. Es werden im Allgemeinen für die ausgeprägte sekundäre Hydridbildung der Hülle sehr trockene Wasserstoffbedingungen benötigt und schon kleine Mengen von Dampf dienen der Verminderung der sekundären Hydridbildung.

[0004] Die US 4,100,020 offenbart ein in dessen Inneren angeordnetes Brennstoffstab-Oxidationsmittel mit einer Anordnung zur Vermeidung oder zum Reparieren von Schäden an der Oxidschicht auf der Innenfläche der Hülle des Brennstoffstabes.

[0005] Es entsteht ein Bedarf für ein Design eines Brennstoffstabs, das, für den Fall, dass die Hülle bricht und Wasser oder Wasserdampf in das Innere des Brennstoffstabes eindringt, nicht für sekundäre

Hydridbildung der Zirkonlegierung der Brennstoffhülle anfällig ist. Die vorliegende Erfindung strebt an, diese Anforderung zu erfüllen.

[0006] Es wurde überraschenderweise herausgefunden, dass sekundäre Hydridbildung vermieden oder ausgeschaltet werden kann, indem innerhalb des Brennstoffstabes ein oder mehrere Metalloxide vorgesehen werden, wie im Anspruch 1 definiert. Die Erfindung zielt insbesondere darauf, das Brennstoffstabdesign zur Verwendung in einem Leichtwasserreaktor (LWR) zu verbessern.

[0007] In einem ersten Aspekt stellt die Erfindung ein Herstellungsverfahren für einen Brennstoffstab bereit, bei dem die Tendenz zur sekundären Hydridbildung vermindert wird, das die Schritte des Bereitstellens einer effektiven Menge eines Metalloxides in dem Brennstoffstab aufweist. Die Zusammensetzung des Metalloxides ist im Allgemeinen derart, dass, wenn der Wasserstoffanteil oberhalb der Gleichgewichtsbedingung für die M/MO_x -Paarung liegt, eine Rückreaktion zwischen dem Wasserstoff und dem Metalloxid auftritt, um Wasserdampf zu erzeugen und die sekundäre Hydridbildung zu vermeiden. Das Metalloxid kann aus den Oxiden des Eisens, Nickels, Zinns, Wismuts, Kupfers, Kobalts, Chroms, Magnesiums und/oder Kombinationen dieser Oxide ausgewählt werden.

[0008] In einem weiteren Aspekt, stellt die Erfindung einen Brennstoffstab mit reduzierter Neigung zur sekundären Hydridbildung bereit, wobei der Brennstoffstab mit dem Verfahren der Erfindung hergestellt ist.

[0009] Die Erfindung wird nachfolgend genauer an Hand eines Beispiels in Bezug auf die Zeichnung beschrieben, in der:

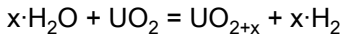
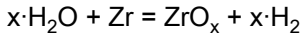
[0010] Fig. 1 einen Behälter mit Perforationen oder Schlitzten in dessen Wand zeigt; und

[0011] Fig. 2 einen Brennstoffstab mit Metalloxid innerhalb des Brennstabes zeigt.

[0012] Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Entdeckung, dass die sekundäre Hydridbildung in einem Kernreaktorbrennstoffstab deutliche verringert und in einigen Fällen vollständig eliminiert werden kann, indem in das Innere des Brennstabes ein effektiver Anteil von einem oder mehreren Metalloxiden eingebracht werden kann. Die Oxide können solche von Eisen, Nickel, Zinn, Wismut, Kupfer, Kobalt, Chrom, Magnesium und/oder eine Kombination von derartigen Oxiden sein. Spezielle Beispiele geeigneter Metalloxide sind Eisenoxid (Fe_3O_4 ; Fe_2O_3), Nickeloxid (NiO), Zinnoxid (SnO_2), Kupferoxid (CuO) und Wismutoxid (Bi_2O_3). Die Erfindung findet besondere Anwendung bei Ur-

anoxidbrennstoff, der innerhalb einer auf einer Zirkonlegierung basierenden Hülle enthalten ist. Derartige Brennstoffstäbe werden gewöhnlich in LWRs verwendet.

[0013] Wenn Wasserdampf in das Innere der Brennstoffhülle eintritt, tritt eine Oxidationsreaktion mit dem Brennstoff respektive der Hülle auf, die zu der Erzeugung von Wasserstoff führt. Dies kann im Allgemeinen wie folgt beschrieben werden:



[0014] In dem Bereich nahe des Metalloxids ist das Wasserstoff/Wasserdampf-Verhältnis innerhalb des Stabes durch das thermodynamische Gleichgewicht für die Metall/Metalloid (M/MO_x)-Paarung gegeben, wobei dieses innerhalb des Brennstoffstabes wo das Metalloid angeordnet ist durch die Temperatur berechnet wird. Wenn der Wasserstoffanteil über die Gleichgewichtsbedingung für die M/MO_x Paarung steigt, wird die Rückreaktion zwischen dem Wasserstoff und dem MO_x Wasserdampf erzeugen und das Innere bei dem eingestellten Gleichgewicht belassen.

[0015] Es ist bekannt, dass in einigen Fällen das Gleichgewicht für eine MO_z/MO_x -Paarung herstellbar ist, wobei MO_z ein niedrigeres Oxid mit $z < x$ ist, und kein reines Metall. Die Rückreaktion kann deshalb wie folgt beschrieben werden:



[0016] Die Bereitstellung des Wasserdampf/Wasserstoff-Verhältnisses durch das Metalloid im Gleichgewicht ist derart, dass der Wasserdampfanteil oberhalb des Schwellenwerts für die sekundäre Hydridbildung liegt, wobei die sekundäre Hydridbildung vermindert wird. Solange sich der Wasserdampf, der durch die Rückreaktion zwischen dem Wasserstoff und dem Metalloid erzeugt wird, leicht über eine bestimmte Länge ausbreiten kann, kann die sekundäre Hydridbildung vermindert werden, auch wenn das Metalloid nur in bestimmten abgegrenzten Bereichen vorhanden ist.

[0017] Das Metalloid kann als einzelne Pellets, als ein Brennstoffpelletstapel oder als Wafer vorliegen, wobei die einzelnen Pellets oder Wafer sich zwischen den Brennstoffpellets befinden. Zusätzliche Wafer oder Pellets können auf dem Boden des Brennstoffstapels oder oben auf dem Brennstoffstapel oder als eine Kombination davon vorhanden sein. Im Allgemeinen werden die einzelnen Pellets oder Wafer nahezu dieselbe Geometrie (Durchmesser) wie die Pellets haben, möglicherweise ein bisschen größer. Im Beispiel, in dem sie zwischen den Brennstoffpellets angeordnet sind, werden die Pellet- oder Waferdi-

cken von der Anzahl der Pellets oder Wafer, die verwendet werden, abhängig sein. Die Pellets oder Wafer sind im Allgemeinen hergestellt, indem das Metalloidpulver gesintert wird, wobei das Metalloidpulver ausgewählt ist aus Eisenoxiden (Fe_3O_4 ; Fe_2O_3), Nickeloxid (NiO), Zinnoxid (SnO_2), Kupferoxid (CuO) und Wismutoxid (Bi_2O).

[0018] Es wird auf die nachfolgende **Fig. 1** Bezug genommen, die keinen Teil der Erfindung bildet und die einen Behälter **2** zeigt, der Perforationen oder Schlitze **4**, die freien Zugang zu den umgebenden Gasen zulässt, aufweist. Der Behälter wird typischerweise aus einem Material gefertigt, das nicht mit einem Metalloid reagiert, wie beispielsweise Edelstahl. Die Behälterwand hat eine Dicke von 10 mils, oder weniger, und einen Außendurchmesser, der im Wesentlichen derselbe ist wie der der Brennstoffpellets, oder geringfügig größer. Das Metalloid kann in dem Behälter **2** als Pulver oder Pellet vorliegen, wie vorher beschrieben.

[0019] Bezug nehmend auf **Fig. 2**, die keinen Teil der Erfindung bildet, ist ein Brennstoffstab **6** gezeigt, der eine äußere Hülle **8** und einen Brennstoffstapel **10** aufweist. Ein Behälter **2**, wie der vorne beschriebene, ist an dessen Boden vorgesehen und durch die Endkappe **12** am Platz gehalten, und der Brennstoffstapel **10** weist Metalloid auf. **Fig. 2**, die keinen Teil der Erfindung bildet, stellt die Situation dar, in der der Behälter am Boden des Brennstoffstapels angeordnet ist. Aber ein ähnlicher Behälter kann ebenso am oberen Ende des Brennstoffstapels angeordnet werden. In der verwendeten Anordnung ist ein Behälter am Boden des Brennstoffstapels angeordnet. Wenn ein Behälter am oberen Ende des Brennstoffstapels angeordnet ist, ist ein ausgefüllter Raum vorhanden und eine Haltefeder (nicht gezeigt), die auf den Behälter drückt, um diesen an Ort und Stelle zu halten.

[0020] Das spezifische Metalloid zur Unterdrückung der sekundären Hydridbildung kann aus den Oxiden von Ni, Fe, Sn, Bi, Cu, Co, Cr, Mn ausgewählt werden. Das Metalloid ist typischerweise in jedem Brennstoffstab vorhanden, in einer Menge von bis zu ungefähr 15 Gramm, insbesondere bis zu 12 Gramm, beispielsweise 2 bis 10 Gramm.

[0021] Das spezifische Metalloid, das ausgewählt wird, hängt davon ab, ob das Metalloid schnell genug mit Wasserstoff reagiert. Die Schnelligkeit dieser Reaktion muss derart sein, dass die Rate ausreichend schnell ist, sodass diese der Rate entgegenwirken kann, mit der Wasserstoff in der Hinreaktion erzeugt wird.

[0022] Ein weiterer Faktor für die Wahl des Metalloids ist, ob das Gleichgewicht des Wasserstoff/Wasserdampf-Verhältnisses ausreichend an Wasserdampf angereichert ist, um die sekundäre Hydrid-

bildung zu verhindern. Im Allgemeinen wird angenommen, dass die Hydridbildung verhindert werden kann, wenn der Druck des Wasserdampfes größer als ungefähr 5% des Wasserstoffdrucks ist.

[0023] Im Allgemeinen werden die Oxide von Eisen, Nickel, Zinn, Wismut und Kupfer verwendet. Typischerweise wird Wismutoxid (Bi_2O_3) verwendet, wenn das Metalloxid in dem Raum der Brennstoffpelletsäule angeordnet wird, da dies durch die Einfügung des Metalloxides in den Kern die parasitäre Neutronenabsorption minimiert. Kupferoxid (CuO) wird typischerweise verwendet, wenn das Metalloxid am Boden oder am oberen Ende der Brennstoffsäule angeordnet werden soll, wo die parasitäre Neutronenabsorption keine primäre Rolle spielt. Oxide der spezifischen Isotope dieser Materialien, die parasitäre Neutronenabsorption minimieren, können ebenfalls verwendet werden.

BEISPIEL

[0024] Das folgende Beispiel dient zur Illustration der vorliegenden Erfindung.

[0025] Tests wurden durchgeführt, worin ein Zirkonstreifen in einem abgeschlossenen Raum innerhalb eines Edelstahlbehälters angeordnet und Wasserstoff in den geschlossenen Raum durch ein sehr kleines Loch in den Behälter eingeleitet wurde. Es hat sich gezeigt, dass der Streifen bei 400° innerhalb eines Tages stark hydriert wurde. Falls jedoch ein spezifisches Metalloxid zusätzlich zu dem Zirkonstreifen innerhalb des abgeschlossenen Raumes angeordnet wurde, trat, wenn unter denselben Testbedingungen getestet wurde, keine Hydridbildung auf. Die Tests wurden mit Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , Bi_2O_3 , NiO und SnO_2 durchgeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Brennstoffstabes, das den Schritt aufweist, dass eine wirksame Menge Metalloxid in dem Brennstoffstab bereitgestellt wird, um eine Erzeugung von Wasserdampf in ausreichenden Mengen zur Verminderung der sekundären Hydridbildung zu verursachen, wobei das Metalloxid als einzelne Pellets, als ein Brennstoffpelletstapel (**10**) oder als Wafer vorhanden ist, wobei die einzelnen Pellets oder Wafer zwischen Brennstoffpellets angeordnet sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung des Metalloxids in einer solchen Menge vorhanden ist, dass ein oberhalb der Gleichgewichtsbedingung für die Metall/Metalloxid-Paarung liegender Wasserstoffanteil zu einer zwischen dem Wasserstoff und dem Metalloxid auftretenden Rückreaktion zur Erzeugung von Dampf führt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metalloxid aus Oxiden von Eisen, Nickel, Zinn, Wismut, Kupfer, Kobalt, Chrom, Mangan und Kombinationen derartiger Oxide ausgewählt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Metalloxid Wismutoxid ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metalloxid in einer Menge von bis zu 10 Gramm pro Brennstoffstab vorhanden ist.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

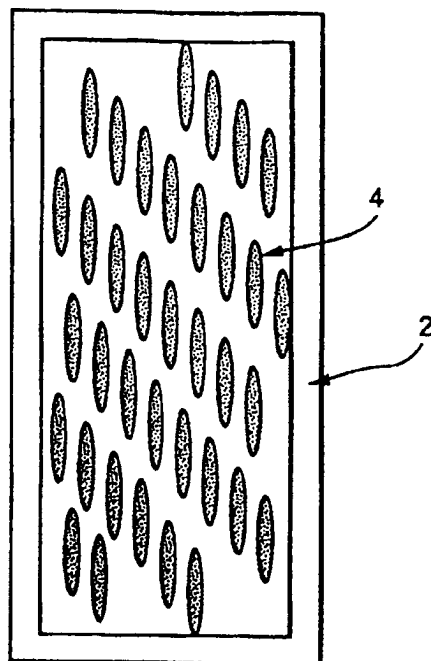


Fig. 1

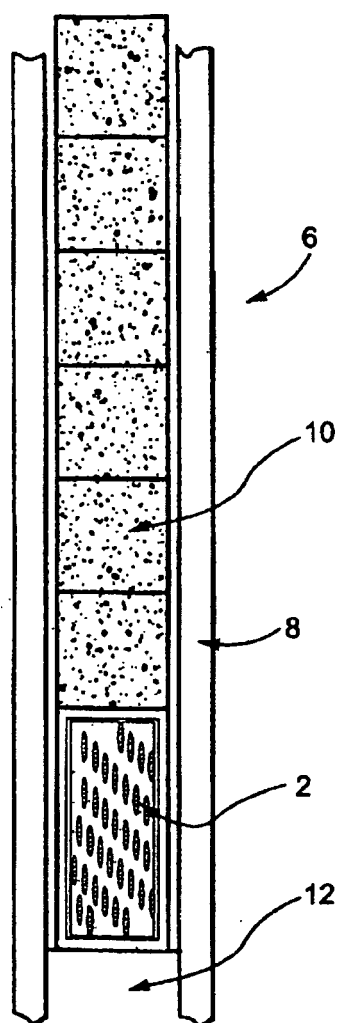


Fig. 2